

FRI-LCR-1-CT(R)-03

---

## ENVIRONMENTALLY ACCEPTABLE SYNTHESIS OF MAGNESIUM BEARING FERTILIZERS

---

**Assoc. Prof Krasimir Kossev, PhD**

Institute of Mineralogy and Crystallography, Acad. G. Bonchev Str. 107 ;  
E-mail: k\_kossev@yahoo.com

**Gergana Velyanova**

Institute of Mineralogy and Crystallography, Acad. G. Bonchev Str. 107;  
E-mail: gergana315@gmail.com

**Prof. Rositsa Nikolova, PhD**

Institute of Mineralogy and Crystallography, Acad. G. Bonchev Str. 107;  
E-mail rosica.pn@clmc.bas.bg

***Abstract:** In the present work, the methods for reducing the losses of bound nitrogen when applying fertilizer compositions to the soil are presented. In this regard a promising preparation has been developed which is a complex of urea with magnesium sulfate, namely hexaureato magnesium sulfate hemihydrate,  $[Mg ((H_2N)_2CO)_6] SO_4 \cdot 1/2 H_2O$ . The preparation can be used both independently and as a component of complex fertilizer compositions. Other advantage, besides the reduction of losses of bound nitrogen, is that it supplies the trace elements Mg and S into the soil. Low hygroscopicity and good resistance are also essential properties. The use of mechanochemical synthesis methods has a number of advantages. Solvent-free synthesis, low-temperature operation, high yields, and the absence of by-products make these methods the most environmentally acceptable.*

***Keywords:** fertilizers, nitrogen loss, magnesium sulphate, urea complexes, mechanochemistry*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Храната е от съществено значение за живота. Но въпреки големите усилия за облекчаване на недостига на храна все още има стотици милиони хора, които гладуват. Утежняващ проблема фактор се явява нарастващото население на земята, което вече достига 8 милиарда души. Производството на достатъчно хранителни продукти изисква използването на ефективни земеделски техники и подходящи почви за отглеждане на растенията. В този процес земеделските култури извличат от почвите необходимите за растежа им биоелементи, така че освен ограничаване на процесите на ерозия е необходимо и внасянето в почвата на тези биоелементи обикновено във вид на торове. От основните биоелементи, N, P и K, азотът заема особено положение, защото при внасяне на свързан азот в почвата, значима част от внесеното количество се губи, поради образуване на летливи продукти - амоняк, азот, азотни окиси. Счита се, че загубите на свързан азот достигат до 40% от внесеното количество, а ако се отчете отмиването и процесите на ерозия и до 70%. В настоящата работа се разглеждат познатите подходи за намаляването на загубите на свързан азот и получаването на  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  съединение с потенциално висока ефективност като тор.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Поддържането на ефективно земеделие изисква подходящи почви и внасяне на голямо количество торове, осигуряващи необходимите на растенията биоелементи. (SANCHEZ RA(2002). Освен процесите на ерозия, роля за влошаване качеството на почвите има и извличането на биоелементите необходими за растежа на отглежданите култури. Количеството на извлечените елементи зависи от вида на почвите, отглежданите култури и ред други фактори, като оценка за скоростта на изчерпване на хранителни вещества за

основните биоелементи е 22 кг азот (N), 2,5 кг фосфор (P) и 15 кг калий (K) на хектар. (STOORVOGEL JJ, 1993).

**Загуби на свързан азот при торене).**

Обикновено извлечените от растенията биоелементи се компенсират с внасяне в почвата на изкуствени торове, които са продукт на индустриални химически производства. В по-слабо развитите страни, например в Африка, това е трудно приложимо, поради относително високите цени и разходите за транспорт. Алтернативен и/или допълващ подход е използване на природни материали, смлени скални или вулканични породи. (VAN STRAATEN, 2006) предлага за този подход да се използва термина агрогеология (agrogeology), но според нас по-точният термин е **агроминералогия**. Освен природни, могат да се използват и техногенни минерални източници. Могат да се използват и техногенни минерални източници. Това могат да бъдат странични или отпадъчни компоненти от химични производства, включително депонирани. Този подход е особено актуален за България, доколкото в нея отсъстват промишлено значими залежи на биоелементи.

