

УДК 631.543.83:378

Дензанов Г.А., Павлик Е.Н. (Україна, Вінниця)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Традиционные кислотные методы получения фосфорных удобрений затратны и экологически не отвечают современным требованиям. Показано, что используя углеродсодержащие материалы, органические отходы в сочетании с механической обработкой природных фосфатов достигаются существенные результаты в создании новых, экономически выгодных и экологически чистых технологий получения фосфорных удобрений.

Одним из основных элементов биосферы нашей планеты является фосфор, его многочисленные соединения. Основываясь на научных рекомендациях и многовековом опыте применение фосфорных удобрений позволило достигнуть высокие результаты в ускорении роста и развития растений, повышении урожая и качества сельскохозяйственной продукции. Существование биосферы Земли в таком виде, в котором сейчас она есть, без соединений фосфора было бы невозможно. Растения извлекают из почвы огромное количество фосфора в виде солей ортофосфорной кислоты, которые расходуются для построения белка. Фосфор – это основа биоразвития, необходимый элемент программного обеспечения жизни. Этим можно объяснить, что особенно много фосфора содержится в семенах растений, яйцеклетках, мозговой ткани. С растительной и животной пищей фосфор в виде органических соединений поступает в организм человека, где вовлекается в непрерывный обмен. Естественно, что, как и всякий, жизненно необходимый элемент, фосфор совершает в природе круговорот. Из почвы его берут растения, от растений этот элемент попадает в организмы человека и животных. В почву фосфор возвращается с экскрементами и при гниении трупов. Фосфоробактерии переводят органический фосфор в неорганические соединения [1].

И все же в единицу времени из почвы выводится значительно больше фосфора, чем поступает в почву. Мировой урожай сейчас ежегодно уносит с полей больше 3 млн. т фосфора. Естественно, что для получения устойчивых урожаев этот фосфор должен быть возвращен в почву, и поэтому нет ничего удивительного в том, что мировая добыча фосфоритной руды сейчас составляет более 125 млн. тонн в год [2]. Академик Д.Н. Прянишников: «...Как бы правильно ни хранился и применялся навоз, он не может вернуть почве того, чего он сам не содержит, т.е. крупной доли фосфора, отчужденного из хозяйства в проданном зерне, костях животных, в молоке и пр.; таким образом, почва постепенно, но неуклонно теряет свой фосфор (или, по крайней мере, его усвояемую часть), и за известным пределом фосфор попадает в положение того "минимального фактора", которого наиболее недостает для получения хорошего урожая, как это совершенно правильно было подмечено еще Либихом». (Из статьи «О значении фосфатов для нашего земледелия и о расширении возможности непосредственного применения фосфоритов», 1924).

Внесение фосфорных удобрений значительно повышает урожай практически всех культур. Особое значение фосфорных удобрений объясняется тем, что фосфор и его соединения не только играют важную роль в жизни растений и животных, но и повышают эффективность действия калийных и азотных удобрений. Проявления недостаточности фосфора вытекают из его биологического значения для функций организма, которое трудно переоценить. Это нарушения обмена веществ, нарушения функций нервной системы, костно-мышечные патологии.

Валовое содержание фосфора в почве колеблется от 0,03 до 0,2%, что в пересчете на 1 га в пахотном слое составляет от 1 до 6 т. Но валовое его количество не может служить показателем обеспеченности растений этим элементом. И бедные и богатые валовым фосфором почвы могут иметь недостаточное количество доступного растениям фосфора. Чтобы растения могли усваивать фосфор, он должен находиться в составе растворимого в воде соединения.

