

УДК 547.992

ПОЛУЧЕНИЕ ГУМАТСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2020 г. У. Ж. Джусипбеков^{1,*}, Г. О. Нургалиева^{1,*}, З. К. Баяхметова^{1,**}, А. К. Шакирова^{1,*}

¹АО “Институт химических наук имени А.Б. Бектурова”, 050010 Алматы, Казахстан

*e-mail: ics_rk@mail.ru

**e-mail: zamirabkz@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 27.11.2019 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Изучено влияние соотношений исходных компонентов, температуры и продолжительности реакции на процесс взаимодействия гумата натрия (ГумNa) с кислотными реагентами и определены оптимальные условия процесса получения гуматсодержащих удобрений: Т:Ж = 1:3–4, $t = 40–60^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30–40$ мин. Выявлено, что в результате взаимодействия в исследуемых гетерогенных системах образуются гумат аммония, а также нитраты натрия и аммония.

Ключевые слова: гумат натрия, гуматная композиция, фосфорная кислота, азотная кислота

DOI: 10.31857/S0023117720030020

В последние годы одним из приоритетных направлений является создание технологий переработки твердого углеводородного сырья с получением ряда химических продуктов, таких как гуматсодержащие соединения различного назначения. Разнообразие свойств гуминовых соединений вследствие наличия в них разных функциональных групп обусловило возможность их использования во многих отраслях как самостоятельного вещества, так и в качестве одного из компонентов различных целевых продуктов.

Гуминовые вещества – это природные соединения, которые входят в состав торфа, бурых углей, почв и сапропелей. В зависимости от стадии углефикации, петрографического состава и степени окисленности они имеют определенные различия по элементному составу, степени конденсированности молекул, количеству функциональных групп, молекулярной массе, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов. Полифункциональный характер гуминовых кислот и их солей определяет широкое применение их в качестве регуляторов структурно-механических свойств и устойчивости дисперсных систем, биологически активных веществ, ионообменников и комплексообразователей [1]. Важная характеристика вещества – его химические свойства, т.е. способность вступать в реакции с другими соединениями. Спектр реакций, в которые могут вступать гуминовые вещества, очень широк, особенно это касается их наиболее реакционноспособной части – гуминовых кислот [2]. Гуминовая

кислота – наиболее подвижная и реакционно-способная компонента гуминовых веществ, активно участвующая в химических процессах, протекающих в экосистемах [3].

По мнению авторов [4], их биологическая активность связана с наличием в их молекулах свободных радикалов, способных тормозить окисление. Исходя из изложенного следует, что гуминовые кислоты являются реакционноспособными соединениями и обладают широким спектром биологического действия.

Гуминовые соединения активно взаимодействуют с различными катионами металлов, образуя комплексы, прочность которых зависит от типа катиона. При этом могут протекать окислительно-восстановительные процессы и образовываться комплексы с переносом заряда, что свидетельствует о лабильной структуре гуминовых соединений. Данная структура стабилизируется межмолекулярными взаимодействиями, обусловленными наличием полярных групп и особенностями углерод-углеродных связей в циклах и линейных структурах [5]. В результате проведенных исследований установлено, что использование гуминовых препаратов, получаемых на основе торфа, в качестве биологически активных кормовых добавок с высокой антиоксидантной активностью, способных повышать иммунитет сельскохозяйственных животных весьма перспективно [6]. Обычной практикой в сельском хозяйстве является внесение в почву минеральных удобрений, что приводит к дополнительным потерям гу-

