

Б.Т. АЛДИБАЕВА, В.И. КАПРАЛОВА, Ш.Н. КУБЕКОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ С РЕГУЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ ВОДО- И УСВОЯЕМЫХ ФОРМ P_2O_5

КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г. Алматы

На основе оксида кальция, ортофосфорной кислоты и высокомодульного силиката натрия синтезирован ряд фосфатов и силикофосфатов кальция в области составов $R = 0,7 \div 1,2$. Установлено, что в процессе синтеза происходят потери P_2O_5 в газовую фазу, количество которых снижается с ростом содержания оксида кальция в фосфате. Изучена растворимость полученных образцов и показано, что зависимость как водной, так и лимонной растворимости бескремниевых фосфатов от состава носит экстремальный характер с минимумом при $R = 1$. Введение высокомодульного силиката натрия в состав фосфатов кальция в количестве не более 2 мол.% снижает водную растворимость продуктов ультрафосфатного состава. Тогда как наличие в фосфате кремнийсодержащего компонента в количестве 10 мол.% ее увеличивает, при этом в отличие от бескремниевых фосфатов водорастворимая форма представлена не свободной ортофосфорной кислотой, аmonoфосфатами.

Глава нашего государства Н.А. Назарбаев, выступая на XII съезде партии «Нур Отан» 15 мая 2009 года, в число приоритетных направлений посткризисного развития экономики выделил и развитие сельского хозяйства, которое в значительной мере определяется развитием промышленности минеральных удобрений, являющейся важнейшей подотраслью химической промышленности Казахстана. Характерной особенностью развития этой подотрасли в республике является ее ярко выраженная ориентация на производство фосфорных удобрений.

Следует отметить, что существующие технологии получения как однокомпонентных фосфорных, так и комплексных NP-удобрений способствуют образованию огромного количества отходов (фосфогипса, забалансовых руд, отвальных пород), засолению почвы в регионах расположения фосфатных заводов, что приводит не только к потери большого количества ценных компонентов, остающихся в отходах, но и ухудшает экологическую обстановку этих районов.

Кроме того, выпускаемые в настоящее время одно- и двухкомпонентные минеральные удобрения, имеют относительно низкий коэффициент использования питательных элементов растениями. Так, авторами [1, 2] было показано, что коэффициент использования азота однокомпонентных удобрений не превышает 40 %, пентаоксида фосфора – 20 %, а диоксида калия – 50-60 %. Следовательно, из 1000 килограмм вносимых питательных элементов от 400 до 850 килограмм загрязняют почву, водоемы и атмосферу.

Кроме того, существенными недостатками многих минеральных удобрений являются:

- наличие остаточной кислоты (свободная кислотность) вследствие технологии их производства;
- физиологическая кислотность и щелочность, образующаяся в результате преимущественного использования растениями из удобрений катионов или анионов;
- высокая растворимость туков.

Расширение производства и применение фосфорных и комплексных удобрений также ведет к загрязнению окружающей среды соединениями фтора, мышьяка. При существующих кислотных способах переработки природного фосфатного сырья степень утилизации соединений фтора в производстве суперфосфата не превышает 20-50 %, в производстве комплексных удобрений – еще меньше. Содержание фтора в суперфосфате достигает 1-1,5, в аммофосе 3-5 %. В среднем с каждой тонной необходимого растениям фосфора на поля поступает около 160 кг фтора [2]. Кроме того, в удобрениях, в отличие от природных фосфатных руд, фтор находится в виде растворимых соединений и легко поступает в растение. Повышенное накопление фтора в растениях нарушает обмен

веществ, ферментативную активность (ингибитирует действие фосфатазы и др.), отрицательно действует на фото- и биосинтез белка, развитие плодов. Повышенные дозы фтора угнетают развитие животных, приводят к их отравлению; у человека при содержании в воде фтора больше 2 мг/л разрушается эмаль зубов, а при 8 мг/л развивается остеосклероз.

Известно [2], что длительное применение больших доз монофосфорных удобрений может привести к так называемому «зафосфачиванию», когда почва обогащается усвояемыми фосфатами и новые порции удобрений не оказывают эффекта. В этом случае избыток фосфора в почве может нарушить соотношение между питательными веществами и иногда снижает доступность растениям цинка и железа.

