

УДК 536.75.631.91

В.А. Сениченков (асп. каф. ПФОТТ), К.Г. Карапетян, к.х.н. доц.

ИЗВЕСТНОЕ И НЕИЗВЕСТНОЕ О СТЕКЛООБРАЗНЫХ УДОБРЕНИЯХ AVA

ABSTRACT: We present new kind of fertilizers - non-crystalline solid (glasses) AVA. Influence of composition, producing technique, fertilizer particle size is discussed.

Современное природопользование невозможно без внесения минеральных элементов, т.к. вместе с сельскохозяйственными продуктами ежегодно безвозвратно извлекаются из почвы калий, магний, кальций, фосфор, бор и микроэлементы. Существующие минеральные удобрения имеют ряд принципиальных недостатков, связанных с их поликристаллическим строением и постоянством состава. Эти удобрения легко вымываются и выветриваются из почвы, что создает ударные нагрузки на почвенные микроорганизмы и корневую систему растений.

Ежегодное мировое производство и внесение удобрений, достигающее 400 млн. тонн не только расточительно, но и экологически вредно, т.к. не менее 50% удобрений уходит в грунтовые воды и выветривается, загрязняя среду обитания. Сказанное приводит к принципиальному противоречию:

- без минеральных удобрений рациональное сельское хозяйство невозможно;
- внесение минеральных удобрений в почву экологически опасно!

Осознание этой истины привело в начале 80-х годов XX в. Карапетяна Г.О. к созданию удобрений пролонгированного действия на основе стеклообразных метафосфатов калия, магния, кальция, легированных микроэлементами.

Синтез активного физиологического минерального стеклообразного соединения переменного состава, получившего название «Агровитакво-AVA» проводили в следующей последовательности. Реакционную смесь, включающую ортофосфорную кислоту H_3PO_4 с концентрацией $85 \div 55$ масс %, смешивали с поташем – K_2CO_3 в концентрации 15 масс %, апатитовым концентратом 23 масс %, карбонатом магния 6 масс %, нитратами и сульфатами, боратами и молибдатами цинка, марганца, кобальта, железа, меди и др. при общей концентрации $1 \div 5$ масс % от состава по весу. Решающее значение для управления неоднородным строением играют: соотношение мета- и пиррофосфатов, примесей кремнезема и режима выработки расплава определяющего структуру стекла.

Испытания показали, что полученный продукт рентгеноаморфен, характеризуется кинетикой растворения в воде, подчиняющейся реакциям первого порядка, т.е. закону

$\ln \frac{P_D}{P} = kt$, где P_D – исходный вес, а P - текущий вес гранул, k - константа скорости раство-

рения, экспоненциально зависящая от температуры, t - время. Время растворения на 90% при различных температурах зависит от влажности почвы, неоднородного строения стекол и гранулометрического состава, определяющего величину удельной поверхности. При этом на поверхности гранул образуется слой, обогащенный менее растворимыми микроэлементами, образующими активные центры ферментативного катализа. Толщина слоя растет в процессе растворения и за 1 год достигает $1 \div 2$ мм за счет избирательного выщелачивания. Микрондовый анализ показывает, что концентрация микроэлементов в областях микронеоднородностей в $3 \div 5$ раз превосходит среднюю по объему.

Испытания по кинетике проведения выхода в водорастворимую фазу биологически активных продуктов показали, что с повышением температуры от $15^{\circ}C$ до $50^{\circ}C$ скорость растворения «AVA» возрастает примерно в 10 раз. Это соответствует условиям вегетации растений и позволяет управлять условиями их роста.

Особые физико-химические свойства гранул «AVA» обеспечивают их медленное (в течение нескольких лет) поверхностное растворение в почве с последовательным высвобождением химических компонентов, питающих растения, как уже отмечалось, скорость растворения возрастает с увеличением температуры и влажности почвы, т.е. совпадает с периодами активного роста растений, когда потребность в дополнительных питательных веществах максимальна. Однако, средняя скорость растворения гранул остается примерно постоянной в течение всего срока действия удобрений, обеспечивая равномерную подкормку растений вплоть до полного растворения гранул за 3÷5 лет. Гранулирование удобрений «AVA» препятствует их выветриванию, а физико-химические свойства гранул исключают возможность их быстрого вымывания, что уменьшает средние потери удобрений с 50% до 5%, и создает более благоприятную экологическую обстановку, чем при использовании обычных минеральных удобрений.

Политермические исследования образцов методами ИК-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния показали, что полученные высокотемпературным синтезом неорганические полимеры - «AVA» характеризуются неупорядоченностью строения и неоднородностью структуры в связи с замораживанием надмолекулярных группировок, существующих в высокотемпературном расплаве. Вещество, полученное таким способом, обладает избыточной по сравнению с кристаллами свободной энергией и находится в неравновесном состоянии, что повышает его доступность почвенным микроорганизмам.

Карапетяном Г.О. была предложена модель адекватно описывающая взаимодействие гранул «AVA» с почвенными растворами. Систематическое использование кинетик растворения «AVA» позволило сделать предположение о последовательном протекании двух процессов электролитической диссоциации, связанной с выходом в раствор компонентов: калия, магния и кальция и гидролитического разрушения полианионного каркаса обеспечивающего выход в раствор фосфора и микроэлементов.

Несмотря на положительные результаты растениеводческих испытаний и организацию крупнотоннажного производства «AVA» появилось много вопросов физического и физико-химического характера, требующих глубокого исследования необходимого для дальнейшего совершенствования состава и структуры стеклообразных удобрений типа «AVA». Необходимо выяснить структурную роль кремнезема и борного ангидрида, снижающих химическую устойчивость фосфатных стекол и одновременно влияющих на микронеоднородное строение, а также сегрегацию микроэлементов. Необходимо выяснить, почему продолжительность варки фосфатных стекол оказывает существенное влияние на скорость их растворения и кристаллизацию. Остается неясным связано ли снижение скорости растворения при увеличении длительности варки с полнотой обезвоживания расплава или с завершением процесса полимеризации каркаса.

Требуется объяснения существенное снижение химической устойчивости в ряду метафосфатов лития, натрия, калия. Одной из возможных причин может быть изменение отношения линейных и кольцевых структурных элементов, т.е. в терминологии И.В. Гребенщикова – структурный полиморфизм. Для решения указанных и других вопросов необходимо привлечение физических методов исследования пламенной фотометрии, растворов, жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии стекол и поверхностных слоев частично разрушенных стекол.

Существенное значение могут иметь данные о влиянии окислительно-восстановительных условий синтеза на технологию варки фосфатных стекол, физико-химические свойства и эксплуатационные параметры «AVA».

Все изложенное показывает необходимость дальнейшего развития физических исследований фосфатных стекол и подтверждает, что чем больше изучаются фосфаты, тем больше возрастают неясности, касающиеся их структуры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карапетян Г.О., Карапетян К.Г. Минеральные удобрения XXI века в свете проблем экологии. Научно-технические ведомости СПбГТУ №1 (19) 2000. С. 75-83.