

DOI: <https://doi.org/10.60797/JAE.2024.45.3>

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ ИЗ СЫРЬЯ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ

Научная статья

Белопухов С.Л.^{1,*}, Багнавец Н.Л.²

¹ ORCID : 0000-0002-4473-4466;

² ORCID : 0000-0002-5272-5236;

^{1,2} Российский государственный аграрный университет, Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (sbelopuhov[at]rgau-msha.ru)

Аннотация

Статья посвящена синтезу комплексного удобрения магний-аммонийфосфата (МАФ) из сырья разной степени очистки, оценке влияния определенных примесей на выход МАФ, а также выбору оптимальных условий получения данного удобрения. Фосфор, как известно, является невосполнимым элементом питания растений, поэтому внесение соединений, содержащих фосфор, в том или ином виде, необходимо для нормального развития растений в период вегетации. Для получения фосфорных удобрений часто используется фосфорная кислота (ФК), полученная вскрытием природных фосфатов минеральными кислотами, в частности серной кислотой. Одним из способов очистки полученной при этом фосфорной кислоты является очистка с применением различных органических растворителей. На выходе получают очищенную от большинства примесей фосфорную кислоту, содержащую небольшое количество примесных катионов и анионов, главными из которых являются фториды и сульфаты. Нами проведен синтез МАФ на базе химически чистой фосфорной кислоты и с использованием кислоты, очищенной с использованием органического растворителя трибутилфосфата. Показано, что наличие в очищенной фосфорной кислоте сульфатов и фторидов повышает растворимость МАФ в водном растворе за счет увеличения ионной силы раствора и ведет к незначительному снижению выхода продукта синтеза с 81% до 78%. Мешающее влияние примесных анионов возможно снизить за счет ведения процесса в щелочной среде с pH 9-10, при добавлении избытка по отношению к стехиометрическому количеству водного раствора аммиака. Полученное удобрение использовалось в опытах по проращиванию семян томата. Удобрение, синтезированное на основе очищенной ФК, не уступало по характеристикам прорастания семян удобрению, полученному из химически чистой ФК.

Ключевые слова: минеральные удобрения, предпосевная обработка семян, магний, аммоний, фосфат.

PRODUCTION OF COMPLEX MINERAL FERTILIZER FROM RAW MATERIALS WITH DIFFERENT DEGREES OF DECONTAMINATION

Research article

Belopukhov S.L.^{1,*}, Bagnavets N.L.²

¹ ORCID : 0000-0002-4473-4466;

² ORCID : 0000-0002-5272-5236;

^{1,2} Russian State Agrarian University, Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (sbelopuhov[at]rgau-msha.ru)

Abstract

The article is dedicated to the synthesis of magnesium-ammonium phosphate (MAP) complex fertilizer from raw materials of different degrees of purification, evaluation of the influence of certain impurities on the MAP yield, as well as the choice of optimal conditions for obtaining this fertilizer. Phosphorus, as it is known, is an irreplaceable element of plant nutrition, so the introduction of compounds containing phosphorus, in one form or another, is necessary for the normal development of plants during the growing season. Phosphoric acid (PA), obtained by opening natural phosphates with mineral acids, in particular sulphuric acid, is often used to produce phosphate fertilizers. One of the ways of purification of phosphoric acid obtained in this process is purification with the use of various organic solvents. The output is phosphoric acid purified from most impurities, containing a small amount of impurity cations and anions, the main of which are fluorides and sulphates. We have carried out synthesis of MAP on the basis of chemically pure phosphoric acid and with the use of acid purified using organic solvent tributyl phosphate. It is shown that the presence of sulphates and fluorides in purified phosphoric acid increases the solubility of MAP in aqueous solution by increasing the ionic strength of the solution and leads to a slight decrease in the yield of the synthesis product from 81% to 78%. The interfering influence of impurity anions can be reduced by conducting the process in an alkaline medium with pH 9-10, by adding an excess of aqueous ammonia solution relative to the stoichiometric amount. The obtained fertilizer was used in experiments on germination of tomato seeds. The fertilizer synthesized on the basis of purified PA was not inferior to the fertilizer obtained from chemically pure PA in terms of seed germination characteristics.

