

ВИДЫ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ И ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Абидова Мамурахон Алишеровна

Ассистент кафедры «Химическая технология»,
Ферганский политехнический институт,
E-mail: mamurahonabidova@gmail.com

Убайдуллаева Саидахон Бахромжон кизи

Ассистент кафедры «Химическая технология»,
Ферганский политехнический институт,

Ботиров Одилжон Бахромжон ўғли

Бакалавр, Ферганский политехнический институт

Махмудов Зариф Улуғбек ўғли

Бакалавр, Ферганский политехнический институт

АННОТАЦИЯ

В статье отображено значение фосфорных удобрений. Рассмотрены наиболее популярные удобрения для растений на основе фосфора. Были изучены свойства фосфора и способы получения фосфорных удобрений.

***Ключевые слова:** аммафос, суперфосфат, Преципитат, Фосфоритная мука, Томасилак, Диаммонийфосфат.*

TYPES OF PHOSPHATE FERTILIZERS AND THEIR PRODUCTION

ABSTRACT

The article shows the importance of phosphate fertilizers. The most popular fertilizers for plants based on phosphorus are considered. The properties of phosphorus and methods for obtaining phosphorus fertilizers were studied.

***Keywords:** ammaphos, superphosphate, precipitate, phosphate rock, Thomasslag, Diammonium Phosphate.*

ВВЕДЕНИЕ

Фосфор – очень важный элемент, который необходим для развития всех растений. При его дефиците садоводы и огородники вносят фосфорные удобрения. Мы расскажем, каких видов они бывают и как их правильно использовать на участке.

Фосфор контролирует обменные процессы, происходящие в растении, и является источником энергии. Этот элемент входит в состав клеточного ядра и многих веществ, которые играют главную роль в жизни флоры. А кроме того, в минеральной форме фосфор участвует в синтезе углеводов.

Поэтому только при достаточном количестве фосфоритов растения правильно развиваются, быстро растут и хорошо плодоносят. Фосфорные удобрения способствуют росту корневой системы растения и повышают урожайность, поэтому они особенно важны для овощных, зерновых, ягодных и плодовых культур.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Как видите, значение фосфорных удобрений сложно переоценить. Особенность применения таких подкормок состоит в том, что можно не бояться "перекормить" растения фосфором. Избыток этого элемента в почве не причинит вреда зеленым питомцам, поскольку они усваивают его в таком количестве, которое необходимо растению для правильного развития. Конечно, это не значит, что подкармливать растения можно без меры, но и не стоит беспокоиться, если вы внесли в почву больше удобрений, чем было указано в инструкции.[1]

Виды фосфорных удобрений и их получения

Все фосфорные удобрения рекомендуется вносить осенью под перекопку, а не просто рассыпать по поверхности почвы. Дело в том, что фосфор содержится в них в трудно усваиваемой форме, а за зиму эти вещества распространяются в почвенные слои и в конце весны – начале лета уже хорошо усваиваются корнями растений. Но некоторые удобрения (как правило, жидкие), в составе которых фосфор присутствует в легко усваиваемой форме, также применяют весной и в течение вегетационного периода. Рассмотрим наиболее популярные удобрения для растений на основе фосфора.

Простые фосфорные удобрения подразделяют на растворимые (однозамещенные), малорастворимые (двухзамещенные) и нерастворимые (трехзамещенные) фосфаты. В качестве удобрений применяют соли кальция и реже — магния. Получают простые фосфорные удобрения из апатитов и фосфоритов. Общая формула апатитов $\{Ca_3(PO_4)_2\}_{2/3} \cdot CaX_2$; где X — ионы F⁻, Cl⁻, OH⁻ и др. Формула фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$.

Ассортимент фосфорных удобрений существенно меняется. Резко снижается производство низкоконцентрированных удобрений (фосфоритная мука, шлаки, простой суперфосфат), после некоторого роста наметилась тенденция снижения производства двойного суперфосфата.