Первое в мире промышленное производство усвояемых растениями фосфорных соединений - суперфосфата было организовано в 1842 г. в Англии. В России подобные предприятия появились в 1868 и 1871 гг. Ежегодно в мире добывают приблизительно 125 млн. т. фосфатной руды. Первоисточником всех соединений фосфора в почве является апатит (по-гречески «обманщик»). Апатит - это целый мир кристаллов самой различной природы, объединенный общим брутто - составом типа: $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, где $M = Ca, Pb, Na, K, Sr, Mn, Zn, Cd, Mg, Fe(II), Ba, Ti$; $X = P, Si, S, Mn, As, V$; $Y = F, Cl, OH, O$. Различное соотношение указанных ионов в составе апатита приводит к

различию в параметрах кристаллической решетки минерала, дефектах ее строения, соотношении и перераспределении связей, что оказывает существенное влияние на химические, физико-химические и флотационные свойства минерала. На долю фторапатита приходится 95% всех фосфорных соединений земной коры.

Фосфатные руды представлены главным образом фосфоритами и в меньшей степени апатитами. Фосфориты - осадочные горные породы, насыщенные фосфатами (главным образом фторапатитом). Апатитовые руды - это руды магматического происхождения.

Одним из главных отрицательных факторов, влияющих на урожайность сельхозкультур, является низкий уровень обеспечения почв подвижным фосфором. Данные шестого тура агрохимического исследования почв Украины показывают, что большая их часть характеризуется низким и средним его содержанием (табл.). Даже в плодородных черноземах содержание подвижного фосфора недостаточно для получения высоких урожаев.

Таблица

Содержание подвижного фосфора в почвах Украины

Зона	Площадь групп почв по содержанию фосфора, %			
	низкое	среднее	повышенное	высокое
Полесье	17,9	26,6	24,8	30,7
Лесостепь	5,0	50,9	27,4	16,1
Степь	7,9	44,8	29,5	17,8
По Украине	8,3	44,5	27,9	19,4

Большая часть добываемых природных фосфатов (95%) расходуется на производство фосфорных удобрений. Иногда получение фосфорных удобрений на основе фосфоритных руд ограничивается одним флотационным обогащением, а при высоком содержании фосфора в руде достаточно одного размола. Нормы внесения фосмуки зависят от уровня pH и обеспеченности почв подвижным фосфором. Практикой доказана эффективность действия фосфоритной муки на всех выращиваемых культурах (озимая рожь, сахарная свекла, гречиха, яровая пшеница, ячмень, горох, картофель и другие овощные культуры). Ценное свойство фосфоритной муки как удобрения – длительность её действия при внесении в почву, обусловленная медленной растворимостью фосфора в почвенных гумусовых кислотах. С помощью разового внесения повышенной дозы фосмуки в основную обработку почвы можно создать оптимальный, благоприятный уровень фосфорного питания в запас на длительный период (до 5-7 лет). При этом обеспечивается полноценное питание возделываемых культур фосфором в течение всего этого периода. Фосфоритная мука обладает существенными экономическими и экологическими преимуществами перед водо-растворимыми фосфорными удобрениями, в особенности при её применении на кислых почвах. Фосмука - безвредна в экологическом отношении. Применение фосмуки не загрязняет токсичными компонентами почвенные воды и водоемы, не нарушается экология местности, как это практически имеет место при использовании водо-растворимых удобрений.

И все же, необходимо отметить, что фосфоритная мука тонкого помола применима только на кислых почвах и при сравнительно высоком содержании органики. Поэтому апатитовые руды подвергаются дополнительной физико-химической обработке. Различают реагентные и термические методы обработки. Термические методы используются для получения элементарного фосфора и на его основе технических фосфатов, а также кормовых, пищевых фосфатов. Реагентные методы – это получение из фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислоты или водорастворимых фосфатов с помощью сильных кислот, в основном серной.

Кислотная экстракционная технология передела фосфатного сырья высокзатратна и экологически грязная в отношении высокой стоимости дополнительного сырья, коррозионной активности кислот, образование трудноперерабатываемых отходов, ядовитых соединений фтора. Так, расходы в пересчете на 1т P₂O₅ в технологии получения экстракционной фосфорной кислоты и простого суперфосфата из апатитового концентрата составляют 2,08 и 1,59 т серной кислоты (100% - й), 55 и 23 кВт·час. Природные фосфаты содержат до 3,5% фтора и часто до 10% карбонатов. Использование кислотной переработки обуславливает дополнительные затраты кислоты на карбонаты с выделением в газовую фазу углекислого газа и аэрозоля реакционной смеси, а 65% фтора при попытке утилизации или 100% фтора без утилизации, содержащегося в сырье, поступает в виде токсичных соединений в атмосферу, воду и является опасным загрязнителем окружающей

