УДК 66.022.1: 66.063: 66.082.3

ЗНАЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Мадина Юлдашева Абдугаппоровна
докторант Наманганский государственный технический университет 160103, Республика Узбекистан, г. Наманган, ул. И. Каримова, 12
Электронная почта: madinayuldasheva0213@gmail.com
Tel: +930554448
Мамаюнусова Манзура Гиёсиддиновна
докторант Наманганский государственный технический университет 160103, Республика Узбекистан, г. Наманган, ул. И. Каримова, 12
Tel: +944177879
Тураев Зокиржон
д.т.н.,профессор Наманганский государственный технический университет 160103, Республика Узбекистан, г. Наманган, ул. И. Каримова, 12
Электронная почта: T-Zokirjon@umail.uz
Tel: +934034004
Хайитов Баходир Абдулбориевич
д.т.н.,доцент Наманганский государственный технический университет 160103, Республика Узбекистан, г. Наманган, ул. И. Каримова, 12

Аннотация. В этой статье обсуждается важность микроэлементов и комплексных удобрений с микроэлементами для роста и развития растений. Приведены информации об микроэлементсодержащих отходах химической промышленности и вторичных продуктах цветной металлургии, используемых при производстве микроэлементов, результаты проведенных лабораторных исследований по вовлечение промпродуктов цветной металлургии и отработанных катализаторов в производства одинарных фосфорных и сложных азотно-фосфорных удобрений с микроэлементами.

Ключевые слова: фосфорная кислота, фосфатный раствор, аммонизация, катализатор, цинковый возгон, пыль печи КФП, моноаквагидрофосфат, моноакваамингидрофосфат, микроэлементы.

Abstract. This article discusses the importance of microelements and complex microfertilizers for the growth and development of plants. Information is provided on microelement-containing waste from the chemical industry and secondary products of non-ferrous metallurgy used in the production of microelements, the results of laboratory studies on the involvement of industrial products of non-

ISSN 3030-3907

ferrous metallurgy and spent catalysts in the production of single phosphorus and complex nitrogen-phosphorus fertilizers with microelements.

Key words: phosphoric acid, phosphate solution, ammoniation, catalyst, zinc sublimation, KFP furnace dust, monoaqua-hydrogen phosphate, monoaqua-amine hydrogen phosphate, microelements.

Annotatsiya. Ushbu maqolada o'simliklarning o'sishi va rivojlanishi uchun mikroelementlar va mikroelementlar bilan murakkab o'g'itlarning ahamiyati muhokama qilinadi. Kimyo sanoatining mikroelementli chiqindilari va mikroelementlar ishlab chiqarishda ishlatiladigan rangli metallurgiyaning ikkilamchi mahsulotlari, rangli metallurgiya sanoat mahsulotlari va chiqindi katalizatorlarni iz elementlari bilan bitta fosforli va murakkab azot-fosforli o'g'itlar ishlab chiqarishga jalb qilish bo'yicha o'tkazilgan laboratoriya tadqiqotlari natijalari haqida ma'lumot berilgan.

Kalit so'zlar: fosfor kislotasi, fosfat eritmasi, ammonizatsiya, katalizator, rux sublimatsiyasi, KFP pechining changi, monoakvagidrofosfat, monoakvaamingidrofosfat, mikroelementlari.

Введение

Около 10% земной поверхности засажено сельскохозяйственными культурами. Дальнейшее расширение посевных площадей невозможно. Но население нашей планеты постоянно растет, и необходимо еще больше увеличивать продуктивность сельскохозяйственных культур, чтобы обеспечить население продуктами питания. Для этого важно использовать комплексные удобрения, содержащие микроэлементы, которые эффективно влияют на улучшение питания растений и повышение плодородия почвы. Такие удобрения обеспечивают сохранение полезных качеств почвы, улучшают качество ее обработки, повышают урожайность до 100%.

