

ZORAN M. MILIĆEVIĆ
PETAR R. PETROVIĆ

Ekonomski fakultet (Priština),
38228 Zubin Potok,
Srbija

NAUČNI RAD

631.878:546.175-323+547.992

ODREĐIVANJE OPTIMALNIH USLOVA ZA DOBIJANJE KALIJUM–NITRO–HUMATA NA BAZI LIGNITA

Postupkom oksidacije pomoću azotne kiseline sirovi lignit obogaćen je huminskim kiselinama. Ispitivanjem neutralizacije oksidovanog lignita pomoću kalijum–hidroksida određeni su optimalni uslovi za proizvodnju kalijum–nitro–humata.

Povećan sadržaj huminskih kiselina i kalijuma u kalijum–nitro–humatu daje mu mogućnost primene u poljoprivredi kao organo–mineralnog đubriva.

Za normalan rast i razvoj biljaka neophodni su kako biogeni elementi, tako i huminske supstance. Rezultati brojnih istraživanja pokazuju da humifikovani materijali, huminske kiseline i njihove soli, kao i drugi proizvodi sličnih osobina, deluju stimulatивно na rast i razvitak biljaka [1–3].

Uporeba ugljeva kao fertilizatora bila je predmet istraživanja od davnina. Tako je Lampadius još 1795–1797. godine sastojcima uglja pripisao stimulatивно dejstvo i ubrzanje rasta biljaka. Međutim, dalja istraživanja kretala su se u pravcu da se ugaj, pored sadržaja huminskih supstanci, obogati nekim od veoma važnih biogenih elemenata. Primenom različitih tehnoloških postupaka, na bazi lignita proizvedena su organo–mineralna đubriva sa sledećim imenima: lignofos, ligno–amofos, amonijum–nitro–humat, ligno–foskal, itd. [4].

Zapaženo je da ugljevi, a posebno ligniti, predstavljaju značajnu sirovinu za proizvodnju huminskih đubriva, čije stimulatивно dejstvo na rast i razviće biljaka može da se poredi sa konvencionalnim đubrivima. Dokazano je da huminska đubriva povećavaju stepen iskorišćenja mineralnih hranljivih supstanci, povoljno utiču na fizičko–hemijske osobine zemljišta, utiču na mikrobiološki režim u zemljištu, zadržavaju vlažnost zemljišta za duže vreme i direktno utiču na fiziološke promene u biljkama, usled čega dolazi do povećanja energetskog potencijala, bržeg rasta i povećanje prinosa [5–7].

S druge strane, uzimajući u obzir veoma velike rezerve lignita u Republici Srbiji, zapaža se da ovi ligniti predstavljaju značajnu sirovinsku bazu za proizvodnju huminskih đubriva [5,8–12].

Dosadašnja istraživanja bila su, uglavnom, usmerena u pravcu ispitivanja mogućnosti za inkorporiranje samo azota u huminsku strukturu lignita u cilju proizvodnje amonijum–nitro–humata [11, 13, 14].

Međutim, pored azota, u ishrani biljaka značajno mesto zauzima i kalijum. Za neke biljke kalijum je po značaju i važnosti u ishrani, prvi ili drugi biogeni element [15–17].

Uzimajući u obzir napred navedeno, cilj ovog rada bio je da se ispitaju uslovi za inkorporiranje kalijuma u huminsku strukturu lignita u cilju određivanja optimalnih uslova za proizvodnju kalijum–nitro–humata. Dobijeni proizvod, usled povećanog sadržaja kalijuma, s jedne strane, i huminskih kiselina, sa druge strane, mogao bi da nađe primenu u poljoprivredi, kao veoma važno organo–mineralno–đubrivo.

EKSPERIMENTALNI DEO

Imajući u vidu ogromne rezerve lignita u Republici Srbiji [8,18,19], s jedne strane, i sve veće potrebe za hranom, sa druge strane, ispitivali smo uslove za proizvodnju kalijum–nitro–humata na bazi lignita, kao potencijalnog organo–mineralnog đubriva.

Za ova istraživanja korišćeni su uzorci lignita iz istražnih bušotina kosovskog basena (tabela 1, slika 1).