Химическая переработка природных фосфатов может быть осуществлена тремя методами: химическим разложением, восстановлением углеродом и термической обработкой. Наиболее распространенный метод переработки

фосфатного сырья – его разложение серной, фосфорной или азотной кислотами, используемое в промышленных масштабах для производства фосфорных удобрений, фосфорной кислоты, фосфора и комплексных удобрений на основе соединений фосфора. В результате кислотной обработки нейтральный ТКФ последовательно превращается в гидрофосфат и дигидрофосфат кальция, что сопровождается переходом соли из III группы растворимости во II и I и повышением содержания в ней P_2O_5

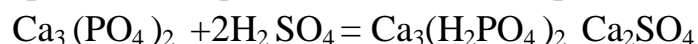


Рассмотрим некоторые простые фосфорные удобрения.

Суперфосфат. Суперфосфаты являются самыми простыми и наиболее часто применяемыми фосфатными удобрениями. Они легко растворяются в воде, что облегчает впитывание фосфора растениями. Этот тип удобрений можно использовать на любом типе почвы и при всех типах выращивания, а также на лугах и пастбищах, поэтому их и называют **универсальными удобрениями**. Их следует наносить перед посевом, лучше всего в сочетании с калиевыми солями, в присутствии которых они действуют наиболее эффективно. Фосфор является одним из основных питательных веществ для

растений, а его недостаток проявляется их жесткостью и склонностью к ломкости, отсутствием блеска, могут появляться также красные пятна на листьях. Следует помнить, что фосфорные удобрения влияют в основном на качество урожая, а не на его обилие.

Простой суперфосфат — смесь 1 моль дигидрофосфата и 2 моль сульфата кальция; не указана вода. Его получают при взаимодействии фосфорита (апатита) и концентрированной серной кислоты в молярных отношениях 1 : 2:

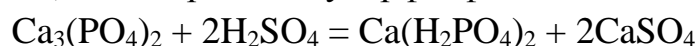


При получении его из фосфорита необходимо обеспечить исключение попадания в окружающую среду газов HF, HCl, которые токсичны для живого вещества. Простой суперфосфат — серовато-белое вещество, малорастворимое в воде (из-за наличия в нем сульфата кальция), применяется в гранулированном виде; обладает эффектом гипсования, поэтому способствует химической мелиорации почв; недостаток — относительно малое содержание питательного элемента, что удорожает транспортировку. Эффективен на почвах, требующих гипсования.

Получение простого суперфосфата путем воздействия серной кислоты на фторапатит это сложный и многоэтапный процесс. Сама реакция протекает в основном в диффузной среде. Первым этапом является подготовка фосфоритов, который заключается в измельчении их зерен до размера менее 0,16 мм. Параллельно этому процессу можно проводить разбавление (до концентрации около 68%) и охлаждение серной кислоты. В зависимости от вида используемого сырья применяют H₂SO₄ с разной температурой. Как правило, это около 30-40°C в случае фосфоритов и примерно 60-70°C в случае апатитов. Измельченное сырье транспортируют на весы и пересыпают в смеситель непрерывного действия. Затем добавляют **серную кислоту**. Следующий этап получения простого суперфосфата заключается в его затворении, т.е. механическом смешивании всех компонентов. Уже в этот момент инициируется начальное разложение фосфоритов. После смешивания содержимое из смесителя попадает в реакционную камеру непрерывного действия, где протекают процессы застывания и твердения. На дальнейшем этапе суперфосфат измельчают, а затем хранят при температуре около 35-40°C. Так подготовленная масса „созревает” в течение примерно 2-3 недель и в это время завершается реакция разложения фосфоринов. Во время цикла созревания в SSP уменьшается содержание свободной фосфорной кислоты и увеличивается количество P₂O₅, который очень хорошо усваивается растениями.

Перемешивание суперфосфата во время хранения, дополнительно, ускоряет происходящие процессы.

Двойной суперфосфат состоит преимущественно из дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Двойным называется потому, что его, в отличие от простого суперфосфата, получают в две стадии, при этом содержание фосфора в нем в два раза больше, чем в простом суперфосфате:



Фосфорную кислоту отделяют и проводят реакцию с фосфоритом:



Двойной суперфосфат (после аммофоса) — наиболее ценное фосфорное удобрение, применяемое на любых почвах. Недостаток — большая дороговизна по сравнению с простым суперфосфатом. Экономичен при перевозках (*почему?*). По виду напоминает простой суперфосфат, но более растворим, чем последний.

