

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ УДОБРЕНИЯ

Доктор химических наук, профессор М.К.АЛДАБЕРГЕНОВ

Современное состояние развития мировой и отечественной неорганической химии

В настоящее время в области химической науки происходит систематизация химических правил, законов и принципов, их уточнение и детализация, построение иерархии. Центральное место в теоретической химии занимает учение о взаимосвязи строения и свойств молекулярных систем. Основная задача – создание теории реакционной способности химических соединений. На сегодняшний день построить общую количественную теорию реакционной способности соединений на уровне элементарного акта не представляется возможным из-за многообразия молекулярных электронных оболочек и механизмов их превращений. Неэмпирические расчеты поверхности потенциальной энергии реакции и энергий активации не решают проблему определения реакционной способности, которая остается проблемой нахождения взаимосвязи между молекулярным строением и скоростью (или энергетическим барьером) реакции. Квантово-химическая теория в принципе могла бы рассмотреть строение химических веществ (электронное и геометрическое), их устойчивость и реакционную способность, но из-за непреодолимых математических трудностей решения уравнения Шредингера она вынужденно включает упрощения, которых, как правило, тем больше, чем сложнее рассматриваемые объекты.

В простой МО ЛКАО теории электронного строения молекул главная роль в понижении полной энергии при образовании молекул отводится валентным электронам по сравнению с суммой полных энергий свободных атомов. Главный вклад в экзоэффект образования химических связей вносят занятые валентные связывающие МО и накопленный валентный электронный заряд в районе связи между ядрами или атомными остовами. Эта теория не отрицает, но и не учитывает в явной форме изменение состояния остовых электронов в атомах, предполагает взаимную компенсацию энергетических вкладов, обус-

ловленных изменениями состояний внутренних атомных орбиталей.

Есть веские основания подвергнуть такие представления определенным сомнениям. Эти основания восходят к теореме вириала и к результатам экспериментального и теоретического исследования электронного строения молекул.

Теоретические расчеты показывают, что в электронной структуре больших молекул валентные делокализованные МО более диффузны, чем исходные АО. Следовательно, при образовании большой молекулы делокализация валентных электронов на многоцентровых МО сопровождается понижением кинетической энергии и повышением потенциальной энергии, что противоречит теореме вириала. Кроме того, занятые электронами МО существенно дестабилизованы, причем, чем больше она содержит ядер и электронов, тем сильнее выражена дестабилизация. Поэтому занятые электронами делокализованные МО нельзя рассматривать как связывающие и тем более как сильносвязывающие, возникновение и действие всех этих МО не отвечает экзоэффекту образования химических связей.

Корольков Д.В. (Россия) выдвигает новую кинетическую концепцию о первопричине образования молекулы, утверждая весьма высокую роль не только валентных, но и остовых орбиталей атомов в химической связи [1-3]. Процесс образования молекулы при взаимодействии свободных атомов представляется следующим образом: на равновесных межъядерных расстояниях в молекуле валентные АО взаимодействующих атомов перекрываются (интерфирируют) и образуют делокализованные МО, кинетическая энергия понижается, поскольку при делокализации валентных электронов увеличивается протяженность зарядовых облаков. Это падение кинетической энергии рассматривается как "движущая сила" делокализации валентных электронов по многоцентровым МО. Потенциальная энергия повышается за счет уменьшения электронной заселенности вблизи ядер, вызванной интерференцией валентных АО перетекания электронно-

го заряда из околоводородных районов в районы образующихся связей. В результате действия эффекта взаимного экранирования зарядовые облака остовных электронов сжимаются, в некоторых случаях к остовным уровням присоединяются те валентные атомные орбитали, которые не участвуют эффективно в образовании делокализованных МО и остаются квазиатомными в электронной структуре молекулы. Кинетическая энергия возрастает, потенциальная энергия значительно понижается, поскольку зарядовая плотность большого числа остовных электронов приближается к ядрам. Суммарный энергетический эффект становится резко отрицательным, полная энергия молекулы понижается. Эта стабилизация составляет главную часть экзоэнергетического эффекта образования молекулы из изолированных атомов. Теорема вириала выполняется для полной совокупности всех этапов образования стабильной молекулы.

За последние 50 лет наши взгляды на природу коренным образом изменились. Классическая наука делала основной упор на равновесие и стабильность. Мы же на всех уровнях от химии и биологии до космологии наблюдаем флуктуации, нестабильности и эволюционные процессы. Всюду вокруг нас необратимые процессы, в которых симметрия во времени нарушена. Различие между обратимыми и необратимыми процессами вошло в термодинамику через понятие "энтропии" - стрелы времени. За флуктуацией, приводящей к отклонению от равновесия, следует отклик (реакция), возвращающий систему в экстремум термодинамического потенциала. Равновесный мир - мир устойчивый. Флуктуации могут усиливаться необратимыми диссипативными процессами и приводить к новым пространственно-временным структурам, которые названы лауреатом Нобелевской премии И.Пригожиным (Бельгия) [4-7] "диссипативными структурами", которые могут возникать только в сильно неравновесных ситуациях.

Необратимые процессы порождают энтропию. В основу энтропии как функции состояния положена чисто макроскопическая концепция. Пригожиным И. изменение энтропии представлена в виде двух слагаемых:

$$dS = deS + diS$$

где deS - изменение энтропии, обусловленное обменом веществом и энергией с внешней средой

(поток энтропии), diS - изменение энтропии, обусловленное "некомпенсированным преобразованием", т.е. эта энтропия произведена необратимыми процессами внутри системы (производство энтропии). Согласно второму началу термодинамики, diS всегда положительна, deS может быть и положительной, и отрицательной величиной.

