

АГРОХИМИЯ

В. В. БУТКЕВИЧ, А. А. ГЕРМАНОВ и К. И. ГАДАЛОВА

О ПРИЧИНАХ УВЕЛИЧЕНИЯ ДОСТУПНОСТИ РАСТЕНИЯМ P_2O_5 ФОСФОРИТА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЕГО ХЛОРИРОВАНИЯ*(Представлено академиком Д. Н. Прянишниковым 7 VI 1939)*

Исследованиями, проведенными в лаборатории Д. Н. Прянишникова, с достаточной очевидностью было показано отрицательное значение в питательной среде $CaCO_3$ как соединения, понижающего способность растений поглощать фосфор из различных труднорастворимых фосфатов кальция, причем специально отмечалось, что «в случае фосфорита введение углекислого кальция оказывает резкое подавляющее влияние, в случае же растворимого фосфата не влияет заметным образом на урожай» (1).

Отрицательное значение в том же направлении $CaCO_3$ отмечалось также К. К. Гедройцем (2), О. К. Кедровым-Зихманом (3), Ф. В. Чириковым (4) и другими (5-8).

Нет оснований полагать, что $CaCO_3$, входящий в состав фосфорита, действует иным образом по сравнению с тем $CaCO_3$, который специально добавлялся к питательной среде в опытах перечисленных выше авторов. Более того, надо полагать, что $CaCO_3$, входящий в состав фосфорита, понижая его относительную эффективность по сравнению с другими фосфатами, должен быть еще более вредным, поскольку, находясь непосредственно в зоне соприкосновения корневого волоска с частицей фосфорита и отличаясь к тому же большей растворимостью по сравнению с фосфоритом кальция фосфорита, не может не парализовать растворяющего действия корневой системы на эти фосфатные соединения фосфорита. И лишь после разрушения $CaCO_3$, наиболее активной его части в первую очередь, углекислота приобретает, как мы увидим ниже, значительно более высокую способность растворять фосфатные соединения фосфорита. Последнее является, очевидно, справедливым не только в отношении фосфатов кальция, но также фосфатов железа и глинозема, содержащихся в фосфорите, усвояемость которых понижается, правда, слабее, но все же достаточно заметным образом от присутствия в питательной среде относительного избытка $CaCO_3$ (1).

Известно, что почвы кислые, не насыщенные основаниями, обладая способностью жадно поглощать кальций, создают условия, при которых эффективность фосфорита как удобрения иногда повышается до действия суперфосфата (9-12). Если отмеченные признаки почвы выражены слабо, то необходимо длительное (несколько лет) пребывание фосфоритной муки в почве, чтобы ее действие приблизилось к уровню действия суперфосфата на первую удобряемую им культуру (11).

Какие изменения должны произойти в частицах фосфорита, в результате которых его действие на растения приближается к действию растворимого фосфата? Необходимо ли для основной массы наших почв, отзывчивых на фосфор, стремиться к столь сильному разложению фосфоритной муки, как это достигается в процессе, например, суперфосфатного производства, или можно ограничиться меньшей степенью воздействия? Эти вопросы имеют принципиально важное значение с точки зрения дифференцированного подхода к технологии фосфатных удобрений применительно к основным нашим почвенным зонам. Такой подход даст возможность повысить коэффициент полезного действия реагентов, которые могут быть использованы для обработки фосфоритной муки, и понизить в ряде случаев процесс ретроградации ее P_2O_5 в почве.

В условиях современного суперфосфатного производства требуется около 741 кг (в пересчете на моногидрат) серной кислоты на 1 т фосфоритной муки или 644 кг моногидрата на 1 т апатита (концентрата).

При разработанном нами процессе хлорирования (без нагрева извне), который основан на способности частиц фосфоритной муки активно поглощать газообразный хлор, поглощается около 50 кг хлора на 1 т фосфорита. Происходящие при этом изменения в частицах фосфорита не вызывают перехода основной массы их фосфорной кислоты в воднорастворимое состояние, а следовательно не создают и опасений ее ретроградации в почве. В то же время эти изменения могут быть вполне достаточными, чтобы сильно повысить доступность P_2O_5 фосфорита растениям.

Наши опыты с егорьевскими фосфоритами показали, что хлор вызывает разрушение значительной (около $\frac{1}{3}$) и при этом наиболее активной части $CaCO_3$ фосфорита. В результате хлорирования эта гидротитическая щелочная соль переходит в $CaCl_2$. В связи с этим, как показали наши опыты, углекислота, взятая из баллона (а следовательно и выделяемая корнями), уже не вызывает появления в растворе бикарбоната кальция, вредное значение которого как соединения, подавляющего способность растений поглощать фосфор из $Ca_3(PO_4)_2$, было показано ранее специальным физиологическим опытом (14).

