

УДК 547.913

DOI: 10.15372/KhUR20170504

Изучение устойчивости калий-фосфорных биокомпозитных удобрений на основе коры березы к вымыванию активных компонентов

Е. В. ВЕПРИКОВА, О. Ю. ФЕТИСОВА, Н. В. ЧЕСНОКОВ, Б. Н. КУЗНЕЦОВ

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»
Красноярск, Россия

E-mail: inm@icct.ru

(Поступила 15.04.16; после доработки 15.09.17)

Аннотация

Изучена устойчивость биокомпозитных удобрений, полученных методом пропитки пористых подложек из луба и коры березы водным раствором K_2HPO_4 , к вымыванию калия. Установлено влияние температуры сушки, условий кислотной обработки и исходного содержания калия на его вымывание водой из получаемых удобрений. Проведен сравнительный анализ биокомпозитных удобрений, получаемых при различных условиях, на их устойчивость к вымыванию калия и фосфатов. Показано, что по этому показателю удобрения на основе подложки из луба в среднем в 1.2 раза превосходят удобрения на основе подложки из коры березы. Установлено, что для получения удобрений с максимальной устойчивостью к вымыванию калия и фосфатов количество наносимой на подложки соли не должно превышать 29.5 мас. %. Получаемые биокомпозитные удобрения характеризуются способностью к замедленному выделению активных компонентов. После вымывания водой в течение 30 сут в них остается не менее 19.5 мас. % фосфатов и калия, что обеспечивает эффект пролонгированного действия. Внесение биокомпозитных удобрений в торфяной грунт в количестве 5–15 мас. % слабо влияет на его кислотность. Показано, что биокомпозитные удобрения на основе подложек из луба и коры березы по своей устойчивости к вымыванию фосфатов не уступают промышленному гранулированному удобрению, а по устойчивости к вымыванию калия – превосходят его.

Ключевые слова: биокомпозитное удобрение, кора березы, пропитка, калий, фосфаты, вымывание

ВВЕДЕНИЕ

Береза относится к основным лиственным породам, древесина которых заготавливается в промышленных объемах. Многоотходные отходы коры березы в основном сжигаются или вывозятся в отвалы, тем самым загрязняя окружающую среду.

Перспективным направлением утилизации отходов биомассы, в том числе и коры, является получение на их основе комплексных органоминеральных удобрений [1–4]. Их применение улучшает структуру почвы и ее аэрацию. В результате биоразложения древесных компонентов удобрений почва обогащается

комплексом полезных органических веществ, что важно для ее сохранения и повышения плодородия как основы высоких урожаев сельскохозяйственных культур и продовольственной безопасности страны.

Отходы биомассы представляют большой интерес в качестве компонентов удобрений пролонгированного действия, которые способны к выделению активного компонента (мочевины) в течение длительного времени [5, 6]. В ряде случаев для придания повышенной водостойкости используют добавки органических веществ, в частности сложных эфиров [7]. Продукты химической переработки растительных отходов могут использоваться для полу-

чения полимерных покрытий традиционных удобрений, что обеспечивает контролируемое медленное выделение питательных элементов в почву [8]. Следует отметить, что применение удобрений пролонгированного действия позволяет комплексно решить ряд задач: повысить эффективность использования традиционных водорастворимых удобрений за счет снижения их вымывания грунтовыми водами; снизить уровень загрязнения грунтовых и поверхностных вод в районах активного земледелия; сократить расходы на внесение удобрений и др. [9, 10].

Известно применение абсорбентов растительной природы для фиксации жидких отходов жизнедеятельности животных при создании комплексных удобрений [11]. В качестве таких носителей весьма перспективны древесные отходы как воспроизводимое и достаточно дешевое сырье. В работах [12–14] показана возможность получения и описаны свойства биокомпозитных удобрений на основе пористых подложек из луба и коры березы, содержащих различные питательные элементы и характеризующихся замедленным выделением активных компонентов. Для удаления полифенольных веществ, оказывающих негативное влияние на рост и развитие растений, предложено проводить обработку исходного сырья 1.5 % водным раствором щелочи. Одновременно происходит развитие пористой структуры подложки. Исследования [13] показали, что повышение температуры сушки пропитанных раствором хлорида калия подложек из луба коры березы оказывает существенное влияние на формирование текстуры получаемого удобрения и способствует повышению устойчивости биокомпозитных удобрений к вымыванию калия водой. С учетом этих результатов определены условия получения на основе коры березы методом пропитки подложек растворами гидрофосфата калия удобрений, обладающих повышенной устойчивостью к вымыванию фосфатов [14]. Авторами разработана последовательность операций (изотермическая выдержка, сушка и обработка кислотой) и их условия, позволяющие существенно снизить вымывание водой фосфатов из получаемых биокомпозитов. Однако использованная для пропитки подложек фосфорсодержащая соль (K_2HPO_4) служит

также источником калия – важного биогенного элемента для питания растений. В этой связи для поиска оптимальных условий получения удобрений на основе коры березы, обеспечивающих их максимальную устойчивость к вымыванию не только фосфатов, но и калия, необходимо исследовать вымывание калия из этих удобрений.

