

ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВОГО ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

Ахмедова И.К.¹, Оспанов Т.А.², Реймов А.М.², Усанбаев Н.Х.¹

¹Институт общей и неорганической химии АН РУз

²Каракалпакский государственный университет

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7204084>

Актуальность исследований обусловлена необходимостью создания производства гуминовых и гуматизированных минеральных удобрений. Последнее повышает коэффициент полезного действия минеральных удобрений, увеличивает содержание гумуса в почве и снижает вредное воздействие на растения засоленности почвы. В других странах гуминовых удобрений получают простым смешением окисленных бурых углей в природных условиях с минеральными удобрениями. Актуальной научной задачи в нашем случае является разработка технологии получения гумусового простого суперфосфата на базе бурого угля Ангреновского месторождения и рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов (ЦК), то есть с использованием местных сырьевых источников.

Целью исследований: данной работы являются разработка технологии получения гумусового простого суперфосфата содержащих усвояемых форм фосфора, серы, кальция и гумусовых веществ.

Во всем мире главная перспектива развития сельского хозяйства связана с повышением урожайности за счет внедрения новейших технологий обработки почвы, применения высокоурожайных сортов сельскохозяйственных культур, и, конечно, комплексного применения минеральных, органоминеральных удобрений и средств защиты растений. На основе научных исследований и многолетних опытов сельскохозяйственной практики доказано целесообразность одновременного применения минеральных и органических удобрений, что в условиях серозёмных почвах Узбекистана является одним из главнейших методов повышения урожайности сельскохозяйственных культур и плодородия почв.

Известно, что сельскохозяйственные культуры в основном возделываются на орошаемых землях, где широко, с учетом почвенных и агрохимических условий, применяются минеральные удобрения. Однако длительное использование одних минеральных удобрений привело к весьма существенному снижению природных запасов гумусовых веществ в почвах. В результате растраты природных запасов гумусовых веществ значительно ухудшаются биологические, агрохимические, водно-физические и физико-химические свойства почв [1,2].

При применении гуминовых удобрений прежде всего, изменяются физические свойства почвы, повышается капиллярная и полевая влагоемкость легких почв и водопроницаемость тяжелых, улучшается структура и ее водопрочность, уменьшается плотность почвы, существенно изменяет условия почвенного питания растений, а именно: увеличивается подвижность фосфора почвы; интенсифицируются процессы нитратообразования в почве, что способствует значительному повышению общего и белкового азота и преобладанию содержания нитратов над аммиачным азотом и увеличению выделения углекислоты почвой. Возрастает также фиксация азота и доступность растениям органического азота почвы; ускоряется поступление аммиачных и амидных форм азота, фосфора в растение [3,4].

Практика земледелия и многочисленные агрохимические испытания указывают, что органоминеральная смесь является более эффективной, чем внесение эквивалентного количества минеральных веществ. Исследователями изучено влияние гуминовых удобрений и гумофоса, полученных из угля, на урожай и качество многих сельскохозяйственных культур. В результате полевых опытов с различными сельскохозяйственными культурами на разных почвах установлено, что внесение гуминовых удобрений способствовало накоплению питательных элементов и увеличению урожайности а также улучшению качества получаемых продуктов [24].

Одним из нетрадиционных источников для получения органоминеральных удобрений могут стать бурые угли. Известно что в природе наряду с хорошими в топливной отношении углями встречаются значительное количество выветрелых углей с пониженной теплотворной способностью. Наличие в выветрелых углях до 40 % и более гуминовых кислот дает возможность использовать их в качестве сырья для получения органоминеральных удобрений и гуминовых препаратов. Именно из таких углей настоящая время во многих странах мира увеличивается исследования по получению органоминеральных и производства а также их применения в сельском хозяйстве. Общий объем продаж гуминовых препаратов и удобрений в разных странах в последнее десятилетие увеличился в сотни раз. Агроприемы по их внесению в почву, в том числе совместно с минеральными подкормками, введены в постоянную практику ряда передовых аграрных стран: США, Канады, Испании, Италии. В последнее время растет быстрыми темпами китайский рынок гуматов, а целый ряд крупных компаний, производящих минеральные удобрения.

Использование таких удобрений позволяет повысить урожайность сельскохозяйственных растений и качество получаемой агропродукции, обеспечить восстановление почвенного гумуса и поддержание плодородия почв. Цена таких удобрений существенно выше, что является одним из основных факторов, сдерживающих быстрое расширение рынка. Однако, по мнению авторитетных экспертов, перед производителями этих видов удобрений открываются неплохие перспективы [5].

