ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИФОСФАТОВ В МОДЕЛЬНЫХ ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

В.А. Будков, к.т.н., Н.В. Пухальская, д.б.н., ВНИИА

Изучены основные закономерности превращений низко – и высокомолекулярных полифосфатов, представляющих собой сложные удобрения, в солевых растворах, моделирующих почвенные. Показано, что, вследствие комплексообразующих свойств, низкомолекулярные полифосфаты и, вследствие ионообменных и комплексообразующих свойств, высокомолекулярные полифосфаты (полиметафосфаты) существенно отличаются от ортофосфатов, прежде всего водонерастворимых.

Ключевые слова: полифосфаты, ионообменные и комплексообразующие свойства, обменная ёмкость, гидролиз, динамика растворения, модельные почвенные растворы.

Полифосфаты – полимерные удобрения пролонгированного действия, проявляющие мелиоративные и структурообразующие свойства. Исследования закономерностей процессов превращения полифосфатов в солевых растворах позволило накопить знания о свойствах полифосфатов, вычленить характерные закономерности растворения конденсированных фосфатов и их превращений в растворах [1,2,3]. Актуальными вопросами остаются специфика практического применения полифосфатов, обоснование процессов внутрипочвенных превращений и условий их использования. Способность к растворению позволяет использовать полиметафосфат калия (ПМФК) в качестве обычных сложных удобрений [4].

Методика. Для изучения процесса растворения полифосфатов в настоящей работе использован метод «модельного почвенного раствора» [1,2], в котором в качестве растворителя используются солевые растворы, упрощённо имитирующие почвенные. Обменную ёмкость ПМФК определяли пламенно-фотометрическим методом по изменению содержания ионов натрия в исследуемом растворе после внесения в него навески ПМФК. Степень полимеризации ПМФК устанавливали методом потенциометрического титрования. Состав низкомолекулярных полифосфатов аммония (ПФА) определяли методом бумажной хроматографии. Осмотическое давление солевых растворов, моделирующих почвенные, измеряли термометром Бекмана.

Результаты и их обсуждение. Комплексообразующую способность высокомолекулярных ПМФК оценили как невысокую, но по мере гидролитического расщепления ПМФК образуются соединения с меньшей степенью полимеризации, являющиеся сильными комплексообразователями. Наибольшая комплексообразующая способность у пиро- и триполифосфатов. В наших экспериментах исследовано гидролитическое расщепление ПМФК в солевых растворах при различных степенях полимеризации и pH. Показано, что при комнатной температуре, нейтральном или щелочном pH степень полимеризации ПМФК существенно не изменяется в течение нескольких месяцев. В слабокислой среде гидролиз идёт значительно быстрее, однако период полураспада полиформ более 3 мес. Гидролитический распад происходит путём отщепления ортофосфатных групп с концов цепей, разрыв связей в середине цепей незначителен. В кислой среде гидролиз протекает сравнительно быстро и может завершиться в течение 1 мес.

Проведённые измерения осмотического давления растворов полифосфатов аммония, калия, кальция показали, что оно снижается на 0,06–0,36 атм. или не изменяется по сравнению с солевыми растворами до введения полифосфатов. Снижение осмотического давления объясняется образованием в растворе соединений из ионов солевого раствора и ионов полифосфатов, в результате чего уменьшается число подвижных частиц. Преимущественно, это комплексные соединения, поскольку полифосфаты – сильные комплексообразователи. Это говорит о том, что применение полифосфатов может существенно повысить концентрацию питательных элементов в почвенном растворе, не переходя при этом критического значения его осмотического давления. Эти особенности можно использовать в условиях почвенной среды с повышенным содержанием каких-либо ионов, вызывающих осмотически негативное действие на растения, для снижения осмотического эффекта. Исследование комплексообразующей способности полифосфатов показало, что наиболее сильно она выражена у ПФА и удобрений на их основе (рис.1). Катионы в порядке возрастания прочности образуемых ими комплексов можно расположить в следующий ряд: Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, что хорошо согласуется с классическими литературными данными [5]. В наших экспериментах установлено, что низкомолекулярные полифосфаты, находящиеся в солевом растворе в течение 1 мес., представляют собой комплексные соединения – это даёт основания предполагать усвоение фосфора растениями в виде не только орто- и полиформ, но и комплексов. Во всяком случае, образование комплексов способствует транспортировке фосфора к корневой системе растений.

