

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ / PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58>

ВЛИЯНИЕ НИТРАТОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА И МАГНИЯ НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАЛИЕВО-ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Научная статья

Гороховский А.В.^{1,*}, Шевченко А.А.²¹ORCID : 0000-0002-4210-3169;^{1,2} Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (algo54[at]mail.ru)

Аннотация

Исследовано влияние добавок нитратов железа и магния на процесс гелеобразования в водном растворе калиево-фосфатного стекла. Показано, что добавки нитрата двухвалентного железа способствуют более полному гелеобразованию в исследованной системе, по сравнению с добавками нитрата трехвалентного железа и магния. Изучена структура аэрогелей, полученных на основе жидкого калиево-фосфатного стекла. Показано, что гели с добавками нитрата железа имеют более связанную структуру, сформированную пиррофосфатными цепочками и содержат в своем составе нитрат-ионы при общем содержании азота 15-20 ат.%. Исследована кинетика растворения полученных аэрогелей в воде. Установлено, что скорость растворения изученных гелей в воде после первых 5 дней линейно зависит от времени выдержки, так же как и скорость перехода в раствор нитрат-ионов. На основании полученных результатов делается вывод о возможности использования полученных гелей в качестве комплексных удобрений пролонгированного действия.

Ключевые слова: жидкие калиево-фосфатные стекла, гели, структура, кинетика растворения, комплексные удобрения пролонгированного действия.

THE EFFECT OF FERROUS IRON AND MAGNESIUM NITRATES ON GEL FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POTASSIUM PHOSPHATE GLASSES

Research article

Gorokhovskiy A.V.^{1,*}, Shevchenko A.A.²¹ORCID : 0000-0002-4210-3169;^{1,2} Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation

* Corresponding author (algo54[at]mail.ru)

Abstract

The influence of iron and magnesium nitrate additives on the gel formation process in aqueous solution of potassium phosphate glass has been studied. It was shown that additives of ferrous iron nitrate promoted more complete gel formation in the studied system in comparison with additives of ferric iron nitrate and magnesium. The structure of aerogels obtained on the basis of liquid potassium phosphate glass was examined. It was demonstrated that gels with iron nitrate additives have more cohesive structure formed by pyrophosphate chains and contain nitrate ions with the total nitrogen content of 15-20 at. %. Dissolution kinetics of the aerogels obtained in water was researched. It was established that the dissolution rate of the studied gels in water after the first 5 days linearly depends on the soak period as well as the rate of nitrate-ions transfer into solution. On the basis of the obtained results, it was concluded that the gels obtained can be used as complex fertilizers with prolonged release.

Keywords: liquid potassium phosphate glasses, gels, structure, dissolution kinetics, prolonged-release complex fertilizers.

Введение

Известно, что традиционные азотсодержащие удобрения (нитраты, мочевины, аммофос) имеют высокую скорость растворения в воде. В результате большая часть азота (70-85%) при поливе вымывается из почвы и загрязняет окружающую среду [1], [2]. Внедрение нитрат-ионов в оксидную матрицу, имеющую регулируемую скорость растворения в воде, позволит значительно увеличить эффективность использования удобрений, снизить их количество, вносимое в почву и, как следствие, снизить загрязнение подпочвенных вод нитратами [3], [4].

Калиево-фосфатные стекла, как вариант материала для формирования матрицы, содержащей нитрат-ионы, представляют особый интерес, в связи с тем, что и фосфор и калий являются важнейшими по значению, после азота, элементами, необходимыми для нормального развития растений. Низкая температура варки калиево-фосфатных стекол позволила предположить, что возможно введение в их состав нитрат-ионов, при использовании в составе шихты смеси фосфатов и нитратов. Однако, попытки варки подобных стекол при температурах ниже температуры стабильности ионов NO_3^- (500-550°C) показали, что получаемые расплавы представляют собой две несмешивающиеся жидкие фазы, интенсивно кристаллизующиеся при охлаждении. В связи с этим, для диспергирования нитрат-ионов в фосфатной матрице аморфного строения был выбран метод, аналогичный рассмотренному в ранее опубликованных работах [5], [6], в которых, в частности, было показано, что стекла, имеющие химический состав метафосфата натрия (NaPO_3), довольно легко могут быть переведены в форму натриево-фосфатного жидкого стекла, а полученный коллоидный раствор может быть преобразован в гель при его перемешивании с водным раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

имеющим концентрацию не менее чем 0,56М. Однако присутствие Al^{3+} в удобрениях в количестве, превышающем 1 мол.%, является нежелательным, ввиду токсичности ионов алюминия для растений [4].