муса из-за повышения активности почвенной микрофлоры при недостатке органического вещества. Положительный баланс органического и минерального вещества в почве достигается при комплексном применении минеральных и органических либо органоминеральных удобрений [7]. Представленная методика позволит хозяйствам осуществлять мониторинг плодородия почв, для чего предлагается использовать гуминовые вещества в качестве органических удобрений для достижения бездефицитного баланса гумуса севооборотов различной структуры, исходя из их специализации и конъюнктуры рынка, что обеспечит стабильное производство сельскохозяйственной продукции [8]. Гуминовые добавки улучшают плодородие и структуру почвы, являются источником питательных веществ и микроэлементов для растений. Они также влияют на физиологические, метаболические процессы в почве и на процессы развития растений [9]. Кроме того, гуминовые вещества вызывают активацию плазматической мембраны в растениях. Исследования в работе [10] показали, что фракции гуминовых веществ с высокой и низкой молекулярной массой способствуют открытию устьиц. Помимо увеличения состава органического вещества в почве они играют важную роль в восстановлении окружающей среды путем фиторемедиации и восстановления растительности в бесплодной почве. Другой эксперимент [11] показал многочисленные преимущества применения гуминовых веществ для растений, включая корневое дыхание, активность ферментов и устойчивость к абиотическому стрессу, такому, как засоленность и экстремальные значения рН. Эти вещества могут иммобилизовать и нейтрализовать тяжелые металлы, способствуя процессу детоксикации почвы. Однако их основное использование заключается в повышении усвоения питательных веществ и микроэлементов, включая их биодоступность, и, как следствие, увеличение роста, урожайности и качества продукта. По этим причинам использование гуминовых кислот в качестве агентов, улучшающих свойства почвы и влияющих на количество и качество сельскохозяйственных культур, может стать перспективным направлением развития современного сельского хозяйства [12].

Цель исследования – изучение влияния природы кислотных реагентов на процесс взаимодействия гумата натрия с фосфорной, азотной и смесью кислот при различных соотношениях компонентов, температурах и времени.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выполнения экспериментов используют гумат натрия, полученный из бурого угля Ой-Карагайского месторождения Республики Казах-

Таблица 1. Изменение выхода гуминовых соединений, содержания общего P_2O_5 и азота в зависимости от соотношения Т : Ж

Кислотный реагент	Соотношение Т : Ж		
	1:2	1:3	1:4
Выход гуминовых соединений, мас. %			
H_3PO_4	31.41	30.22	28.14
HNO_3	42.21	36.48	34.11
$H_3PO_4 + HNO_3$	33.16	31.73	30.23
Содержание P_2O_5 , мас. %			
H_3PO_4	39.67	41.40	42.81
HNO_3	–	–	–
$H_3PO_4 + HNO_3$	36.05	37.06	38.51
Содержание азота, мас. %			
H_3PO_4	1.26	1.53	1.67
HNO_3	6.46	6.48	6.49
$H_3PO_4 + HNO_3$	4.02	4.54	4.73

стан, способом щелочной экстракции гидроксидом натрия, который имеет следующий состав (мас. %): гуминовые кислоты (HA^{daf}) 82.0; массовая доля аналитической влаги (I^a) 10.0; зольность аналитической пробы (A^a) 8.0; С 32.38; Н 2.97; О 30.60; N 1.28; битумы 0.60. В качестве реагентов использовали H_3PO_4 27.6%, HNO_3 30% и смесь кислот.

Гуматную композицию получали при взаимодействии гумата натрия с кислотами H_3PO_4 27.6%, HNO_3 30% и их смесью при соотношении фосфорной кислоты к азотной, равном 4 : 1. Опыты проводили при соотношении исходных компонентов Т : Ж = 1 : 2–4, времени 10–60 мин и температуре 20–60°C. После завершения процесса остаточную кислотность пульпы нейтрализуют аммиачным водным раствором до рН 3.5–4.0. Введение в систему нейтрализующего агента влияет положительно на растворимость продуктов гуматной композиции. Далее пульпу сушат при 75–80°C для дальнейшего определения содержания P_2O_5 , общего азота и выхода гуминовых соединений в гуматной композиции [13–15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии гумата натрия с минеральными кислотами установили, что при увеличении соотношения Т : Ж выход гуминовых кислот уменьшается, а содержание P_2O_5 и азота увеличивается (табл. 1). Например, при температуре 60°C через 60 мин взаимодействия гумата натрия с H_3PO_4 , при увеличении соотношения Т : Ж от