В сельском хозяйстве большое значение имеют комплексные удобрения полученных с использованием различных микроэлементов, то есть микроудобрения. Преимущество комплексных удобрений в том, что в них есть сразу нескольких элементов питания необходимые для растений, краткость технологии производства, экономия трудозатрат на подкормку почвы и так далее. Поэтому одной из актуальных проблем является увеличение использования комплексных удобрений в сельском хозяйстве и увеличение ассортимента сложных удобрений в производстве.

Микроэлементы - это усваиваемые растениями вещества, содержащие небольшое количество микроэлементов. Они делятся на борные, медные, марганцевые, цинковые, кобальтовые и другие виды, а также полимерные удобрения, содержащие два и более микроэлементов. В качестве

ISSN 3030-3907

микроэлементов используются соли микроэлементов, промышленные отходы и др. [1-2].

Одна из серьезных проблем социально-экономического развития любой страны - это проблема отходов. В Узбекистане тоже эти проблемы усугубляется. В процессе добычи полезных ископаемых, отделения чистого сырья от руды образуется множество покровных пород, рудоносных пород. Они составляют 90-95% обрабатываемой массы.

В Узбекистане добывается более 200 млн. т. горной породы, при образующихся количества отходов более 150 миллионов м^3. Только вскрыша, удаленная вокруг шахт и карьеров, покрывает территорию в 20 000 га на Алмалыкском и Навоийском горнорудных комплексах.

За последние годы в Узбекистане накоплено 1,25 млрд. м^3 покровные породы, 1,3 млрд. т. хвостов, отходов, образующихся при обогащении руды. Они занимают территорию в 30 тысяч гектаров. Ежегодно образуется в среднем 25 млн.м^3 пустой породы, 42 млн. тонн отходов переработки руды, 300 тысяч т. шлака металлургических предприятий. Увеличение количества отходов такими темпами оказывает серьезное влияние на сокращение площади пастбищ, загрязнение окружающей среды.

Узбекистан уверенно приступает к поиску, разработке и совершенствованию технологий переработки полезных ископаемых и использования искусственного вторичного сырья. Алмалыкский горно-металлургический комбинат (ГМК) - жемчужина страны [3], исходя из его опыта, требуют в рыночных отношениях, инициативы, рациональности, безопасности и внедрения новых разработок. Текущая экономическая ситуация вынуждает металлургические предприятия перерабатывать отходы (шлак, пыль, кеки и т.п.). Твердые отходы, содержащие свинец и цинк, продолжают в больших количествах накапливаться на «временных» полигонах заводов [4].

Одним из наиболее актуальных и проблемных вопросов сегодня является производство микроудобрений из побочных продуктов цветной металлургии, содержащих самые разные микроэлементы. В связи с этим создание технологии производства микроудобрений из промышленных отходов, о которой говорилось выше, является на сегодняшний день одним из наиболее рентабельных и важных вопросов.

Азот (N), фосфор (P), калий (K), кальций (Ca), магний (Mg), сера (S) являются основными питательными веществами для растений. Количество этих элементов в растениях колеблется от ста до нескольких процентов, и их называют макроэлементами. Кроме выше приведенных для растения и почву

ISSN 3030-3907

необходимо самых низких количествах бор (B), молибден (Mo), медь (Cu), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co), цинк (Zn) и ряд других подобных элементов. Их называют микроэлементами. Ни один важный биохимический или физиологический процесс в живых организмах и растениях не может происходить без того или иного типа микроэлементов. Микроэлементы действуют как катализаторы биохимических процессов, активируя ферменты. Некоторые микроэлементы усиливают некоторые полезные свойства растения, то есть повышают его устойчивость к засухе, холоду и болезням. Недостаток этих элементов замедляет обменные процессы в различных организмах и может привести к заболеваниям.

