

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА И ДВА МИКРОЭЛЕМЕНТА – МЕДЬ И ЦИНК

С.И. Коврик, канд. техн. наук, доцент (ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси»);
И.П. Козловская, докт. с.-х. наук, доцент (БГАТУ)

Аннотация

Рассмотрены условия получения концентрированных удобрений, содержащих одновременно биологически активные гуминовые вещества и два микроэлемента – медь и цинк. Показано, что необходимыми компонентами указанных удобрений являются трилон Б и водный раствор аммиака.

The conditions for obtaining concentrated fertilizers containing both biologically humic substances and two trace elements copper and zinc have been considered in the article. It has been shown that necessary components of the stated fertilizers are trilon B and ammonia aqueous solution.

Введение

Использование в сельском хозяйстве макроэлементных и микроэлементных удобрений и биостимуляторов роста растений позволяет повысить урожайность зерновых культур до 80-100 ц/га [1, 2].

Наиболее перспективными и экологически безопасными являются такие природные биостимуляторы, как гуминовые вещества (ГВ). Они регулируют процессы роста растений, улучшают физико-химические свойства почвы, активизируют микрофлору, положительно влияют на миграцию питательных веществ, стимулируя процессы дыхания, синтез белков и углеводов [3-5]. В результате обработки ГВ значительно повышается устойчивость растений к различным заболеваниям. Эффективным является замачивание семян в растворах ГВ с целью профилактики семенных инфекций, и в особенности корневых гнилей. Но при использовании только ГВ растения недополучают микроэлементы.

Одними из наиболее важных для развития растений микроэлементов являются медь и цинк [6]. Так, медь входит в состав ряда важных окислительных ферментов и выполняет специфическую роль в ускорении окислительно-восстановительных процессов, происходящих в растениях. Катионы меди оказывают благотворное влияние на образование в растениях хлорофилла. Под влиянием этого элемента усиливается образование в растениях белков, углеводов, жиров, витамина С, улучшается формирование органов плодоношения. При недостаточном содержании меди в почве растения развиваются плохо, снижается содержание в них хлорофилла, органы растений бледнеют и отмирают.

Цинк входит в состав всех растительных организмов. Этот элемент играет большую роль в окисли-

тельно-восстановительных процессах живых организмов, принимает непосредственное участие в синтезе хлорофилла и увеличивает интенсивность фотосинтеза. Он положительно влияет на углеводный обмен и синтез белковых веществ в растениях, на образование витаминов группы В, а также витаминов С и Р. Специфическая роль цинка заключается в его способности содействовать росту растений. Под влиянием цинка в растениях увеличивается образование гормона роста – ауксина. При отсутствии этого элемента в питательной среде растения погибают вскоре после появления всходов, несмотря на наличие всех других элементов питания.

Основная часть

Цель представленной работы заключалась в установлении условий получения устойчивых концентрированных удобрений, содержащих в качестве биостимуляторов роста растений ГВ и два микроэлемента – Cu–Zn.

Растворы ГВ получали экстракцией торфа раствором гидроксида натрия [7].

При взаимодействии ГВ с ионами металлов в зависимости от соотношения Ме:ГВ могут образовываться как растворимые, так и нерастворимые металл-гуминовые комплексы (МГК) [8, 9]. Так, в щелочной среде при соотношении Ме:ГВ >1 образуются нерастворимые МГК, что вызвано как вовлечением в процесс комплексообразования функциональных групп ГВ различной силы, так и возможностью связывания катионом нескольких разных молекул ГВ [9, 10].

Для обработки семян и опрыскивания растений используют только растворимые МГК. Последние образуются при взаимодействии щелочных растворов ГВ с катионами только тогда, когда ГВ:Ме > 1,5–2 [9].

Это соотношение является неблагоприятным для растений, поэтому в сельском хозяйстве применяют препараты, в которых масса микроэлементов больше массы ГВ в 5-10 раз.

Для предупреждения образования осадков необходимо, чтобы еще до взаимодействия ГВ с катионами последние находились в форме комплексных соединений. При этом надо использовать такие лиганды [11], у которых константы устойчивости растворимых комплексных соединений с катионами выше констант устойчивости нерастворимых МГК.

Работа «Способ получения концентрированного медь-гуминового (Cu-ГВ) удобрения» включает использование 25 %-го водного раствора аммиака и хлорида аммония, защищена патентом 12858 Республики Беларусь [12].

Из табл. 1 видно, что 25 %-й водный раствор аммиака и хлорид аммония можно использовать только для приготовления концентрированных Cu-ГВ растворов (табл. 1, образец 1). При введении катионов аммония в цинк-гуминовые (Zn-ГВ) и медь-цинк-гуминовые (Cu-Zn-ГВ) растворы устойчивые концентрированные растворы могут быть получены, но при их разбавлении в рабочих растворах образуются темноокрашенные осадки.