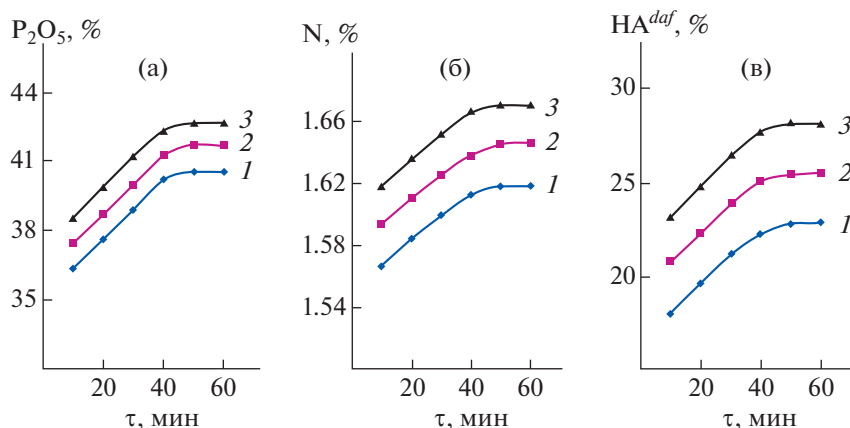


Рис. 1. Изменение содержания P_2O_5 , азота и выхода гуминовых соединений в зависимости от времени при разных температурах ($T : Ж = 1 : 4$): 1 – 20°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C (а – содержание P_2O_5 , б – содержание азота, в – выход гуминовых соединений).

1 : 2 до 1 : 4 выход гуминовых соединений уменьшается от 31.41 до 28.14%, содержание P_2O_5 общ. повышается от 39.67 до 42.81%, азота – от 1.26 до 1.67%. Аналогичные изменения наблюдались для HNO_3 и смеси кислот. По-видимому, это связано с разбавлением суспензии и улучшением условий диффузии фосфат- и нитрат-ионов к поверхности гумата натрия. Кроме того, образующийся в результате взаимодействия гумат аммония препятствует процессу ретроградации P_2O_5 .

Полученные результаты (рис. 1) показывают, что при повышении температуры с 20 до 60°C содержание P_2O_5 , азота и гуминовых соединений возрастает, что связано с понижением вязкости суспензии и увеличением скорости взаимодействия исходных компонентов. Из рис. 1 следует, что при изменении времени от 10 до 60 мин содержание P_2O_5 , азота и выход гуминовых соединений также увеличивается. Например, при 60°C содержание P_2O_5 повышается от 36.57 до 42.81%, азота – от 1.61 до 1.67%, выход гуминовых соединений – от 23.17 до 28.14%. Это связано с уменьшением вязкости среды и возрастанием скорости взаимодействия исходных компонентов, а также улучшением условий диффузии фосфат- и нитрат-ионов к поверхности гумата натрия.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исходного гумата натрия и гуматной композиции. Экспериментальные данные показали, что под влиянием кислоты происходит усиление окислительно-гидролитической деструкции органической массы по ряду: $H_3PO_4 < (H_3PO_4 + HNO_3) < HNO_3$, при этом атомные отношения O/C увеличиваются от 0.54 до 0.74. Установлено, что под действием фосфорной кислоты образуются гуматы аммония с преобладанием в структуре циклопарафиновых соединений ($H/C = 1.19–1.79$), а при использовании HNO_3 ($H/C = 1.67–2.41$) и

смеси кислот ($H/C = 1.35–2.14$) – алифатические [16]. Под воздействием кислот в органической части продукта происходят процессы гидролиза и окисления.

ИК-спектры полученных продуктов приведены на рис. 2. Для полученных гуматных композиций определены полосы поглощения гумата аммония. Так в области 3420–3390 cm^{-1} – валентные колебания OH-групп, при 1640–1630 cm^{-1} и 1400 cm^{-1} – сильные полосы поглощения карбоксильных групп, в области 1300 и 1130 cm^{-1} – средняя интенсивность полосы поглощения деформационных колебаний спиртовых OH-групп [17]. Полосы поглощения в области 1070–1060, 940–930 и 870 cm^{-1} относятся к колебаниям $H_2PO_4^-$ -иона, в области 530–500 cm^{-1} – HPO_4^{2-} -иона, дублет в области 830–810 cm^{-1} – NO_3^- -иона, в области 3130 cm^{-1} – к NH_4^+ -иона.