В жизнедеятельности растений каждый микроэлемент выполняет определенную функцию. Например, медь и молибден участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, связанных с дыханием растений, фотосинтезом, метаболизмом азота и фосфора, а также биосинтезом аминокислот и хлорофилла и фиксацией молекулярного азота. Дефицит меди в питании растений снижает активность ферментов, нормализует образование хлорофилла и нуклеиновых кислот, нарушает биосинтез белков. В результате снижается продуктивность растений. Цинк также повышает сопротивляемость болезням большинства зерновых культур. В отсутствие цинка абсорбция азота хлопком снижается, синтез белка нарушается, что приводит к снижению урожайности хлопка. Полевые эксперименты показали, что медь-, цинк- и молибденсодержащий аммофос положительно влияет на урожай хлопка и предотвращает увядание. Выявлено, что заболеваемость у больного растения снижается на 25-27%, урожайность увеличивается на 10-13%. Под влиянием микроэлементов увеличивается количество сахаридов, крахмала или белка, витаминов и жиров во многих растениях. Поэтому в нашей стране производству микроудобрений уделяется большое внимание.

В настоящее время Кызылкумский фосфоритный комплекс не в состоянии полностью обеспечить предприятия фосфатным сырьем. Чтобы полностью удовлетворить потребность сельского хозяйства в фосфорных удобрениях, необходимо создать эффективные методы получения комплексных удобрений с использованием непромышленных фосфоритов. Использование промышленных отходов в качестве местного удобрения приводит к накоплению в почве элементов, токсичных для человека, растений и животных, из отложений проточной воды. Одна из наиболее актуальных проблем - определение состава промышленных отходов, изучение их вредного воздействия и разработка оптимальных методов

ISSN 3030-3907

утилизации отходов, а также перспективы производства импортозамещающих микроудобрений с их разумным использованием. Такие отходы рекомендуется использовать только после вторичной переработки. Сегодня в нашей стране достаточно сырья и промышленных предприятий для производства микроудобрений. В то же время эти внедренные и внедренные методы важны для поддержания экологического баланса в наземной среде.

Если количество микроэлементов превышает норму, они могут отрицательно сказаться и привести к гибели растений и животных. В качестве сырья микроэлементов могут использоваться минералы и промышленные отходы. Обычно микроэлементы используется в смеси с макроэлементами. Для этого микроудобрения готовятся простым смешиванием в процессе производства удобрений или добавлением микроэлемента в промежуточный продукт удобрений во время процесса их производства. Например, борные удобрение и бураты являются самыми распространёнными удобрениям среди микроудобрений. Самое богатое удобрение - борная кислота, которая содержит до 97% H_3BO_3. Борная кислота часто смешивается с простым и двойным суперфосфатом, обычно борная кислота добавляется к измельченному простому суперфосфату перед процессом гранулирования. Кроме того, могут использоваться натуральные красители или отходы производства борной кислоты с использованием серной кислоты. В настоящее время в качестве сырья микроэлементов используются природные рудные минералы, содержащие микроэлементы, некоторые промышленные отходы, технические соли, специально подготовленные вещества и соединения (комплексонаты), ферриты и другие.

Принимая во внимание изложенные выше концепции, стоит отметить, что абсолютный недостаток питательных микроэлементов, особенно их низкое количество, усваиваемое растением в почве, служит одним из основных факторов, приводящих к снижению урожайности растений. Это, в свою очередь, отрицательно сказывается на экономическом росте общества и потребностях населения. Поэтому в настоящее время в нашей стране наши исследователи проводят исследования в области перспективных методов получения комплексных микроудобрений.

В связи с этим особое внимание уделяются на обоснование разработке эффективных способов получения одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами, изучение поведения солей микроэлементов, отработанных катализаторов, промпродуктов и отходов цветной металлургии в условиях получения удобрений и их влияние на физико-

ISSN 3030-3907

химические свойства готовой продукции [5].