Keywords: mineral fertilizers, pre-sowing seed treatment, magnesium, ammonium, phosphate.

Введение

Производство сложных удобрений в России было начато в 60-х годах XX века, и к 1980 году их доля в общем количестве удобрений для выращивания сельскохозяйственных культур составила 20,2% с преобладанием аммофосов.

Если говорить о трехкомпонентных удобрениях, в которых молярное соотношение питательных веществ составляет 1:1:1, то предпочтение отдается применению нитрофоски и нитроаммофоски. Постепенно ассортимент комплексных удобрений расширялся в связи с использованием полифосфорных кислот, а также за счет обогащения удобрений микроэлементами, магнием и другими компонентами питания растений. В частности, распространение получил магний-аммоний фосфат (МАФ), получению которого и посвящена данная работа.

МАФ обладает высокой эффективностью в качестве удобрения [1], [2]. Он сочетает в себе элементы, необходимые для роста растений, – азот в аммонийной форме, фосфор в виде фосфата и магний, что делает его незаменимым компонентом для повышения плодородия почвы и улучшения качества развития растений на всех стадиях [3]. МАФ имеет умеренную растворимость в нейтральной среде, не вымывается в грунтовые воды во время проливных дождей, а остается в прикорневой зоне растений, что обеспечивает им питание в течение продолжительного времени. Вследствие малой растворимости его применение актуально для почв с высокой увлажненностью, а также для выращивания растений на гидропонике.

Одним из главных преимуществ МАФ является его способность обеспечивать растения всеми необходимыми питательными веществами. Магний в составе удобрения способствует формированию хлорофилла, влияет на активность ферментов и регулирует обмен веществ, что приводит к улучшению фотосинтеза и увеличению урожая. Аммоний и фосфаты являются основными источниками азота и фосфора для растений, что обеспечивает их нормальное развитие.

Кроме того, МАФ помогает улучшить структуру почвы, способствует проникновению влаги и воздуха к корням растений. Это, в свою очередь, способствует лучшему поглощению питательных веществ растениями, что благотворно влияет на их рост и урожайность.

В природе магний-аммонийфосфат (МАФ) встречается в виде минерала струвит. Струвит является биогенным минералом, его часто можно обнаружить в составе продуктов разложения органических соединений микроорганизмами в гнилой среде, в связи с чем струвит имеет еще одно название – гуанит. Зачастую можно встретить струвит в составе отложений на трубах, отводящих сточные воды от животноводческих комплексов [4]. Существует немало исследований, посвященных способам получения МАФ [6], [7], [8], [9]. Разработаны способы получения МАФ из агропромышленных сточных вод. В частности, ученые Пермского политехнического университета предлагают извлекать магний-аммонийфосфат из агропромышленных или хозяйственно-бытовых сточных вод. Предлагаемый способ позволяет получать МАФ из агропромышленных сточных вод в виде крупного легкофильтруемого осадка, который можно использовать в качестве комплексного удобрения. В качестве затравки предлагается использовать фильтрат очищенной сточной воды, содержащий мелкодисперсный МАФ [9].

Однако в чистом виде минерал струвит в природе встречается достаточно редко. В связи с этим МАФ синтезируют из неорганических веществ по следующей схеме:



Задачей нашей работы являлся подбор условий синтеза МАФ на основе фосфорной кислоты различной степени очистки от примесей. Для синтеза использовали химически чистую фосфорную кислоту и фосфорную кислоту, полученную очисткой с применением органического экстрагента трибутилфосфата. Следует отметить, что в связи с изменившейся геополитической обстановкой в конце XX века производства чистой (термической) фосфорной кислоты оказались за пределами Российской Федерации. В связи с этим широкое распространение получила очистка экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), образующейся после сернокислотного вскрытия природных фосфоритов, с использованием органических растворителей – экстрагентов, рис. 1.