В этой связи целью настоящего исследования являлось получение стабильных аквагелей при взаимодействии калиево-фосфатного жидкого стекла с водным раствором $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, используемого в качестве гелеобразователя, и дальнейшее получение на этой основе фосфатно-нитратных ксерогелей, перспективных для применения в качестве комплексных удобрений с регулируемой растворимостью в воде. Выбор нитрата двухвалентного железа в качестве гелеобразователя вместо нитрата алюминия объясняется тем, что эффект гелеобразования в жидком калиево-фосфатном стекле может быть достигнут при введении любого нитрата металла, водный раствор которого имеет значение pH менее 7,8-8,0 [7]. Дополнительно исследовалась возможность получения аналогичного эффекта при введении в раствор жидкого калиево-фосфатного стекла добавок $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, принимая во внимание, что соли магния вызывают эффект гелеобразования в водных растворах некоторых органических полимеров [8]. Кроме того, учитывался тот факт, что магний является важным микроэлементом и его присутствие должно увеличивать положительный эффект от использования синтезированного таким образом комплексного удобрения.

Методы и принципы исследования

Фосфатное стекло, использованное для получения водных растворов (жидкого стекла), получали на основе шихты, содержащей $NH_4H_2PO_4$ (СТР 98%+) и K_2HPO_4 (Alquime 98%+) в весовом соотношении 2:3. Варку стекла проводили в муфельной электропечи Thermoline 62700 в алундовом тигле при температуре 350 °С в течение 1 часа. Расплав стекла отливали в дистиллированную воду при весовом соотношении вода: стекло равном 2:1 и растворяли в воде при интенсивном перемешивании в течение 4 часов при температуре 60 °С.

Полученный раствор смешивали при комнатной температуре с водным раствором $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или их смесей (все Aldrich 98+); и интенсивно перемешивали в течение получаса до полной гомогенизации. В ряде экспериментов вместо нитрата двухвалентного железа использовался нитрат трехвалентного железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. После прекращения перемешивания в полученном растворе формировался гель, который далее фильтровался с помощью бумажного фильтра Whatman 40 и подвергался просушиванию в сушильном шкафу в течение 24 часов при 60 °С.

По указанной методике было получено несколько типов гелей. Состав смесей, использованный для их приготовления, представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав смесей, использованных для формирования гелей на основе базового фосфатного стекла (ФС)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.1>

№ смеси	Обозначение смеси	Содержание компонентов, г				V*, %
		$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ФС	H_2O	
1	3Fe	3	0	4.7	15	90
2	2Fe-1Mg	2	1	4.7	15	62
3	2Mg-1Fe	1	2	4.7	15	35
4	3Mg	0	3	4.7	15	10

Примечание: * V – объемная доля геля после отстаивания

Гели, полученные после просушивания (аэрогели), исследовали методами электронной сканирующей микроскопии (электронный микроскоп Explorer Asprex FEI, оснащенный приставкой энерго-дисперсионного анализа (ЭДС)), ИК спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр ФТ-801), рентгеновского фазового анализа (рентгеновский дифрактометр ARLX'TRA (Cu K α , $\lambda = 0.15439$ нм)) и дифференциального термического анализа (дифференциальный сканирующий калориметр NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, скорость нагрева образцов 10 К·мин⁻¹).

