

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГУМУСОВОГО УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА ЖИДКОГО И ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ.

Ганиев Пирназар Худойназарович

*доцент кафедры “Химия” Чирчикского Государственного
Педагогического Университета, Узбекистан*

Mo‘minova Zebiniso Otamurod qizi

*студент Чирчикского Государственного
Педагогического Университета, Узбекистан*

pirnazar88@mail.ru

Annotatsiya. Maqolada karbamid ishlab chiqarishda donadorlashdan qurulmasidan oldin karbamid suyuqlamasiga oksidlangan ko'mir qo'shish orqali donador gumusli karbamid ishlab chiqarish bo'yicha tadqiqotlar natijalari keltirilgan; oksidlangan ko'mirni qo'shish natijasida olingan o'g'itlarning fizik-kimyoviy xususiyatlari, granulalarning mustahkamligi. gumus karbamid granulalarining suvda erish tezligi karbamidga nisbatan solishtirib o'rganildi.

Kalit so'zlar: qo'ng'ir ko'mir, oksidlangan ko'mir, gumin kislotasi, fulvo kislotalar, vodorod peroksid.

Аннотация. В статье представлены результаты исследований по получению гранулированного гуминового карбамида путем добавления окисленного угля в карбамидную жидкость перед грануляцией в производстве карбамида; физико-химические свойства удобрений, полученных при добавлении окисленного угля, прочность гранул. Изучена скорость растворения гранул гумусовой мочевины в воде по сравнению с карбамидом.

Ключевые слова: бурый уголь, окисленный уголь, гуминовая кислота, фульвокислоты, перекись водорода.

Annotation. The article presents the results of research on the production of granular humic urea by adding oxidized carbon to the urea liquid before granulation in the production of urea; physico-chemical properties of fertilizers obtained by adding

oxidized coal, strength of granules. The rate of dissolution of humus urea granules in water was studied in comparison with urea.

Key words: brown coal, oxidized coal, humic acid, fulvic acids, hydrogen peroxide.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, во всем мире все большее внимание уделяется применению и получению гуминовых удобрений в ряду с минеральными, расширяется их сырьевая база, методы анализа, способы применения, а также технологии получения. Разрабатываются интегрированные системы применения минеральных удобрений в сочетании с органическими в целях создания самых оптимальных условий для развития растений и получения высоких и качественных урожаев с учетом состояния почвы, вида растений и других условий. Применение минеральных удобрений с органическими в сбалансированном виде положительно влияет на плодородие почв, урожайность и её качество и не приводит к загрязнению окружающей среды. Данные научно-исследовательских учреждений и практика сельского хозяйства показывают, что на почвах бедных органическим веществом наблюдаются наиболее высокие урожаи сельскохозяйственных культур при применении минеральных удобрений с органическими. Питательные вещества легкорастворимых минеральных удобрений при их внесении в почву действуют очень быстро, обеспечивая растение питанием с самого раннего периода его жизни, а элементы пищи из органических удобрений обычно действуют медленно, снабжая растение пищей в более поздние сроки. Необходимо отметить, что применяемые в настоящее время азотные минеральные удобрения обладают существенным недостатком, коэффициент полезного действия их не превышает 30-40%, остальная часть вымывается в подпочвенные горизонты и не только безвозвратно теряется, но и приводит к загрязнению биосферы, подпочвенных вод, близлежащих водоёмов, озёр, рек, морей, атмосферы. Низкий коэффициент

полезного действия питательных веществ удобрений влечёт за собой неоправданное увеличение норм внесения удобрений. Последнее обстоятельство ещё больше усугубляет негативное экологическое состояние почвы, окружающей среды и качества выращиваемой продукции. Экономическая составляющая при этом приобретает устойчивое отрицательное значение. При применении гуминсодержащих удобрений гуминовые вещества, входящие в состав удобрений, способствуют лучшему усвоению растениями основных элементов питания. Они имеют в своём составе микроэлементы, физиологически- и ростактивные вещества, образуют рыхлую структуру в почве, стимулируют рост и развитие растений. Они способны адсорбировать питательные элементы и влагу, при этом снижается возможность вымывания элементов питания в подпочвенные горизонты особенно азота. Всё это позволяет значительно уменьшить норму внесения в почву питательных элементов, повысить урожайность, качество продукции и плодородие почвы [1-4]. В связи с этим разработка новых технологий получения высокоэффективных и экологически безопасных органоминеральных удобрений или получения их путем введения изменения действующим технологиям минеральных удобрений (карбамида, простого суперфосфата, аммофоса и сульфата аммония) является актуальным.

ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ

Запатентован способ [5] получения органоминерального удобрения в гуматной оболочке. Удобрения получают путем смешивания и грануляции смеси азот- и/или фосфорсодержащего минерального компонента (карбамид, аммиачная и кальциевая селитра, сульфат аммония, преципитат, аммоний- и диаммонийфосфат, нитрофоска, простой и двойной суперфосфат) (20-50 мас.%), гумата щелочного металла (Na, K, NH₃) (0,1-10 мас.%) и почвенно-питательной смеси с биогумусом. На первой стадии гуминовые вещества в жидком виде в количестве 0,1-3 мас.% (в пересчете на сухое вещество и от массы минеральной

компоненты) вносят в оболочку минерального удобрения или в пульпу. Затем образующуюся смесь при перемешивании и нагревании при температуре 80-100°C подвергают сушке. На второй стадии полученное сухое минерально-гуматное удобрение смешивают с почвенно-питательной смесью с влажностью 60-65% и подвергают грануляции.

В работе [6] приведены результаты ряда исследований по получению различных видов органоминеральных удобрений на основе бурых углей и показана необходимость создания производства органоминеральных удобрений.

Из рассмотренной литературе, видно, что в настоящее время имеется множество технологий получения гранулированных органоминеральных удобрений на основе минеральных удобрений и гуматов либо гуминовых веществ. В этих работах гранулирование осуществляется в основном путем окатывания и прессования в различных соотношениях и состоянии исходных веществ. Однако эти технологии и способы гранулирования не могут быть использованы без проверки и отработки режимов для конкретного исходного сырья.

Известно что, в настоящее время во всем мире успешно применяется карбамид в качестве высококонцентрированного азотного (содержание азота достигает 46,6%) удобрения. Результаты статистических исследований в области производства и потребления карбамида свидетельствуют о возрастающей их роли в сельском хозяйстве. Карбамид наиболее универсальный вид удобрения пригодный для обработки почти всех видов сельскохозяйственных культур: зерновых, овощеводческих, технических, фруктовых и цветоческих. Его используют как основное удобрение при подкормке, с незамедлительной заделкой в почву для предотвращения потерь в виде газообразного аммиака. Карбамид по сравнению с аммиачной селитрой меньше обжигает листья растений, поэтому карбамид рекомендован также для внекорневых подкормок

растений. Мировой объем производства карбамида превышает более 200 млн. тонн, в Узбекистане её производится более 650 тыс. тонн в год [7].

Как уже отмечено получение минеральных удобрений с добавкой гумусовых веществ и гуматов повышает их агрохимическую эффективность и экологическую безопасность. Исходя из вышеизложенных, целью данной работы является изучение процессов получения гранулированного гуминового карбамида на основе плава карбамида и окисленного бурого угля Ангреноского месторождения перекисью водорода в щелочной среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основными исходными материалами для получения гуминовых удобрений являются торф и окисленный уголь в природных условиях. Угли с содержанием гуминовых кислот выше 45% эффективно используются как сырьё для производства гуминовых удобрений. А угли с содержанием гуминовых кислот до 20% необходимо окислять. В буром угле Ангреноского месторождения содержание гуминовых кислот очень мало. Поэтому нами в целях превращения органической части угля в гуминовые кислоты был изучен процесс окисления [8]. В опытах использовался бурый уголь Ангреноского месторождения, имеющий после сушки до воздушно сухого состояния и измельчения в шаровой мельнице до размера 0,25 мм состав (вес. %): влага 15,66; зола 12,11; органика 72,23; гуминовые кислоты 4,24 на органическую массу. Процесс окисления проводился при концентрации перекиси водорода от 10 до 30%, раствора гидроксида натрия от 20 до 40 % и весовом соотношении уголь (органическая часть) : H_2O_2 : NaOH от 1 : 0,1 : 0,05 до 1 : 1 : 0,05. Сначала уголь обрабатывался в механической ступке раствором NaOH при соотношениях уголь : NaOH = 1 : 0,05 в течение 30 минут. Затем в трубчатый реактор, где был заранее залит раствор перекиси водорода, при перемешивании добавлялась полученная масса и обрабатывалась в течение 2 часов. При оптимальных условиях, т.е. при использовании 30 %-ной перекиси водорода, 40 %-ного гидроксида натрия и