При этом хлорид аммония не оказывает заметного влияния на состояние и устойчивость Zn-ГВ и Cu-Zn-ГВ концентрированных и рабочих растворов, а увеличение объема вводимого водного раствора аммиака способствует лишь незначительной стабилизации рабочих растворов (табл. 1, образцы № 5, №6).

Поскольку константа нестойкости аммиачных комплексных соединений меди ($K_{\text{н}}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}) = 6,4 \cdot 10^{-13}$) меньше, чем цинка ($K_{\text{н}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 3,5 \cdot 10^{-10}$) [13] и при разбавлении растворов усиливаются процессы гидролиза [14], можно предположить, что в рабочих растворах гидролиз аммиакатов цинка приводит к снижению устойчивости растворимых МГК и способствует образованию нерастворимых осадков, представляющих смесь гидроксидов цинка, меди и нерастворимых МГК.

Следует учитывать и то, что в водопроводной воде присутствуют карбонат- и гидрокарбонат-ионы, которые при взаимодействии с исследуемыми катио-

нами образуют нерастворимые основные карбонаты меди и цинка [14, 15].

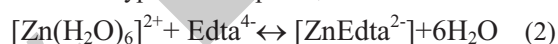
В настоящее время в Голландии, Финляндии и Германии при производстве микроудобрений используют динариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Это вызвано не только доступностью и относительно низкой ценой трилона Б, но и тем, что многие катионы образуют с данным комплексообразователем достаточно устойчивые комплексные соединения. Так, для исследуемых катионов $K_{\text{н}}(\text{CuEdta}^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-19}$ и $K_{\text{н}}(\text{ZnEdta}^{2-}) = 3,2 \cdot 10^{-17}$ [15]. При этом устойчивость растворимых комплексных соединений, образованных катионами с трилоном Б, значительно превышает устойчивость соответствующих нерастворимых МГК [16].

Согласно уравнению 1:



для связывания 1 г катионов меди в растворимое комплексное соединение необходимо использовать 6,51 г трилона Б.

Согласно уравнению реакции 2:



1 г катионов цинка взаимодействует с 6,46 г трилона Б.

Таким образом, для того, чтобы получить раствор, содержащий в виде растворимых комплексных соединений 25 г/л Cu^{2+} и 25 г/л Zn^{2+} , требуется не менее 324,25 г/л трилона Б.

Поскольку для приготовления растворов используется водопроводная вода, в которой содержится около 50-80 мг/л Ca^{2+} и 10-30 мг/л Mg^{2+} , то для предотвращения выпадения в осадок катионов жесткости, количество трилона Б должно быть на 1-10 г/л больше стехиометрически рассчитанного.

Методика проведения эксперимента заключалась в растворении сульфатов меди и цинка в различных объемах 25 %-го водного раствора аммиака. Для полного растворения солей раствор подогревали на водяной бане до температуры 40-50° С. Затем добавляли необходимое количество трилона Б. После охлаждения в раствор вводили такое рассчитанное количество щелочного раствора ГВ, чтобы соотношение Cu:Zn:ГВ составляло 25:25:5 г/л.

Таблица 1. Влияние концентрации ГВ, водного раствора аммиака и хлорида аммония на устойчивость растворов, содержащих ГВ и катионы меди и цинка

№ п/п	Концентрация				NH_4Cl , г/л	Наличие осадка	
	Cu^{2+} , г/л	Zn^{2+} , г/л	ГВ, г/л	25 %-й водный раствор аммиака, мл/л		в концентрированном растворе	в рабочем растворе
1	25	—	5	280	50	нет	нет
2	—	25	5	280	50	нет	осадок
3	25	25	5	280	50	нет	осадок
4	25	25	—	500	—	нет	осадок образуется через 7 мин
5	25	25	—	500	50	нет	осадок образуется через 7 мин
6	25	25	5	500	50	нет	осадок образуется через 5 мин

Приготовленные концентрированные растворы оставляли на 24 часа при температуре 18-22° С, затем разбавляли в 100 раз и получали рабочие растворы. Таким образом, в рабочих растворах концентрация для каждого катиона составляла 0,25 г/л, а ГВ-0,05 г/л. Далее в течение дня наблюдали за состоянием рабочих растворов; если выпадал осадок, то фиксировали время его образования. Концентрированные растворы, в которых не образовывался осадок после разбавления, оставляли храниться в темном месте при температуре 18-22°С. Периодически из оставленных концентрированных растворов отбирали аликвоты для разбавления. Для приготовления концентрированных растворов и при их разбавлении использовали только водопроводную воду (рН 7,7-7,9).