Priprema uzoraka lignita obuhvatilo je mlevenje lignita, a zatim prosejavanje, tako da je granulacija po sejanju bila maksimalno 0,1 mm. Ovako pripremljen lignit služio je za sva naša ispitivanja. Primenom standardnih metoda za sve ispitivane uzorke urađena je tehnička analiza.

Preliminarnim istraživanjima obuhvaćeni su uzorci lignita iz istražnih bušotina srednjeg, južnog i obodnog

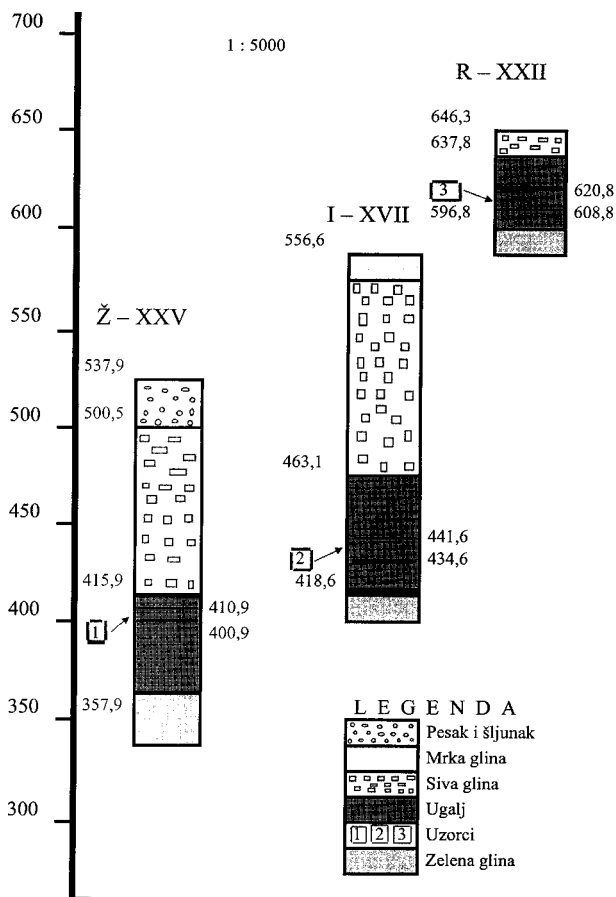
Tabela 1. Istražne bušotine iz kojih su uzeti uzorci
Table 1. Experimental holes from which the samples were taken

Broj uzorka	Oznaka bušotine	Dubina iz koje su uzeti uzorci (m)	Položaj bušotine u basenu
1	Ž–XXV	127–137	srednji deo
2	I–XVII	115–122	južni deo
3	R–XXII	25,5–37,5	obodni deo

Adresa autora: Z. Milićević, Blagoja Parovića 16/24, 37000 Kruševac

Rad primljen: Maj 17, 2003.

Rad prihvaćen: Septembar 19, 2003.



Slika 1. Litološki stubovi istražnih bušotina sa položajem ispitivanih uzoraka

Figure 1. Lithological columns of the experimental holes with the location of the investigated samples

dela da bi se utvrdilo sa kojih lokacija lignit kosovskog basena sadrži najveće količine huminskih kiselina. Sadržaj huminskih kiselina, kao ograničavajući faktor u proizvodnji huminskih đubriva, usmerio je naša dalja istraživanja u pravcu proizvodnje kalijum–nitro–humata sa onih lokacija kosovskog basena čiji ugalj sadrži najveće količine huminskih kiselina.

Ovo istraživanje odvijalo se u dve faze:

a) u prvoj fazi sirovi lignit je oksidovan u cilju obogaćivanja lignita huminskim kiselinama;

b) u drugoj fazi, ispitivani su uslovi za neutralizaciju oksidovanog lignita pomoću kalijum–hidroksida u cilju proizvodnje kalijum–nitro–humata.