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3) можно говорить об образовании рентге-

Таблица 2. Элементный состав исходного гумата натрия и гуматной композиции ($T : Ж = 1 : 4$, t 60°C, τ 60 мин)

Образец	Содержание элемента, мас. %				Атомные отношения	
	C	H	N	O	H/C	O/C
Гумат натрия	34.48	38.00	1.15	26.0	1.11	0.76
Гумат натрия + кислотные реагенты						
H_3PO_4	29.60	52.91	1.60	15.89	1.79	0.54
HNO_3	22.62	54.74	5.85	16.77	2.41	0.74
$H_3PO_4 + HNO_3$	24.80	53.18	4.90	17.11	2.14	0.68

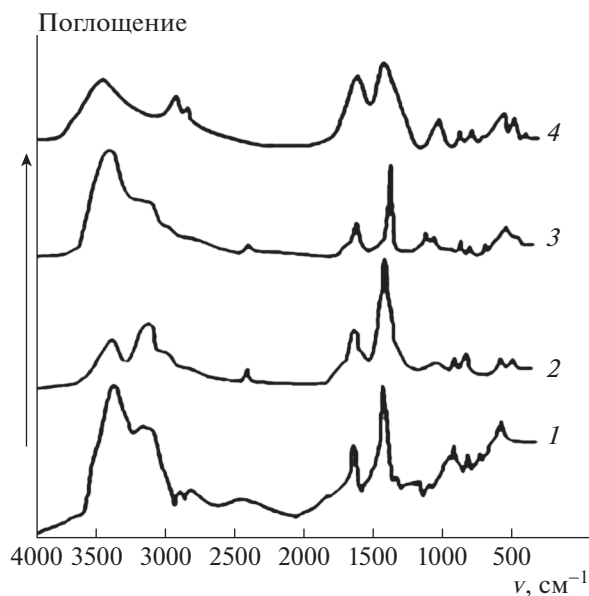


Рис. 2. ИК-спектры гуматных композиции: 1 – ГумNa, 2 – ГумNa + H_3PO_4 , 3 – ГумNa + HNO_3 , 4 – ГумNa + (H_3PO_4 + HNO_3).

ноаморфного гумата аммония, который снижает интенсивность дифракционных максимумов, что подтверждают данные ИК-спектрального анализа.

На основании экспериментальных данных были установлены оптимальные условия (табл. 3) взаимодействия гумата натрия с H_3PO_4 , HNO_3 и их смесью, при которых достигается наиболее высокое содержание общего пентаоксида фосфора, азота и выхода гуминовых соединений.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что исследованы процессы взаимодействия гумата натрия с растворами фосфорной, азотной кислот и их смесью. Изучено влияние соотношений исходных компонентов, температуры и продолжительности реакции на процесс взаимодействия гумата натрия с кислотными реагентами и определены оптимальные условия процесса: Т : Ж = 1 : 3–4, $t = 40\text{--}60^\circ\text{C}$, $\tau = 30\text{--}40$ мин. Установлено, что процессы взаимодействия гумата натрия с кислотами зависят от природы кислотного реагента,

Таблица 3. Оптимальные условия взаимодействия гумата натрия с кислотами

Кислотный реагент	Соотношение Т : Ж	Температура, $^\circ\text{C}$	Время, мин
H_3PO_4	1 : 4	60	40
HNO_3	1 : 3	40	30
H_3PO_4 + HNO_3	1 : 4	40	40