С целью вовлечение промпродуктов цветной металлургии и отработанных катализаторов химической промышленности в частности, пыли печи кислородно-факельной печи (КФП) (по данным химического анализа пыль с электрофильтров содержит, %: Cu - 18,0; Fe - 17,1; S - 11,4; SiO_2 - 2,4; AI_2O_3 – 1,5; CaO- 1,2; MgO - 0,3), цинкового возгона(цинковые возгоны содержат, %: Zn - 54,6; Fe - 0,4; Cl - 1,4; F - 0,08; Cd - 0,57.) АО Алмалыкского горно-металлургического комбината(АГМК) и отработанных катализаторов НТК-4(содержит, %: Cu - 44; Zn - 9; Cr - 9; AI -10; S - 0,1.) и цинкацетатного катализатора (содержание цинка в катализаторе 6,5%.) нами были проведены лабораторные исследования по изучению поведение сульфатных солей микроэлементов в условиях получения аммофоса.

Для изучение поведение сульфатных солей микроэлементов в условиях получения аммофоса нами были проведены лабораторные исследования с применением термической фосфорной кислоты и оксида и сульфата микроэлементов[6].

Установлено, что при нейтрализации газообразным аммиаком фосфорной кислоты содержащих ионы меди, при pH 1,2-4,1 образуется моноаквагидрофосат меди. При pH выше 4,1 образуется моноакваамингидрофосфата, причем с увеличением pH повышается доля моноакваамингидрофосфата меди. Цинксодержащие растворы при pH 2,5 и выше образуют моноамингидрофосфат цинка[7,8,9].

Для идентификации полученных соединений – гидрофосфата меди (II) и медьаммонийфосфата были проведены исследования с применением современных физико-химических методов анализа.

На кривой ДТА соединения, выделенного при pH 1,8 фиксируются эндоэффекты при 140 и 400ºС (рис. 1).

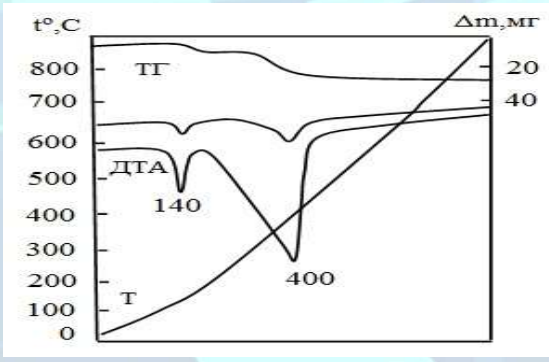


Рис. 1. Дериватограмма $CuHPO_4$, образующегося в аммофосной пульпе при pH 1,8.

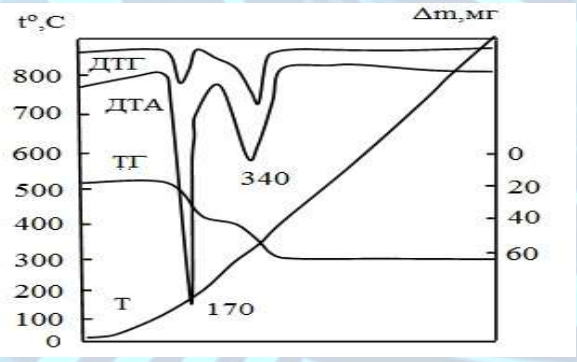


Рис.2. Дериватограмма $CuNH_4HPO_4$, образующегося в аммофосной пульпе при pH 6,58.

ISSN 3030-3907

При температуре 140ºС происходит удаление кристаллизационной воды. При дальнейшем повышении температуры наблюдается образование пирофосфата меди, которое сопровождается потерей безводной солью конституционной воды:

$$2CuHPO_4 = Cu_2P_2O_7 + H_2O\uparrow$$

На дериватограмме медаммонийфосфата, выделенного из аммофосной пульпы при pH 6,58, обнаруживаются эндотермические эффекты при 170 и 340°С (рис.2). При 170ºС потеря массы вызвана, в основном, высвободившейся водой.

Полное удаление воды и аммиака заканчивается при 500ºС. При этом общая потеря массы составляет 22,3%, что соответствует расчетному содержанию воды и аммиака в соединении. Химический анализ соединения, полученного при 500ºС, показал наличие меди и фосфора и полное отсутствие азота.