S obzirom da sirovi lignit sadrži mali procenat huminskih kiselina, neophodno je izvršiti obogaćivanje, za šta se koriste postupci oksidacije. Oksidovati se mogu sve vrste ugljeva, ali se najlakše oksiduju mrki ugljevi, naročito ligniti, dok se teže oksiduju ugljevi višeg stepena karbonifikacije (kameni ugljevi i antracit). Pri oksidaciji uglja organska supstanca menja svoju strukturu i fizičko–hemijske osobine. Od posebne važnosti je da pri oksidaciji postaju huminske kiseline, na čemu se i zasniva mogućnost obogaćivanja ugljeva huminskim kiselina-

ma. U ovom radu sirovi lignit oksidovan je pomoću azotne kiseline, a postupak se zasniva na tome da se 10g lignita tretira sa 125 cm³ 20% HNO₃ na 20°C, uz mešanje od 1,5 čas i mirovanje od 16 časova. Po završetku oksidacije, oksidovani lignit je odvojen od rastvora, ispiran vodom do neutralne reakcije i sušen u sušnici na 105°C [10]. Pri tretiranju uglja azotnom kiselinom dolazi do stvaranja nitrohumijskih kiselina koje sadrže 2–4% azota, zavisno od vrste uglja i primenjenih parametara oksidacije.

Sadržaj huminskih kiselina određen je u sirovom i oksidovanom lignitu, a zasniva se na ekstrakciji huminskih kiselina pomoću rastvora natrijum–hidroksida. Ekstrakcija se izvodi, prvo sa 1M natrijum–hidroksidom, a zatim se ekstrakcija ponavlja sa razblaženim rastvorima natrijum–hidroksida (0,5M i 0,1M), uz ispiranje vodom sve dok ekstrakt ne postane smeđ i bistar. Nerastvorni deo se odvoji, a huminske kiseline se iz ekstrakta talože dodatkom hlorovodonične kiseline do pH=2. Huminske kiseline suše se u sušnici na 105°C.

Poseban akcenat ovog istraživanja dat je na neutralizaciju oksidovanog lignita pomoću rastvora kalijum–hidroksida sa ciljem dobijanja kalijum–nitro–humata. Za ova istraživanja upotrebljen je lignit koji je predhodno oksidovan azotnom kiselinom pod istim uslovima.

Ova neutralizacija praćena je u funkciji koncentracije rastvora kalijum–hidroksida, reakcione temperature, dužine vremena neutralizacije i zapremine rastvora kalijum–hidroksida.

Po završetku neutralizacije, rastvor je uparavan na vodenom kupatilu, a zatim dobijeni kalijum–nitro–humat sušen u sušnici na 105°C. Postupkom neutralizacije oksidovanog lignita pomoću kalijum–hidroksida, pri različitim uslovima neutralizacije, izolovan je veći broj proizvoda kalijum–nitro–humata. U svim uzorcima kalijum–nitro–humata određen je sadržaj huminskih kiselina istim postupkom kao pri ekstrakciji huminskih kiselina iz sirovog i oksidovanog lignita.

Prinos kalijum–nitro–humata obračunat je na lignit bez vlage i pepela. Takođe, kod svih uzoraka kalijum–nitro–humata određen je sadržaj kalijum–oksida i azota.

U uzorcima kalijum–nitro–humata, sadržaj kalijuma, izraženog u obliku kalijum–oksida, određen je primenom standardne metode (plamenofotometrijski) [20]. S druge strane, svi uzorci kalijum–nitro–humata sadrže azot, čije je poreklo dvojako: prvo, određena količina azota potiče iz matične materije tj. iz lignita, i drugo, određena količina azota nastaje kao posledica oksidacije lignita azotnom kiselinom. Zbog toga je u svim uzorcima kalijum–nitro–humata određen ukupan sadržaj azota po metodi Kjeldahl–a [20].

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati tehničke analize, kao veoma važnog parametra za karakterizaciju ugljeva, pokazali su da ispitivani lignit sadrži visok procenat ležišne vlage (44,80–46,65%) i visok procenat pepela (9,62–21,06%).

Uzorci lignita iz "srednjeg" i "južnog" dela kvalitetniji su u energetskom smislu, ali je lignit sa "oboda" basena, zbog nižeg stepena zrelosti, povoljniji za proizvodnju organo-mineralnih đubriva.