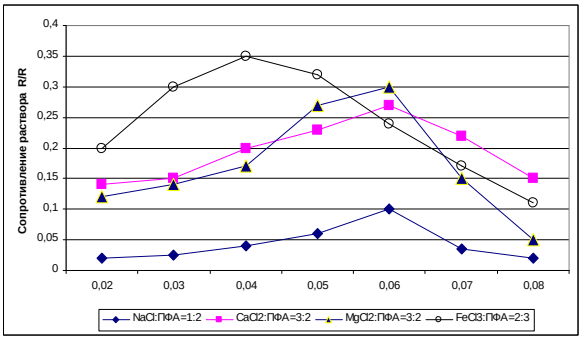

Рис.1. Комплексообразование ПФА (разное мольное соотношение компонентов в составе комплексов) с солями в изомолярных водных растворах (концентрация 0,1 М, температура 25^0C)

Полифосфаты можно получать практически с любой растворимостью в воде (от полностью растворимых до полностью нерастворимых). Изучение динамики растворения показало, что при применении высокомолекулярных труднорастворимых полифосфатов целесообразно их сочетание с быстродействующими формами фосфорных удобрений, поскольку фосфор из них переходит в раствор недостаточно быстро, особенно в начальный период. В качестве «быстродействующего» компонента можно рекомендовать низкомолекулярные ПФА [6].

Применение полифосфатов – один из путей повышения коэффициента использования фосфора. В частности, связав полиформы в комплексы с микроэлементами, можно существенно повысить подвижность фосфора, поскольку комплексы переходят в нерастворимое состояние менее интенсивно, чем обычные фосфатные формы. Удобрения будущего – это продукты, вегетосинхронно отдающие растениям питательные элементы в нужных количествах в оптимальные для них периоды. Производство и применение полифосфатов могут поспособствовать решению этой проблемы.

На основании проведенных модельных лабораторных экспериментов установлено, что взаимодействие с солями вызывает замедление растворения водорастворимых полифосфатов (кроме иона натрия, который улучшает растворение) и ускоряет растворение водонерастворимых форм (рис. 2). Существен-

ное значение имеют физико-механические свойства ПМФК. Так, образцы высокомолекулярных продуктов, имеющие плотную кристаллическую упаковку, гранулы которых не диспергируются в воде, почти не растворяются и за 30 дней, а затем относительно быстро переходят в раствор. По всей видимости, существенную роль тут играют процессы гидролитического расщепления и диссоциации. Растворение ПМФК, имеющих рыхлую структуру гранул, происходит значительно более равномерно. Несколько своеобразно ведут себя полифосфаты кальция, имеющие низкую степень полимеризации: они не склонны к существенному взаимодействию с катионами раствора с образованием комплексных соединений, только катион железа является исключением.

Изучение динамики процессов превращения полифосфатов в солевых растворах позволило разработать обобщающую схему физико-химических превращений полифосфатов в солевых растворах, моделирующих почвенные условия (рис.3), и показать, что растворение полифосфатов обусловлено не только ионным обменом и комплексообразованием, но также их гидратацией, электролитической диссоциацией, гидролитическим расщеплением и обменными реакциями. Подвижность ортоформы в присутствии полиформ должна быть выше, поскольку полифосфаты являются сильными комплексообразователями и способны «блокировать» катионы металлов, связывая их в комплексы и предотвращая осаждение ортофосфатов в виде нерастворимых высокозамещённых солей.