Използването на масово произвежданите торове има както предимства, така и недостатъци. Тези продукти са силно разтворими във водна среда. Това е както предимство, защото осигурява лесна достъпност и усвояване от отглежданите култури, така и недостатък, защото лесно се отмиват и се отнасят от подпочвените води и в процесите на ерозия на почвите. Особено остро стои проблемът със загуби на активен компонент при азотните торове, където освен процеси на ерозия се наблюдават и загуби на свързан азот във вид на газове, най-много във вид на амоняк, но също така азотни окиси и елементарен азот.

Карбамидът е често използван азотен тор. Приблизително 60% от свързания азот използван за наторяване се внася под формата на карбамид (Prud'homme, M, 2016). Това е обусловено, както от високото съдържание на свързан азот в него от порядъка на 46%, така и от удобното му използване. Два са основните проблеми пред използването на карбамида като тор. Съпътстващото получаване на биурет, който е токсичен за растенията и загубата на свързан азот след внасянето в почвата. И докато първия се решава със щатен контрол върху процеса на производство и крайния продукт и въвеждане на допълнителен стадия на пречистване, то за втория все още няма ефективно решение. Това не е проблем характерен само за карбамида. Характерен е за всички или почти всички азотни торове. (He, Zhenli & Kumar, 1999) дават следния ред на загуби във вид на амоняк в зависимост от използвания тор в %.

Таблица 1. Загуби на свързан азот в зависимост от използвания тор в %

$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
23.2	21.7	21.3	17.6

Загубите на свързан азот зависят от много фактори

- Вид на почвата
- Вид на засятата култура
- Температура – при повишение на температурата от 5 до 30 °C загубите нарастват

двукратно

- Влажност – като с повишаване на влажността загубите нарастват

Сумарно се счита, че до 40% от свързания азот при наторяване се губи, ако се отчетят и процесите на ерозия и отмиване то загубите могат да достигнат и 70%.

**Методи за намаляване на загубите на свързан азот**

Прилагат се различни методи за намаляване на загубите на свързан азот при използване на карбамид за наторяване:

- покриване на частиците на карбамида с полимерна обвивка;

- добавяне на инхибитор на ензима уреаза NBPT (N-n-butyltriamide thiophosphate) или NPPT (намаляват скоростта на хидролиза на карбамида в почвата и загубите на свързан азот, но са неефективни в присъствие на фосфорен тор);

- добавяне на порист компонент със силно развита повърхност, който имобилизира активното вещество;

- други добавки-phosphogypsum (PG), diammonium phosphate, ZnSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl или KCl при реализация на конкретен продукт е възможно да се използва комбиниране на два или повече подхода.

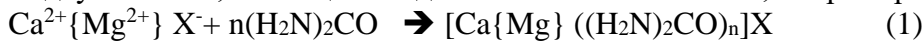
Както беше посочено използването на комплекси на карбамид в качеството на тор, вместо карбамид води до съществено редуциране на загубите на свързан азот.

Wang и съавтори (Wang, 2022) изследват влиянието на добавките от магнезиев сулфат в присъствие на боракс и зеолит към карбамид като тор и показват че макар да има слабо увеличение на загубите на свързан азот във вид на N<sub>2</sub>O от 0.7 до 1.7%, загубите във вид на амоняк намаляват от 39 до 18%.

Един нов високоефективен метод за редуциране на загубите на свързан азот при торене е използване на комплекси на карбамида вместо свободен карбамид. Обикновено като комплексо-образувател се използват калций или магнезий.