Для изучения кинетики растворения полученных аэрогелей в воде проводилось тестирование в соответствии с методикой, представленной в работе [9]. Навески порошков аэрогелей №1 и 2 (фракция 0,16-0,315 мм) в количестве 10 г помещали в колбу и заливали дистиллированной водой (100 мл). Каждый образец выдерживался в воде соответствующее количество дней без перемешивания, после чего раствор отфильтровывался на бумажном фильтре (WhatmanNo40), остаток геля просушивался (60 °С, 24 ч) и взвешивался для определения потери массы, а полученный раствор анализировался на присутствие нитрат-ионов с помощью иономера И-160МИ с ион-селективным электродом NI4013.

Основные результаты и их обсуждение

При введении в водный раствор базового фосфатного стекла нитрата магния в составе смесей № 3 и 4 устойчивые гели получить не удалось; значительное количество воды, 65 и 90 объемн.%, соответственно, в состав геля не входило даже при длительной выдержке. Микрофотографии аэрогелей, полученных на основе составов № 1 и 2, приведены на рис.1. Данные гели имеют непрерывную структуру. При этом структура гелей, полученных с использованием добавок только нитрата железа – более однородна.

С целью полуколичественной оценки присутствия различных нутриентов в полученных аэрогелях использовался низкоэнергетический вариант энерго-дисперсионного (ЭДС) анализа (ускоряющее напряжение потока электронов

БЭВ), согласно которому можно, хотя и с высокой погрешностью ($\pm 20\%$), оценить в образцах содержание «легких» химических элементов, в частности азота (N) и кислорода (O).

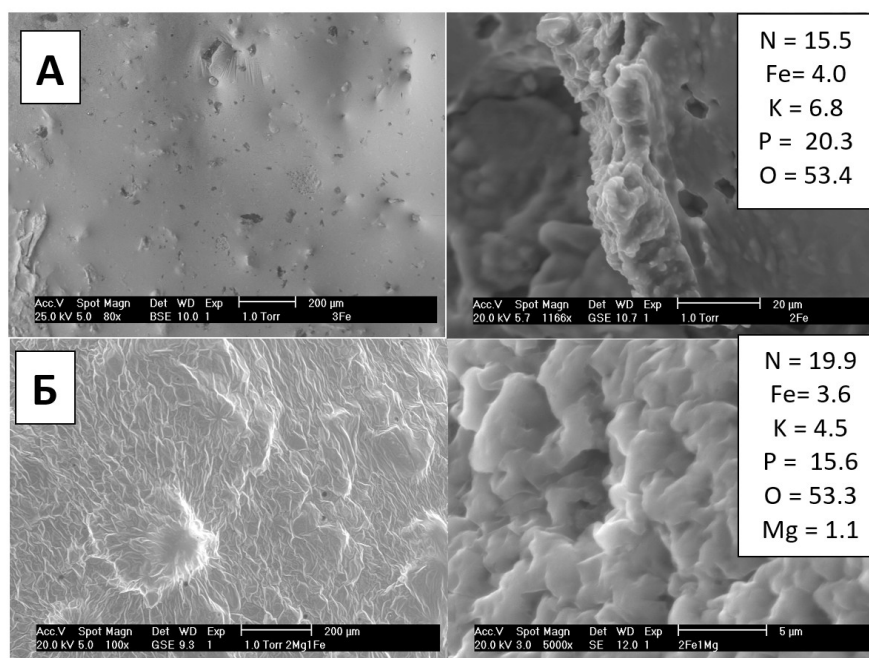


Рисунок 1 - Микрофотографии гелей, полученных с использованием нитрата железа (А) и смеси нитрата железа и нитрата магния (Б), а также их химический состав

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.2>

Примечание: данные ЭДС

Отметим, что полученные аэрогели характеризуются высоким содержанием нутриентов, обеспечивающих питание растений (N, P, K) а также включают химические элементы (Fe, Mg), являющиеся микроудобрениями (смотри данные, приведенные на Рис.1).