На основании полученных данных процесс, протекающий при дегидратации $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ можно представить следующей схемой:

$$2CuNH_4PO_4 \cdot H_2O \rightarrow Cu_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow$$

Для проверки, образцы соединения были выдержаны в изотермических условиях в течение 60 мин при различных температурах с последующим определением потери массы и химического состава. Как видно из таблицы 1, полученные результаты подтверждают данные дериватограммы.

Таблица 1

Результаты химического анализа продуктов термообработки фосфатов меди, образующихся при нейтрализации фосфорнокислых растворов

Температура, ºС	Потеря массы,%	Cu,%	P_2O_5,%	N,%	H_2O,%
Гидрофосфата меди (II)					
20-25	-	35,4	40,3	9,8	-
80-100	0,21	35,6	40,5	9,6	-
150-160	9,2	39,3	44,3	-	-
300-320	10,1	39,7	44,5	-	-
400-420	15,3	42,5	47,0	-	-
500-520	15,6	42,6	47,3	-	-
Медьаммонийфосфат					
20-25	-	32,0	7,4	36,6	9,5
100-110	0,03	32,1	7,4	36,8	9,3
200-210	10,2	36,0	5,5	40,2	3,2
300-320	14,2	40,1	2,3	42,6	-

ISSN 3030-3907

500-520	22,3	42,2	-	41,3	-

При температуре 200-210ºС потери массы составляет 10,2%. Содержание воды составляет 3,2%, а азота - 5,5%. При 300-320ºС азота (2,3%). При температуре 500ºС потеря массы составляет 22,3% (по дериватограмме 23,0%, по расчету 22,6%).

Изучены ИК-спектры (рис. 3, 4) и электронные спектры соединений $CuHPO_4 \cdot H_2O$ и $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (рис. 5).

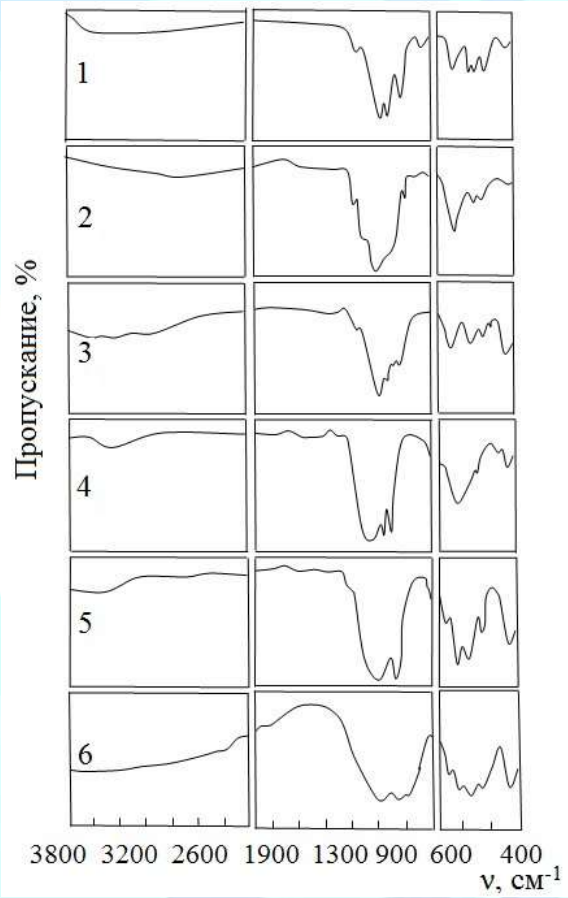


Рис. 3. ИК-спектры $CuHPO_4 \cdot H_2O$ (1) и продуктов его нагрева: 2- 200ºС; 3-300ºС; 4-500ºС; 5-750ºС; 6-900ºС.