Цель работы – изучение устойчивости к вымыванию водой калия из биокомпозитных удобрений, полученных пропиткой пористых подложек из луба и коры березы раствором K_2HPO_4 , и сопоставление процессов вымывания из них фосфатов и калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения пористых подложек биокомпозитных удобрений использовали воздушно-сухие (влажность $(7.5 \pm 0.5) \%$) кору березы повислой и отделенный от бересты луб. После измельчения сырья готовили смеси следующего фракционного состава, мас. %: 0.25–0.50 мм 23.7, 0.50–1.00 мм 76.3.

Пористые подложки (ПП) из коры и луба березы получали обработкой 1.5 % раствором NaOH при следующих условиях: температура $(80 \pm 5) ^\circ C$; гидромодуль 5; продолжительность обработки 1 ч; интенсивность перемешивания (130 ± 5) об/мин. Подробно методика получения ПП приведена в работе [15]. Полученные подложки сушили до воздушно-сухого состояния при $(50 \pm 5) ^\circ C$.

Биокомпозитные удобрения (БУ) получали пропиткой подложек водными растворами K_2HPO_4 различной концентрации согласно схеме, предложенной в работе [14] (рис. 1).

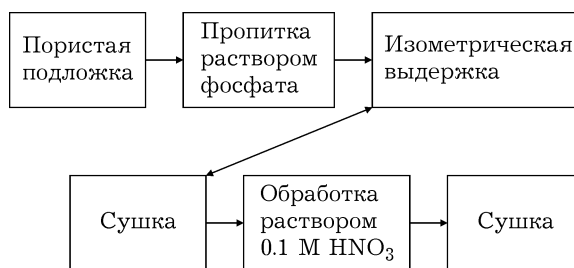


Рис. 1. Схема получения биокомпозитных удобрений на основе подложек из луба и коры березы.

ТАБЛИЦА 1

Количества фосфора и калия, соответствующие количеству нанесенной на пористую подложку соли $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, мас. %

$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	Фосфор	Калий
25.8	3.5	8.9
29.5	4.0	10.1
33.2	4.5	11.4
36.9	5.0	12.7

Количество раствора соли для пропитки соответствовало влагоемкости подложек, которую определяли по ГОСТ 24160–80. Содержание фосфора в БУ варьировали от 3.5 до 5.0 мас. %. Количество введенного в БУ калия рассчитывали на основании формулы соли $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$. Соответствующие стехиометрическому соотношению количества фосфора, калия и соли приведены в табл. 1.

Пропитанные образцы выдерживали в закрытых бюксах не менее 4–6 ч при комнатной температуре, затем подвергали изотермической выдержке при температуре 100 °С в течение 2 ч. Далее образцы БУ высушивали до воздушно-сухого состояния, варьируя температуру от 60 до 250 °С.

Обработку образцов БУ кислотой проводили пропиткой их растворами HNO_3 в различной концентрации (0.05–1.0 моль/л). Количество раствора кислоты для пропитки соответствовало влагоемкости подложек. Пропитанные образцы выдерживали в закрытых бюксах при комнатной температуре не менее 2 ч и затем сушили при 80–100 °С.

Качество БУ оценивали по их устойчивости к вымыванию фосфатов и калия в стационарных условиях дистиллированной водой при температуре (20±2) °С. Соотношение образцов БУ и воды в экспериментах составляло 0.4 г к 100 мл. Продолжительность вымывания варьировали от 10 мин до 96 ч. При изучении вымывания фосфатов и калия из образцов БУ в течение 30 сут замену водного раствора проводили каждые 24 ч.

Концентрацию фосфора в воде определяли методом масс-спектрометрии с использованием прибора ICP-MS 7500 Agilent. Дополнительно проводили определение фотометрическим методом в соответствии с ГОСТ

200851.2–75. Количество калия, перешедшего в воду, определяли атомно-эмиссионным методом с помощью прибора Analyst-400.