Данные ИК спектроскопии (рис. 2) позволяет сделать заключение о том, что структура полученных гелей, независимо от типа нитрата, использованного при гелеобразовании, формируется из структурных фрагментов, характерных для мета-фосфатных (полоса поглощения 995 см^{-1}) и пирофосфатных (полоса поглощения 1130 см^{-1}) стекол [10], а также содержит NO_3^- ионы (полоса поглощения 1384 см^{-1}) [11] и молекулярную воду (полоса поглощения 1672 см^{-1}) [12].

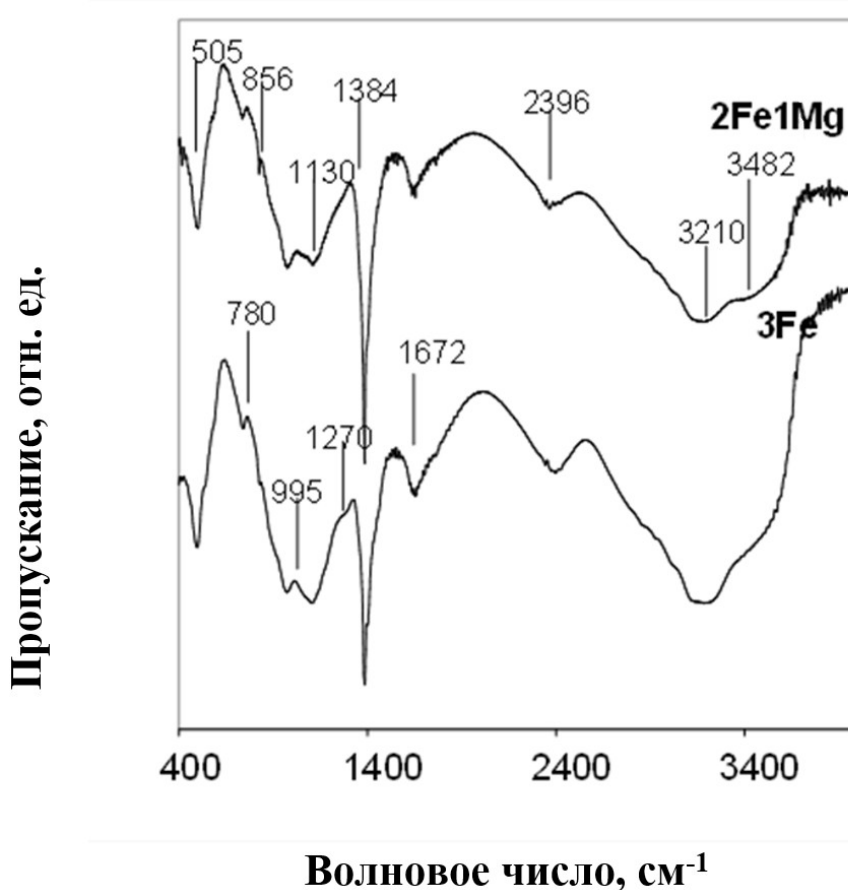


Рисунок 2 - ИК спектры пропускания аэрогелей №1 (3Fe) и №2 (2Fe1Mg)
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.3>

При этом, введение в состав гелеобразующего раствора нитрата магния вместо нитрата железа увеличивает долю метафосфатных структурных фрагментов и снижает долю пирофосфатных групп, а также увеличивает концентрацию нитрат-ионов.

Рентгеновские дифрактограммы полученных гелей, представленные на рис. 3. показывают, что аморфный аэрогель содержит включения кристаллических фаз KNO_3 и $K_{0,11}(NH_4)_{0,89}H_2PO_4$.

Следует отметить присутствие в конечном продукте соли аммония. Это позволяет предположить, что в системе в ходе варки стекла сохраняется некоторое количество ионов аммония, хотя ранее [13] отмечалось, что при 350 °C происходит почти полное разложение дигидрофосфата аммония.