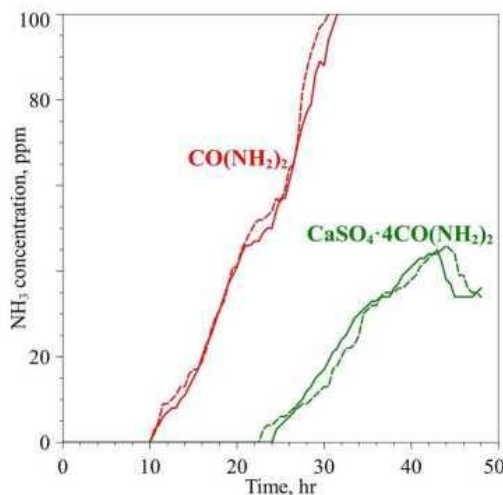
Използват се два подхода

- Първият включва смесване на водни разтвори на карбамид и водоразтворима метална сол, непосредствено преди употреба. При което в разтвора се образува карбамиден комплекс на металния йон. Освен калций и магнезий могат да се използват и соли на други метали основно двувалентни, явяващи се в допълнение биоелементи, например Fe или Zn.



Подходът е използван често в случая на соли на магнезия и в частност на магнезиев сулфат (Von Rheinbaben, 1987). В интернет форумите и агронасоченост са описани примери на този подход за различни култури и региони.

Вторият подход, който според нас има безспорни предимства, включва получаване на металния комплекс предварително и последващо негово използване за внасяне в почвата или в състава на комплексен торов препарат. (Honer, 2018) описва получаването на разнообразни комплекси на калциеви и магнезиеви соли с карбамид с потенциално приложение в земеделието.



Фиг. 1  
Тестване на емисии на NH<sub>3</sub> от почвата, 1 m N/g почва при статични условия за карбамид и CaSO<sub>4</sub>·4CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (Honer, 2017)

### Магнезият в качеството на биоелемент

Магнезиевият йон е съставна част от много ензими, към момента са известни над от 300 ензимни системи в които магнезиевите йони са кофактор, и които регулират различни биохимични реакции в организмите, като на практика участва във всички видове обмяна на вещества. (Nicolau, 2008)

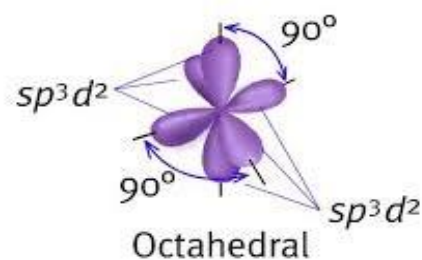
Магнезият се свързва с АТФ (аденозин трифосфат -АТФ) и го активира, като се явява основа на преноса на енергия и изграждането на рибонуклеиновите киселини. (Seelig, 1980)

Магнезият участва в структурата на хлорофила. В зелените растения магнезиевият йон е в центъра на порфириновия пръстен на хлорофила (Fleming, 1967), пигмента превръща слънчевата светлина в усвояема от живите организми енергия .

Основно магнезият е вътреклетъчен катион (Günther, 1993). Примерно от порядъка на 1% от съдържащия се в многоклетъчните организми магнезий се разполага извън клетките. В растенията магнезият е концентриран основно в хлоропластите.