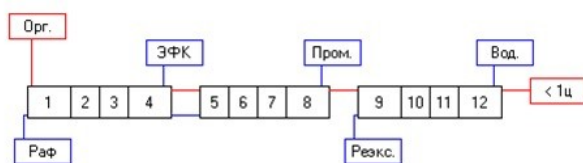


Рисунок 1 - Экстракционный каскад для получения очищенной фосфорной кислоты

DOI: <https://doi.org/10.60797/JAE.2024.45.3.1>

Этот способ позволяет получать очищенную кислоту высокого качества, пригодную для получения кормовых, технических и пищевых фосфатов [5]. В соответствии с этим методом ЭФК сначала смешивают с органическим растворителем (экстрагентом), при этом в органическую фазу экстрагируется большая часть фосфорной кислоты и незначительная часть примесей различной природы. Водная фаза, рафинат, содержит некоторое количество фосфорной кислоты и большую часть примесей и может быть использована для производства минеральных удобрений. Из органической фазы, экстракта, фосфорная кислота реэкстрагируется водой или водными растворами щелочей [10]. Получаемая таким образом кислота (или ее соли) отличается от исходной ЭФК гораздо большей степенью чистоты и может быть использована для получения пищевых и кормовых фосфатов, а также для производства химических комплексных удобрений.

Методом экстракционной очистки нами была получена фосфорная кислота, в которой содержалось некоторое количество серной и плавиковой кислот. Задача эксперимента состояла в сравнении выхода синтеза комплексного удобрения магний-аммонийфосфата из фосфорной кислоты разной степени очистки, а именно, из химически чистой кислоты и из полученной в процессе очистки с использованием органического растворителя. Синтезируемое

комплексное удобрение планируется затем к использованию в вегетационном опыте по выращиванию овощных культур.

Методы и принципы исследования

2.1. Очистка ЭФК трибутилфосфатом

В нашей лаборатории мы попытались воссоздать процесс очистки органическим растворителем, используя ФК с пониженным содержанием сульфатов и фторидов. Исходная кислота имела следующий состав (%):

H_3PO_4 – 70 ÷ 80 (P_2O_5 – 50,5 ÷ 58,0)

SO_4^{2-} – 0,7 ÷ 1,1

F^- – не более 0,2

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ – не более 1,5

CaO – не более 0,05

MgO – не более 0,2

Твёрдые взвеси – не более 0,5.

Получение очищенной фосфорной кислоты проводили следующим образом: водную и органическую фазу (100% трибутилфосфат) приводили в контакт и эмульгировали с помощью магнитной мешалки ММ-5 (скорость вращения 400-450 об/ мин.). Время контакта фаз составляло 15 мин., что соответствует достижению равновесия в процессе экстракции. В экстракт при этом переходит большая часть фосфорной кислоты и незначительное количество примесей. В основном этими примесями являются сульфаты и фториды. Катионные примеси плохо растворяются в органической фазе. Реэкстракцию проводили дистиллированной водой. Затем полученный реэкстракт упаривали, снижая в нем концентрацию фторидов и органического растворителя. Состав реэкстракта после упаривания, %:

H_3PO_4 – 68 ÷ 71 (P_2O_5 – 49,3 ÷ 51,5)

SO_4^{2-} – не более 0,10

F^- – не более 0,025

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ – не более 0,005%

Полученную фосфорную кислоту использовали для синтеза МАФ.

2.2. Получение магний-аммонийфосфата

МАФ получали из фосфорной кислоты разной степени очистки – химически чистой и полученной в результате очистки органическим экстрагентом – трибутилфосфатом.

В основе методики получения кристаллического МАФ лежит реакция между растворами хлорида магния MgCl_2 и гидрофосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в соответствии с уравнением реакции, то есть в молярном соотношении 1:1:



Катионы аммония NH_4^+ вводили в раствор в избытке относительно рассчитанного количества по стехиометрии реакции, так как оптимальным для осаждения NH_4MgPO_4 является pH 9-10. То есть в раствор вводили заведомо избыточный объем водного раствора аммиака, контролируя pH в реакционной смеси. Гидрофосфат аммония готовили добавлением раствора аммиака к фосфорной кислоте в молярном соотношении 2:1. Синтез осуществляли при комнатной температуре. Время осаждения составляло 3-4 часа. Для получения более крупных кристаллов можно вводить затравку в виде мелкодисперсного магний-аммонийфосфата. Полученный осадок промывали дистиллированной водой, переносили на фильтр, высушивали на воздухе и взвешивали на теххимических весах с точностью до 0,01 г. Проводили расчеты по определению практического выхода синтеза магний-аммонийфосфата, рис.2.