Sadržaj huminskih kiselina u ugljevima je različit. Podaci iz literatne pokazuju da je sadržaj huminskih kiselina u ugljevima dosta mali, čak i ispod 10%. Međutim, postupkom oksidacije sadržaj huminskih kiselina može se povećati i do 80%. Većina istraživača [10–12,21] daju prednost azotnoj kiselini za oksidaciju sirovog lignita i to iz dva razloga: prvi, ugaj se obogaćuje huminskim kiselinama, i drugi, u strukturu huminskih kiselina uvodi se azot.

Na osnovu rezultata određivanja huminskih kiselina u uzorcima sirovog lignita kosovskog basena zapaženo je da je njihov sadržaj dosta mali (10,88–25,48%), obračunato na lignit bez vlage i pepela. Ako se uporede rezultati sadržaja huminskih kiselina u sirovom i oksidovanom lignitu (tabela 2) uočava se prirast sadržaja huminskih kiselina u oksidovanom lignitu.

Tabela 2. Sadržaj huminskih kiselina u sirovom lignitu i oksidovanom lignitu

Table 2. The content of humic acids in raw lignite and oxidized lignite

Br.	Položaj uzorka u basenu	Huminske kiseline (%) (bez vlage i pepela)	
		Sirovi lignit	Oksidovani lignit
1	"srednji deo"	10,88	29,00
2	"južni deo"	23,04	57,66
3	"obodni deo"	25,48	61,77

Veće količine huminskih kiselina u "obodnom delu", u odnosu na uzorke iz "srednjeg" i "južnog" dela pokazuju da je lignit sa "oboda" basena nižeg stepena zrelosti, što mu daje prednost u proizvodnji huminskih đubriva. Dakle, veći sadržaj huminskih kiselina, s jedne strane, i niži stepen zrelosti uzoraka sa "oboda" basena usmerila su naša dalja istraživanja u pravcu korišćenja uzoraka sa "oboda" basena.

Neutralizacijom oksidovanog lignita rastvorom kalijum-hidroksida nastaje kalijum-nitro-humat, proizvod koji je po svojim osobinama sličan prirodnom humusu, te se kao takav može upotrebiti kao organo-mineralno-đubrivo. Dakle, povećan sadržaj huminskih kiselina u oksidovanom lignitu dodatno je, postupkom neutralizacije pomoću kalijum-hidroksida, obogaćen kalijumom čime je pored kalijum-nitro-humata, dobijen i veoma važan sporedan proizvod, kalijum-nitrat.

Da bi smo definisali tehnološki proces dobijanja kalijum-nitro-humata, u prvoj fazi ispitivali smo osnovne parametre (koncentracija kalijum-hidroksida, reakciona temperatura, dužina vremena neutralizacije i zapremina rastvora kalijum-hidroksida), tj. odredili smo optimalne uslove za njegovo dobijanje.

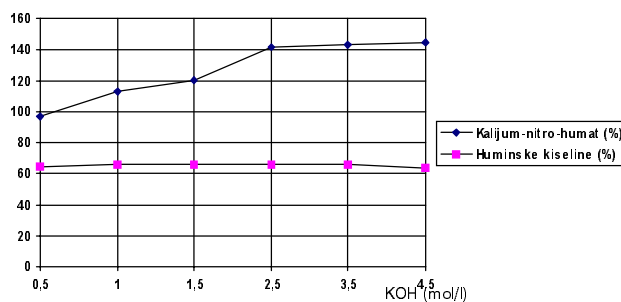
Ispitivanje uticaja koncentracije kalijum-hidroksida na neutralizaciju oksidovanog lignita

Cilj ovog ispitivanja bio je da se odredi optimalna koncentracija kalijum-hidroksida za proizvodnju kalijum-nitro-humata.

Uticaj koncentracije kalijum-hidroksida na neutralizaciju ispitivan je na taj način što je koncentracija kalijum-hidroksida menjana, a ostali parametri neutralizacije održavani konstantnim.