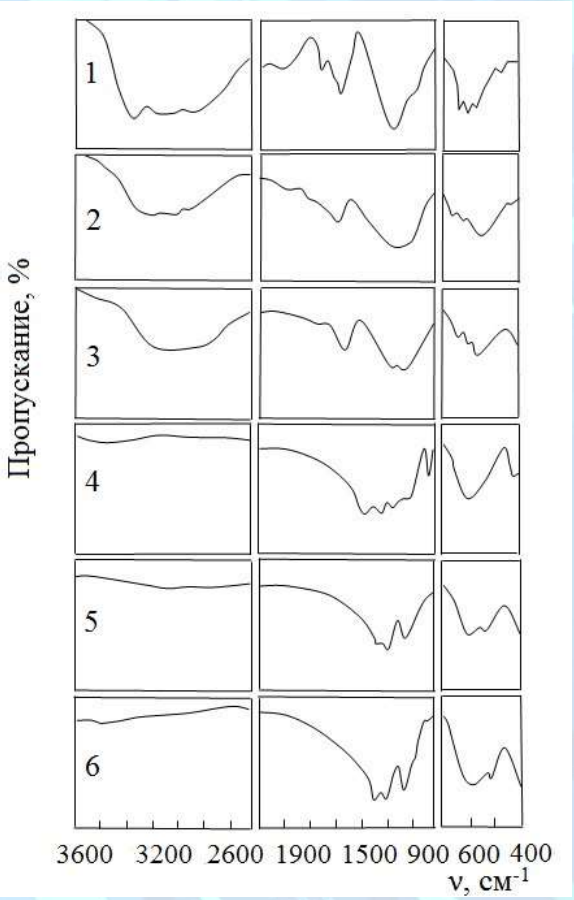


Рис. 4. ИК-спектры $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (1) и продуктов его нагрева: 2- 200ºС; 3-300ºС; 4-500ºС; 5-750ºС; 6-900ºС.

Следует отметить, что при нейтрализации раствора до pH 6,5-7,5 молекула аммиака входит в состав медьаммонийфосфата с образованием моноаквааминдигидрофосфата меди (II) $[Cu(NH_3)(H_2O)HPO_4]$ (в литературе формула этого соединения пишется $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$).

Если реакция идет по этой схеме, то при переходе от электронного спектра $[CuHPO_4 \cdot H_2O]$ к спектру соединения $[Cu(NH_3)(H_2O)HPO_4]$ должно быть гипсохромное смещение полосы поглощения Cu(II), которое связано с

ISSN 3030-3907

переходом из основного состояния 4F на 4P уровень. Это обусловлено тем, что в спектрохимическом ряду аммиак расположен левее молекулы воды и имеет большую силу поля, чем вода.

Для подтверждения протекания вышеуказанной реакции изучены спектры отражения в видимой области от 400 до 750 нм. Как видно из рисунка 5, максимум для соединения моноаквагидрофосфата меди (II) находится при 698 нм, а для моноакваамингидрофосфата меди при (II) - 624 нм.