Основой выпускаемых в настоящее время туковой промышленностью фосфорных удобрений является водорастворимый дигидрофосфат кальция, который при внесении в почву может вступать во взаимодействие с почвенными минералами, образуя нерастворимые фосфаты алюминия и железа, что приводит к ретроградации удобрений (потеря, частичная или полная их удобрительных свойств).

Все вышесказанное обуславливает необходимость создания новых видов удобрений и инновационных технологий их получения. Наиболее перспективными направлениями в этом плане являются:

- комплексные удобрения пролонгированного действия на основе конденсированных фосфатов калия, кальция, аммония;
- органоминеральные удобрения;
- механоактивированные удобрения, производство которых осуществляется по бескислотной технологии.

Предпочтение, на наш взгляд, следует отдать конденсированным фосфатам, которые в качестве удобрений обладают целым рядом преимуществ перед монофосфатными формами. Наиболее существенным из них является повышенный коэффициент использования фосфора растениями. К тому же полифосфатные удобрения имеют высокую агрехимическую эффективность даже тогда, когда весь пентаоксид фосфора в них находится в цитратно-растворимом состоянии. Их действие на рост и развитие растений в этом случае равноценно растворимому в воде двойному суперфосфату.

В основе технологии получения полифосфатных удобрений лежат процессы термической дегидратации кислых монофосфатов при температурах порядка 350-500 °C, а также полимеризация фосфатов определенного состава в расплаве. Оба варианта связаны с термообработкой смеси фосфорной кислоты с соответствующим исходным сырьем – фосфоритом, амиаком и т.д. [3]. Помимо того в процессе синтеза можно вводить различные добавки, содержащие полезные для растений элементы (калий, азот, цинк, марганец, медь, серу, бор и другие), что дает возможность получения сложных двойных и тройных комплексных удобрений с микроэлементами.

В данной работе представлены результаты исследования удобрительных свойств синтезированных конденсированных немодифицированных и модифицированных кремнийсодержащим компонентом фосфатов кальция в области составов $R = \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,7 \div 1,2$.

Экспериментальная часть

Синтез исследуемых соединений проводили путем термообработки рассчитанных на определенный состав R шихт при температурах 750-900 °C. В качестве исходных материалов использовали оксид кальция, ортофосфорную кислоту и силикат натрия с силикатным модулем 4,2. Содержание оксида кремния в продуктах составляло 2 и 10 мол.%, а оксида натрия – 0,2 и 2,0 мол.% соответственно. Молекулярный и вещественный состав полученных соединений анализировали методами ИК-спектроскопии и электронно-зондового анализа. Об удобрительных свойствах синтезированных веществ судили по количеству в растворе водорастворимых и усвояемых (цитратно-растворимой, лимоннорастворимой) форм P_2O_5 [4].

Результаты и их обсуждение

При синтезе конденсированных фосфатов на основе оксида кальция и ортофосфорной кислоты отмечено выделение некоторого количества оксида фосфора (V) в газовую фазу (0,5 – 0,07 отн.%),

которое уменьшается с увеличением содержания оксида кальция в фосфате, то есть с ростом R, что согласуется с известными литературными данными [5].

Исследование растворимости синтезированных продуктов по методике, принятой для определения растворимости фосфорных удобрений [4] показало, что в растворах образцов с $R = 0,7 \div 0,9$ присутствуют только лимоннорастворимая форма P_2O_5 и водорастворимая, которая представлена ортофосфорной кислотой, цитратнорастворимая форма отсутствует. В растворах образцов с $R = 1,0 \div 1,2$ водорастворимая форма P_2O_5 представлена монофосфатным анионом, цитратнорастворимая форма также отсутствует. Зависимость растворимости образцов от состава носит экстремальный характер (рисунок 1) с минимумом при $R = 1$. Полученные результаты находятся в полном соответствии с известными литературными данными [6], согласно которым растворение ультрафосфатов ($R = 0,7 \div 0,9$) сопровождается гидролизом структуры по точкам разветвления с образованием ортофосфорной кислоты и полифосфатных анионов.