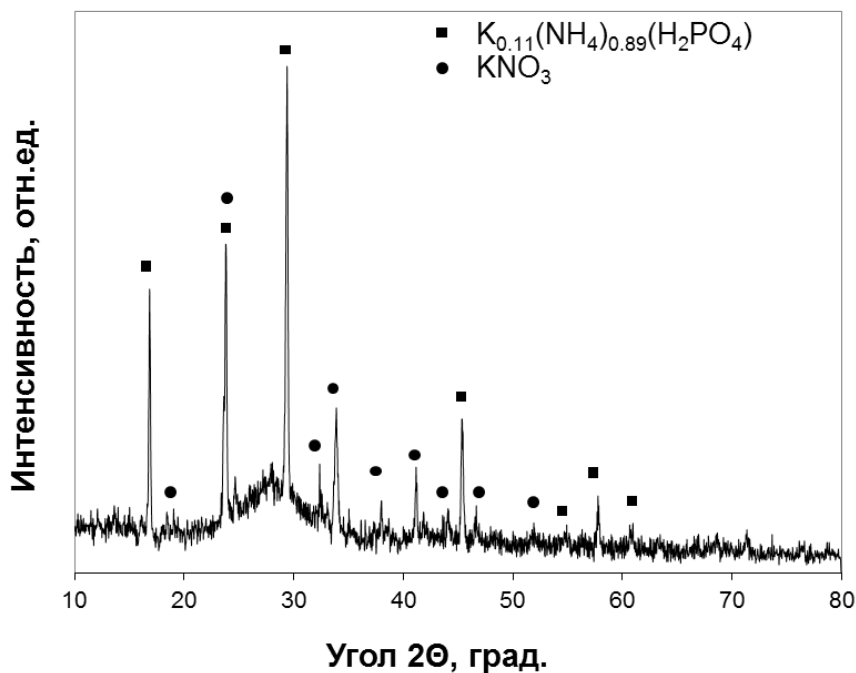


Рисунок 3 - Рентгеновская дифрактограмма аэрогеля №2 (2Fe-1Mg)
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.4>

Кроме того, возможно, что при перемешивании, в ходе процесса гелеобразования, в коллоидном растворе протекает окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся постепенным окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} с участием не только кислорода воздуха, но и нитрат-ионов. В последнем случае нитратный азот может восстанавливаться до аммонийной формы.

При этом, гелеобразование в фосфатном жидком стекле под действием нитрата двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является предпочтительным в сравнении с использованием для этой цели водного раствора нитрата трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, что подтвердили контрольные эксперименты. Это может быть связано с тем, что прямое введение в жидкое фосфатное стекло ионов Fe^{3+} приводит к очень быстрому локальному гелеобразованию; при этом большая часть нитрат-ионов остается в водном растворе, удаляемом из системы при фильтрации геля. В результате гель, полученный с использованием $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, после сушки, по данным низкоэнергетического энергодисперсионного анализа, содержит не более 10% азота и не является перспективным для использования в качестве азотсодержащего комплексного удобрения. С другой стороны, постепенное гелеобразование в растворе жидкого калиево-фосфатного стекла с добавками нитратов двухвалентного железа и магния, происходящее по мере окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , позволяет осуществить гелеобразование постепенно во всем объеме раствора; в результате нитрат-ионы оказываются равномерно распределены в структуре полученного геля.

Данные термического и термогравиметрического анализа (рис.4, 5) показывают, что полученные аэрогели включают в свой состав некоторое остаточное количество растворителя (H_2O). В образце №1 (3Fe) содержание физически сорбированной воды, удаляемой при нагреве в интервале до 120 °С, составляет около 3 масс.%, а в образце №2 (2Fe1Mg) – 13 масс.%. Присутствует также некоторое количество более прочно фиксированной в структуре геля воды, удаляемой в интервале температур 120-200 °С (10 и 4 масс.% для образцов №1 и 2, соответственно). Таким образом, общее содержание молекулярной воды в структуре обоих видов аэрогелей – сопоставимо (13 и 17 масс., соответственно для образцов №1 и 2), однако в аэрогеле, полученном при введении в жидкое калиево-фосфатное стекло только нитрата железа – эта вода связана в структуре геля значительно прочнее.