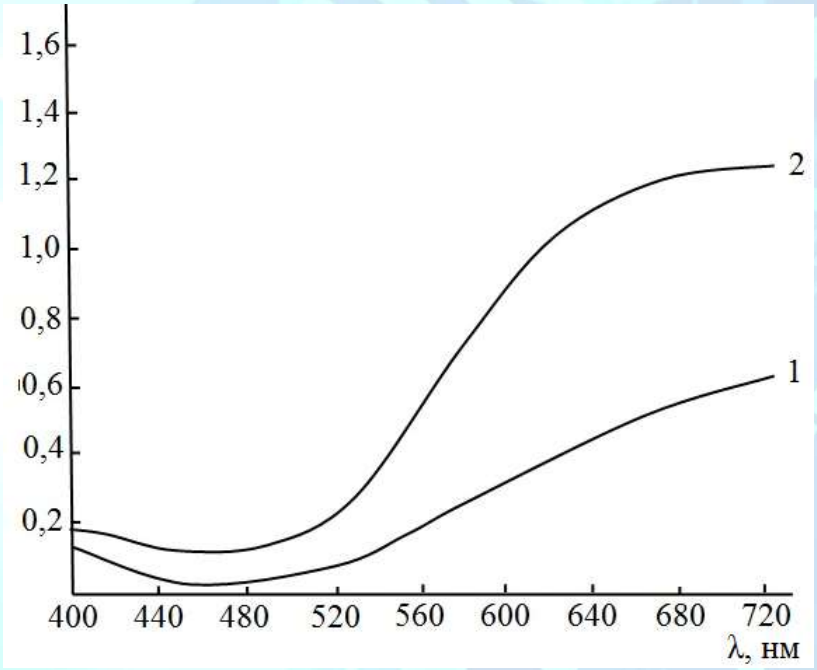


Рис. 5. Электронные спектры диффузионного отражения соединений, образующихся в аммофосной пульпе при pH 1,8 (1) и 6,5 (2).

Таким образом, для второго соединения имеет место гипсохромное смещение максимума на 74 нм, что указывает на вхождение молекулы аммиака в состав моноаквагидрофосфата меди (II) с появлением связи N−Cu и с образованием моноакваамингидрофосфата меди (II).

Разработана технологическая схема производства комплексных удобрений с микроэлементами. На опытной установке АО «Аммофос-Максам» с использованием вторичного сырья Алмалыкского горно-металлургического комбината выпущено опытно-промышленные образцы медь- и цинксодержащего аммофоса на основе ЭФК ЦК. Удобрения негигроскопичны, статическая прочность гранул 5-6 МПа, рассыпчатость 100%.

Агрохимические испытания, проведенные различными научно-исследовательскими организациями, показали высокую эффективность медь- и цинксодержащих удобрений - аммофоса в снижении заболеваемости

ISSN 3030-3907

хлопчатника вилтом на 15-16% и повышении урожая хлопка-сырца.

Прибавка урожая хлопка-сырца аммофоса с медью составляет 2,3-4,3 ц/га, с цинком 2,1-4,2 ц/га.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Ch K. Mirzakulov, IT Shamshidinov, Z. Tu'rayev. Theory and technological calculations of complex fertilizer production //T.: A place of contemplation. – 2013. – C. 186.

2. Катаев Н. Химическая технология (учебник) - Т.: ООО «Янгиюль полиграф-сервис», 2008г.

3. Сигедин В.Н. Алмалыкская жемчужина. - Т.: Акула, 1998. - 332 с.

1. 4.Сергеева Ю.Ф., Мамяченков С.В., Сергеев В.А., Галлямова Н.Р. Современные способы обработки пылей медеплавильных предприятий / Бутлеровские сообщения, 2012. - Т.30. - №5. - С. 1-19.

2. 5.Уктамов, Д. А., Таджиев, С. М., Тухтаев, С., Тураев, З., & Нишонов, У. (2015). ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНО-ФОСФОРНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ. Международный журнал экспериментального образования, (11-6), 975-978.

3. 6.Тураев, З., Шамшидинов, И. Т., Усманов, И. И., & Мамадалиев, Ш. М. (2020). Исследование взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30 и 80°C. Universum: химия и биология, (1 (67)).

4. 7.Тураев З., Шамшидинов И. Т., Усманов И. И. РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФАТА МЕДИ В ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОУДОБРЕНИЙ //ВКЛАД УНИВЕРСИТЕТСКОЙ АГРАРНОЙ НАУКИ В ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА. – 2019. – С. 378-381.

5. 8.Madaminzhonovna, I. O., Zokirjon, T., Turgunovich, S. I., & Ikramovich, U. I. (2021). Study of Activities Components of Industrial Products and Performed Catalysts under Conditions of Obtaining Ammofos. Annals of the Romanian Society for Cell Biology, 5089-5098.

9. Тураев З. Получение медь- и цинксодержащего аммофоса с использованием некоторых видов вторичного сырья цветной металлургии и отработанных катализаторов.//Монография. Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing – 2021 г. – 144 с.

ISSN 3030-3907