Необратимые процессы допускают использование термодинамических сил и термодинамических потоков. Термодинамические потоки вызываются термодинамическими силами. Разность температур (градиент температур) между смежными частями системы есть термодинамическая сила, вызывающая необратимый поток теплоты, разность концентраций есть термодинамическая сила, вызывающая поток вещества.

$$diS = F \cdot dX,$$

где F - термодинамическая сила, dX - количество молей вещества, которые преобразовывались за определенное время.

Для потока вещества соответствующая термодинамическая сила, вызывающая химическую реакцию, может быть выражена через сродство. Химическое сродство является движущей силой химических реакций. В равновесном состоянии химическое сродство реакции равно нулю. Любая система, для которой внутренняя энергия и объем постоянны, эволюционирует к состоянию с максимальной энтропией и минимальной энергией.

Производство энтропии, обусловленное химической реакцией, определяется соотношением

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Ad}{T} \frac{\xi}{dt} \geq 0$$

- степень полноты реакции (степень превращения или число пробегов реакции). Скорость реакции есть изменение степени полноты реакции

со временем $\frac{d\xi}{dt}$. А - химическое сродство.

Для любой элементарной реакции можно получить зависимость производства энтропии на единицу объема со скоростями реакции:

$$\frac{1}{V} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{V} \frac{Ad}{T} \frac{\xi}{dt} = R(R_1 - R_2) \ln(R_1 / R_2) \geq 0$$

где R - газовая постоянная, R_1 - скорость прямой реакции, R_2 - скорость обратной реакции.

При феноменологическом описании природы химической связи можно исходить из того, что электростатические взаимодействия при образовании молекулы равномерно понижают энергию всех ее электронов. Это прямо отражается на энергиях остальных электронных уровней. Хотя идея электронного обмена возникла из формальной интерпретации волновых функций, она отражает эффекты изменения энергий, возникающие при делении электронов; так называемая обменная энергия включает энергию интерференции и энергию взаимного проникновения [8], каждая из которых содержит конкурирующие кинетические и потенциальные вклады. Поэтому при интерпретации феномена химической связи недостаточно учитывать только наименее связанные с ядром валентные электроны - важен вклад электронной системы в целом. Распределение электронной плотности и энергия остальных атомных уровней определяют многие свойства молекул, включая их электронно-возбужденные состояния. Профессором М.К.Алдабергеновым (КазНУ им. аль-Фараби) и профессором Г.Т.Балакаевой (КазНТУ им. К.И.Сатпаева) предложено новое понятие "среднеэлектронная функция Гиббса" [9-13], физический смысл которого состоит в определении химической связи как коллективного эффекта электронно-ядерного взаимодействия. Она рассчитывается делением значения энергии Гиббса образования соединения на количество электронов в данном соединении, т.е. определяет плотность энергии образования соединения, приходящуюся на один электрон.

"Среднеэлектронная функция Гиббса" позволяет определить значение химического потенциала, устойчивость и реакционную способность химических соединений, вычислить степень превращения компонентов в ходе химической реакции, провести триангуляцию многокомпонентных систем. Триангуляция систем - это возможность определения механизма химических реакций на уровне элементарных стадий столкновения.

На сегодняшний день разработаны топологические, геометрические и термодинамические методы триангуляции (дифференциации) многокомпонентных систем, но увеличение числа компонентов в системе более трех значительно усложняет проведение триангуляции. Оптимальным методом изучения многокомпонентных систем является термодинамический анализ, законы и

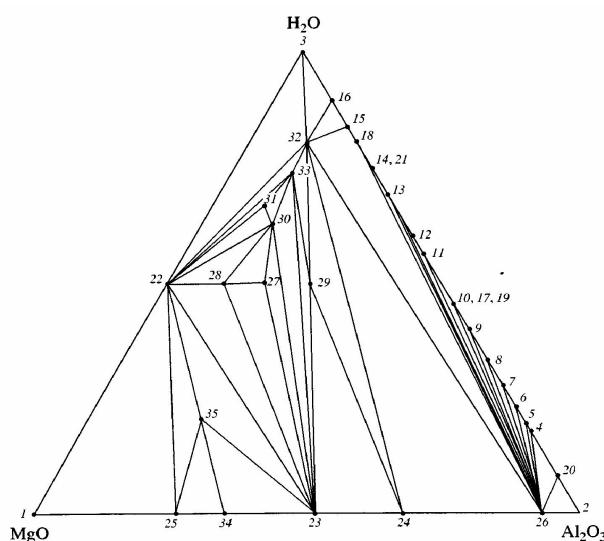


Рис. 1. Триангуляция системы MgO - Al₂O₃ - H₂O

закономерности которого являются неоспоримыми в химической науке. В качестве примера приведена триангуляция системы MgO - Al₂O₃ - H₂O (рисунок 1 и таблица 1).

Геометрические методы триангуляции усовершенствованы В.И. Посыпайко (Москва), А.С. Труниным (Самара) и их научными школами. Термодинамические методы исследования многокомпонентных систем разрабатываются М.К. Алдабергеновым (Алматы).