Устойчивость БУ к вымыванию активных компонентов оценивали по их остаточному содержанию в образцах (в процентах, в пересчете на P_2O_5 и K_2O). При расчетах исходное количество фосфора и калия в образце БУ, также пересчитанное на P_2O_5 и K_2O , принималось за 100 %.

В качестве образца сравнения устойчивости к вымыванию фосфатов и калия применяли гранулированное удобрение с торговым названием “Кемира-Универсал 2” (ЗАО “Фертика”, Москва). Данное удобрение содержало 7.6 % P_2O_5 и 13.5 % K_2O .

Влияние добавок БУ на кислотность почвогрунта исследовали на примере универсального торфяного грунта (ООО “Экспресс-Кемикалс”, Новосибирск). Грунт имел следующие характеристики: влажность 9.5 %, содержание гумуса 15.8 %, зольность 74.7 %, содержание азота (общего) 162 мг/л, фосфора 155 мг/л, калия 206 мг/л. Анализ грунта проводили по общепринятым методикам [16]. Образцы БУ содержали 4.0 мас. % фосфора и 10.1 мас. % калия и были получены при следующих условиях: изотермическая выдержка пропитанных подложек при 100 °С в течение 2 ч; сушка при 200 °С; обработка раствором 0.1 М HNO_3 . Количество БУ, вносимого в грунт, варьировали от 5 до 25 мас. %. Воздушно-сухой грунт в количестве 500 г смешивали с БУ, затем для анализа отбирали по 20 см³ полученной смеси. К пробам добавляли 100 см³ раствора 0.1 М KCl. Через 10 мин в фильтрате определяли значение pH_{KCl} потенциометрическим методом.

Термические свойства образцов ПП и образца БУ исследовали методами ТГ и ДТГ на приборе Netzsch STA 449F1 Jupiter в температурном интервале 30–800 °С в атмосфере аргона. Скорость нагрева образцов подложек из коры березы составляла 5 °С/мин, из луба коры – 10 °С/мин

Электронно-микроскопическое исследование образцов биоккомпозитных удобрений на основе подложки из луба коры березы проводили на электронном растровом микроскопе ТМ-1000 и ТМ-3000 (Hitachi, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что при повышении температуры сушки подложки из луба коры березы, пропитанной раствором K_2HPO_4 , до 200 °С изменяется не только характер распределения соли в подложке. Цвет получаемого образца более темный по сравнению с образцами, высушенными при температурах 60–100 °С [14]. Такой цвет образцу придают щелочерастворимые вещества луба, образующиеся в результате пропитки подложки раствором щелочной соли и последующей сушки. На изменение цвета может влиять и карамелизация полисахаридов, содержащихся в лубе.

Очевидно, эти вещества образуют сетчатые структуры, наличие которых на поверхности подложки установлено с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, а–в). На поверхности исходной подложки из луба подобных структур не обнаружено (см. рис. 2, г).

Видно, что размер отверстий в этих структурах значительно меньше пор и полостей под-

ложки, на стенках которых они расположены (рис. 2, а, б). Можно предположить, что эти образования будут способствовать уменьшению вымывания калия и фосфатов из получаемого БУ. Ранее было установлено, что при повышении температуры сушки распределение соли в подложке более равномерное [14]. В сочетании с выявленными образованиями это обеспечивает повышенную водостойкость удобрений.

Визуально выявлено, что потемнение образцов БУ на основе подложек из луба и коры березы происходит при повышении температуры их сушки более 170 °С. У не пропитанных раствором соли подложки при повышении температуры сушки до 220 °С цвет не изменялся. По-видимому, нанесение K_2HPO_4 влияет на процессы термопревращений подложек.

На примере подложки из луба показано изменение процесса ее терморазложения за счет пропитки водным раствором K_2HPO_4 (рис. 3). На профилях терморазложения исследуемых образцов можно выделить три основных температурных интервала.