В температурном интервале 200-310 °С при нагревании образцов наблюдается серия эндотермических пиков. Согласно данным [14] эти пики можно отнести к реакции распада ионов NO_3^- .

На рис. 6 представлены кинетические кривые растворения в воде (потери массы) для аэрогелей, синтезированных за счет введения добавок нитрата Fe^{2+} и смеси нитратов Fe^{2+} и Mg^{2+} (порошок фракции 0,16-0,315 мм).

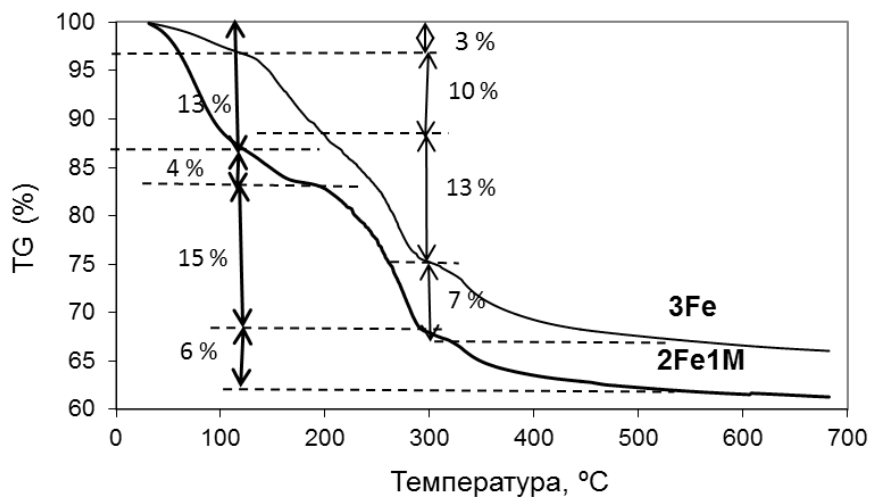


Рисунок 4 - Кривая термогравиметрического анализа образцов порошков № 1(3Fe) и №2 (2Fe1Mg)
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.5>

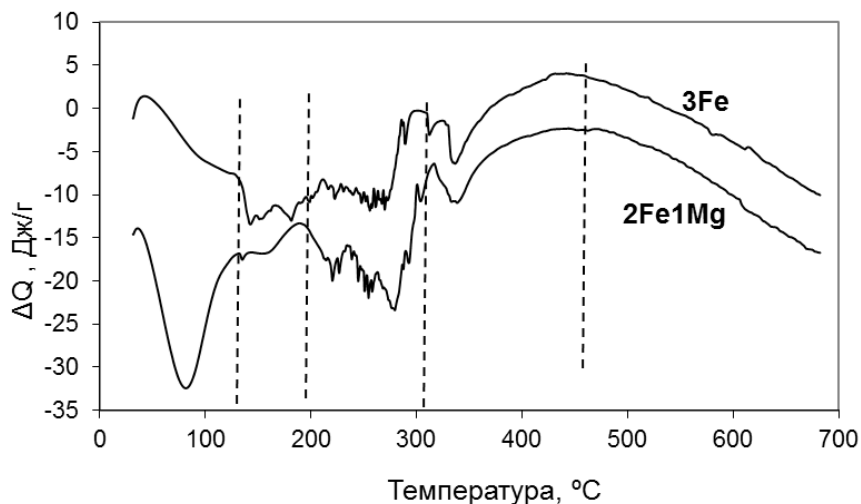


Рисунок 5 - Кривая термического анализа образцов порошков № 1(3Fe) и №2 (2Fe1Mg)
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.6>

Полученные результаты показывают, что процесс растворения (гидролиза) имеет пролонгированный характер, причем для геля №1 (3Fe) стабильность структуры несколько выше. Время полной деградации структуры геля составляет более 30 дней, что соответствует требованиям, предъявляемым к удобрениям пролонгированного действия [1], [2], [3], [4].