Водная вытяжка из фосфорита (1 : 5), имеющая рН от 6,5 до 7,0 после хлорирования подкислялась до величины рН от 3 до 3,5, причем в этой вытяжке титруемая кислотность выражалась в 100—240 см³ 0,1 N $Ca(OH)_2$ (1 на 100 г хлорофоса (хлорированного фосфорита). Такое подкисление фосфоритной муки с точки зрения того, что нам известно о влиянии кислотности торфа, физиологически кислых солей, почвенной кислотности на доступность P_2O_5 фосфорита растениям, может расцениваться только с положительной стороны. Хлорирование фосфоритной муки при содержании в ней влаги 1,5% увеличило содержание в ней воднорастворимой P_2O_5 с 0,01% (исходный продукт) до 3,7% (от валового содержания P_2O_5) и при влажности 7,7% до 6,6% (1,13% от веса фосфоритной муки). Количество усвояемой P_2O_5 (по методу Петермана) повышалось в фосфоритной муке под влиянием хлора почти в 10 раз, а именно до 2—3% (до 10—15% от общей P_2O_5), при содержании усвояемой в исходном продукте (фосфоритной муке) около 0,3% (от веса фосфоритной муки). Расчеты показывают, что для получения 1 кг усвояемой P_2O_5 затрачивается при получении хлорофоса 1,7—2,5 кг хлора, а при производстве суперфосфата 3,6—4,2 кг серной кислоты.

Лабораторные опыты показали, что под влиянием хлорирования возрастает растворяющее действие углекислоты на частицы фосфорита, что является весьма важным для понимания отличий в механизме действия

(1 Индикатор—фенол-фталеин.

корней растений на частицы фосфоритной муки и хлорофоса. Повышенное растворяющее действие углекислоты на хлорофос понятно, так как в нем разрушена наиболее подвижная часть CaCO_3 . Отмеченное повышенное растворяющее действие углекислоты на хлорофос сохранялось и в последующих вытяжках, до 5-й включительно, причем предел этого относительно высокого действия CO_2 на хлорофос по сравнению с фосфоритной мукой не был установлен.

Последовательные вытяжки, полученные из фосфоритной муки и хлорофоса реактивом Петермана, показали, что повышенное содержание усвояемой P_2O_5 в хлорофосе сохраняется также и при последующих вытяжках из тех же навесок фосфатных удобрений, причем отличия между фосфоритной мукой и хлорофосом постепенно сглаживаются:

Последовательность вытяжек при насыщении воды CO_2 (из баллона)	I	II	III	IV	V	Извлечено в сумме
Извлечено г P_2O_5 в пересчете на 1 кг удобрения						
из фосфоритной муки	0.042	0.028	0.036	0.047	0.037	0.19
из хлорофоса	1.45	1.42	1.50	1.43	1.40	7.20

Извлечено г CaO в пересчете на 1 кг удобрения						
из фосфоритной муки	2.18	1.63	1.02	0.77	0.66	6.26
из хлорофоса	30.72	15.14	8.03	2.27	2.01	58.17

Процент усвояемой P_2O_5 (по Петерману) в пересчете на абсолютно сухую навеску

Последовательность вытяжек реактивом Петермана	I	II	III	IV	Извлечено реактивом Петермана в сумме
из фосфоритной муки	0.40	0.37	0.36	0.41	1.54
из хлорофоса	2.61	0.62	0.48	0.52	4.23

Вегетационные опыты показали положительный эффект обработки фосфоритной муки не только хлором, но также и хлороводородом. Эти опыты показали также, что изучаемые нами процессы хлорирования фосфоритной муки, осуществляемые без ее подогрева извне (сопровожаемые выделением тепла), могут проявлять свое положительное действие на растения не только повышением доступности для них фосфора, но также и других элементов, как-то серы и «микроэлементов», о чем будет сообщено позже.

В заключение отметим, что изучаемый нами процесс хлорирования не вызывал ухудшения физических свойств фосфоритной муки, характеризующих ее высокую степень раздробленности и хорошую рассеваемость.

Лаборатория минеральных удобрений
Всесоюзного института удобрений,
агротехники и агропочвоведения
Москва

Поступило
7 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Прянишников, Из результ. вег. оп. и лабор. раб. за 1904, 1906, 1907 гг. ² К. К. Гедройц, Журн. опытно. агроном., (1905). ³ О. К. Кедров-Зихман и О. Э. Зихман, Белорусск. с.-х. академия, I (1926). ⁴ Ф. В. Чириков, Из результ. вег. оп. и лабор. раб., XI (1918). ⁵ А. З. Ламбин, Из результ. вег. оп. и лабор. раб., XV (1930). ⁶ Н. Д. Смирнов, цит. по В. А. Бекетову, Фосфоритная мука, (1936). ⁷ Kellner u. Wötscher, цит. по Д. Н. Прянишникову. ⁸ Söderbaum, Bied. Centr. (1903). ⁹ Д. В. Дружинин и З. И. Строгонова, Тр. НИУ, в. 109 (1932). ¹⁰ А. Н. Лебедев, Сборн. Фосфорит, НИУ (1935). ¹¹ Л. Л. Балашов, Сборн. Фосфоритная мука, (1936). ¹² Б. А. Голубев и Л. И. Иванова, Из результ. вег. оп. и лабор. раб., XIV (1938). ¹³ И. Гофман, Я. Зильберман, И. Островский, Технология суперфосфата (1937). ¹⁴ В. В. Буткевич, Из результ. вег. оп. и лабор. раб., XIV (1928). ¹⁵ В. В. Буткевич, А. А. Германов и Т. П. Жданова, Хим. соц. зем., № 9 (1937). ¹⁶ С. Н. Розанов, Хим. анализ. удобрений, I (1933).