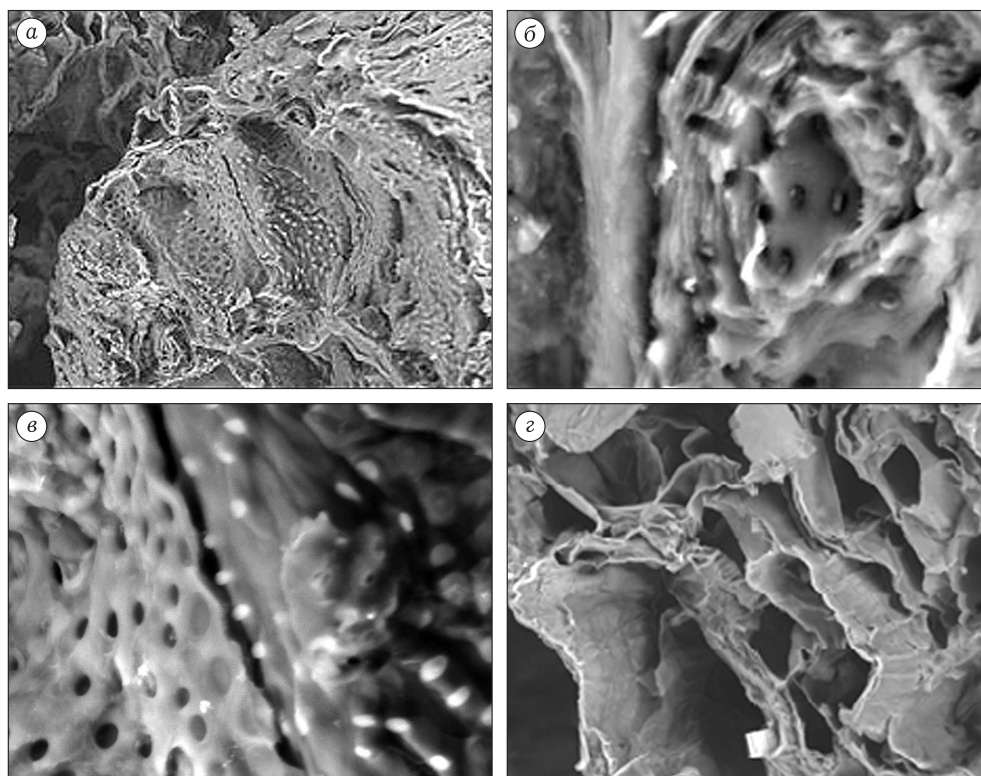


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности биокомпозитного удобрения (а–в) на основе подложки из березового луба, полученного при температуре сушки 200 °С, и исходной подложки (г). Ув. 1000 (а, г) и 5000 (б, в).

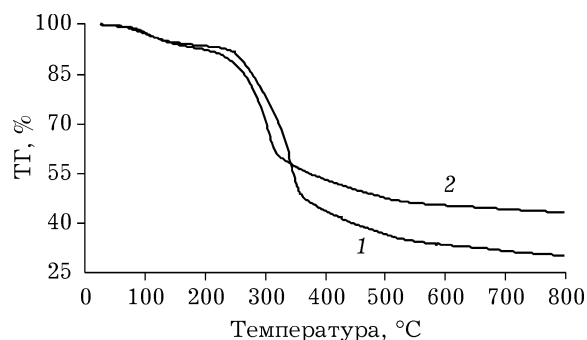


Рис. 3. Данные ТГА исходной подложки из луба коры березы (1) и подложки из луба, содержащей K_2HPO_4 (2). Исходное содержание фосфора в подложке 3.5 мас. %.

Нагревание исходной подложки до 230 °С сопровождается удалением адсорбированной воды. Потеря массы при этой температуре составляет 7.3 мас. %. В интервале температур 230–400 °С протекает интенсивная деструкция органической массы подложки с образованием газообразных и жидких продуктов [17]. Потеря массы в этом интервале температур равна 49.1 мас. %. Третий температурный интервал (400–800 °С) обусловлен процессами циклизации и ароматизации и соответствует образованию коксового остатка [17]. Установлено, что остаточная масса подложки из луба при конечной температуре составляет 30.0 мас. %.

Пропитка подложки из луба водным раствором K_2HPO_4 приводит к изменениям процесса терморазложения, особенно в интервале средних и высоких температур

(см. рис. 3). В низкотемпературной области увеличиваются температура максимума разложения и соответствующая ему скорость потери массы (табл. 2).

Это обусловлено, вероятно, удалением кристаллизационной воды, входящей в состав гидрофосфата калия. Значения температур начала ($T_n = 233.7$ °С) и завершения ($T_s = 327.4$ °С) основного разложения смещаются в низкотемпературную область по сравнению с исходной подложкой, для которой $T_n = 250.3$ °С и $T_s = 382.1$ °С. В этом температурном интервале скорость максимального разложения мало отличается от значения, полученного для исходной подложки, но температура максимума существенно смещается в низкотемпературную область. При этом потеря массы образца, содержащего K_2HPO_4 , уменьшается (см. табл. 2). Установлено, что масса остатка после достижения конечной температуры термоллиза на 13 % выше, чем у исходной подложки. Очевидно, нанесение на подложку из луба K_2HPO_4 способствует увеличению ее устойчивости к терморазложению.