Исходя из вышеизложенных нами исследований получены процессы получения гуминового простого суперфосфата. Для получения гуминового простого суперфосфата в качестве фосфатного сырья использована фосфоритная мука Центральных Кызылкумов. Перед использованием её размалывали до размера частиц 0,25 мм. Состав и свойства приведены в таблице.

Таблица

Химический состав фосфоритной муки

Наименования сырья	Содержание компонентов, вес. %								CaO
	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	F	CO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
Фосфоритная мука	17,45	46,71	1,24	1,05	1,25	1,74	15,96	1,74	2,68

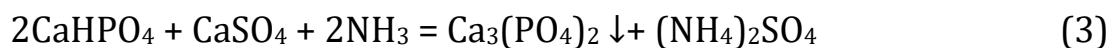
В опытах использовался бурый уголь Ангреноского месторождения, имеющий вышеуказанного состава. Процесс окисления угля проводился при концентрации азотной кислоты от 10 до 40%, температуре от 30 до 60°C, продолжительностью от 30 до 120 мин и весовом соотношении органической части угля к моногидрату азотной кислоты от 1 : 0.4 до 1 : 2. При оптимальных условиях степень окисления угля составил 65,5%. В полученном продукте окисления содержится 57,2% гуминовых кислот. После завершения окисления угля образовавшуюся суспензию подвергли центрифугированию. Твердая фаза представляла из себя густую массу окисленного угля. Она содержала органических веществ 56,34%, гуминовых кислоты в пересчете на органическую массу 58,54%, золы 3,28%, влаги 40,38 % и её рН равнялся 0,624. Эту влажную густую массу окисленного угля мы использовали в качестве исходного компонента получаемых гуминового простого суперфосфата и карбамида [6]. Для получения гуминового простого суперфосфата нами использована продукция Кызылкумского фосфоритового комбината, а именно рядовая фосфоритовая мука. Для активации фосфатного сырья использована серная кислота с концентрацией 92%. В качестве органического составляющего использована твердая фаза окисленного угля вышеуказанного состава.

Сначала производилась активация фосфатного сырья серной кислотой с целью перевода неусвояемой формы P_2O_5 в сырье в усвояемую для растений форму. Норму кислоты брали в количестве 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 % от стехиометрии на образование монокальцийфосфата.

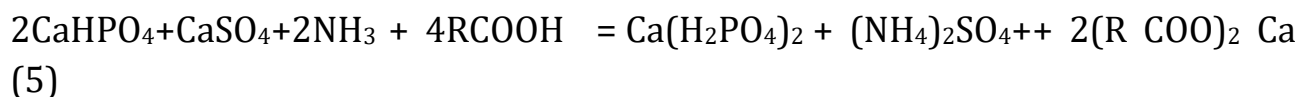
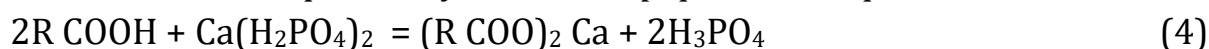
При норме кислоты 100% от стехиометрии для обработки 100 г фосмуки требуется 77,5 г H_2SO_4 с концентрацией 92%. Обработку фоссырья серной кислотой осуществляли в течение 60 мин. Сразу же по завершении взаимодействия фоссырья с серной кислотой в смесь вводили отцентрифугированный от азотной кислоты окисленный уголь. Он брался в весовых соотношениях фосфорит : уголь (органическая часть исходного угля) = 1 : (0,05-1). Затем полученную смесь перемешивали в течение 30 мин. и нейтрализовали 25% водным аммиаком до значений pH 4-4,5. Сушку осуществляли при 80°C, а гранулирование методом окатывания в процессе аммонизации и сушки. Определяли химический состав и прочность гранул удобрений. При одинаковых весовых соотношениях фосфорит : уголь, чем больше норма серной кислоты, тем больше относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 и CaO в продукте. Понижается содержание органических веществ, гуминовых кислот и $P_2O_{5\text{общ.}}$. Так, при соотношении фосфорит : уголь = 1 : 0,5 и норме серной кислоты 40 % от стехиометрии на образование монокальцийфосфата получаем органоминеральное удобрение содержащее $P_2O_{5\text{общ.}}$ 7,25%; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 4,54%, т.е. $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 62,62%; азота 2,34%; органического вещества 20,97%; гуминовых кислот 9,44%, CaO_{общ.} 24,53%, CaO_{усв.} 3,57% и SO_{3 общ.} 11,17 %. При этом же соотношении угля к фосмуке, но при норме последней на образование монокальцийфосфата 100% получается удобрение, содержащее $P_2O_{5\text{общ.}}$ 8,13%; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 7,51 %, т.е. $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 92,37%; азота 4,92%; органического вещества 23,55%; гуминовых кислот 10,59%, CaO_{общ.} 22,44%, CaO_{усв.} 4,54% и SO_{3общ.} 29,06 %. С увеличением нормы окисленного угля увеличивается относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 . Например при соотношении фосфорит : уголь = 1 : 0,05 и норме серной кислоты 70 % от стехиометрии на образование монокальцийфосфата относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 составляет 74,41%, при этой же норме серной кислоты на образование монокальцийфосфата, но при соотношении фосфорит : уголь = 1 : 1 относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 составляет 83,48 %.