В производстве двойного суперфосфата используются три метода, различающиеся аппаратным оформлением, концентрацией используемой фосфорной кислоты и температурным режимом процесса.

1. *Камерный метод* с использованием суперфосфатных камер непрерывного действия и выдерживанием продукта для созревания на складе. Для разложения фосфатов используют термическую или экстракционную кислоту концентрацией 50 – 58% P_2O_5 при избытке 110% от стехиометрического количества. Степень разложения фосфата 0,75 – 0,80 д.ед.

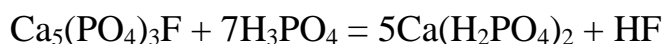
2. *Камерно-поточный метод* с использованием аналогичных камер, но без операции складского созревания. Для разложения фосфатов используется экстракционная кислота концентрацией 47 – 49%, взятая в стехиометрическом отношении. Степень разложения не выше 0,7 дол. ед.

3. *Поточный (бескамерный) метод* с использованием неупаренной кислоты концентрацией 30% P_2O_5 при степени разложения фосфата 0,55 дол. ед. В отличие от предыдущих методов, здесь разложение сырья осуществляют в две ступени. Первую стадию процесса проводят в реакторах до степени разложения 0,5 дол. ед. Дальнейшее разложение протекает при высокой температуре в сушилках различного типа: распылительных (РС), барабанных грануляторах-сушилках (БГС), распылительных сушилках-грануляторах кипящего слоя (РКСГ). Наиболее распространены схемы с использованием аппаратов БГС, конструкция которых непрерывно совершенствуется.

Себестоимость продукта в поточном и камерном методах практически одинакова. При этом себестоимость P_2O_5 в них на 20% выше, чем в производстве простого суперфосфата. Однако, это компенсируется экономией при транспортировке, хранении и внесении в почву более концентрированного удобрения, каким является двойной суперфосфат.

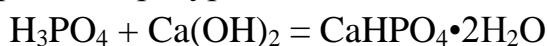
В России применяют главным образом поточный способ: разложение сырья с последующим гранулированием и высушиванием полученной пульпы в барабанном грануляторе-сушилке. Товарный двойной суперфосфат с поверхности нейтрализуют мелом или NH_3 для получения стандартного продукта. Некоторое количество двойного суперфосфата вырабатывают камерным способом. Фосфорсодержащие компоненты в основном те же, что и в простом суперфосфате, но в большем количестве, а содержание $CaSO_4$ составляет 3-5%. При нагревании выше 135—140 °С двойной суперфосфат начинает разлагаться и плавиться в кристаллизационной воде, после охлаждения становится пористым и хрупким. При 280—320 °С ортофосфаты переходят в мета-, пиро- и полифосфаты, которые находятся в усвояемой и частично водорастворимой формах. Он плавится при 980 °С, превращаясь после охлаждения в стекловидный продукт, в котором 60-70% метафосфатов цитраторастворимы. Двойной Суперфосфат содержит 43-49% усвояемого фосфорного ангидрида (пятиокси фосфора) P_2O_5 (37-43% водорастворимого), 3,5-6,5% свободной фосфорной кислоты H_3PO_4 (2,5-4,6% P_2O_5):
 $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$

Также есть метод разложения фосфорсодержащего сырья фосфорной кислотой: [2,3,4]

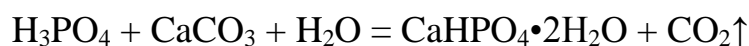


Преципитат— концентрированное фосфорное удобрение состава $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Как удобрение обладает следующими преимуществами: высокая концентрация P_2O_5 , хорошая эффективность на всех видах почв и для всех культур, уменьшает кислотность почвы. Есть два сорта преципитата: I-й содержит не менее 31% P_2O_5 , II-й— 27% P_2O_5 . **Преципитат** $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ — двухводный гидрофосфат кальция; получают реакцией между гашеной известью и фосфорной кислотой в молярных отношениях 1:1:

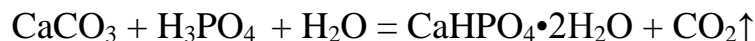
- Получается при нейтрализации фосфорной кислоты раствором гидроксида кальция при температуре 50 °С:



- Или (также при 50 °С):



Его можно получать и при взаимодействии с карбонатом кальция (известняком или мелом): [5,6]

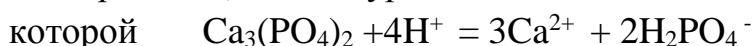


Сероватое вещество, малорастворимое в воде, применяется как основное удобрение на любых почвах, более эффективен на кислых почвах.