массовом соотношении уголь (органическая часть угля) : H_2O_2 : $NaOH$ = 1 : 0,6 : 0,05 степень окисления угля составила 65,5%. В полученном продукте содержание гуминовых кислот составил 52,96% на органическую массу окисленного угля. В данной работе для получения окисленного угля исходный уголь окисляли при вышеуказанных оптимальных условиях. После завершения окисления угля образовавшую влажную, но сыпучую массу сушили при температуре не более $80^\circ C$ до содержания 0,5-1,0 % влаги. Затем её измельчали до размера частиц не более 0,1 мм в шаровой мельнице. Полученный окисленный уголь после сушки и измельчения имел следующий состав: влага - 0,78 %, зола - 9,18 %, органические вещества - 90,04 % и в пересчете на органическую массу окисленного угля гуминовые кислоты - 52,96 %, фульвокислоты - 3,25% и остаточный уголь - 43,79 %.

Для получения гуминового карбамида в качестве основного компонента служил заводской продукт (АО «Махам-Чирчиқ») – карбамид ($CO(NH_2)_2$) марки А с содержанием 46,3% N и окисленный уголь вышеуказанного состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Опыты проводили следующим образом: карбамид расплавляли в металлической чашке на электроплитке, в расплав при $137^\circ C$ вводили порошок окисленного угля при массовом соотношении $CO(NH_2)_2$: окисленный уголь = 100 : (2,5-20), температура путем подогрева поддерживалась постоянной, плав выдерживали после дозировки в течение 2-3 мин при постоянном перемешивании до однородного состояния, после чего его переливали в гранулятор, представляющий собой металлический стакан с перфорированным дном, диаметр отверстий в котором равнялся 1,2 мм. Насосом в верхней части стакана создавалось давление и плав распылялся с высоты 35 метров. При этом получались гранулы гуминового карбамида черного цвета. Затем определяли химический состав и прочность гранул удобрений. Прочность гранул удобрений с размерами гранул 2-3 мм определяли в соответствии с ГОСТом 21560.2-82 на

электронном приборе ИПГ-1М. Содержание азота в продуктах определяли с использованием катализатора для превращения азота в карбамиде в аммиак нагреванием в растворе серной кислоты с последующей дистилляцией и поглощением аммиака в избытке стандартного раствора серной кислоты и обратным титрованием раствором гидроокиси натрия в присутствии индикатора ГОСТ 2081-2010. Выход гуминовых кислот определяли - по ГОСТ 54221-2010. Измерение величины рН 10 %-ных водных растворов исходных веществ и готовых удобрений осуществляли в лабораторном иономере И-130М с электродной системой из электродов ЭСЛ 63-07, ЭВЛ-1М3.1 и ТКА-7 с точностью до 0,05 единиц рН. Также в целях определения реологических свойств плавов изучены их плотность и вязкость при вышеприведенных соотношениях $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: окисленный уголь в интервале температур **137-140°C**. Плотность устанавливали пикнометрическим методом с точностью измерений 0,05 отн. %, кинематическую вязкость - с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 с погрешностью 0,2 отн. % в интервале температур **137-140°C**.