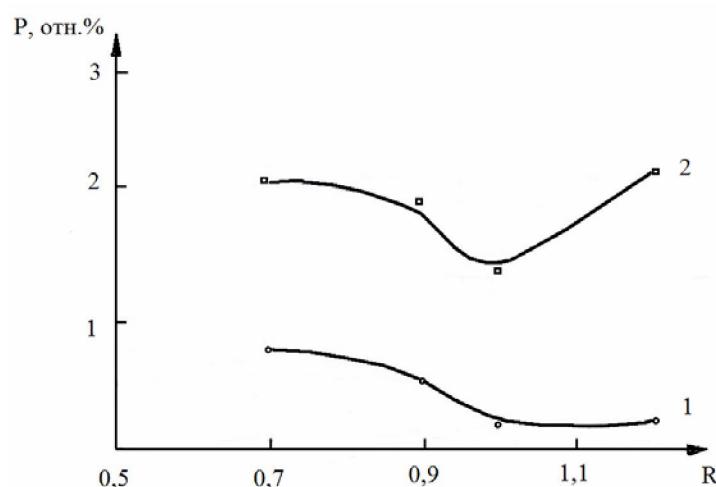


Рис. 1. Зависимость водной (1) и лимонной (2) растворимости конденсированных фосфатов кальция от состава

Снижение растворимости образцов для области составов $R = 1$ объясняется образованием в условиях эксперимента плохо растворимого β -полифосфата кальция. Некоторое увеличение растворимости полифосфата кальция с $R = 1,2$, по-видимому, можно объяснить уменьшением длины полифосфатных цепей.

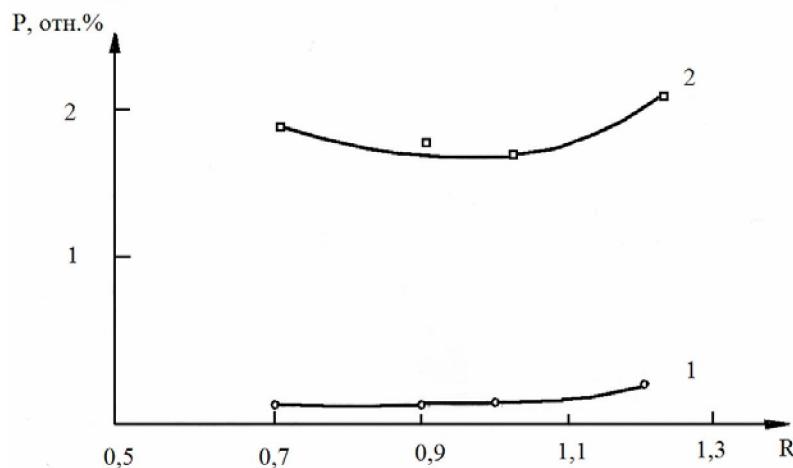


Рис.2. Зависимость водной растворимости силикофосфатов кальция от содержания SiO_2 (моль. %): 1 – 2; 2 – 10

Введение в состав конденсированных фосфатов кальция высокомодульного силиката натрия изменяет как характер зависимости растворимости синтезированных продуктов от состава (рисунок 2), так и виды форм P_2O_5 – вместо свободной ортофосфорной кислоты в растворах образцов с $R = 0, 7 \div 0,9$ присутствуют уже не свободная ортофосфорная кислота, а монофосфат-ионы и лимоннорасторимая формы P_2O_5 . Растворимость образцов, как следует из рисунка 2, также зависит от количества кремнийсодержащего компонента, введенного в состав фосфата. При малом содержании SiO_2 (не выше 2 мол.%) водная растворимость образцов для всех составов низкая и не превышает 0,2 отн.% (рисунок 2, кривая 1). Увеличение содержания SiO_2 до 10 мол.% повышает водную растворимость силикофосфатов кальция, зависимость которой от состава приобретает экстремальный характер (рисунок 2, кривая 2).

Очевидно, что причина таких сложных изменений растворимости силикофосфатов кальция от состава кроется в структурных превращениях ультрафосфатов при введении в них оксида кремния.

В целом, добавки оксида кремния к полифосфатам различного состава должны оказывать деполимеризующее влияние [7], что и проявляется при концентрациях модификатора 10 мол.%.

