

УДК 631.813.4

ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ-ФОСФАТНЫХ СТЁКОЛ В КАЧЕСТВЕ УДОБРЕНИЙ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Николай Викторович Бучилин

кандидат технических наук, доцент

isk119@yandex.ru

Иван Павлович Криволапов

кандидат технических наук, доцент

ivan0068@bk.ru

Сергей Юрьевич Щербаков

кандидат технических наук, доцент

Scherbakov78@yandex.ru

Мичуринский государственный аграрный университет,
г. Мичуринск, Россия

Аннотация. Проблема создания минеральных удобрений, выделяющих после введения в почву необходимые растениям элементы в течение длительного промежутка времени, является актуальной. В работе рассматриваются водорастворимые кальций-магний-фосфатных стёкла, которые в измельчённом виде могут быть использованы в качестве таких удобрений. Растворимость стёкол зависит от микроструктуры, на которую влияют тип и количество оксидов-модификаторов, вводимых в состав стёкол.

Ключевые слова: удобрения, фосфатные стёкла, инфракрасная спектроскопия

В последние годы развитию сельского хозяйства уделяется всё большее внимание, поскольку отрасль в полной мере не обеспечивает население необходимыми объёмами продукции растениеводства. Сельское хозяйство является многосторонней отраслью, включающей в себя различные научные достижения, в том числе и разработки в области материаловедения [1-2]. Однако наблюдается отрицательное воздействие сельскохозяйственного производства на природную среду, которое связано с возрастающим количеством используемых минеральных удобрений, а также образованием отходов, возникающих в результате использования удобрений. Традиционно в качестве минеральных удобрений, содержащих необходимые для роста растения макро- и микроэлементы, применяются растворимые в воде соли и их механические смеси. Как правило, такие удобрения вводят в почву в растворённом виде, что неизбежно приводит к уходу значительной части удобрения в грунт. Как следствие, растение не получает весь объём элементов, израсходованных на его выращивание [3-4]. Кроме того, в результате ухода удобрений в грунт возрастает риск загрязнений грунтовых вод и возникает необходимость в многократном введении удобрений в почву. Однако в последнее время ведутся работы по использованию растворимых стёкол в качестве удобрений [5]. Такие стёкла вводятся в почву в нерастворённой форме – т.е. в виде гранулята или порошка.

В отличие от кристаллических солей, стёкла в силу своего аморфного строения имеют высокую растворимость в воде, однако очень низкую кинетику (скорость) растворения. Скорость растворения стёкол определяется размером частиц порошка стекла (т.е. тониной помола) и их химическим составом. Используемые в стеклоделии силикатные стёкла представляют собой хаотичную пространственную сетку-каркас из кремний-кислородных анионов, между которыми в ячейках сетки расположены катионы щелочных и щелочноземельных элементов. Фосфатные стёкла имеют каркас на основе фосфор-кислородных цепей – т.е. на основе оксида фосфора (V). Такие стёкла обладают повышенной растворимостью в воде, при этом их растворимость

зависит от микроструктуры, на которую влияют тип и количество оксидов-модификаторов, вводимых в состав стёкол. Кроме того, растворимость стёкол зависит от их способности к кристаллизации. Таким образом, вопросы исследования микроструктуры стёкол являются актуальными при создании стёкол с контролируемой растворимостью в воде.

В настоящей работе рассматриваются водорастворимые кристаллизующиеся кальций-магний-фосфатные стёкла, содержащие различные технологические добавки, которые могут быть использованы в качестве удобрений в сельском хозяйстве. Исходные стёкла имеют мольное отношение $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,9-1,0$. Они также содержат в своём составе до 2 мол.% добавок V_2O_5 и Al_2O_3 , выполняющих роль стабилизаторов стеклообразного состояния. Закристаллизованные стёкла получены термообработкой исходных стёкол в течение часа при температуре 900 °С. Такие материалы не имели стеклянного блеска, излом их поверхности – матовый, что свидетельствует об интенсивных процессах кристаллизации, происходящих в процессе термообработки.

В статьях [6-7] было показано, что при термообработке фосфатных стекол с соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, близким к 1, кристаллизуется пирофосфат кальция. Исследования с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии структуры стекол и материалов, полученных их термообработкой, показали, что набор полос поглощения и их взаимное расположение близки к кристаллическим фосфатам кальция, имеющим цепочечную (мета- и пирофосфаты) структуру. Стёкла с соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$ состоят из двумерных цепей со структурным мотивом $(\text{PO}_3)_n$, поперечно связанных катионом-модификатором, а также линейных цепей со структурным мотивом (P_2O_7) .