Neutralizacija 10 g oksidovanog lignita izvođena je sa rastvorima kalijum-hidroksida različitih koncentracija (0,5; 1; 1,5; 2,5; 3,5 i 4,5 mol/l) na temperaturi od 20°C, u vremenu od 16 časova pri zapremini rastvora kalijum-hidroksida od 125 cm³. Na taj način dobijeno je šest rastvora kalijum-nitro-humata, koji su najpre uparavani na vodenom kupatilu, a zatim sušeni u sušnici na 105°C. U dobijenim proizvodima kalijum-nitro-humata određen je prinos, sadržaj huminskih kiselina, kalijum-oksida i azota.

Prinos kalijum-nitro-humata (slika 2) relativno je visok i najmanji je kod uzoraka koji su neutralisani sa 0,5M rastvorom kalijum-hidroksida, a najveći kod uzoraka neutralisanih sa 4,5M rastvorom kalijum-hidroksida. Osim toga, uočava se direktna proporcionalnost između koncentracije kalijum-hidroksida i prinosa kalijum-nitro-humata tj. sa porastom koncentracije kalijum-hidroksida raste prinos kalijum-nitro-humata.

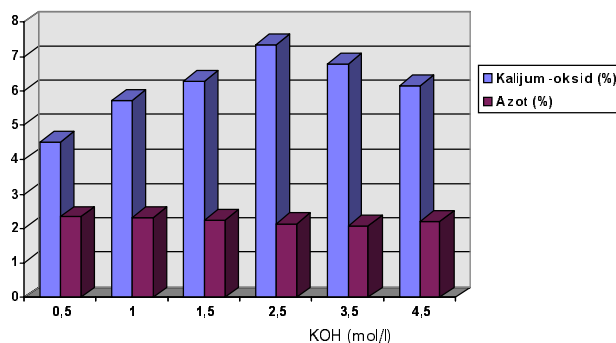


Slika 2. Uticaj koncentracije kalijum-hidroksida na sadržaj huminskih kiselina i prinos kalijum-nitro-humata

Figure 2. The influence of the concentration of potassium hydroxide on the content of humic acids and the yield of potassium nitro-humate

Pri dobijanju kalijum-nitro-humata veoma je bitan, kako sadržaj huminskih kiselina, tako i sadržaj biogenih elemenata, kalijuma i azota.

Rezultati određivanja sadržaja huminskih kiselina u uzorcima kalijum-nitro-humata (slika 2) pokazuju da je najviše huminskih kiselina (66,1%) izolovano iz uzoraka koji su tretirani sa 1M rastvorom kalijum-hidroksida, a da najmanje huminskih kiselina (64,2%) sadrže uzorci koji su tretirani sa 4,5M rastvorom kalijum-hidroksida. Na osnovu ovih rezultata može se izvesti zaključak da sa porastom koncentracije kalijum-hidroksida dolazi do blagog smanjenja koncentracije huminskih kiselina u kalijum-nitro-humatu. Od ove pravilnosti jedino odstupa



Slika 3. Uticaj koncentracije kalijum-hidroksida na sadržaj kalijum-oksida i azota

Figure 3. Influence of the the concentration of potassium hydroxide on the content of potassium oxide and nitrogen

uzorak koji je tretiran rastvorom kalijum-hidroksida najniže koncentracije (0,5M).

Sadržaj kalijuma, izraženog u obliku kalijum-oksida, kreće se u intervalu od 4,50 do 7,33%. Sa porastom koncentracije kalijum-hidroksida (slika 3) dolazi do blagog porasta sadržaja kalijum-oksida u kalijum-nitro-humatu tako da pri koncentraciji kalijum-hidroksida od 2,5 mol/l dostiže maksimum (7,33% kalijum-oksida). Daljim porastom koncentracije kalijum-hidroksida dolazi do blagog smanjenja koncentracije kalijum-oksida.

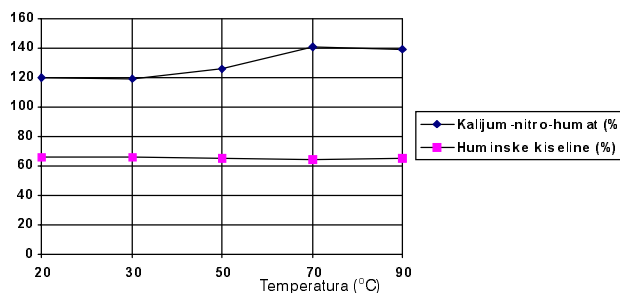
Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije kalijum-hidroksida na neutralizaciju oksidovanog lignita pokazali su da se najbolji efekti neutralizacije, u pogledu sadržaja kalijum-oksida, postižu upotrebom 2,5M rastvora kalijum-hidroksida, a prinosa kalijum-nitro-humata upotrebom 4,5M rastvora kalijum-hidroksida.