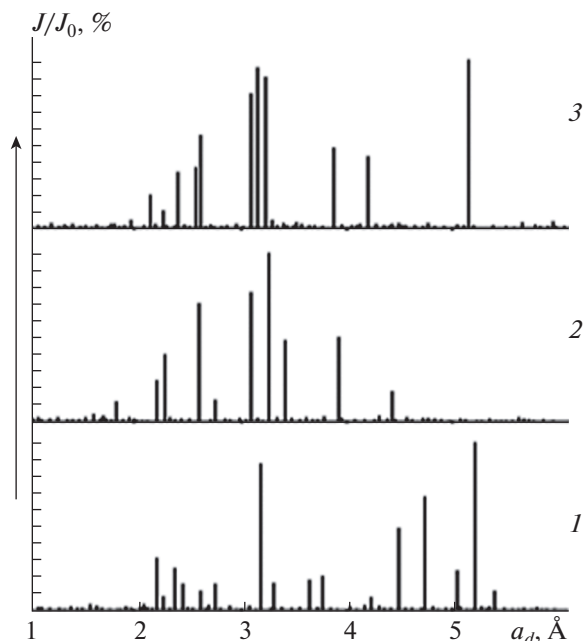


Рис. 3. Рентгенограммы гуматных композиции: 1 – ГумNa + H_3PO_4 , 2 – ГумNa + HNO_3 , 3 – ГумNa + (H_3PO_4 + HNO_3).

при этом при взаимодействии гумата натрия с фосфорной кислотой образуются циклопарафиновые структуры, а при взаимодействии азотной и смеси кислот – алифатически структурные гуматы аммония. При взаимодействии гумата натрия с кислотами и их смесью образуются хорошо растворимые в воде гумат аммония, дигидрофосфат натрия, а также нитраты аммония и натрия, из-за гидролиза и окисления органической части гумата под действием кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивакова Л.Г., Лесникова Н.П., Ким Н.М., Ротова Г.М. // Вестн. Кузбасского гос. тех. ун-та. 2011. № 3. С. 439.
2. Якименко О.С., Терехова В.А. // Почвоведение. М.: Наука, 2011. 1423 с.
3. Платонов В.В., Чуносев С.Н. // Матер. Междунар. науч. конф. “Научные основы внедрения новых технологий в эпоху нового возрождения”. Ашхабад: Изд-е АГТУ, 2010. С. 214.
4. Дубищев А.В., Меньших Л.Е., Гафаров Х.С. // Матер. VIII междунар. конф. “Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы”. Минск: Изд-е БГУ, 2010. С. 414.
5. Савченко И.А., Корнеева И.Н., Плаксин Г.В., Лукша Е.А., Гончаров Д.С. // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3. С. 256.
6. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А. // Матер. VI Всеросс. науч. конф. с международным участием “Гуминовые вещества в биосфере”. Сыктывкар: Изд-е Коми НЦ УрО РАН, 2014. С. 362.

7. *Червонобаб Н.Л.* Способ получения органоминерального удобрения пролонгированного действия. Пат. 2496752 РФ // Б.И. 2013. № 15. С. 3.
8. *Сорокин Н.Т., Сорокин К.Н., Новиков Н.Н., Никитин В.С.* // Вестн. РГАТУ. 2016. № 2 (30). С. 258.
9. *Palanivell P.S., Susilawati K.R., Osumanu H.D., Muhamad N.P.* // Sci. World J. 2013. № 13. P. 195.
10. *Saito B.A., Seckler M.E.* // Brazil. J. Chem. Eng. 2014. V. 31. № 3. P. 201.
11. *Huculak-Mączka M.O., Hoffmann J.H., Hoffmann K.T.* // Humic substances in the environment. 2017. V. 18. P. 347.
12. *Orlando L.F., Hernandez A.F., Rafael H.S.* // Agronomy for Sustainable Development. Springer Verlag/EDP Sciences/INRA. 2015. № 35 (1). P. 481.
13. Межгосударственный стандарт ГОСТ 9517–76 (СТ СЭВ 4787–84). Угли бурые и каменные. Методы определения выхода гуминовых кислот. М.: Изд-во стандартов, 1987. 5 с.
14. Межгосударственный стандарт ГОСТ 11014–81. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. М.: Изд-во стандартов, 1988. 5 с.
15. Межгосударственный стандарт ГОСТ 11022–90 (ИСО 1171–81, СТ СЭВ 493–89, СТ СЭВ 1461–78). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М.: Изд-во стандартов, 1991. 8 с.
16. *Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х.* Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М.: Наука, 1963. 360 с.
17. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
18. *Франк-Каменецкий В.А.* Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л.: Недра, 1975. 399 с.