Рисунок 2 - Магний-аммоний фосфат
DOI: <https://doi.org/10.60797/JAE.2024.45.3.2>

Основные результаты

В результате эксперимента, проведенного в 6-ти кратной повторности, получены следующие результаты:

1. Использование для синтеза МАФ фосфорной кислоты с содержанием примесей несколько снижает выход конечного продукта в среднем с 81 до 78%.

2. Использование кислоты с примесями не влияло на качество получаемых кристаллов и на время осаждения МАФ.

Если говорить о влиянии примесных анионов SO_4^{2-} и F^- на выход продукта синтеза, то оно различно. Фториды образуют с катионом магния осадок MgF_2 , растворимость которого составляет 0,0076 г/100 г воды или $1,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что больше растворимости МАФ, которая составляет в нейтральной среде $8,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Количество фторидных примесей в используемой для синтеза фосфорной кислоте ничтожно мало (менее 0,025%), поэтому возможное загрязнение осадка магний-аммонийфосфата фторидом магния будет минимальным. Сульфаты не образуют с

катионами магния осадка, но способствуют повышению растворимости осадка магний-аммонийфосфата за счет увеличения ионной силы раствора, рис. 3.

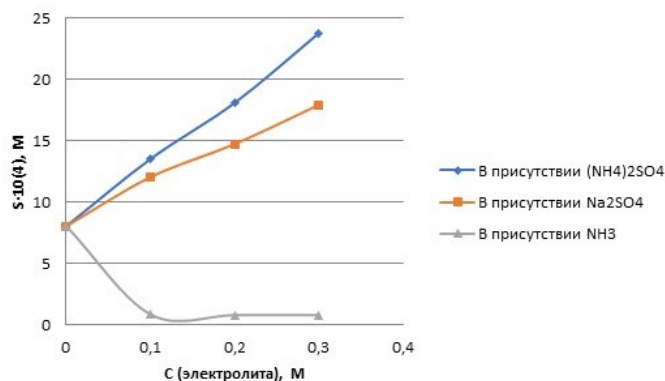


Рисунок 3 - Зависимость растворимости магний-аммонийфосфата от концентрации растворов электролитов
DOI: <https://doi.org/10.60797/JAE.2024.45.3.3>

Из графиков, представленных на рисунке 3, можно видеть, что в присутствии сульфата натрия с концентрацией 0,1 М растворимость $MgNH_4PO_4$ повышается до $12 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а в присутствии раствора сульфата аммония такой же концентрации растворимость МАФ составляет уже $13,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сульфат аммония, в отличие от нейтрального сульфата натрия, дает в растворе слабокислую среду, что приводит к повышению растворимости МАФ, значение которой увеличивается в кислой среде. Также на графике видно, насколько резко снижается растворимость МАФ в присутствии аммиака.

Наличие катионных примесей (Fe^{3+} , Al^{3+}) не мешает осаждению МАФ.

Возможно, незначительное снижение выхода целевого продукта связано с наличием остаточного количества органического растворителя – трибутилфосфата. Заметим, что растворимость ТБФ в воде составляет 0,39 г/л.

В любом случае подобное расхождение в 3% между значениями выхода по вариантам эксперимента позволяет говорить о возможности использования фосфорной кислоты, очищенной экстракционным способом, для синтеза магний-аммонийфосфата.

Говоря о применении магний-аммонийфосфата в качестве удобрения, следует отметить, что его применение рекомендовано для зерновых, бобовых культур, корнеплодов и других сельскохозяйственных культур. Применение МАФ при выращивании картофеля повышает его урожайность и питательную ценность. То же отмечено при выращивании томатов и огурцов. Поскольку МАФ имеет щелочную среду, его рекомендуют использовать на кислых почвах для нивелирования негативного действия повышенной кислотности на развитие растений. Кроме того, в слабокислой среде растворимость МАФ повышается, а следовательно, повышается доступность для растений питательных компонентов, которые он содержит.