Фосфоритная мука— минеральное фосфорное удобрение. Фосфоритную муку получают при тонком размолу фосфоритов — осадочных горных пород, образованных в основном минералами группы апатита.

Содержит 19-30 % P_2O_5 в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Поскольку фосфат кальция малорастворим в воде, фосфоритная мука может усваиваться растениями только на кислых почвах— подзолистых и торфяных,— в которых $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ постепенно переходит в доступный растениям дигидрофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Усвоению фосфоритной муки благоприятствует тонкость помола, а также внесение её в почву совместно с кислыми удобрениями, например с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или навозом. Применяется также для приготовления навозных и торфяных компостов. [8,9,10,11]

Фосфоритная мука состоит преимущественно из фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Представляет собой тонко измельченный природный фосфорит. Нерастворимое вещество; используют только на кислых почвах, так как возможна реакция, ионное уравнение



Костная мука состоит главным образом из фосфата кальция. Получается измельчением жженных костей; применяется аналогично фосфоритной муке (ее использование интересно как способ утилизации отходов животноводства и пищевой промышленности).

Томасшлак (примерно $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$)— продукт взаимодействия оксида фосфора P_2O_5 с известью CaO . Получается в виде шлака при томасировании чугуна— удалении из него фосфора по конверторному методу С.Томаса. Томасшлак— ценное минеральное удобрение.

Является отходом металлургического производства. Он образуется при переработке чугуна с большим содержанием фосфора в техническое железо томасовским способом. Отличается от нормального фосфата кальция тем, что содержит в составе избыток CaO , благодаря чему является сильно щелочным. Томасшлак применяют в виде тонко размолотого порошка на сильно кислых

почвах (например, торфянистых и болотистых), где он нейтрализует избыток кислот и одновременно обогащает почву фосфором. [5]

Томасшлак — измельченный отход производства стали конверторным методом, содержит фосфат кальция; применяется так же, как фосфоритная мука (его использование интересно как способ утилизации отходов производства).

Аммофос. Получают нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком



Аммофос — концентрированное гранулированное комплексное фосфорно-азотное удобрение получают нейтрализацией ортофосфорной кислоты аммиаком. Основу аммофоса составляют **моноаммонийфосфат** $NH_4H_2PO_4$ и частично **диаммонийфосфат** $(NH_4)_2HPO_4$.

В аммофосе, который выпускается в виде двух марок — «А» и «Б», содержится 9—11% N и 42—50% P_2O_5 , т. е. отношение N, P_2O_5 в удобрении чрезмерно широкое, равно 1: 4 (азота содержится в 4 раза меньше, чем фосфора). Это высококонцентрированное удобрение, содержащее азот и фосфор в хорошо усвояемой растениями форме. 1 ц аммофоса заменяет не менее 2,5 ц простого суперфосфата и 0,35 ц аммиачной селитры.

Чаще всего встречается формула удобрения 11-52-0. Растворимость при 20°C составляет 370 г/л, рН раствора - 4-4,5. Рекомендуется его использование в начале сезона, когда потребность корневой системы в фосфоре особенно высока. Удобрение малогигроскопично и относится к группе **водорастворимых** фосфорных удобрений. Это соединения, которые хорошо растворяются в воде.

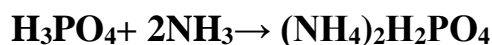
При наличии влаги в почве быстро распадается на NH_4^+ и $H_2PO_4^-$, ионы, которые хорошо усваиваются растениями. Реакция почвенного раствора изменяется на слабокислую, поэтому аммофос - хороший выбор для нейтральных и щелочных почв. Гранулированный аммофос вносят разбрасыванием по поверхности почвы с последующей заделкой или ленточно. Моноаммонийфосфат в почве можно располагать близко к прорастающим семенам без опасности повреждения их аммиаком. Недостаток азота компенсируется внесением азотных удобрений в подкормку.