Закономерности твердофазных превращений компонентов в алюминатных, силикатных, фосфатных, боратных, сульфатных, ферратных, мanganатных, арсенатных, селенатных, теллуратных, хроматных, кобальтатных системах s-, p-, d- элементов и в сложных гетероатомных полимерных соединениях (алюмофосфатах, борофосфатах, боросиликатах, алюмосиликатах, алюмоборосиликатах, сульфофосфатах, боро-сульфатах и др.) установлены триангуляцией (дифференциацией) многокомпонентных систем термодинамическим методом. Разбиение системы на фазовые единичные блоки, составление дерева фаз и кристаллизации позволяют получить данные по фазовым переходам компонентов систем, прогнозировать существование новых соединений, обосновать схемы возможных реакций дегидратации, гидратации, обмена, конверсии, комплексообразования на уровне элементарных стадий столкновения.

Предложены алгоритмы определения химизма процессов превращения компонентов систем-

Таблица 1. Соединения системы MgO- Al₂O₃ - H₂O и значения их энергии Гиббса образования

№ соед.	Химическая формула	- fGo298, кДж/моль	№ соед.	Химическая формула	- fGo298, кДж/моль
1	MgO	569,6	19	H ₃ Al ₃ O ₆	2740
2	Al ₂ O ₃	1582,3	20	HA ₁₁ O ₁₇	8824
3	H ₂ O	237,2	21	H ₆ Al ₂ O ₆	2313
4	H ₂ Al ₈ O ₁₃	6573	22	Mg(OH) ₂	833,7
5	H ₆ Al ₂₂ O ₃₆	18318	23	MgAl ₂ O ₄	2148
6	H ₂ Al ₆ O ₁₀	5036	24	MgAl ₄ O ₇	3731
7	H ₆ Al ₁₄ O ₂₄	11898	25	Mg ₃ Al ₂ O ₆	3063
8	H ₆ Al ₁₀ O ₁₈	8688	26	MgAl ₂ O ₄ 0	21357
9	H ₃ Al ₈ O ₁₅	7060	27	MgAlO ₂ (OH)H ₂ O	1687
10	H ₂ Al ₂ O ₄	1821	28	Mg ₂ AlO ₂ (OH) ₃ H ₂ O	2394
11	H ₈ Al ₁₄ O ₃₀	13269	29	MgAl ₂ O ₄ 2H ₂ O	2637
12	H ₆ Al ₄ O ₉	3896	30	Mg ₂ Al ₂ O ₅ 5H ₂ O	3869
13	H ₃₀ Al ₁₄ O ₃₆	14731	31	Mg ₃ Al ₂ O ₆ 8H ₂ O	5015
14	H ₃ Al ₉ O ₃	1157	32	MgAl ₂ O ₄ 7,9H ₂ O	4076
15	HA ₁ (OH) ₄	1400	33	Mg ₃ Al ₄ O ₉ 15H ₂ O	8458
16	H ₃ Al(OH) ₆	1888	34	Mg ₂ Al ₂ O ₅	2649
17	HA ₁ O ₂	913	35	Mg ₃ Al ₂ O ₆ H ₂ O	3307
18	H ₈ Al ₂ O ₇	2557			

мы в реакциях дегидратации и поликонденсации, обмена, конверсии, гидратации.

Химизм процессов дегидратации и поликонденсации подчиняется выдвинутым следующим постулатам:

1. Удаление воды из системы происходит только по стабильным диагоналям, исходящим из полюса воды;

2. Если соединение, подвергающееся дегидратации, не связано непосредственно с полюсом воды, то первоначально происходит реакция конверсии или разложения его на соединения, связанные с полюсом данного компонента.

Правильность данных постулатов подтверждается исследованиями процессов дегидратации и поликонденсации фосфатов, алюминатов, силикатов, сульфатов, боратов и др.

Одной из главных задач при исследовании систем является изучение химического взаимодействия между исходными компонентами, вывод уравнений процессов обмена и комплексообразования, выявление стабильных продуктов химического взаимодействия. Прогнозирование химического взаимодействия и определение составов продуктов реакций подчиняется следующему правилу: при взаимодействии двух исходных реакционноспособных компонентов составы образующихся соединений определяются фазовыми единичными блоками, находящимися на прямой, соединяющей полюса этих компонентов.

В соответствии с этим правилом на основе реакций обмена и конверсии предлагаются следующие принципы синтеза компонентов системы:

1. При взаимодействии двух исходных реакционноспособных компонентов в результате обменных реакций образуются соединения, лежащие на прямой, соединяющей полюса исходных компонентов;

2. При взаимодействии трех исходных реакционноспособных компонентов в результате обменных реакций образуются соединения, лежащие в треугольнике, образованном полюсами исходных компонентов.

При процессах гидратации протекают реакции гидролиза, кристаллизации, роста полимерной цепи, образования комплексных соединений, при этом часть веществ выделяется в скрыто-кристаллическом (гелевидном) состоянии. Большое разнообразие образующихся кристаллогидратов сильно усложняет изучение процесса гидратации. Механизмы реакций гидратации можно определять на основании триангуляции систем. Состав продуктов реакции гидратации одного и того же соединения изменяется в зависимости от количества воды в системе, т.к. от этого зависит степень пересыщения водного раствора, количество водорастворимых продуктов реакции, продолжительность процесса. Поэтому нужно рассматривать два случая протекания процесса гидратации:

- при стехиометрическом количестве воды
- при избытке воды.