Проведенные исследования показали, что для получения Cu-Zn-ГВ растворов с концентрациями компонентов 25:25:5 г/л необходимо использовать 350-400 г/л трилона Б и 350-400 мл/л водного раствора аммиака (табл. 2, образец 5) (рис. 1).

Наиболее оптимальной концентрацией 25 % –го водного раствора аммиака в маточном растворе является концентрация 370 мл/л, поскольку:

- у соответствующего рабочего раствора рН меньше 10;

- коэффициент пропускания рабочего раствора с концентрацией водного раствора аммиака 400 мл/л (рис. 1, кривая 2) в среднем на 10 % меньше, чем у рабочего раствора с концентрацией 370 мл/л (рис. 1, кривая 1), что свидетельствует об уменьшении стабильности таких растворов.

Введение трилона Б в количестве, большем чем 350 г/л не имеет смысла, т.к. прозрачность раствора

при этом практически не изменяется (рис. 2). Наоборот, появляется опасность получения пересыщенного раствора микроудобрения. Трилон Б лучше всего вводить в удобрение после растворения солей меди и цинка в 25 % - ом растворе аммиака. В данном случае растворение трилона Б происходит быстрее, за счет чего сокращается время нагревания, которое необходимо для растворения всех компонентов.

Полученные препараты прошли только двухлетние испытания в НИРУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси», поэтому пока не пред-

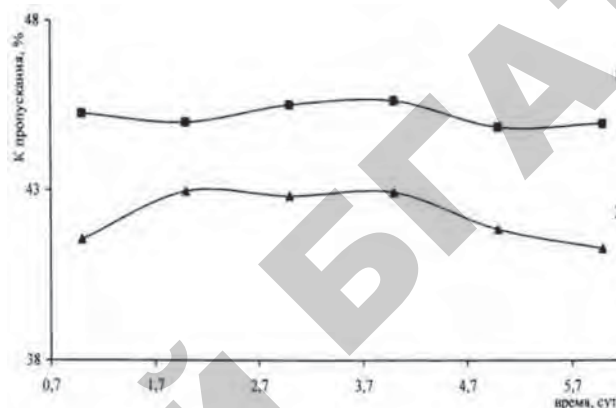


Рисунок 1. Зависимость коэффициента пропускания света рабочим раствором, приготовленным из маточного молочка Cu-Zn-ГВ раствора, содержащего 350 г/л трилона Б и 1–370 мл/л (2–400 мл/л) водного раствора аммиака, от времени

ставляется возможным посчитать экономический эффект от применения данного удобрения. Но поскольку на данный момент биостимуляторы роста растений

Таблица 2. Влияние концентрации трилона Б и водного раствора аммиака на устойчивость растворов, содержащих Cu²⁺ (25 г/л), Zn²⁺ (25 г/л) и ГВ (5 г/л)

№ п/п	25 % водный раствор аммиака, мл/л	Трилон Б, г/л	Наличие осадка		Примечание
			в концентрированном растворе	в рабочем растворе	
1	400	320	нет осадка; рН 10,6	прозрачный раствор; рН 9,8	при разбавлении концентрированного раствора через 5 дн. в рабочем растворе осадок
2	360	336	нет осадка; рН 8,3	прозрачный раствор; рН 8,2	осадок образуется в концентрированном и рабочем растворах через 7 дн.
3	200	350	нет осадка; рН 10,0	прозрачный раствор; рН 9,5	при разбавлении концентрированного раствора через 2 нед. в рабочем растворе осадок.
4	280	350	нет осадка; рН 10,2	прозрачный раствор; рН 9,3	при разбавлении концентрированного раствора через 7 дн. в рабочем растворе осадок.
5	370	350	нет осадка; рН 10,5	прозрачный раствор; рН 9,5	при разбавлении концентрированного раствора через 12 мес. в рабочем растворе нет осадка
6	400	350	нет осадка; рН 10,9	прозрачный раствор; рН 10,0	небольшой осадок в концентрированном растворе через 6 мес.
7	400	400	нет осадка; рН 10,3	прозрачный раствор; рН 9,1	небольшой осадок в концентрированном растворе через 5 мес.

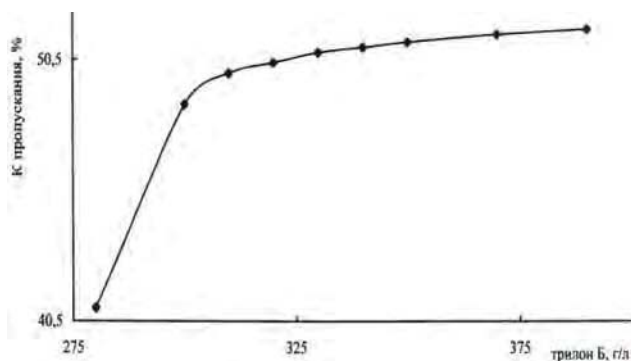


Рисунок 2. Зависимость коэффициента пропускания света рабочим раствором от концентрации трилона Б в удобрении, содержащем 370 мг/л 25 %-го раствора аммиака

и микроэлементные удобрения вносятся, как правило, отдельно, то мы надеемся, что несмотря на достаточно высокую стоимость трилона Б, использование концентрированных удобрений, содержащих биологически активные гуминовые вещества и два микроэлемента — медь и цинк, будет оправданным. Достоинством предлагаемых удобрений является и то, что они содержат достаточно высокие количества азота.