среды [3]. Всего, на сегодня, в мире такого фтора порядка 3 млн. т за год попадает вместе с ливневыми водами в водоемы, в реки, моря, океаны планеты. Кроме того, использование водорастворимых фосфорных удобрений приводит к их уносу в водоемы (до 50%), сопровождается химическим ударом по микрофлоре, нарушает баланс микроорганизмов в почве. В тоже время, полный отказ от “химии” в сельском хозяйстве, тенденция к которому набирает силы в последние годы, не является решением вопроса, поскольку без минеральных фосфорных удобрений невозможно получать высокие урожаи.

Альтернативой кислотных традиционных методов производства водорастворимых фосфорных удобрений может быть развитие технологий фосфорных удобрений использующие вместо сильных минеральных кислот угольную кислоту, уголь, торф, органические отходы в сочетании с методами механохимии для активации апатита [4-6]. При этом, фтор в конечном продукте находится в виде CaF_2 , растворимость которого не превышает предельно допустимой концентрации фтора в воде.

Механизм образования усвояемых фосфатов при использовании угля или органических отходов на наш взгляд следующий. Механохимическое смешивание угля и апатита в присутствии кислорода воздуха конечно сопровождается рядом реакций и в сумме описывается следующей реакцией:

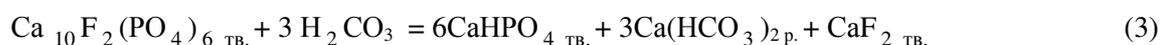


Энергия Гиббса и энтальпия этой реакции соответственно равны $\Delta G_{298} = -947,1$; $\Delta H = -1126,2$ кДж/моль[7]. Вероятней всего, что реакции взаимодействия углерода с кислородом и образования угольной кислоты не сопряжены с реакциями разложения апатита:



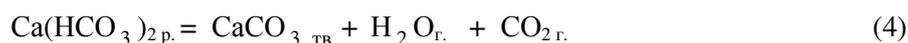
Приведенная реакция по механизму образования осадков в стандартных условиях не вероятна: энергия Гиббса $\Delta G_{298} = +354,1$ кДж/моль.

Проведенные исследования, термодинамические расчеты показали, что конверсия апатита угольной кислотой проходит через стадию образования хорошо растворимого гидрокарбоната кальция (166 г/л при 20°C):



Энергия Гиббса и энтальпия этой реакции $\Delta G_{298} = -1590,5$ и $\Delta H = -2123,6$ кДж/моль.

Снижение парциального давления CO_2 , сушка продуктов реакции 3 приводит к образованию карбоната кальция:



Энергия Гиббса и энтальпия этой реакции $\Delta G_{298} = -22,2$; $\Delta H_{298} = +93,6$ кДж/моль. Реакция вероятна и проходит с поглощением тепла.

Первая константа угольной кислоты $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, что соответствует $\text{pH} = 3,18$. Дикальцийфосфат (преципитат) CaHPO_4 - фосфорное удобрение, кислая соль ортофосфорной кислоты, pH водной вытяжки этой соли равно 3,60 – выше, чем достигается при использовании угольной кислоты. Вторая константа угольной кислоты $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$, что соответствует $\text{pH} = 5,17$. Как видно из приведенного рисунка возможное pH растворов солей угольной кислоты находится в пределах существования дикальцийфосфата, который является отличным фосфорным удобрением пролонгированного действия.