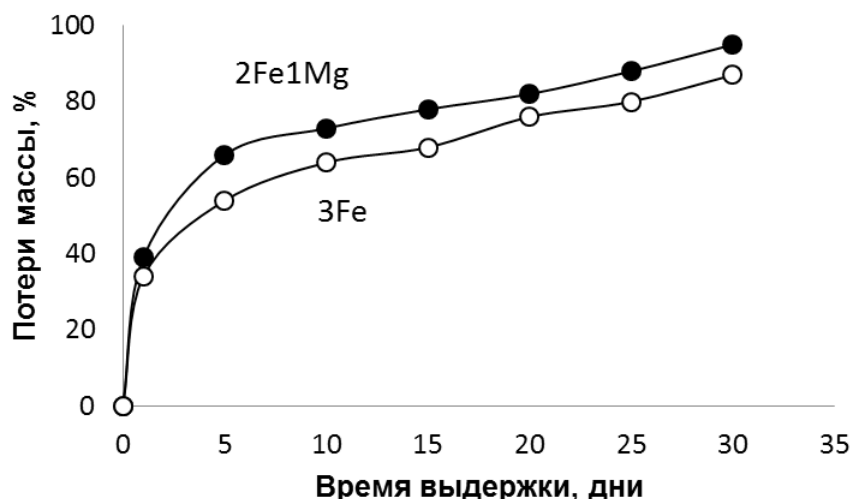


Рисунок 6 - Кинетика растворения (потери массы) аэрогелей составов 1 (3Fe) и 2 (2Fe1Mg) в дистиллированной воде
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.7>

При этом, если исключить первые 5 дней выдержки порошка в воде, характеризуемые относительно высокой скоростью растворения геля и высвобождения азота, содержание нитрат-ионов в растворе, полученном в результате гидролиза геля в последующие декады тестирования (5-15, 15-25, 25-35 дни), по результатам потенциометрического анализа, отличается незначительно (0,093; 0,081 и 0,086 моль/л, соответственно). Это прямо указывает на однородность структуры исследованных гелей и достаточно высокую стабильность величины скорости высвобождения азота из их структуры под действием водных растворов.

Полученные данные показывают, что аэрогели, приготовленные на основе калиево-фосфатного жидкого стекла с добавками нитратов железа и магния, имеют достаточно стабильную структуру, медленно деградирующую под действием воды и постепенно высвобождающую химические элементы, составляющие основу для питания растений (К, Р, N). Подобные характеристики позволяют рассматривать их в качестве комплексных удобрений пролонгированного действия.

Заключение

В результате проведенных исследований установлены следующие закономерности:

1. Введение нитратов железа и магния в водные растворы, полученные при растворении калиево-фосфатного стекла (жидкие калиево-фосфатные стекла), приводит к гелеобразованию.
2. Нитрат двухвалентного железа является более эффективным гелеобразователем, чем нитрат трехвалентного железа и нитрат магния.
3. Гелеобразование в исследованной системе сопровождается переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} под действием растворенного кислорода и также может быть связано с переходом части нитратного азота в аммонийную форму.
4. При просушивании полученных гелей формируется аморфная фосфатная матрица, стабилизированная ионами Mg^{2+} и Fe^{3+} . При этом ионы Fe^{3+} способствуют «сшиванию» пирофосфатных цепочек в структуре геля, а ионы Mg^{2+} формированию метафосфатных структурных фрагментов.

Полученные гели характеризуются более высокой стабильностью в водных растворах по сравнению с гелями, полученными на основе жидких фосфатных стекол при барботировании CO_2 без добавок нитрата двухвалентного железа или его смеси с нитратом магния, что позволяет их рассматривать как перспективный вид комплексных азотсодержащих удобрений пролонгированного действия.

Конфликт интересов

Не указан.

Conflict of Interest

None declared.