Механизм же действия малых добавок высокомодульного силиката натрия должен быть, безусловно, другим и, по нашему мнению, может сводиться к следующему: модификатор, в первую очередь, взаимодействует с самыми активными структурными единицами исходных ультрафосфатов, то есть, с точками разветвления. При этом образующиеся Si-O-P связи лишают точки разветвления их структурных особенностей, и они превращаются в обычные срединные группы, которые соединяют соседние полифосфатные фрагменты. При растворении таких образцов гидролиз этой силикофосфатной структуры идет уже не по точкам разветвления с образованием фосфорной кислоты и полифосфатных анионов, а по связям Si-O-P. В результате в растворе появляются кремниевая кислота и полифосфатные цепи почти вдвое длиннее, чем в исходном ультрафосфатном стекле, что и приводит к снижению водной растворимости.

При содержании оксида кремния 10 мол.% его избыток расходуется на разрыв цепочечных фрагментов в ультрафосфатной структуре, что сопровождается снижением средней степени полимеризации в растворе, образованием обычных P-O-Si связей и увеличением водной растворимости образцов, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, меняя состав конденсированного фосфата и вводя в него различные добавки, что легко достигается в процессе синтеза, можно гибко регулировать не только растворимость фосфатов кальция, но и соотношение различных форм P_2O_5 в растворе, что, несомненно, имеет большую практическую значимость в процессах получения фосфорных удобрений пролонгированного действия

ЛИТЕРАТУРА

1. Babkin V.V., Brodsky A.A. / M.: Margus. – 1995. – 464 p.
2. Kiperman U., Ilian A., Komarov M. / Chemical industry. – 1998. – № 12. – P. 752-757.
3. Bekturov A., Cerazetdinov D. – Almaty. – 1979. – 248 p.
4. SMS 20851.2-75. – 1990. – 47 p.
5. Sinyaev B., Bekturov A. / News of NAS of the RK. – 1980. – № 5. – P.1-6.
6. Shevchenko N. / Thesis of candidate of chemical sciences. – Almaty. – 1974. – 176 p.
7. Corbridg D. Phosphorus. – M., 1982. – 680 p.

Алдибаева Б.Т., Капралова В.И., Көбекова Ш.Н.

СУЛЫ ЖӨНЕ СІҢІРІМДІ P_2O_5 ФОРМАСЫН РЕТТЕУ АРҚЫЛЫ ПРОЛОНГИРЛЕУШІ ӘРЕКЕТТІ
ФОСФОР ТЫҢДАЙТҚЫШТАРЫНЫң ҚАСИЕТТЕРИН ЗЕРТТЕУ ЖӨНЕ СИНТЕЗДЕУ

Кальций тотығы негізінде, ортаfosфор қышқылы және жоғарымодульді натрий силикаты $R = 0,7 \div 1,2$ құрамды аумакта фосфаттар және кальций силикофосфаттары қатарында синтезделінді. Синтез үдерісінде P_2O_5 -тің газдық фазаға өтетіні, фосфаттағы кальций тотығы құрамының өсуінің төмендейінен анықталды. $R = 1$ кезіндегі сулы және сіңірімді ерігіштіктері кремнийсіз фосфаттардың құрамына тәуелді екені алынған нәтижелерден дәлелденді. Кальций фосфат құрамында жоғарымодульді натрий силикатының болуы ультрафосфат құрамды өнімнің сулы ерігіштігін 2 мол.% дейін төмендетеді. Онда кремний фосфат құрамды

құрамбөліктедің 10 мол.% оны өсіреді, осыдан кремнийсіз фосфаттардың сулы формасы бос ортаfosфор қышқылын емес, ол монофосфаттарды көрсетеді.

Aldibaeva B.T., Kapralova V.I., Kubekova Sh.N.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOSPHATE FERTILIZER OF PROLONGED ACTION
WITH CONTROLLED WATER AND ASSIMILABLE FORMS OF P₂O₅**

On the basis of calcium oxide and phosphoric acid, and high modulus of sodium silicate synthesized a series of phosphate and calcium silikophosphates in the composition R = 0,7 ÷ 1,2. It is established that the synthesis of P₂O₅ losses occur in the gas phase, the amount of which decreases with increasing content of calcium oxide phosphate. The solubility of the samples and it is shown that the dependence of both the water and citric acid solubility no silicon phosphates of the composition is an extreme character with a minimum at R = 1. The introduction of high modulus of sodium silicate in the composition of calcium phosphate in an amount not more than 2 mol.% and this reduces the water solubility of the products ultraphosphates composition. While the presence of phosphate in the silicon component in an amount of 10 mol.% of the increase, while in contrast to the soluble form of no silicon phosphates represented not free phosphoric acid, and monophosphate.