S obzirom de se pri koncentraciji kalijum-hidroksida od 2,5 mol/l dobija najveći sadržaj kalijum-oksida, a da je pri toj koncentraciji prinos kalijum-nitro-humata nešto niži od najvećeg prinosa, smatrali smo da se 2,5M rastvor kalijum-hidroksida može uzeti za "optimalnu koncentraciju". Zato smo za sva dalja istraživanja koristili 2,5M rastvor kalijum-hidroksida.

Ispitivanje uticaja temperature na neutralizaciju oksidovanog lignita

Ova ispitivanja izvedena su na sledeći način: pet uzoraka sa po 10 g oksidovanog lignita neutralisano je rastvorom kalijum-hidroksida na različitim temperaturama (20, 30, 50, 70 i 90°C) pri čemu su ostali parametri (koncentracija kalijum-hidroksida 2,5 mol/l; vreme neutralizacije 16 časova i zapremina rastvora kalijum-hidroksida 125 cm³) održavani konstantnim. Pri tome je dobijeno pet rastvora kalijum-nitro-humata, koji su uparavani na vodenom kupatilu i sušeni u sušnici na 105°C. U dobijenim proizvodima određen je prinos, sadržaj huminskih kiselina, kalijum-oksida i azota.

Prinos kalijum-nitro-humata zavisi od temperature neutralizacije (slika 4). Naime, najveći prinos postiže se na temperaturi od 70°C, a najmanji na temperaturi od 30°C.

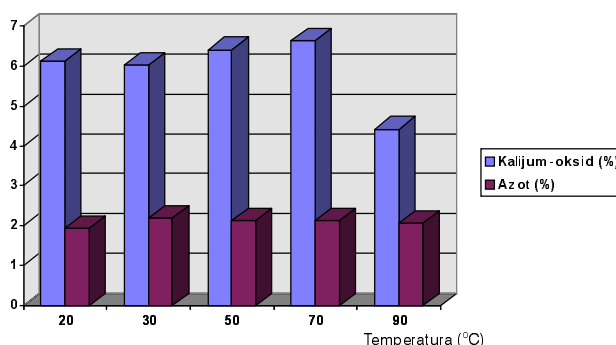


Slika 4. Uticaj temperature na prinos i sadržaj huminskih kiselina u kalijum-nitro-humatu

Figure 4. The influence of temperature on the yield and content of humic acids in potassium nitro-humate

Najveći sadržaj huminskih kiselina (slika 4) izolovan je iz uzorka koji je neutralisan na temperaturi od 30°C (66,2%), a najmanje huminskih kiselina sadrži uzorak koji je neutralisani na temperaturi od 70°C (63,9%).

Rezultati određivanja azota i kalijum-oksida u kalijum-nitro-humatima, koji su dobijeni pri različitim temperaturama, navode na zaključak da je promena temperature uticala na sadržaj kalijum-oksida i azota (slika 5).



Slika 5. Uticaj temperature na sadržaj kalijum-oksida i azota

Figure 5. The influence of temperature on the content of potassium oxide and nitrogen

Sadržaj kalijum-oksida u kalijum-nitro-humatu menja se u uskom intervalu (4,43–6,64%). Pri temperaturi od 90°C sadržaj kalijum-oksida je najmanji i iznosi 4,43%, da bi pri temperaturi od 70°C dostigao maksimum od 6,64%. Dakle, sa povećanjem temperature, u intervalu od 30 do 70°C uvećava se sadržaj kalijum-oksida, a daljim povećanjem temperature sadržaj kalijum-oksida se smanjuje.