Рецензия

Таланова И.О., Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Российская Федерация
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.8>

Review

Talanova I.O., Ivanovo State Medical Academy, Ivanovo, Russian Federation
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.58.8>

Список литературы на английском языке / References in English

1. Akiyama H. N₂O and NO Emissions from Soils after the Applications of Different Chemical Fertilizers. / H. Akiyama, H. Tsuruta, T. Watanabe // Chemosphere – Global Change Science. — 2000. — 2. — p. 313-320. — DOI: 10.1016/S1465-9972(00)00010-6
2. Easton Z.M. Fertilizer Source Effect on Ground and Surface Water Quality in Drainage from Turfgrass. / Z.M. Easton, A.M. Petrovic // Journal of Environmental Quality. — 2004. — 33. — p. 645-655. — DOI: 10.2134/jeq2004.6450

3. Barbieri F. Preliminary Study on Sustainable NPK Slow-Release Fertilizers Based on Byproducts and Leftovers: A Design-of-Experiment Approach. / F. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti et al. // ACS Omega. — 2018. — 5. — p. 27154–27163. — DOI: 10.1021/acsomega.0c03082
4. Chen J. Environmentally Friendly Fertilizers: A Review of Materials Used and Their Effects on the Environment. / J. Chen, S. Lu, Z. Zhang et al. // Sci. Total Environ. — 2018. — 613-614. — p. 829-839. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.186
5. Ersundu M.J. Structural Properties and Dissolution Behavior of New Generation Controlled Release Phosphate Glass Fertilizers. / M.J. Ersundu, B. Kuzu, A.E. Ersundu // J. Non-Cryst.Solids. — 2002. — 576. — p. 121239. — DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121239
6. Montagne L. Mechanism of Polyphosphate Gel Formation in the Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅. / L. Montagne, G. Palavit // J. Non-Cryst.Solids. — 1993. — 176. — p. 388-396. — DOI: 10.1016/0022-3093(93)91315-T
7. Siakati C. Impact of the Solidification Path of FeOx–SiO₂ Slags on the Resultant Inorganic Polymers. / C. Siakati, A.P. Douvalis, P. Ziogas et al. // J. Am. Ceram. Soc. — 2020. — 103. — p. 2173–2184. — DOI: 10.1111/jace.16869
8. Mierczyńska J. Effect of Ca²⁺, Fe²⁺ and Mg²⁺ on Rheological Properties of New Food Matrix Made of Modified Cell Wall Polysaccharides from Apple. / J. Mierczyńska, J. Cybulska, B. Sołowiej et al. // Carbohydrate Polymers. — 2015. — 133. — p. 547-555. — DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.07.046
9. Paryab A.H. Porous Slow Release Silicate-Phosphate Glasses Synthesized by Polymer Derived Ceramics Method Appropriate for Plants Nourishment. / A.H. Paryab, S. Abdollahi, R. Khalilifard et al. // Iran. J. Mater. Sci. Eng. — 2021. — 18. — p. 81-90.
10. Moustafa Y.M. Infrared Spectra of Sodium Phosphate Glasses. / Y.M. Moustafa, K. El-Eligi // J.Non-Cryst. Solids. — 1998. — 340. — p. 144–153. — DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00711-X
11. de los Arada Perez M.A. Influence of Different Plasticizers on the Response of Chemical Sensors Based on Polymeric Membranes for Nitrate Ion Determination. / M.A. de los Arada Perez, L. Perez Marin, J. Calvo Quintana et al. // Sensors and Actuators B. — 2003. — 89. — p. 262-268. — DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00475-6
12. Łączka M. Preparation, Structure and Properties of Silicate-phosphate Glasses Obtained by Means of Sol-gel Method. / M. Łączka, M. Ciecinska // J. Sol-gel Sci. Technol. — 1994. — 3. — p. 219-227. — DOI: 10.1007/BF00486560
13. Perez-Medina J.C. Synthesis and Characterization of Nitrate Sulfate Phosphate Glasses. / J.C. Perez-Medina, A. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garcia et al. // Glass Technol. — 2005. — 46. — p. 183-186.
14. Yuvaraj S. Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments. / S. Yuvaraj, L. Fan-Yuan, H. Tsong-Huei et al. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — 107. — p. 1044-1047. — DOI: 10.1021/jp026961c