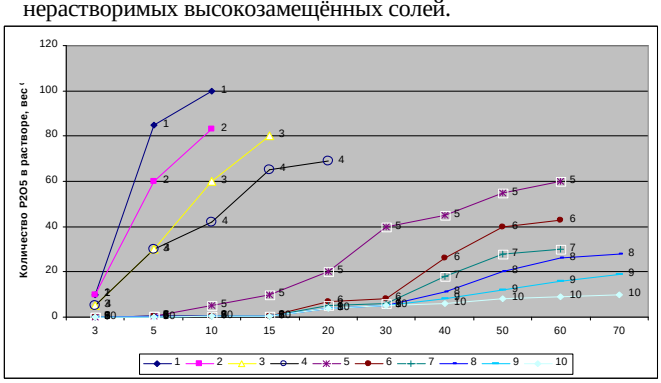

Рис. 2. Динамика растворения ПФА и ПМФК:
ПФА: в воде(1), в растворе NaCl (2), в растворе NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ (3), в растворе NaCl, $CaCl_2$(4), ПМФК (аморфный): в растворе NaCl(5), в растворе NaCl, $CaCl_2$(6), ПМФК (кристаллический): в растворе NaCl(7), в растворе NaCl, $CaCl_2$ (8), ПМФК (аморфный) в воде(9), ПМФК (кристаллический) в воде(10)

Рис.3. Схема физико-химических превращений полифосфатов в солевых растворах, моделирующих почвенные

Таким образом, в результате исследований физико-химических закономерностей превращений полифосфатов калия в солевых растворах, моделирующих почвенные условия, установлено, что у высокомолекулярных полиметафосфатов калия чётко выражены ионообменные свойства, обусловливающие их растворение. Вследствие гидролиза, полиметафосфаты переходят в низкомолекулярные полифосфаты, обладающие сильно выраженными комплексообразующими свойствами (вступая во взаимодействие с солями, образуют хелаты). При практическом применении рекомендуется сочетание водорастворимых ортофосфатов и низкомолекулярных полифосфатов аммония с водонерастворимыми высокомолекулярными полиметафосфатами калия. Таким образом повышается коэффициент использования фосфора.

Литература 1. Будков В.А. Метод физико-химического моделирования в оценке эффективности и качества удобрений пролонгированного действия// Бюллетень ВИУА,№115,– М: ВИУА, 2001. – С.11–13. *2. Будков В.А., Адрианов С.Н., Шаброва Е.В.* Закономерности растворения конденсированных фосфатов и их превращений в растворах, моделирующих содержание их в почве// Плодородие, №6(51),– М: ВНИИА, 2009. – С.11 – 13. *3. Кудеярова А. Ю.* Педогеохимия орто- и полифосфатов в условиях применения удобрений. М.: Наука, 1993. 240 с *4. Вольфкович С.И., Кубасова Л.В., Будков В.А.* Получение и физико-химические исследования полимерных удобрений на основе мочевино-формальдегидных соединений и конденсированных фосфатов// Комплексные азотно-фосфорные удобрения. – М: МГУ, 1982. – С. 69–81. *5. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф.* Триполифосфаты и их применение.– Минск: Наука и техника, 1969. 533 с.
6. Будков В.А. Получение и применение конденсированных фосфатов в специфических условиях Средней Азии. Автореф. канд. дисс. Ташкент: 1972. – 23 с.

PHYSICOCHEMICAL FEATURES OF POLYPHOSPHATE TRANSFORMATION IN MODEL SOIL SOLUTIONS

V.A. Budkov, N.V. Poukhalskaya, Pryanishnikov All-Russian Scientific Research Institute of Agrochemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences, ul. Pryanishnikova 31a, Moscow, 127550 Russia

The transformations of low- and high-molecular-weight polyphosphates (compound fertilizers) were studied in model soil solutions. It was shown that low-molecular-weight polyphosphates (because of their complexing ability) and high-molecular-weight polyphosphates (polymetaphosphates) (because of their ion-exchange and complexing abilities) significantly differed from orthophosphates, especially water-soluble ones.

Keywords: polyphosphates, ion-exchange and complexing properties, ion-exchange capacity, hydrolysis, dissolution dynamics, model soil solutions.