Процессы триангуляции, определение "среднеэлектронной функции Гиббса" и механизмов реакций основаны на расчетах термодинамических констант неорганических полимеров. Неорганические полимеры в термодинамическом аспекте являются малоизученными соединениями. В справочной литературе имеются значения термодинамических функций полимерных соединений некоторых элементов со степенью поликонденсации до трех. Сведения о соединениях со степенью поликонденсации более трех и сложных полимерных соединениях с двумя и тремя полимерообразующими компонентами отсутствуют, так как синтез и изучение их свойств являются длительными и дорогими процессами. Нередки случаи, когда данные разных исследователей значительно отличаются и требуют дополнительной экспертной оценки.

Поэтому научный и практический интерес представляют расчетные методы определения значений термодинамических функций полимерных соединений. В пользу расчетной оценки неизвестных термохимических свойств веществ можно привести следующие аргументы: 1. Достоверность многих рассчитанных свойств сравнима, а в ряде случаев выше, чем полученных экспериментально; 2. Резко сокращаются время и средства. Отсутствие необходимых исходных данных для полимерных неорганических соединений резко ограничивает число пригодных для расчетов известных методов. Профессором Б.К.Касеновым (АО "Фитохимия", Караганда) [14,15] предложен метод ионных инкрементов. Этот метод основан на принципе аддитивности: термодинамическое свойство вещества определяется суммой условных термодинамических констант (инкрементов) составляющих его компонентов (ионов). Согласно этому методу значения $f_{\text{Ho}298}$; $f_{\text{Go}298}$; $\text{So}298$; $C_{\text{Op}298}$ вычисляются по следующим формулам:

$$f_{\text{Ho}298Mm}(X \text{ O })_n(tv) = m \text{ Ho}298Mn+(p-p, H_2O, \text{ст.с.}) K + n \text{ Hi}298(X \text{ O })_m,$$

$$f_{\text{Go}298Mm}(X \text{ O })_n(tv) = m \text{ Go}298Mn+(p-p, H_2O, \text{ст.с.}).K + n \text{ Gi}298(X \text{ O })_m,$$

$$\text{So}298Mm(X \text{ O })_n(tv) = m \text{ So}298Mn+(p-p, H_2O, \text{ст.с.}).K + n \text{ Si}298(X \text{ O })_m,$$

$$C_{\text{Op}298Mm}(X \text{ O })_n(tv) = m \text{ So}298Mn+(p-p, H_2O, \text{ст.с.}).K.N + n \text{ Cpi}298(X \text{ O })_m,$$

где М - металл; X - солеобразующий элемент; n, m - заряды катионов и анионов; , - числа атомов солеобразующего элемента и кислорода; K - коэффициент пропорциональности; $\text{Ho}298Mn+(p-p, H_2O, \text{ст.с.})$, $\text{Go}298Mn+(p-p, H_2O, \text{ст.с.})$, $\text{So}298Mn+(p-p, H_2O, \text{ст.с.})$ - стандартные значения энталпии образования, энергии Гиббса, энтропии иона металла в водном растворе в стандартном состоянии, берутся из справочников Глушко В.П. Сто $\text{Op}298$ определяется по значению $\text{So}298Men+(p-p, H_2O, \text{ст.с.})$, поэтому вводится коэффициент подобия N.

В соответствии с уравнениями Касенова были предложены инкременты алюминат-, силикат-, сульфат-, арсенат-, мanganat-, феррат-(феррит), фосфат, борат-ионов и др. при взаимодействии с щелочными, щелочноземельными, двух- и трехвалентными d-элементами. Определение значения инкремента сложного поликатиона основано на следующих положениях: а) полимерные соединения алюминатов, силикатов, ферратов, мanganатов, сульфатов, арсенатов и др. образуют увеличивающиеся на одинаковую структурную единицу гомологические ряды. б) коэффициент пропорциональности K характеризует отношение значения термодинамической функции соединения в твердом состоянии к ее значению в водном растворе в стандартных условиях. Анализ многочисленных расчетных данных позволил выявить, что с ростом степени поликонденсации соединений гомологического ряда, значение K стремится к постоянной величине. Тогда уместно допущение, что в любом гомологическом ряду K имеет постоянное значение [16].

На основании приведенных инкрементов рассчитаны термодинамические функции алюминатов, силикатов, фосфатов, боратов, мanganатов, ферратов и др. щелочных, щелочноземельных и d-элементов. Анализ полученных результатов показывает, что относительная ошибка расчета не превышает в среднем 2-3% известные данные. Таким образом, ионные инкременты могут быть широко использованы для определения термодинамических функций полимерных соединений.

Полимерные силикаты, фосфаты, алюминаты, бораты, мanganаты, ферраты и др., являясь структурными аналогами, взаимно заме-

Таблица 2. Потребление минеральных удобрений, млн.т

Годы	Северная Америка	Китай	Индия	Западная Европа	Россия	Всего по миру
1994-95	21,7	28,3	17,1	17,7	1,4	122,2
1995-96	22,4	35,1	17,9	17,7	1,5	129,6
1996-97	23,0	35,5	18,3	17,8	1,5	134,9
1997-98	22,9	35,2	20,3	17,9	1,3	137,0
1998-99	22,4	35,3	20,9	17,80	1,1	138,1
1999-2000	22,3	35,9	22,6	17,60	1,4	140,4
2000-2001	21,1	34,4	21,32	16,01	1,3	135,4
2004-2005	22,5	39,3	28,1	16,7	1,5	143,6

щают друг друга в соединениях и образуют гетероатомные полимерные соединения: силикофосфаты, силикоалюминаты, алюмосиликофосфаты, боросиликаты, борофосфаты, алюмоборосиликаты, манганофосфаты, алюмобораты и другие. Силикофосфатные структуры обнаружены в соединениях $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (нагельшмидтит), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (силикокарнитит), сульфатофосфатные структуры - в $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$, $\text{Rb}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$, алюмофосфатные - $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, борофосфатные - $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2\text{B}(\text{OH})_4$ и т.д. среди природных минералов встречаются и более сложные арсенофосфатные, хроматофосфатные, ванадатосиликофосфатные полимеры. Значения термодинамических функций для таких сложных соединений в справочной литературе отсутствуют, хотя необходимость в них уже имеется. Предложена методика расчета термодинамических функций сложных гетероядерных соединений.