Данные табл. 2 показывают, что в низкотемпературном интервале (до 230 °С) у подложки из коры березы присутствуют два пика термического разложения, в отличие от подложки из луба. Вероятно, это обусловлено различиями процессов удаления воды из бересты и луба. Также при небольшой разности (в 7.9 °С) температур максимального разложения подложек из луба и коры березы они значительно (вдвое) различаются по скорос-

ТАБЛИЦА 2

Данные дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) образцов подложек из луба и коры березы

Материал подложки образца	Температура пиков термического разложения, T_{max} , °С	Скорость разложения при T_{max} , %/мин	Потеря массы при T_{max} , %
Кора березы	73.7	0.38	0.6
	83.7	0.41	1.4
	353.7	3.14	43.6
Луб коры березы	98.2	0.79	2.6
	345.8	6.55	43.5
Луб с K_2HPO_4 *	106.2	0.90	2.9
	306.2	6.61	32.3
Луб коры березы с K_2HPO_4 *	87.6	0.85	2.6
	312.4	4.58	32.1

*Исходное содержание фосфора 3.5 мас. %.

ти термодеструкции. Следует отметить, что изменения в процессах термодеструкции, к которым приводит пропитка подложки из коры березы раствором гидрофосфата, по своему характеру аналогичны изменениям для подложки из луба и отличаются значениями температур максимумов разложения (см. табл. 2).

Отсутствие каких-либо дополнительных процессов разложения, кроме удаления воды, при нагревании пропитанных подложек до 230 °С свидетельствует о термостабильности образующихся при взаимодействии с K_2HPO_4 веществ и, как следствие, сетчатых новообразований в подложках (см. рис. 3, табл. 2).

Результаты термического анализа показывают, что максимальную температуру сушки БУ с различным содержанием соли целесообразно ограничить значением 230 °С.

Ранее было установлено, что повышение температуры сушки БУ на основе подложек из луба коры березы приводит к уменьшению вымывания фосфатов водой [14]. Однако повышение температуры сушки различным образом влияет на устойчивость БУ к вымыванию из них фосфатов и калия (рис. 4). Так, в интервале температур от 60 до 170 °С устойчивость БУ к вымыванию калия выше и увеличивается практически линейно. Вероятно, в этом температурном интервале более прочному закреплению калия в подложке способствует его взаимодействие с функциональ-

ными группами луба, в частности ионный обмен с $COOH$ -группами.

Максимальной устойчивостью в отношении вымывания фосфатов и калия характеризуются БУ, получаемые в результате их высушивания при 180–230 °С. При этом устойчивость по фосфатам в среднем на 8.8 % превышает этот показатель для калия (см. рис. 4). При температурах сушки более 230 °С устойчивость БУ к вымыванию активных веществ снижается, что согласуется с данными термического анализа.

Следует отметить, что использование стадии изотермической выдержки пропитанных раствором соли подложек из луба и коры березы приводит к незначительному повышению их водостойкости по калию: достигаемое увеличение не превышает 3.2 %. Этот прием позволяет увеличить устойчивость к вымыванию из БУ фосфатов в среднем на 13 % в интервале температур сушки 180–220 °С [14].

Установлено, что обработка раствором 0.1 М HNO_3 (см. рис. 1) приводит к увеличению водостойкости образцов БУ, высушенных при температуре ≥ 170 °С (см. рис. 4 и 5). Сравнительный анализ данных рис. 4 и 5 показывает, что кислотная обработка оказывает большее позитивное влияние на устойчивость БУ к вымыванию калия. Так, устойчивость образца удобрения, высушенного при 200 °С, в отношении калия и фосфатов после подкисле-

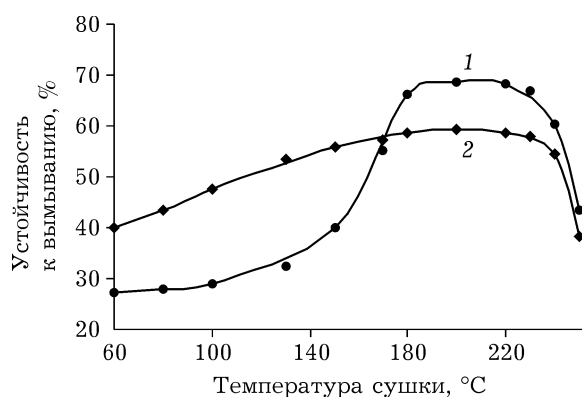


Рис. 4. Влияние температуры сушки биокomпозитных удобрений на основе подложек из луба коры березы на устойчивость к вымыванию фосфатов (1) и калия (2). Исходное содержание фосфора 3.5 мас. %, калия 8.9 мас. %.