Нами был проведен опыт по проращиванию семян томата (рис. 4). Прежде всего, интересно было выяснить, влияет ли наличие растворителя ТБФ в исходном сырье на питательные свойства полученного удобрения.



Рисунок 4 - Проращивание семян томата
DOI: <https://doi.org/10.60797/JAE.2024.45.3.4>

В чашках Петри замачивались семена томата сорта «Белый налив» в растворе с концентрацией $MgNH_4PO_4$ 0,1 г/л, что соответствует его растворимости. Растворы готовились на основе МАФ, полученного из фосфорной кислоты разной степени очистки. В качестве контроля использовали воду (рис.5).

По основным показателям – энергии прорастания, всхожести, длине корешка и проростка наблюдали существенные различия между вариантами удобрений и контролем, но не отмечали таких различий между вариантами МАФ 1 и МАФ 2.



Рисунок 5 - Показатели в опыте по проращиванию семян томата сорта «Белый налив»

DOI: <https://doi.org/10.60797/JAE.2024.45.3.5>

Эксперименты проводили в Центре коллективного пользования «Сервисная лаборатория комплексного анализа химических соединений» Российского государственного аграрного университета – МСХА имени К.А. Тимирязева. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование для синтеза МАФ кислоты, полученной путем очистки трибутилфосфатом, сопоставимо с использованием для синтеза химически чистой кислоты.

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о возможности синтеза сложного комплексного удобрения магний-аммонийфосфата не только из химически чистой фосфорной кислоты, но и из кислоты, прошедшей очистку органическим растворителем, не смешивающимся с водой. Незначительное снижение выхода продукта синтеза обусловлено наличием примесей в фосфорной кислоте, однако на время осаждения и качество получаемых кристаллов МАФ примесные ионы влияния не оказывали.

В опыте по проращиванию семян томата не наблюдалось различий по всем исследуемым параметрам между вариантами использования для замачивания семян МАФ, полученного на основе химически чистой фосфорной кислоты и очищенной органическим экстрагентом.

Для выяснения влияния полученного удобрения на рост и развитие сельскохозяйственных культур, планируется провести вегетационный опыт на нескольких овощных культурах.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Bagnavets N.. Influence of phosphorus fertilizers of various composition on the yield of tomato crops and control of their consumption by plants / N. Bagnavets, A. Zhevnerov, M. Grigoryeva, T. Pshenichkina; — Issue 937. — United Kingdom: IOP Publishing Ltd., 2021. — p. 022131.
2. Мухина Н.Т. Удобрения пролонгированного действия: основные этапы и направления развития / Н.Т. Мухина, Р.А. Боровик, А.А. Коршунов // Плодородие. — 2021. — 4. — с. 77-82.
3. Dmitrevskaya I. Influence of new phyto regulators on oilseed flax growth, development, yielding capacity, and product quality / I. Dmitrevskaya, M. Grigorieva, S.L. Belopukhov et al. // Brazilian Journal of Biology. — 2022. — 82. — p. e264870.
4. Абдрахманов Р.Ф. Образование минерала струвит в трубах при транспортировке стоков / Р.Ф. Абдрахманов // Институт геологии Уфимского научного центра РАН. Геологический вестник. — 2009. — 8. — с. 245-247.
5. Чащина Е.С. Использование очищенной экстракционным способом фосфорной кислоты для получения чистых удобрений / Е.С. Чащина, Н.Л. Багнавец // Известия ТСХА. — 2010. — 5. — с. 151-155.
6. Bogdanova V.V. Synthesis and physicochemical properties of di- and trivalent metal-ammonium phosphates / V.V. Bogdanova, O.I. Kobets // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2014. — 10. — p. 1387-1401.
7. Кодирова Г.К. Исследование процесса получения высококачественных фосфатов аммония из экстракционной фосфатной кислоты на основе фосфоритов Центрального Кызылкума / Г.К. Кодирова // Universum: технические науки. — 2020. — 12-3. — с. 71-75.
8. Мусская О.Н. Синтез фосфатов магния в полимерной матрице / О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2020. — 12. — с. 860-867.