Также на спектрах термообработанных материалов фиксируется слабая полоса поглощения с максимумом при 710 см^{-1} , которую относят к колебаниям связи $\text{Al}-\text{O}$ в октаэдрических группировках $[\text{AlO}_6]$, что является подтверждением вклада алюминия в структурообразование кальций-магний-фосфатных стекол как катиона-модификатора. Эти результаты хорошо

согласуются с данными, приведенными в [6], где говорится, что алюминий, введенный в кальцийфосфатные стекла в небольшом количестве (5 %), играет роль модификатора и приводит к снижению степени полимеризации структуры.

При введении оксида бора на спектрах поглощения не наблюдается характерных полос, дающих информацию о валентно-координационном состоянии бора и его влиянии на структуру стекла и закристаллизованных материалов.

При термостатировании в воде при 30 °С в течение 120 часов порошков стёкол с дисперсностью 0,8-2,0 мм при соотношении порошок : вода = 1 : 100, концентрация ионов кальция в воде составила порядка 20-400 мг/л. На растворимость стёкол существенное влияние оказывают добавки В₂О₃ и Al₂O₃. Введение этих добавок в стёкла приводит к снижению их скорости растворения в результате того, что они способствуют стабилизации стеклообразного состояния.

Использование водорастворимых фосфатных стёкол в качестве минеральных удобрений в перспективе позволит получать высокие урожаи растениеводческой продукции при их низкой себестоимости, невмешательстве в природные процессы с сохранением безопасности природных ресурсов и грунтовых вод, подверженных воздействию удобрений.

Список литературы

1. Оценка гранулометрического, химического состава и pH фильтрующего материала для его использования в биологических фильтрах при переработке отходов АПК // Криволапов И.П., Манаенков К.А., Колдин М.С., Щербаков С.Ю. Теория и практика мировой науки. 2017. № 4. – С. 57-61.

2. Определение характеристик фильтрующего материала биологических фильтров при переработке отходов животноводства // Криволапов И.П., Манаенков К.А., Колдин М.С., Щербаков С.Ю. Агропродовольственная политика России. 2018. № 5 (77). – С. 52-56.

3. Бучилин Н.В. Перспектива использования кальций-магний-фосфатных стёкол в качестве удобрений в сельском хозяйстве // II Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция «Достижения и перспективы научно-инновационного развития АПК». 2021. Сб. научных трудов. – Курган.: ФГБОУ ВО Курганская ГСХА им. Т.С. Мальцева. С. 627-631.

4. Влияние органических и минеральных удобрений на качество зерна пшеницы / С.А. Сухих, Н.П. Балужева, К.В. Шурыгин, А.Ф. Асланова // Актуальные проблемы рационального использования земельных ресурсов. Сб. статей по материалам II Всероссийской (национальной) научно-практической конференции. 2018. С. 149-152.

5. Затвардницкий Д.А., Бучилин Н.В., Строганова Е.Е. Особенности процесса спекания кальцийфосфатных стекол // Успехи в химии и химической технологии. Сб. научных трудов. М. 2006. Т. XX. № 6. С. 75-79.

6. Исследование поведения кальций-фосфатных и натрий-боросиликатных стекол в водной среде / М.И. [и др.]// Успехи в химии и химической технологии. 2017. № 3 (184). С. 49-51.

7. Бучилин Н.В., Строганова Е.Е. Спеченные стеклокристаллические материалы на основе кальций-фосфатных стекол // Стекло и керамика. 2008. №8. С. 8-11.

UDC 631.813.4

**THE PROSPECT OF CALCIUM-MAGNESIUM-PHOSPHATE GLASSES
USING AS FERTILIZERS IN AGRICULTURE**

Nikolai V. Buchilin

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

isk119@yandex.ru

Ivan P. Krivolapov

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

ivan0068@bk.ru

Sherbakov Sergey Yurievich

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Scherbakov78@yandex.ru

Michurinsk State Agrarian University

Michurinsk, Russia

Annotation. The actual problem is the creation of mineral fertilizers, which, after being introduced into the soil, secrete the elements necessary for plants for a long period of time. The paper considers water-soluble calcium-magnesium-phosphate glasses, which in their crushed form can be used as such fertilizers. The solubility of glasses depends on the microstructure, which is influenced by the type and amount of oxides-modifiers introduced into the composition of glasses.

Key words: fertilizers, phosphate glasses, infrared spectroscopy