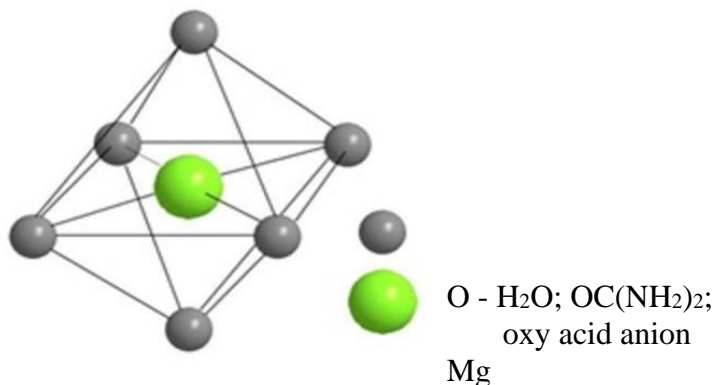
### Комплекси на магнезий

Координационната химия на магнезия е относително добре изследвана. Това до голяма степен е обусловено от ролята на магнезия като един от основните метали съдържащи се в живите организми. Предпочитаното координационно число на магнезия е шест . Това се отнася както за разтвори, (най често водни или смесени), където магнезиевият йон е координиран от шест молекули разтворител в първата координационна сфера (Bock, 1994), така и за преобладаващата част от известните кристални фази на магнезиеви производни (GLUSKER, 1999). Това е лесно обяснимо като отчетем, че магнезиевият катион координира чрез незаетите  $sp^3d^2$  хибридни орбитали, които сочат върховете на октаедър. Разположението им в пространството е показано на фиг. 2. На фигура 3 е показано типичното обкръжение на магнезия в неговите комплекси.



Фиг. 2

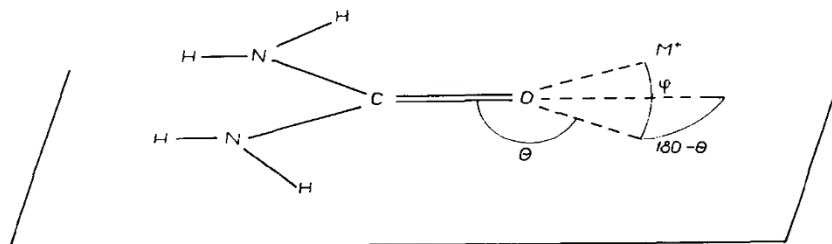
Разположение в пространството на  $sp^3d^2$  орбиталите на магнезиевия катион



Фиг. 3:

Типичен координационен октаедър на магнезиевия катион

Обект на разглеждане в тази работа са карбамидните комплекси на магнезия, така че в по-нататъшното изложение ще се съсредоточим върху тях. Молекулата на карбамида има проста и компактна структура. Всички тежки атоми са разположени в една равнина. Въглеродният и кислороден атом са в  $sp^2$  хибридно състояние. Структурата на карбамида схематично е представена на фиг. 4. Кислородният атом има две свободни електронни двойки, които са разположени на несвързващи  $sp^2$  хибридни орбитали разположени в същата равнина и образуващи ъгъл  $\Theta \approx 120^\circ$  с двойната връзка на карбамидната молекула.



Фиг. 4. Структура на карбамида

Карбамидът комплексобразува с магнезиевия катион чрез несвързващите електрони на кислородния атом. (Lebioda,1980) е обобщил извесните към оня момент структурни данни за комплекси на карбамид с метални йони и неговите данни потвърждават това разглеждане.

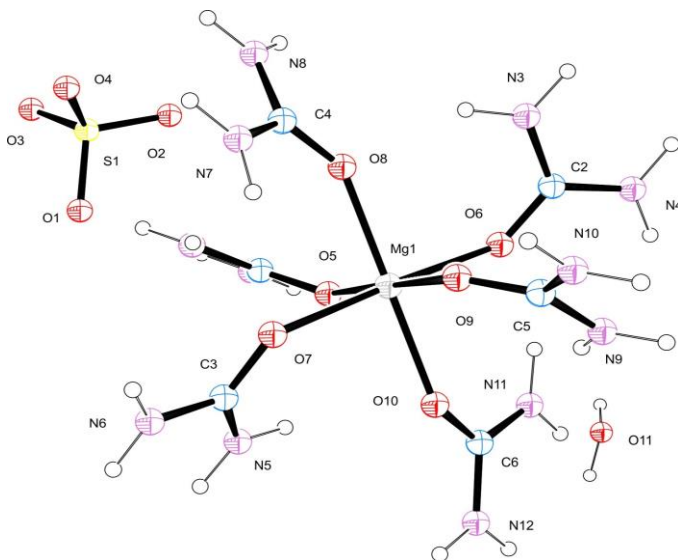
Известни са комплекси с различни магнезиеви соли. Определена е кристалната структура на нитрати, хлорат , тетрафлуороборат, перренат, сулфати, хлориди, бромиди, йодиди, формиат и дихидроген фосфат. (Kossev, 2018; Kossev, 2021) и литературата цитирана там.