На основании рассчитанных инкрементов ионов и методики расчета можно определить термодинамические константы любого сложного полимерного соединения. При этом как число катионов, так и анионов в соединениях не ограничивается. Рассчитанные значения термодинамических констант показывают хорошую сходимость с литературными данными.

Таким образом, в Казахстане проводится попытка достичь более глубокого понимания природы на основе достижений теоретической неорганической химии, развиваются термодинамические подходы и предложены правила, постулаты, принципы для установления механизмов химических реакций, чтобы воздействовать и преобразовывать ее.

Анализ достижений и тенденций развития производства удобрений в мире и в Казахстане

С целью предотвращения использования излишних (с биологической точки зрения) норм удобрений и для соблюдения баланса N:P:K в почвах в странах ЕС, особенно в Дании, Германии, Бельгии, Голландии, Норвегии вносятся нормированные дозы минеральных удобрений. Это связано с экологическими проблемами от внедрения удобрений и, с другой стороны, экономически очень выгодны. В ведущих странах мира начали использовать генную инженерию в семеноводстве. В 1996 г. в США была установлена возможность выращивания хороших урожаев кукурузы с применением генно-модифицированных семян, способных к биосинтезу азота в процессе роста растений.

В таблице 2 приведены данные по потреблению минеральных удобрений в ведущих странах мира. Устойчивый рост потребления характерен для стран юго-восточной Азии, Индии, Китая. Страны Западной Европы отличаются стабильностью потребления, даже некоторым его сокращением. Нормированные дозы удобрений и генная инженерия приводят в Западных странах к сокращению применения азотных удобрений.

Развитие отрасли минеральных удобрений зависит от ряда факторов. К ним можно отнести изменения, происходящие в странах-потребителях данной продукции и оказывающие положительное или негативное влияние на деятельность предприятий отрасли. Прежде всего необходимо отметить рост экономики стран-потребителей минеральных удобрений.

Темпы роста потребления фосфорсодержащих удобрений более значительны, чем азотных и калийных. По прогнозу Мирового института

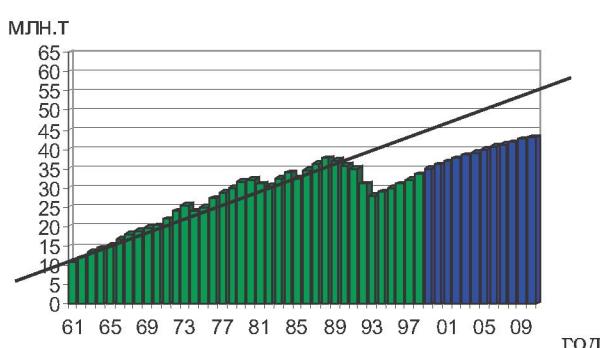


Рис. 2. Прогноз спроса на фосфорные удобрения

фосфатов высокие темпы роста фосфорных удобрений сохраняются на ближайшее пятилетие.

Производителями фосфора и его соединений являются Россия, США, Китай, Казахстан. Ведущие экспортёры фосфатов - Марокко, Иордания, Израиль, Россия, Того, а главные импортеры - страны Западной Европы (Франция, Нидерланды, Испания, Бельгия), а также Индия, Австралия и Япония. Доминирующее положение на рынке по производству желтого фосфора занимает Китай, где насчитывается более 60 производителей с общей мощностью свыше 800 000 тонн в год (73% мирового производства).

Характерной тенденцией в международной торговле становится наращивание экспорта продуктов переработки фосфатного сырья - фосфорной кислоты и удобрений, преимущественноmonoаммонийфосфата (МАФ) и диаммонийфосфата (ДАФ).

Так экспорт продуктов переработки фосфатов из Туниса ещё в конце 90-х годов вырос на 40%, тогда как экспорт сырья снизился до 13% объема добычи. Экспорт фосфатных концентратов из США на рубеже XXI века сократился с 7 до 0,2 млн. т, тогда как экспорт МАФ возрос на 30%.

Производство ДАФ на 2/3 также ориентировано на экспорт преимущественно в Китай (30,5%). В конце 90-х годов импорт МАФ/ДАФ в Китай более чем удвоился и достиг 2,4 млн. т. Индия импортирует до 1,5 млн. т Р2О5 в виде фосфорной кислоты и до 2 млн. т Р2О5 диаммонийфосфата.

Эта тенденция сохраняется и в начале XXI века в связи с увеличением спроса в странах Азии, Латинской Америки, Восточной Европы и СНГ.

Крупнейшие компании на рынке фосфатов, ориентированные на удовлетворение мирового

спроса на фосфаты, сталкиваются с такими проблемами как ужесточение экологического законодательства, рост стоимости энергии, дефицит экономически приемлемых запасов фосфатных руд.

Особую остроту проблеме развития производства фосфорных удобрений придает устойчивое снижение качества фосфатного сырья. По данным Мирового фосфатного института соотношение высококачественных (ВК) и низкокачественных (НК) сортов сырьевой фосфатной продукции снизилось с 1:8 до 1:20.