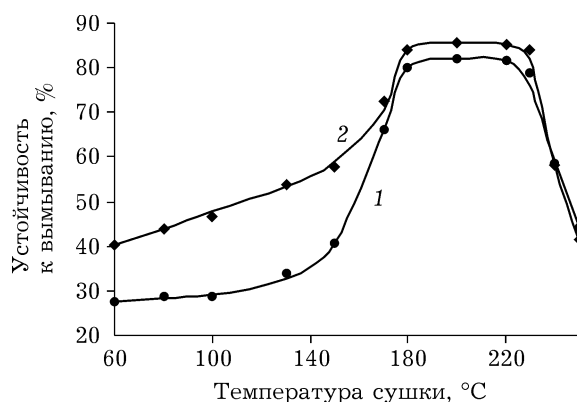


Рис. 5. Влияние кислотной обработки биокomпозитных удобрений на основе подложек из луба коры березы, высушенных при различной температуре, на устойчивость к вымыванию фосфатов (1) и калия (2). Исходное содержание фосфора 3.5 мас. %, калия 8.9 мас. %.

ния увеличивается в 1.4 и 1.2 раза соответственно. Отметим, что этот образец характеризуется немного лучшей (на 3.5 %) способностью удерживать калий по сравнению с фосфатами (см. рис. 5).

Как уже отмечалось, кислотная обработка приводит к уменьшению цветности водных вытяжек из образцов БУ за счет уменьшению растворимости веществ, которые образуются в результате взаимодействия подложек из луба и коры березы с растворами щелочной соли (K_2HPO_4), используемой для пропитки, и последующей сушки при 200 °С [14]. Очевидно, такая обработка приводит к повышению стабильности сетчатых структур, обнаруженных на поверхности подложки методом РЭМ (см. рис. 2) и способных замедлять вымывание активных компонентов из получаемых удобрений.

Установлено, что кислотная обработка БУ на основе подложки из коры березы по-разному влияет на устойчивость к вымыванию фосфатов и калия (табл. 3). Исследования проводились на образцах, содержащих 3.5 мас. % фосфора и, соответственно, 8.9 мас. % калия. Биоккомпозитные удобрения на основе подложек из коры березы характеризуются мень-

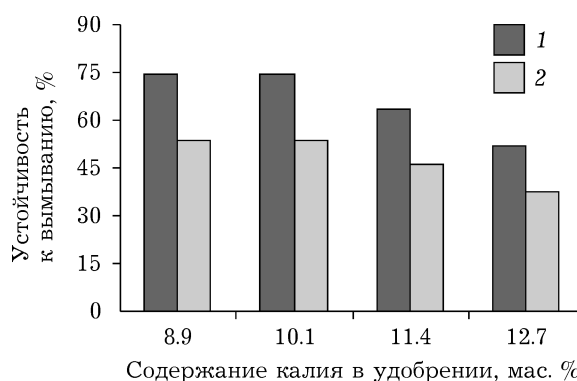


Рис. 6. Влияние исходного содержания калия в биоккомпозитных удобрениях на основе подложки из луба (1) и коры березы (2) на устойчивость к его вымыванию водой. Продолжительность вымывания 24 ч.

шей устойчивостью к вымыванию калия. Отметим, что вымывание калия из образцов БУ водой в течение 24 ч мало зависит от концентрации кислоты, используемой для обработки, а положительный эффект такой обработки незначителен.

Для удобрений на основе подложки из луба наблюдается одинаковая тенденция влияния концентрации раствора кислоты на их устойчивость к вымыванию, как фосфатов, так и калия (см. табл. 3). Наибольшее увеличение

ТАБЛИЦА 3

Влияние концентрации азотной кислоты на устойчивость биоккомпозитных удобрений БУ к вымыванию фосфатов и калия водой

Материал подложки БУ	Концентрация HNO_3 , моль/л	Устойчивость к вымыванию*, %			
		фосфатов		калия	
		Время		10 мин	24 ч
Луб коры березы	0	68.7±1.2	56.7±0.9	59.3±1.2	49.5±1.1
	0.05	72.7±1.3	63.8±1.1	67.4±1.3	59.6±1.2
	0.10	81.7±1.3	70.5±1.2	85.2±1.3	74.7±1.3
	0.15	81.3±1.2	69.7±1.2	84.9±1.2	74.1±1.2
	0.25	77.6±1.1	64.2±1.1	79.6±1.2	66.3±1.1
	0.50	74.8±1.2	56.1±1.0	74.5±1.1	60.5±0.9
Кора березы	0	64.1±1.2	54.6±1.0	60.1±1.2	50.4±1.2
	0.05	68.5±1.3	59.6±1.1	65.4±1.3	53.3±1.2
	0.10	76.3±1.2	68.6±1.3	71.5±1.2	53.8±1.3
	0.15	75.9±1.3	68.2±1.2	70.9±1.3	54.2±1.1
	0.25	70.7±1.2	62.1±1.2	66.3±1.1	52.3±1.0
	0.50	67.2±1.1	55.4±1.1	63.7±1.0	51.4±1.1

* От исходного содержания в БУ.