В настоящее время освоенная технология производства аммонизированного простого суперфосфата состоит из следующих основных стадий. Разложения фосфатного сырья серной кислотой при её

норме от стехиометрии 100% и при температуре 70-75°C; камерного вызревания суперфосфатной массы в течение 1-1,5 ч при температуре 115-120°C; складского дозревания в течение 6 суток при 3-х разовом перелопачивании; грануляции и аммонизации (влажность суперфосфата перед грануляцией 14-15 %); сушки и рассева продукта. Необходимо отметить, что аммонизация и сушка суперфосфатной массы приводит к увеличению общей формы P_2O_5 в продукте, но к уменьшению усвояемой формы P_2O_5 за счёт протекания следующих реакций:



Из полученных данных настоящей работы видно, что добавление окисленного угля в кислую суперфосфатную массу переработанных в различных нормах серной кислотой перед аммонизацией и сушкой приводит к значительной степени увеличению относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 . Очевидно, добавление окисленного угля, а следовательно и гуминовых кислот сдвигают реакцию в сторону образования монокальцийфосфата и гумата кальция, а это ведёт к повышению содержания усвояемых форм P_2O_5 по реакции:



Увеличение усвояемых форм P_2O_5 говорит о протекании двух последних реакций при аммонизации кислой суперфосфатной массы с добавленным окисленным углём. По современным требованиям сельского хозяйства желательно чтобы в сложном удобрении относительное содержание усвояемых форм фосфорных соединений было не мене 50%. Поэтому для обработки рядовой фосмуки мы считаем оптимальной нормой серной кислоты 60% от стехиометрической нормы на образование монокальцийфосфата, а весовое соотношение фосфорита к окисленному углю (1 : 0,25), при котором получается удобрение содержащее $P_2O_{5\text{общ.}}$ 8,85%; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 6,39 %, т.е. $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 72,20%; азота 2,25%; органического вещества 10,46%; гуминовых кислот 4,71%, $CaO_{\text{общ.}}$ 29,06%, $CaO_{\text{усв.}}$ 4,21%, $SO_{3\text{общ.}}$ 19,41 % с прочностью гранул 2,1 МПа.

Таким образом, получения гумусового простого суперфосфата путем добавления окисленного угля в кислую суперфосфатную массу перед аммонизации и сушки с одной стороны даст возможность к значительному

увеличению относительного содержания усвояемых форм P_2O_5 , с другой уменьшит нормы серной кислоты для разложения фосфатного сырья. При применении гумусового простого суперфосфата в сельском хозяйстве, безусловно, будет повышаться содержание гумуса в почве, значительно улучшится структура, физико-механические свойства почвы. За счет содержания всех необходимых растениями питательных веществ создаётся возможность получения более высоких и качественных урожаев, повышаются питательные свойства растений и их жизнестойкость к заболеваниям.

REFERENCES

1. Усанбаев Н.Х., Якубов Р.Я., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Органоминеральные удобрения на основе бурых углей // Химическая промышленность - Санкт-Петербург, 2005. т. 82, № 9. - С. 421-432.
2. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Жуманова М.О. О необходимости организации в Узбекистане производства органоминеральных удобрений // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2011. - №3. – С. 5-8.
3. Христева Л.А., Гетманец А.Я. Основы технологии производства и применения концентрированных гуминовых органоминеральных удобрений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, 1968. -С.245-257.
4. Набиев М.Н., Забрамный Д.Т., Таджиев А.Т., Базилев В.И. Технологическая схема производства аммонизированных углегуминовых удобрений и гумофоса // Полимерные и гуминовые препараты в народном хозяйстве. – Ташкент: Наука, 1964. – с. 7-10.
5. Тухсанов Э. Органоминеральное удобрение на основе аммонизации выветрелых углей и суперфосфата (гумофос): Автореф. Диссертация канд.хим.наук. – Ташкент, 1967. – 22 с.
6. Гладков О. Производства гуминовых удобрений приобретает индустриальные масштабы // Агрохимия: Удобрения, новые продукты The Chemical Journal, 2003, № 1. – С. 36-37.