Чрезвычайно неравномерное распределение сырьевых ресурсов и обусловленная этим география производства будут и далее стимулировать мировую торговлю. В качестве новых региональных центров производства выдвигается Ближний Восток, где помимо фосфатного сырья имеются благоприятные условия для синтеза аммиака. Все больший удельный вес в географическом распределении производственных мощностей будут играть Индия и Китай.

Между тем порядка 20 предприятий по производству минеральных удобрений в России, Украине, Беларуси, других странах СНГ загружены на 10-20% или вовсе простояивают из-за дорогоизны сырья - Кольского апатитового концентратного и высоких транспортных расходов.

Не менее тревожная ситуация сложилась в Казахстане, Украине и других странах СНГ. Дозы удобрений, вносимых на 1 га посевной площади в Казахстане в 2000-2002 гг., оцениваются в 2,5 кг (в 1986-1990 гг. - 53 кг), т.е. снизились более чем в 20 раз. Недобор урожая пшеницы за десятилетие оценивается в 15 млн.т стоимостью около 2 млрд. долл. США.

Для повышения урожайности сельскохозяйственных продуктов необходимо увеличить в 3-4 раза применение, прежде всего, фосфорных удобрений.

Сырьевой базой фосфорной промышленности в Казахстане являются фосфориты Караганда и Актюбинского месторождения. Актюбинские фосфориты отличаются низким содержанием фосфора, тонким прорастанием фосфатного минерала и кварца, значительным количеством примесей, высоким отношением соединений железа к фосфору. Отсутствие перспективной технологии переработки такого низкосортного сырья привело к консервации месторождения.

В последние годы сложилась единая производственная структура во главе с "Казфосфат", объединяющей следующие производства: Горнoperерабатывающие комплексы "Каратай", "Чулактау", НДФЗ, "Минеральные удобрения" - г. Тараз, Шымкентский ЦСМС, Степногорский химзавод.

По технологии переработки фосфатного сырья имеются следующие пути: а) электротермическое производство (желтый фосфор, термическая фосфорная кислота, триполифосфат натрия б) кислотная переработка (суперфосфат, аммофос, двойной суперфосфат, нитроаммофос, трикальцийфосфат кормовой).

Основными экспортными товарами являются:
- фосфор и продукты его переработки (желтый фосфор, фосфорная кислота, триполифосфат натрия, минеральные удобрения и кормовые фосфаты) экспортируется в Россию (16 %), Германию (20 %), Польшу (21 %), Чехию (11 %), Китай (5 %), Таджикистан (5 %) и другие страны.

В последние годы остро стоят вопросы охраны окружающей среды от применения минеральных удобрений. Это связано с тем, что промышленность выпускает в основном водорастворимые удобрения, которые, растворяясь в почве дождевыми водами, уносятся в сторону рек, морей и океанов. Растения не успевают до определенных вегетационных периодов усваивать эти полезные компоненты. Поэтому коэффициент использования фосфора для них составляет 13-18%. Академиком А.Б.Бектуровым были предложены технологии получения полимерных фосфорных удобрений, которые характеризуются наличием Р-О-Р связей и гидролиз этих удобрений в почве протекает в течение 3 лет. Наиболее оптимальным считается наличие 8-12 фосфорных цепочек в составе полимерных удобрений. Такие удобрения можно было бы вносить в почву один раз в 3 года. Коэффициент использования фосфора для них повышается до 30-35%. В середине 70-х годов XX столетия в ДПО "Химпром" (г. Джамбул) был внедрен процесс получения полифосфата калия на основе котрельной пыли. В начале 1990 годов в г. Тольятти на базе ПО "Фосфор" были внедрены технологии получения борсодержащих полимерных фосфорных удобрений "Фоскабор" и "Боркристаллин" (проф. Алдабергенов М.К.).

Сегодня Казахстан может стать основным экспортером полимерных фосфорных удобрений,

содержащих различные микрокомпоненты. Наиболее экономически выгодным является организация производств по кислотно-термическому пути переработки как фосфоритов, так и отходов фосфорной промышленности. В присутствии кислоты и при невысоких температурах (порядка 200-400°C) фосфатное сырье легко разлагается, переходя в усвояемые формы. Кроме того, повышение температуры до 400°C позволяет получать полимерные формы фосфора, содержащие Р-О-Р связи. Полимерные удобрения отличаются меньшей растворимостью в воде, но полностью цитратнорастворимы.

Фосфорные заводы Тараза могут легко перейти на производство полимерных фосфорных удобрений с содержанием комплекса микроудобрений, в первую очередь, бора. Соединения бора в кислотно-термических методах переработки выполняют двоякую роль: во-первых, вступая в реакцию совместной поликонденсации с фосфатами, образуют полимерные борофосфаты, во-вторых, способствуют повышению качества удобрений, выступая в роли микроэлемента. Удобрения, содержащие фосфор и бор в полимерной форме, являются высокоэффективными и обладают пролонгированным действием. Кроме того, природные бораты, а также отходы производства борной кислоты содержат магний, являющийся также полезным компонентом, присутствие которого повышает питательные свойства удобрений.

В настоящее время снижается спрос на триполифосфат натрия, использующийся в составе СМС из-за экологических проблем. Фосфор триполифосфата натрия мигрирует с канализационными водами в реки и моря, приводя к их заиливанию. Поэтому на 30% триполифосфат натрия в составе СМС уже вытеснен другими соединениями. Эта тенденция усиливается с каждым годом.