ТАБЛИЦА 4

Вымывание фосфатов и калия из биокomпозитных удобрений (БУ) на основе луба и коры березы (исходное содержание фосфора и калия в БУ 4.0 и 10.1 мас. %)

Материал подложки БУ	Устойчивость к вымыванию*, %							
	фосфатов				калия*, %			
	Время, ч							
	24	48	72	96	24	48	72	96
Луб коры березы	70.3	68.1	65.9	63.6	74.2	71.8	69.9	67.6
Кора березы	68.2	66.7	65.5	63.4	63.3	59.4	55.1	52.6
“Кемира-Универсал 2”**	72.1	61.5	47.4	36.6	52.3	24.3	2.8	0

*От исходного содержания в БУ.

** Образец сравнения.

устойчивости этих БУ к вымыванию калия достигается за счет их обработки растворами 0.10–0.15 М HNO_3 – в среднем в 1.5 раза.

Данные табл. 3 показывают, что БУ на основе подложки из коры березы по своей устойчивости к вымыванию фосфатов уступают БУ на основе подложек из луба только в первые 10 мин. В дальнейшем свойства этих образцов мало отличаются друг от друга. Максимальное повышение устойчивости образцов БУ на основе подложек из коры березы достигается в результате обработки растворами 0.10–0.15 М HNO_3 – в среднем в 1.2 раза. Применение более концентрированных растворов кислоты нецелесообразно из-за уменьшения устойчивости образцов.

Менее прочное удерживание калия подложкой из коры березы, вероятно, обусловлено наличием на ее поверхности ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , обнаруженных с помощью ЭПР. При этом подложка из коры березы содержит существенно больше ионов Fe^{3+} , чем подложка из луба [12]. Вероятно, электростатическое

отталкивание калия от положительно заряженных активных центров подложки из коры может ограничивать прочность его закрепления на изучаемой поверхности.

На устойчивость удобрений к вымыванию водой калия влияет его исходное содержание в БУ (рис. 6). Видно, что нанесение на подложку более 10.1 мас. % калия приводит к уменьшению устойчивости получаемых БУ к его вымыванию.

Важно отметить, что образцы БУ с наибольшей водостойкостью исходно содержат 8.9 и 10.1 мас. % калия и, соответственно, 3.5 и 4.0 мас. % фосфора (см. табл. 1). При таком исходном содержании фосфора получены БУ с минимальным вымыванием фосфатов [14]. Очевидно, полученные при нанесении на подложку не более 29.5 мас. % $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ БУ наиболее устойчивы к вымыванию водой калия и фосфатов (см. рис. 6, табл. 1).

Изучено вымывание активных компонентов водой в течение 96 ч из образцов БУ на основе подложек из луба и коры березы, содержащих 4.0 мас. % фосфора и 10.1 мас. % калия. Из данных табл. 4 следует, что в течение 24 ч из образцов БУ вымывается водой наибольшее количество фосфатов и калия. В течение последующего времени вымывание активных компонентов замедляется, о чем свидетельствует изменение устойчивости БУ. Так, для образца БУ на основе подложек из луба среднесуточные уменьшения устойчивости к вымыванию фосфатов и калия составляют 2.24 и 2.20 % в сутки. С учетом этих значений рассчитан период полного удаления фосфатов и калия из БУ, который составил 31.3 и 33.7 сут соответственно.

ТАБЛИЦА 5

Влияние добавок биокomпозитных удобрений (БУ) на основе подложек из луба и коры березы на величину $\text{pH}_{\text{КСИ}}$ торфяного грунта

Содержание БУ в грунте, мас. %	pH грунта с БУ на основе подложки	
	из луба березы	из коры березы
0	6.55±0.05	6.55±0.05
5	6.55±0.05	6.55±0.05
10	6.45±0.05	6.50±0.05
15	6.40±0.05	6.40±0.05
25	6.25±0.05	6.30±0.05

Установлено, что по устойчивости к вымыванию фосфатов и калия БУ на основе подложек из луба и коры березы превосходят промышленное гранулированное удобрение с торговым названием “Кемира-Универсал 2” (табл. 4).