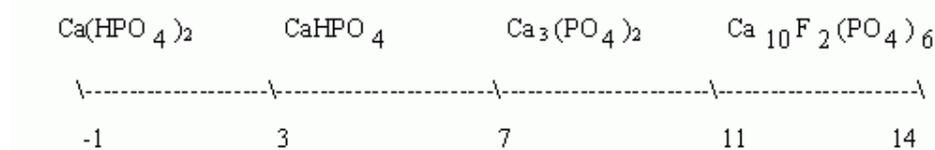


Рисунок 1 – Диаграмма областей существования фосфатов кальция при различных pH

Источником угольной кислот могут быть углерод и его производные, органические отходы промышленности и сельского хозяйства, механическая обработка которых в присутствии кислорода

воздуха и катализаторов конечном итоге приводит к образованию угольной кислоты. В природе вся органика в конечном итоге превращается в угольную кислоту, соли которой являются основной пищей растений [10]. Технологии получения фосфорного удобрений за счет вскрытия фосфатного сырья угольной кислотой, источником которой могут быть органические отходы, предусматривают механохимическую обработку смеси, что позволяет получать фосфорные удобрения пролонгированного действия практически для любых по кислотности почв [5-8, 11].

Выводы

Замена в экстракционной технологии фосфорных удобрений сильных кислот на органические отходы позволяет получать экологически чистые удобрения. Использование в качестве минеральных сильных кислот органических отходов решает одну из важнейших проблем снижения антропогенной повреждающей нагрузки на окружающую среду с увеличением достигаемого уровня производства растениеводческой и животноводческой продукции при высоком ее качестве.

Механически активированные фосфаты и органика не повышают кислотности почв, они являются мелиорантами, улучшающими структуру почв, понижают их кислотность.

В отличие от суперфосфатов механически активированные фосфаты и органика не взаимодействуют с оксидами железа и алюминия, которые содержатся в почве, и могут фиксировать часть подвижного фосфора, переводя его в неусвояемую растениями форму. Длительность действия механически активированных фосфатов и органики составляет от 5 до 7 лет, в то время как традиционные водорастворимые фосфаты вводятся через каждые два года. Это снижает негативные последствия уплотнения почвы колесами сельскохозяйственных машин, вносящих удобрения.

При производстве удобрения не происходит выделения фтористых газов. Находящийся в исходной руде фтор переходит в почву в виде нерастворимой и малоактивной формы флюорита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Охорона ґрунтів: Навч. посіб. /М.К. Шикуда, О.Ф.Гнатенко та ін. – К., Т-во «Знання», КОО, 2001. – 398с.
2. Киперман Ю.А., Ильин А.В., Комаров М.А. Минеральные удобрения на рубеже XXI века. Химическая промышленность. Москва. 1998. № 12.
3. Определитель недостатка питательных веществ по внешним признакам растений. / И.Д. Филиппев, В.В.Гамаюнова, И.Л.Савицкий и др.; Под ред. И.Д. Филиппева. – К.: Урожай, 1993. – 128 с.
4. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч.1. Л.: Химия,1974.-768с.
5. P.A. Molchanov, G.A. Denzanov, Y.Y. Podobna, T.G. Goleva. The Ways to Prevent Formation of Water-Soluble Fluorine Compounds when Producing Phosphate Fertilizers // Global Nest: the International Journal, Greece, 2001, Vol 3/ No3, pp.185-188.
6. Доржнева С.Г., Базарова Ж.Г. Влияние лигнинсодержащих добавок на растворимость механически активированных фосфоритов. Химия в интересах устойчивого развития, 2004, №2, т.12, с. 147-153.
7. Дензанов Г.О. СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРНИХ ДОБРІВ. Патент України 47112А , 6 С05В11 1/00, Бюл., №4,2002.
8. Дензанов Г.О., Молчанов П.А. СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРНОГО ДОБРІВА. Патент України 55530 7 С05В11/00, Бюл.№ 4, 2003 р.
9. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник.Л., «Химия», 1977.
10. Биотехнология. Принципы и применение: Пер. с англ. /Под ред. И.Хаггинса, Д.Беста и Дж. Джонса. – М.: Мир, 1988. – 480 с.
11. Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Чупахин А.П.. Химия твердого тела. М.: Знание, 1982.
12. Харииков А.М., Сметана В.В. О проблемах фосфатно-сырьевой базы Украины. Хімічна промисловість України. Київ.1999. №4.