Наличие крупного месторождения фосфатного сырья в Казахстане дает предприятиям фосфорной промышленности большие преимущества перед другими производителями фосфорных соединений. Кроме того, наличие как электротермического, так и кислотного пути переработки фосфоритов позволяет легко организовывать кислотно-термический способ переработки.

В целях дальнейшего расширения рынков сбыта, увеличения экспортного потенциала, вы-

вода продукции до уровня высокой конкурентоспособности на мировом рынке, повышения рентабельности и прибыльности производства необходимо расширить ассортимент выпускаемой продукции, в частности, производить хлориды фосфора PCl_3 и PCl_5 (ранее эти производства имели место на Павлодарском химзаводе), красный фосфор, фосфиты и гипофосфиты, полифосфорную (на западе говорят суперфосфорная) кислоту, особенно пищевого качества.

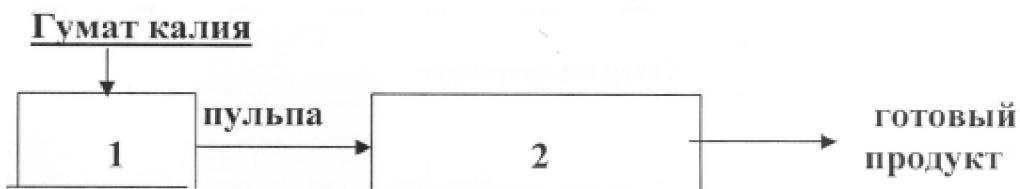
Непрерывное наращивание производства сельскохозяйственных продуктов при несбалансированном внесении минеральных и органических удобрений привело к деградации почвы в связи со снижением содержания в ней гумуса. 25% пашни республики характеризуется очень низким содержанием гумуса (<2,0%), а следовательно, и азота, 47% - низким (2-4%), 24% средним (4-6%), и только 4% - высоким. 73% пашни характеризуется очень низкой и низкой обеспеченностью фосфором, 24% - средней, 3% - высокой. Для обеспечения бездефицитного баланса гумуса необходимо использование органических удобрений и растительных остатков, являющихся основой регулирования круговорота веществ в земледелии. При сочетании растительных остатков, органических и минеральных удобрений в нормах, при которых отношение углерода к азоту колеблется в пределах 20-25, коэффициент гумификации достигает 25-30 %, что в 3-4 раза больше, чем при гумификации одних растительных остатков.

В качестве органических удобрений используются отходы сельского хозяйства: навоз и помет. Состав свежего навоза: вода - 77%, органическое вещество - 20,3%, азот общий (N) - 0,6%, фосфор (P_2O_5) - 0,25%, калий (K_2O) - 0,6%, известь - (CaO) - 0,35%, магнезия (MgO) - 0,15%, серная кислота (SO_3) - 0,06%, кремниевая кислота (SiO_2) - 0,85%, оксид железа и алюминия (R_2O_3) - 0,05%, pH - 8,1, C:N - 19. Птичий помет: влажность - 75%, азота (N) - 1,5%, фосфора (P_2O_5) - 1,4%, калия (K_2O) - 0,5%, извести (CaO) - 1,1%, оксида магния (MgO) - 0,7 %, оксид серы (SO_3) - 0,4 %, золы - 15-40 %, сырого жира - 2,8-4,5 %, сырой клетчатки - 14-25 %, безазотистых экстрактивных веществ - 46-48 %, а также многие микроэлементы (в 100г сухого помета): Mn - 15-38 мг, Zn - 12-39 мг, Co - 10-12 мг, Cu - 25 мг и Fe.

Существенным недостатком органических удобрений является "закисание" почвы, приводящее к чахлости и гибели растений, а также неконтролируемые концентрации образующихся нитратов и несоответствие этих концентраций фазам вегетации культурной флоры. Другой недостаток органических удобрений - их неприятный запах, обусловленный летучими органическими сульфидами и соединениями индольного ряда. Конечным продуктом метаболизма азота у птиц является не карбамид, а мочевая кислота, которая более богата энергией. Ее биодеградация сопровождается образованием органических кислот и значительного количества тепла, что пагубно отражается на корнях растений. Поэтому птичий помет перед применением в качестве удобрения должен пройти предварительную длительную ферментацию, сопровождающуюся образованием крайне неприятно пахнущих газообразных продуктов. Конечный результат такой обработки непредсказуем из-за вариаций в бактериологическом составе и условиях процесса.

Основным сырьем для промышленного получения гуминовых веществ являются торф или уголь, из которых при взаимодействии с одновалентными катионами натрия, калия или аммония получают слабо концентрированные растворы солей гуминовых кислот. Эти растворы или концентрируют, или выпаривают до сухого продукта. Такая технология определяет высокую стоимость препарата по содержанию сухого вещества. В последние годы разработаны различные технологии, которые позволяют быстрее, эффективнее и с меньшими затратами получать соли гуминовых веществ: "оксигумат" и "гидрогумат", получаемые в Белоруссии из торфа и целый комплекс продуктов "гумат", "гумэл", "гумат 7", полученные из угля. Поскольку содержание гуминовых соединений в торфе невелико, количество органической составляющей в таких органоминеральных удобрений достигает 40%, что существенно повышает себестоимость этих удобрений и транспортные издержки.