Эксперимент по вымыванию фосфатов и калия водой в течение 30 сут из БУ на основе подложек из луба и коры березы показал, что в них остается не менее 19.5 % активных компонентов от их исходного количества в удобрениях. Способность к медленному вымыванию этих активных компонентов в течение длительного времени обуславливает эффект пролонгированного действия получаемых БУ.

Поскольку для повышения устойчивости БУ к вымыванию из них активных компонентов применяли стадию кислотной обработки (см. рис. 1), представляло интерес оценить влияние внесения этих удобрений на рН почвы. В табл. 5 приведены результаты определения показателя $pH_{КС1}$ торфяного грунта, содержащего разное количество удобрений, свойства которых показаны в табл. 4.

Видно, что внесение в грунт до 15 мас. % исследуемых удобрений не приводит к существенному изменению его кислотности. Такие значения рН являются граничными между слабокислыми и нейтральными классами почвогрунтов. При внесении большего количества образца БУ грунтовая смесь становится слабокислой [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод пропитки пористых подложек из луба и коры березы водным раствором K_2HPO_4 позволяет получать БУ с повышенной устойчивостью к вымыванию водой фосфатов и калия.

Установлено, что устойчивость БУ на основе подложки из луба коры березы к вымыванию калия выше по сравнению с подложкой из коры березы в среднем в 1.2 раза.

В результате исследований установлено, что наибольшая устойчивость БУ к вымыванию калия и фосфатов достигается при одинаковых условиях получения: изотермическая выдержка пропитанных образцов при 100 °С в течение 2 ч, сушка при 180–220 °С и после-

дующая обработка раствором 0.1 М HNO_3 . При этом количество соли, наносимой на подложки, не должно превышать 29.5 мас. %. Выявленные изменения в морфологии БУ, полученных в этих условиях, обеспечивают увеличение их устойчивости к вымыванию активных компонентов. Показано, что получаемые удобрения обладают способностью к замедленному вымыванию фосфатов и калия водой – через 30 сут в них остается не менее 19.5 % активных компонентов. Это обеспечивает эффект пролонгированного действия предлагаемых удобрений.

Установлено, что внесение таких удобрений в грунт в количестве до 15 мас. % слабо влияет на его кислотность.

Показано, что БУ на основе подложек из луба и коры березы по устойчивости к вымыванию фосфатов не уступают промышленному гранулированному удобрению, а по устойчивости к вымыванию калия превосходят его.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект REMEF1 60714X0031).

В работе использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

- 1 Беловежец Л. А., Волчатова И. В., Медведева С. А. // Химия раст. сырья. 2010. № 2. С. 5–16.
- 2 Czekala J., Wroblewska H., Piotrowska M. // Ecol. Chem. Eng. A. 2010. Vol. 17, No. 6. P. 585–591.
- 3 Волчатова И. В., Медведева С. А. // Экология и промышленность России. 2010. Апрель. С. 55–57.
- 4 DE Pat. No. 102006019939 B4. C05G1/00, 2010.
- 5 DE Pat. No. 102009035616 A1. C05F15/00, 2011.
- 6 EP Pat. No. 2279989 A2. C05C1/02, 2011.
- 7 JP Pat. No. 3474802 B2. C05G3/00, 2003.
- 8 Pantang LU, Yanfei Zhahg, Cong Jia, Chongji Wang, Xiao Li, Min Zhang // BioResources. 2015. Vol. 10, No. 4. P. 7877–7888.
- 9 Trenkel M. E. Slow- and Controlled – Releas and Stabilized Fertilizers: An option for Ebhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Second ed. Paris: IFA, 2010. 160 p.
- 10 Zhang Q. L., Zhang M., Tian W. P. // Soil and Environ. Sci. 2001. Vol. 10(2). P. 98–10.
- 11 DE Pat. 4211013 A1. C05G5/00, 1993.
- 12 Кузнецова С. А., Кузнецов Б. Н., Скурыдина Е. С., Максимов Н. Г., Калачева Г. С., Ульянова О. А., Скворцова Г. П. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2013. Т. 6 (4). С. 380–393.
- 13 Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2015. Т. 8 (1). С. 25–34.

- 14 Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2015. Т. 8 (3). С. 413–421.
- 15 Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 6. С. 673–678.
- 16 Котова Д. Л., Девятова Т. А., Крысанова Т. А., Бабенко Н. К., Крысанов В. А. Методы контроля качества почвы. Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. 106 с.
- 17 Кислицын А. Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесная промышленность, 1990. 312 с.