В таблица 2 са показани известните карбамидни комплекси на магнезиев сулфат.

Таблица 2. Комплекси на магнезиев сулфат с карбамид

комплекс	бележки
$MgSO_4 \cdot 6U \cdot \frac{1}{2} H_2O$	(Т.Тодоров, 1998,2)
$MgSO_4 \cdot 6U \cdot 2H_2O$	Получен от Yee в метанол (Yee, 1937)
$MgSO_4 \cdot 5U \cdot 2H_2O$	Получен от Yee в метанол (Yee, 1937)
$MgSO_4 \cdot 4U \cdot H_2O$	(Т.Тодоров, 1998,1)
$MgSO_4 \cdot U \cdot 3H_2O$	Непубликувани данни
$MgSO_4 \cdot U \cdot 2H_2O$	Непубликувани данни

Комплекси с номера 2 и 3 са неприложими за агрохимични цели, поради висока хигроскопичност и ниска устойчивост. Най голям интерес за агрохимични цели предизвиква хексауреато магнезиев сулфат хеми хидрат,  $MgSO_4 \cdot 6U \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (1) поради високото съотношение карбамид/магнезиев сулфат, ниската хигроскопичност и висока устойчивост. Структурата на  $MgSO_4 \cdot 6U \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , определена чрез монокристален рентгеноструктурен анализ е представена на фигура 5.



Кристална система	Orthorhombic
Пространствена група	Pccn
$a$ (Å)	15.316 (5)
$b$ (Å)	19.798 (5)
$c$ (Å)	14.484 (2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90

Фиг. 5. Молекулна структура на  $MgSO_4 \cdot 6U \cdot \frac{1}{2} H_2O$  Елипсоидите на неводородните атоми са дадени при 50% вероятност, а водородните са представени като сфери

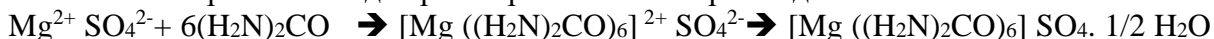
Освен карбамидни комплекси на магнезиев сулфат агрохимично приложение намират и неговите кристалохидрати които са дефакто аква комплекси. В таблица 3 са представени известните кристалохидрати на магнезиев сулфат. Всички те могат да се използват като източник на магнезий и сяра в земеделието, самостоятелно или в състава на комбинирани торове. Основно приложение намират Епсомита и Кизерита, поради по-голямата им достъпност.

Таблица 3. Минерали, хидрати на магнезиев сулфат, открити на земята и на Марс\*

Хидрат	Минерал	Формула
ундекахидрат	Meridianiite*	MgSO <sub>4</sub> .11H <sub>2</sub> O
хептахидрат	epsomite	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
хексахидрат	hexahydrite	MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
пентахидрат	pentahydrite	MgSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
тетрахидрат	starkeyite	MgSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O
дихидрат	sanderite	MgSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
монохидрат	kieserite	MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O

Разработени са два метода за получаване на карбамидни комплекси на магнезиеви соли

1. Бавно изпарение на воден разтвор на солта и карбамид



(2)

Методът се използва за получаване на монокристални образци подходящи за провеждане на монокристален рентгеноструктурен експеримент .

2. Трибохимичен синтез на смес на магнезиева сол с карбамид



Методът има много предимства. Лесен и бърз. Без използване на разтворители, много енергия и без странични продукти. Може да се каже че той е „еко френдли”.

Съществено ограничение в изследвания случай е, че независимо от използваното количество кармид винаги се получава само хексауреатния комплекс. Явно той е най-устойчив.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основен проблем при внасянето на свързан азот в почвата се явяват загубите свързани с образуването на летливи продукти и тяхното изпарение в атмосферата. Описани са методите и разработките позволяващи редукция на тези загуби. Особено перспективен в това отношение е един сравнително нов метод – използването вместо карбамид на негови комплекси. Ние предлагаме за тази цел да се използва хексауреато магнезиев сулфат хеми хидрат,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , който освен добри физикохимични свойства и високо съотношение карбамид/неорганична сол позволява и освен свързан азот в почвата да се внесът биоелементите Mg и S.