Укрупнение птицеводческих ферм и строительство современных птицефабрик существенно повысило удельный вес птичьего помета в общем объеме органических веществ. По своей удобрительной ценности птичий помет превосходит все другие отходы животноводства. Свежий



1 - смеситель (пометная яма), 2 - гранулятор-сушилка (БГС)

Рис. 3. Принципиальная технологическая схема производства органического удобрения

птичий помет не содержит летучих веществ, но при хранении в кучах он, как и навоз, разогревается. При этом из мочевой кислоты образуется аммиак, который выделяется в атмосферу. Потери азота в зависимости от продолжительности хранения помета в рыхлом состоянии могут достигать 30-60 %, существенно снижая ценность удобрения.

Поэтому с целью сохранения всех питательных компонентов необходимо получать удобрения на основе свежего помета (навоза). В таких случаях серьезным вопросом является устранение запаха помета. Для указанных целей наиболее эффективным является использование гумата натрия (калия). Гумат натрия (калия) получают на основе разложения гидроксидом натрия (калия) углей месторождения Шубарколь.

КазНУ им. аль-Фараби и КазНТУ им. К.И. Сатпаева разработана технология получения органического удобрения на основе птичьего помета (навоза) и гумата натрия (калия), полученного из Шубаркольских углей. Технологическая схема производства органического удобрения приведена на рисунке 3. Фактически каждая птицефабрика имеет пометную яму, где помет перемешивается с гуматом натрия (калия) в соответствующей пропорции. При этом образуется жидкая однородная масса, в которой образуются комплексные соединения гумата с сера- и азотсодержащими, а также соединениями индольного типа. При этом исчезает вредный запах помета. Для полного удаления запаха помета добавляются микроколичества доступного вещества (ноу-хай). Жидкая помето-гуматная масса насосом перекачивается в сушилку. При температуре 100-150°C все полезные компоненты помета сохраняются. В летнее время жидкая помето-гуматная масса может непосредственно использоваться в качестве жидкого удобрения. Когда

нет потребности в жидким удобрении масса направляется на сушку и грануляцию. Предлагается организация также подвижной установки для получения органоминерального удобрения.

Предлагаемый способ получения органического удобрения позволяет сохранить все полезные компоненты помета. Сам гумат калия или натрия является хорошим удобрением, избыток его в составе предлагаемого удобрения полезен.

Гуминовые вещества выполняют множество функций, из которых наиболее важные аккумулятивная (накопление химических элементов и энергии), транспортная (образуют геохимические потоки минеральных и органических веществ), регуляторная (формирование почвенной структуры), протекторная (связывание в малоподвижные или труднорастворимые соединения с токсичными и радиоактивными элементами), физиологическая (стимулирует прорастание семян и активизирует дыхание растений).

Внесение органоминеральных удобрений имеет следующие положительные характеристики: увеличивается коэффициент гумификации, уменьшаются потери азота, улучшается микробиологическая деятельность в почве, повышается доступность растениям питательных компонентов, улучшается микроагрегатный состав и водоустойчивость макро- и микроструктуры, скорость инфильтрации, пористость, реологические свойства, увеличивается лабильные формы гумусовых веществ и др. Простота выделения гуматов и доступность таких видов сырья, как каменный уголь и сапропелевый ил обуславливают возможность организации крупномасштабного производства в Казахстане.

Использованные источники:

1. Korolkov D.V. Sov.Sci.Rev. B. Chem., v.17, p.103.
2. Костикова Г.П., Костиков Ю.П., Корольков Д.В. Доклады АН СССР, 1985. - Т.287. - С.573.

3. Корольков Д.В. Теоретическая химия. Т.1. Общие принципы и концепции. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. - 463с.
4. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. - М.: Прогресс, 1986.
5. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск, 1966.
6. Пригожин И. От существующего к возникающему. - М.: Наука, 1995.
7. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. - М.: Мир, 2002. - 461с.
8. Рюденберг К. Физическая природа химической связи. - М.: Мир, 1964.- 163с.
9. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. Среднеэлектронная функция Гиббса // Тез. Тез.докл. Межд.конф. по химической термодинамике в России. - Сузdalь, 2007.-С.
10. Aldabergenov M.K., Balakaeva G.T., Makasheva G.R. Mechanisms of interaction in multicomponent systems // Mendeleev congress on general and applied chemistry. Moscow, 2007. -V.1.- P.87
11. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. Термодинамическая оценка устойчивости соединений на основе "среднеэлектронной функции Гиббса" // Материалы межд.научн-практ. Конф. "Инновационные технологии в образовании и подготовке кадров по естественно-техническим наукам", Тараз, 2007. - Т.2. - С. 94-96.
12. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. Триангуляция многокомпонентных систем на основе термодинамических функций // "Актуальные проблемы современной науки", Труды 3 Межд.форума, Самара, 2007. - Ч.9., вып.1. - С.39-43. <http://ROSMAN.NET.RU>
13. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т., Курбатов А.П. Тополого- термодинамический анализ системы MnO₂-FeO₂-Li // Материалы X Межд.конф. "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах", Саратов: Саратов. гос.ун-т, 2008. -с.4-6.
14. Касенов Б.К., Абшиев Д.Н., Бухарын В.О. Об энталпийных инкрементах анионов твердых оксосолей и щелочных металлов // Вест. АН КазССР. - 1986. - № 3. - С. 33-39.
15. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С., Касенова Ш.Б., Балакаева Г.Т., Адекенов С.М. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. - Караганда: Гласир, 2008. - 332 с.
16. Балакаева Г.Т. Термодинамические функции неорганических полимерных соединений. - Караганда.