Заключение

Установлено, что для получения устойчивых концентрированных удобрений, содержащих по 25 г/л катионов меди и цинка и 5 г/л ГВ, необходимо использовать 370 мг/л 25 %-го водного раствора аммиака и 350 г/л трилона Б. Если аммиак или трилон Б вводить меньше или больше этого количества, то рабочие растворы не могут быть использованы для обработки семян и растений по одной из двух причин:

— комплексное Cu-Zn-ГВ удобрение получается без осадка, но при его разбавлении водой часть катионов меди, цинка и ГВ в рабочем растворе выпадает в осадок;

— после хранения в течение 5–6 месяцев в комплексном Cu-Zn-ГВ удобрении образуется осадок.

Принципиально важно, чтобы до введения ГВ в раствор находились комплексные соединения катионов меди и цинка с аммиаком и трилоном Б.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашинская, Т.Я. Жидкие гуминовые удобрения с микроэлементами / Т.Я. Кашинская и др. // Природопользование. — 2009. — Вып. 15. — С. 231–235.
2. Разработать и организовать производство высокоэффективных жидких комплексных микроудобрений на основе гуматов торфа для некорневой обработки растений, инкрустации семян и добавки к минеральным удобрениям: отчет о НИР/ ГНУ Институт

природопользования НАН Беларуси; рук. темы Г.А. Соколов. — Минск, 2011. — 104 с. — № ГР 2092961.

3. Б.А. Ягодин, Б.А. Агрохимия/ Б.А. Ягодин. — М.: Колос, 1989. — 655 с.

4. Христева, Л.А. Стимулирующее влияние гуминовой кислоты на рост высших растений и природа этого явления / Л.А. Христева // Гуминовые удобрения: теория и практика их применения. — Харьков: Изд-во Харьк. у-та, 1957. — С. 75-93.

5. Христева, Л.А. Применение гумата натрия в качестве стимулятора роста / Л.А. Христева, В.А. Реутов // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения: сб. науч. тр. — Днепропетровск, 1973. — Т. 4. — С. 308–310.

6. Основы растениеводства: учеб. пособ. / И.П. Козловская [и др.]; под общ. ред. И. П. Козловской. — Минск: ИВЦ Минфина, 2010. — 328 с.

7. Борыль, Л. Ф. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения: сб. ст. / Л.Ф. Борыль. — Днепропетровск: ДСХИ, 1980. — С. 41–54.

8. Пинский, Д.Л. К вопросу о механизмах ионно-обменной адсорбции тяжелых металлов почвами/ Д.Л. Пинский // Почвоведение.— 1998.— № 11.— С. 1348–1355.

9. Коврик, С.И. Формирование металл-гуминовых комплексов в процессе очистки сточных вод препаратами на основе торфа: дис. ...канд. тех. наук: 25.00.36/ С.И. Коврик.— Минск, 2005.— 176 л.

- 10 Жоробекова, Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот/ Ш.Ж. Жоробекова.— Фрунзе: Илим, 1987.— 195 с.

11. Глинка, Н.Л. Общая химия /Н.Л. Глинка.— Ленинград: Химия, 1983—731 с.

12. Способ получения медь-гуминового удобрения: пат. 12858 Респ. Беларусь, МПК(2006) С 05 G 3/00 / Н.Н. Бамбалов, Г.А. Соколов, О.М. Самокар.— № а 2007205; заявл. 03.10.2007; опубл. 24.11.2009// Афіцыйны бюл./ Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.— 2010.— № 1 (71). — С. 91.

13. Справочник химика: в 6 т. / редкол.: Б.П. Никольский (гл. ред.) [и др.]. — М. — Ленинград: Химия, 1965-1968.— Т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы/ Б.П. Никольский [и др.].— 1965.— 1008 с.

14. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т./ Г. Реми; под ред. А.В. Новоселовой. — 11-е изд. — М.: Химия, 1966. — т. 1.

15. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов/ Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.

16. Микроэлементы в сельском хозяйстве/ С.Ю. Булыгин [и др.], под общ. ред. С.Ю. Булыгина. — Днепропетровск: Січ, 2007. — 100 с.