Таблица -1

Состав гуминовых карбамидов полученных на основе плава карбамида и окисленного угля перекисью водорода в щелочной среде

Массовое соотношение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: окисленный уголь	Общий N, %	Органические вещества, %	Гуминовые кислоты, %	рН (10%-ного раствора)	Влага	Прочность грануль, Мпа
100 :0	46,3	-	-	9,31	0,171	1,35
100 : 2,5	44,98	2,43	1,10	9,06	0,165	2,06
100 : 5	43,86	4,74	2,14	8,85	0,161	2,52

100 : 7,5	42,77	6,98	3,15	8,64	0,156	2,99
100 : 10	41,79	9,08	4,09	8,37	0,151	2,37
100 : 12,5	40,84	11,04	4,97	8,09	0,148	2,80
100 : 15	39,48	12,93	5,82	8,01	0,142	2,43
100 : 17,5	38,53	14,75	6,64	7,94	0,137	2,13
100 : 20	37,84	16,50	7,43	7,83	0,132	1,74

Таблица -2

Реологические свойства плава удобрений, полученных введением в расплав карбамида окисленного угля

Массовое соотношение (NH ₂) ₂ CO : окисленный уголь	Плотность (г/см ³), при температуре, °С				Вязкость (сПз), при температуре, °С			
	137	138	139	140	137	138	139	140
Исходный (NH ₂) ₂ CO	1,248	1,228	1,206	1,184	3,02	2,91	2,79	2,67
С добавкой окисленного угля								
100 : 2,5	1,327	1,304	1,283	1,261	3,61	3,46	3,35	3,21
100 : 5	1,335	1,314	1,296	1,274	4,25	4,10	3,95	3,82
100 : 7,5	1,346	1,325	1,308	1,288	4,87	4,70	4,56	4,43
100 : 10	1,364	1,342	1,323	1,302	6,44	6,24	6,07	5,91
100 : 12,5	1,380	1,358	1,336	1,315	8,02	7,78	7,59	7,40
100 : 15	1,396	1,374	1,352	1,331	16,54	16,19	15,85	15,53
100 : 17,5	1,406	1,385	1,363	1,344	24,98	24,53	24,06	23,66

100 : 20	1,422	1,401	1,379	1,358	33,58	32,99	32,53	31,97
----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Таблица -3

Скорости растворения в воде гранул гуминовых карбамидов полученных на основе плава карбамида и окисленного угля, секунд

Массовое соотношение (NH ₂) ₂ CO : окисленный уголь	Количества повторных измерений растворимости гранул					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
100:0	123	91	105	100	103	112
100:2,5	138	106	142	136	170	130
100:5	146	171	124	141	155	147
100:7,5	155	233	106	146	139	157
100:10	130	244	148	186	158	173
100:12,5	105	235	190	226	176	282
100:15	195	226	173	234	168	201
100:17,5	284	237	155	225	181	216
100:20	274	247	135	235	161	210

ОБСУЖДЕНИЕ

Для этого смесь получаемого продукта размалывалась. Полученный порошок вводился в пикнометр и вискозиметр, которые затем помещались в термостат, залитый глицерином. Температура в термостате поднималась до заданной величины. При этом порошок расплавлялся. Плавы выдерживались в течение 3-4 мин, потом производились замеры. Определение скорости растворения гранул образцов в воде проводили следующим образом. Гранулу удобрения опускали в стакан со 100 мл дистиллированной воды, в котором визуально наблюдали и фиксировали полное её растворение. Температура

комнатная, испытания пятикратные. Все полученные результаты приведены в таблицах 1-3.

Данные таблицы 1 показывают, что путем смешения окисленного угля с плавом карбамида получены гранулированные азотно-гумусовые удобрения с содержанием N от 37,73 до 44,87%, органическое вещество от 2,43 до 16,50% и гуминовые кислоты от 1,10 до 7,43%. Также из таблицы видно, что введение окисленного угля перекисью водорода в щелочной среде в изучаемых соотношениях повышает прочность гранул. Так, при добавлении окисленного угля в плавы карбамида при соотношении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: окисленный уголь = 100 : 2,5 прочность гранул составляет 2,06 МПа, при 100 : 5 – 2,52 МПа, при 100 : 7,5 – 2,99 МПа, при 100 : 10 – 2,37 МПа, а при 100 : 20 – 1,74, т.е. после соотношения 100 : 10 прочность гранул постепенно снижается, однако прочность гранул гуминовых карбамидов полученных в изучаемых соотношениях остаётся высоким по сравнению с стандартным карбамидом. Все это свидетельствует о положительном влиянии окисленного угля к товарным свойствам полученных удобрений.