9. Дормешкин О.Б. Исследование физико-химических особенностей процессов, протекающих при получении комплексных удобрений в присутствии магнийсодержащих компонентов / О.Б. Дормешкин, А.Н. Гаврилюк, Г.Х. Черчес // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. — 2015. — 3. — с. 78-84.

10. Bagnavets N. Application of a supported liquid membrane for the purification of wet-process phosphoric acid using centrifugal extractors / N. Bagnavets, S. Belopukhov, M. Ivanova, S. Klimenkova // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. — 2021. — 1. — p. 137-145.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Bagnavets N.. Influence of phosphorus fertilizers of various composition on the yield of tomato crops and control of their consumption by plants / N. Bagnavets, A. Zhevnerov, M. Grigoryeva, T. Pshenichkina; — Issue 937. — United Kingdom: IOP Publishing Ltd., 2021. — p. 022131.

2. Muhina N.T. Udobrenija prolongirovannogo dejstviya: osnovnye etapy i napravlenija razvitiya [Long-acting fertilizers: main stages and directions of development] / N.T. Muhina, R.A. Borovik, A.A. Korshunov // Fertility. — 2021. — 4. — p. 77-82. [in Russian]

3. Dmitrevskaya I. Influence of new phyto regulators on oilseed flax growth, development, yielding capacity, and product quality / I. Dmitrevskaya, M. Grigorieva, S.L. Belopukhov et al. // Brazilian Journal of Biology. — 2022. — 82. — p. e264870.

4. Abdrahmanov R.F. Obrazovanie minerala struvit v trubah pri transportirovke stokov [Formation of the mineral struvite in pipes during wastewater transportation] / R.F. Abdrahmanov // Institute of Geology, Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Geological Bulletin. — 2009. — 8. — p. 245-247. [in Russian]

5. Chaschina E.S. Ispol'zovanie ochischennoj ekstraktsionnym sposobom fosfornoj kisloty dlja poluchenija chistykh udobrenij [Using extraction-purified phosphoric acid to produce pure fertilizers] / E.S. Chaschina, N.L. Bagnavets // News of TSHA. — 2010. — 5. — p. 151-155. [in Russian]

6. Bogdanova V.V. Synthesis and physicochemical properties of di- and trivalent metal-ammonium phosphates / V.V. Bogdanova, O.I. Kobets // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2014. — 10. — p. 1387-1401.

7. Kodirova G.K. Issledovanie protsessa poluchenija vysokokachestvennykh fosfatov ammonija iz ekstraktnoj fosfatnoj kisloty na osnove fosforitov Tsentral'nogo Kyzylkuma [Study of the process of obtaining high-quality ammonium phosphates from extracted phosphate acid based on phosphorites of Central Kyzylkum] / G.K. Kodirova // Universum: technical sciences. — 2020. — 12-3. — p. 71-75. [in Russian]

8. Musskaja O.N. Sintez fosfatov magnija v polimernoj matritse [Synthesis of magnesium phosphates in a polymer matrix] / O.N. Musskaja, V.K. Krut'ko, A.I. Kulak // Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials. — 2020. — 12. — p. 860-867. [in Russian]

9. Dormeshkin O.B. Issledovanie fiziko-himicheskikh osobennostej protsessov, protekajuschih pri poluchenii kompleksnykh udobrenij v prisutstvii magnijsoderzhaschih komponentov [Study of the physicochemical features of the processes occurring during the production of complex fertilizers in the presence of magnesium-containing components] / O.B. Dormeshkin, A.N. Gavriljuk, G.H. Cherches // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. — 2015. — 3. — p. 78-84. [in Russian]

10. Bagnavets N. Application of a supported liquid membrane for the purification of wet-process phosphoric acid using centrifugal extractors / N. Bagnavets, S. Belopukhov, M. Ivanova, S. Klimenkova // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. — 2021. — 1. — p. 137-145.