Авторите благодарят за финансовата подкрепа на ФНИ, чрез проект КП-06-Н64/4

## REFERENCES

C. W. Bock, A. Kaufman and J. P. Glusker (1994), Coordination of water to magnesium cations, *Inorg. Chem.*, 33, 419-427

J. P. Glusker, A. K. Katz and C. W. Bock (1999), "Metal ions in biological systems", *The Rigaku Journal* Vol. 16(2), 8-16

He, Zhenli & Kumar, Alva & Calvert, D. & Banks, D. (1999), Ammonia volatilization from different fertilizer sources and effects of temperature and soil pH. *Soil Science*. 164. 750-758

Fleming, Ian. (1967), *Absolute Configuration and the Structure of Chlorophyll*, 216, 5111.

Günther, T. (1993), Mechanisms and regulation of Mg<sup>2+</sup> efflux and Mg<sup>2+</sup> influx., T. Günther, *Miner. Electrolyte Metab.* Vol. 19, № 4-5. -P. 259-265

Kenneth Honer, Carlos Pico and Jonas Baltrusaiti (2018),"Reactive Mechanochemistry of Urea Ionic Cocrystal Fertilizer Materials from Abundant Low Solubility Magnesium- and Calcium-Containing Minerals", ACS sustainable chemistry & engineering 6.4 4680-4687

K. Kossev, L. Tsvetanova, B. Shivachev, R. Rusev, R. Nikolova (2018), Ureates and hydrates of magnesium chloride, nitrate and tetrafluoroborate, Bulgarian Chemical Communications, 50, J, 79-89

Kosev, K., Petrova, N., Georgieva, I., Titorenkova, R., Nikolova, R.. (2021), Crystalline adducts of urea with magnesium iodide. Journal of Molecular Structure, Volume 1224, 129009

L. Lebioda (1980), On the geometry of urea-cation bonding in crystalline urea adducts, Acta Crystallogr., Sect. B, 36, 271

Nicolaou, K.C., Montagnon, T., (2008) Molecules That Changed The World, Wiley-VCH, p. 11

Peter Van Straaten (2006), Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities, Anais da Academia Brasileira de Ciências 78(4): 731-747

Prud'homme, M.: (2016), Global Fertilizer Supply and Trade: 2016 - 2017. In IFA Strategic Forum, Dubai; Dubai, UAE,

P. A. Sanchez PA. (2002), Soil fertility and hunger in Africa., Science 295: 2019–2020,.

Stoorvogel J., Smaling E. and Jansen B. (1993), Calculating soil nutrient balances in Africa at different scales: I. Supra-national scale. Fert Res 35:227–235

T.Todorov, R.Petrova, K.Kossev, J.Macicek, O.Angelova (1998), Aqua-(sulfato)-tetrakis(urea)-magnesium, (1998) Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst.Struct.Commun. , 54, 456

T.Todorov, R.Petrova, K.Kossev, J.Macicek, O.Angelova (1998), Aqua-(sulfato)-tetrakis(urea)-magnesium, (1998) Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst.Struct.Commun. , 54, 1758

Von Rheinbaben, W. (1987), Effect of magnesium sulphate addition to urea on nitrogen loss due to ammonia volatilization. Fertilizer Research 11, 149–159

Wang, H. (2022), Oertelt, L., Dittert, K., The addition of magnesium sulfate and borax to urea reduced soil NH<sub>3</sub> emissions but increased N<sub>2</sub>O emissions from soil with grass, Science of the Total Environment , 803,149902,

J. Y. Yee, R. O. E. Davis and S. B. Hendric (1937), Double Compounds of Urea with Magnesium Nitrate and Magnesium Sulfate, JACS, 59, 570