Аммофос можно непосредственно применять и в качестве припосевного (рядкового) удобрения под хлопчатник, картофель и зерновые культуры.[6,7]

Диаммонийфосфат— азотно-фосфорное комплексное сложное удобрение. Не содержит нитратов и хлора. Применяется на всех типах почв, под все

культуры. Получают в едином технологическом процессе путем нейтрализации фосфорной кислоты избытком аммония.Получение

Диаммонийфосфат, как и аммофос, получают путем нейтрализации ортофосфорной кислоты аммиаком.



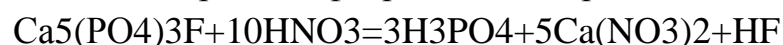
Получение осуществляется в две ступени. После реакции нейтрализации на первой ступени пульпа охлаждается и поступает на реакцию второй ступени, где выпаренный раствор дополнительно насыщают аммиаком. Затем – на кристаллизацию, центрифугирование и сушку.

Более прочные кристаллы диаммонийфосфата получают при кристаллизации в присутствии неорганических добавок – хлоридов и сульфатов.

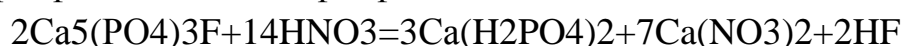
Азофоска (нитроаммофоска)– комплексное, твердое, сложное, гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение. Содержит фосфор в полностью водорастворимой форме. Применяется для допосевного (основного) и припосевного (припосадочного) внесения, а также для подкормок независимо от типов почв.

Технология получения нитроаммофосфатов заключается в совместной или отдельной нейтрализации H_3PO_4 и HNO_3 аммиаком. Способы произ-ва нитроаммофосфатов основаны на переработке плавок либо р-ров. В первом случае смесь к-т нейтрализуют до pH 3,2-2,8, упаривают полученный р-р до влажности 1,5% в однокорпусном выпарном аппарате и гранулируют плав в спец. аппарате - башне; достоинства грануляции плавок-отсутствие внеш. ретур (возвращаемая в систему часть готового продукта); недостатки процесса-ограниченность марок выпускаемых удобрений из-за невозможности получения диаммониевых форм и сложности введения в систему калийсодержащих компонентов. Во втором случае к-ты нейтрализуют отдельно (массовое соотношение $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ ок. 0,7) до получения плава NH_4NO_3 , смешивают его с пульпой фосфатов аммония, NH_3 и KCl в аммонизаторе-грануляторе; далее гранулир. продукт сушат, классифицируют, охлаждают и кондиционируют; при ам-монизации пульпы фосфатов до $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ ок. 1,0 и 1,8 получают соотв. нитроаммофоску и нитродиамофоску; достоинство данного многоретурного процесса - возможность получения удобрений в широком ассортименте на установках большой единичной мощности.

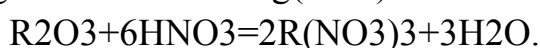
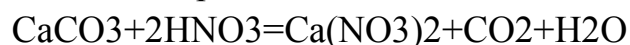
При получении фосфорных удобрений путем разложения центральнокызылкумских фосфоритов азотной кислотой была повышена эффективность фосфорных удобрений, а также получен преципитат [14,15]. Фазовый состав продуктов, полученных при обработке кызылкумских фосфоритов азотными солями, был исследован рентгеновским методом. Установлено, что азотно-фосфорные удобрения состоят из дикальцийфосфата, неразложившегося фтор- и гидроксилпатита, нитрата аммония и кальция, а фосфорные удобрения – из различных форм фосфатов кальция, а также неразложившегося фтори гидроксилпатита, солей нитрата кальция и аммония [12,19]. При разложении азотной кислотой минеральные фосфориты полностью разлагаются, и в результате следующей реакции образуются фосфорная кислота, соль нитрата кальция и газообразный фтористый водород:



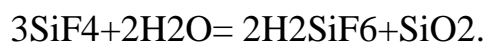
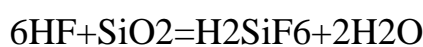
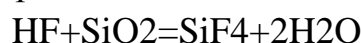
Вследствие расщепления фторапатита азотной кислотой образуются монокальцийфосфат и дикальцийфосфат:



Карбонатные минералы и оксиды трехвалентных металлов также реагируют с азотной кислотой с образованием азотных солей.