Как видно из данных таблицы 2 введение окисленного угля в плавы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ оказывает влияние на реологические свойства последнего. Чем больше количество окисленного угля в плаве карбамида, тем выше значения его плотности и вязкости. Так, при 137°C плотность и вязкость плава стандартного карбамида составляет 1,248 кг/см³ и 3,02 сПз. При массовом соотношении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: окисленный уголь = 100 : 2,5 эти показатели повышаются до 1,327 кг/см³ и 3,61 сПз, а при 100 : 10 до 1,364 кг/см³ и 6,44 сПз соответственно. Самые высокие значения плотности (1,422 кг/см³) и вязкости (33,58 сПз) наблюдаются при соотношении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: окисленный уголь = 100 : 20. При всех указанных соотношениях $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: окисленный уголь реологические свойства плавов вполне приемлемы для перекачки плава и его гранулирования методом приллирования.

Известно, что чем меньше растворимость в воде гранул карбамида, тем медленнее высвобождается азот из удобрения в почве, что проявляет пролонгированное его действие на растение. Так, если полное растворение гранул производственной $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в среднем 112 сек., то введение в её состав окисленного угля в виде порошка в количестве от 2,5 до 20 г на 100 г карбамида уменьшает скорость растворения гранул продукта от 130 до 210 сек соответственно (таблица 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, лабораторные опыты по получению гранулированного карбамида на основе окисленного угля и плава карбамида показали принципиальную возможность получения гуминового карбамида с достаточной прочностью гранул. Гранулы гуминового карбамида имеют более слабую растворимость по сравнению с чистым карбамидом, т.е. они постепенно будут отдавать питательные компоненты, в результате чего снижаются потери азота в почве, гумусовые вещества в составе карбамида улучшают влагообеспеченность растений, усиливают биологическую активность и увеличивают численность микроорганизмов в почве, которые способствуют существенно улучшить агрохимические и агрофизические свойства почвы и повысить его плодородие.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Воталин К.С., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Технологии получения комплексных гранулированных гуматных удобрений и эффективность их применения // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2016. №6 -С. 169-177.
2. Титова В.И. Особенности системы применения удобрений в современных условиях Агрохимический вестник, № 1 – 2016. С. 1-7.
3. Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Технологическая схема, оптимальный режим и материальный баланс получения жидких и твердых

азотно-гумусовых удобрений на основе бурого угля Ангренского месторождения // Узбекский хим. журнал, (Ташкент), 2016, № 1 – С. 63-71.

4. Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Бережнова В.В., Беглов Б.М. Эффективность применения под овощные культуры органо-минерального удобрения, полученного на основе азотнокислотной переработки бурого угля и фосфоритов // Агрохимия (г. Москва). 2016 г. № 11, – С. 39-44.

5. Патент 25874, Казахстан, МПК C05F11/02. Способ получения органоминерального удобрения в гуматной оболочке / С.Д.Фазылов, М.А. Абдыкалыков, А.Б. Молдыбаев, бюл. № 7: опубликовано 16.07.2012 г.

6. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Жуманова М.О., Закиров Б.С. Усанбаев Н.Х. Органоминеральные удобрения на основе бурых углей // Монография. Ташкент. 2018 г. 191 с.

7. Володин А.В. Рынок минеральных удобрений 2019 год // Национальный исследовательский институт, Высшая школа экономики. Российская ассоциация производителей удобрений, 2019 г. 52 с.

8. Ганиев П.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Усанбаев Н.Х. Окисление бурого угля Ангренского месторождения перекисью водорода в щелочной среде // Universum: Технические науки: электрон научн. журн. Москва, 2018. № 9(54). - С. 65-68.