Полученный газообразный фтористый водород преобразуется в фтористоводородную кислоту кремния. [15,16,17]



Изучен процесс обогащения кызылкумских фосфоритов путем разложения при разных нормах азотной кислоты. Это связано с тем, что минералы кальция в фосфорите реагируют намного сильнее, чем другие минералы. Поэтому азотная кислота сначала взаимодействует с фторапатитом, а затем с карбонатными минералами в фосфорит

REFERENCES

1. Кодирова, Д. Т., Мирсалимова, С. Р., Умаралиева, М. Ж., Абидова, М. А., & Нурматова, З. Н. К. (2020). Изучение процесса получения азотно-фосфорных

- удобрений разложением кызылкумских фосфоритов азотной кислотой. *Universum: технические науки*, (3-2 (72)), 57-59.
2. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б., Суперфосфат. Физико-химические основы производства, М., 1958
 3. Кармышов В. Ф., Химическая переработка фосфоритов, М., 1983; Двойной суперфосфат, Л., 1987
 4. Двойной суперфосфат // Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / гл. ред А. М. Прохоров.— 3-е изд.—М.: Советская энциклопедия, 1969—1978.
 5. Arnold Finck: Pflanzenernährung in Stichworten. 3. überarbeitete Auflage. Hirt, Kiel 1976, ISBN 3-554-80197-6, (Hirts Stichwortbücher), S. 136.
 6. Ф.Н. Капуцкий, В.Ф. Тикувий. Пособие по химии для поступающих в вузы.— Минск: Выш. школа, 1979.— С.384
 7. Г.П. Хомченко. Химия для поступающих в вузы.—М.: Высшая школа, 1994.— С.447.
 8. Основным достоинством фосфоритной муки как удобрения является её низкая стоимость; можно отметить также экологическую безвредность и длительное последствие. Фосфоритная мука.— Химическая энциклопедия.— Москва: «Советская энциклопедия», 1988.
 9. Артющин А.М., Державин Л. М. Краткий справочник по удобрениям. 2 изд.— М.: Колос, 1984. 208 с
 10. Сиротин Ю. П., Фосфоритная мука и её применение, М., 1962
 11. Унанянц Т. П., Словарь-справочник по удобрениям, М., 1972
 12. Рентгенографические исследования фазового состава фосфорсодержащих удобрений из азотнокислотной вытяжки фосфоритов Центральных Кызылкумов / Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М. // Кимё. – 2016. – № 3. – С. 9–11.
 13. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М. : Химия, 1975.
 14. Получение одинарных удобрений на основе фосфоритовой муки из фосфоритов Центральных Кызылкумов и азотной кислоты / Гиясидинов А.Л., Султонов Б.Э., Намазов Ш.С., Мухамедова Б.И. // Композицион материаллар. – 2019. – № 3. – С. 34–37.
 15. Ubaydullayeva, S. B. Q. (2022). KOMPLEKS TARKIBINI IZOMOLYAR SERIYALAR METODI YORDAMIDA ANIQLASH. *Oriental renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences*, 2(5), 578-582.

-
16. Ортикова, С. С., Бадалова, О. А., Алимов, У. К., НАМАЗОВ, Ш., & Сейтназаров, А. Р. (2016). Изучение физико-химических свойств концентрированного удобрения-аммофосфата из забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов. *Современные научные исследования и разработки*, (5), 75-77.
17. Кодирова, Д. Т., & Абидова, М. А. (2019). Исследование системы хлорат магния-фосфат триэтаноламмония-вода. *Universum: технические науки*, (11-2 (68)), 23-27.
18. Sodiqovna, O. M., & Alisherovna, A. M. (2021). Classification Of Inorganic Substances and Their Types. *Texas Journal of Multidisciplinary Studies*, 2, 231-234.