Sadržaj ukupnog azota u uzorcima kalijum-nitro-humata, u zavisnosti od temperature neutralizacije, menja se u uskom intervalu. Ipak, najviše azota sadrže uzorci kalijum-nitro-humata koji su dobijeni na temperaturi od 30°C. Sa porastom temperature iznad 30°C uočava se blago smanjenje sadržaja azota.

Rezultati ispitivanja uticaja temperature na neutralizaciju oksidovanog lignita, u cilju dobijanja kalijum-nitro-humata, pokazali su da se na 70°C dobija najbolji prinos i najveći sadržaj kalijum-oksida (6,64%). Među-

tim, najveći sadržaj azota (2,19%) i huminskih kiselina (66,2%) dobijen je na temperaturi od 30°C.

Imajući u vidu da se na temperaturi od 20°C dobija kalijum–nitro–humat, kod koga su sadržaji huminskih kiselina (66,1%), kalijum–oksida (6,12%) i azota (1,94%) za nijansu niži od maksimalnih, možemo smatrati da je temperatura od 20°C "optimalna" za dalja istraživanja. Preciznije, nije ekonomično trošiti energiju za zagrevanje rastvora do temperature od 70°C, a da se pri tome sadržaj kalijum–oksida poveća samo za pola procenta.

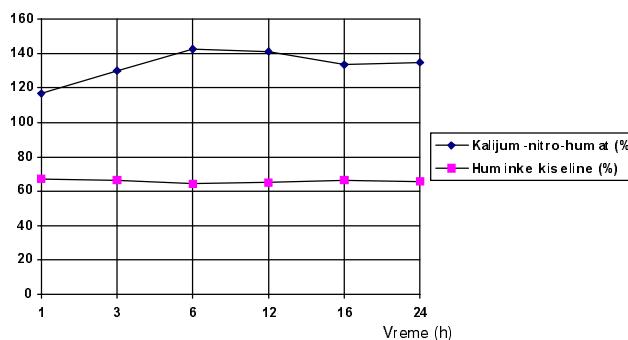
Ispitivanje dužine trajanja neutralizacije oksidovanog lignita

Ispitivanje uticaja dužine trajanja reakcije na neutralizaciju oksidovanog lignita izvedeno je na taj način što je u šest uzoraka, sa po 10 g oksidovanog lignita, neutralizacija vremenski ograničena na 1, 3, 6, 12, 16 i 24 časa dpk su ostali parametri održavani konstantnim (koncentracija kalijum–hidroksida 2,5 mol/l; zapremina rastvora kalijum–hidroksida 125 cm³ i temperatura 20°C). Dobijeno je šest rastvora kalijum–nitro–humata, koji su najpre upareni do suva na vodenom kupatilu, a zatim sušeni u sušnici na 105°C. U dobijenim proizvodima kalijum–nitro–humata određen je prinos, sadržaj huminskih kiselina, kalijum–oksida i azota.

Dobijeni rezultati (slika 6) pokazuju da je ostvaren maksimalan prinos kalijum–nitro–humata pri šestočasovnoj neutralizaciji oksidovanog lignita. Pri kraćem ili dužem vremenu trajanja neutralizacije prinos kalijum–nitro–humata se smanjuje.

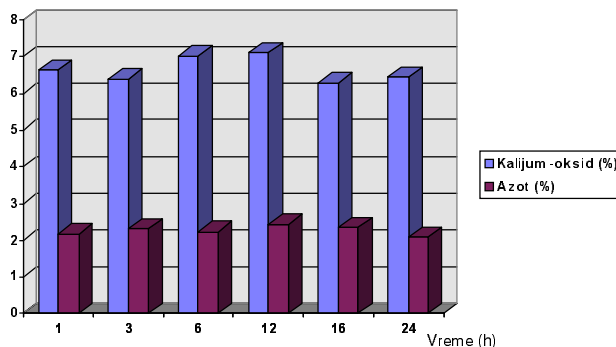
Sadržaj huminskih kiselina je najveći kod uzoraka sa jednočasovnom neutralizacijom (67,2%), a najmanji kod uzoraka sa šestočasovnom neutralizacijom (64,1%).

Pri različitom trajanju neutralizacije oksidovanog lignita dobiveni su proizvodi kalijum–nitro–humata sa različitim sadržajem biogenih elemenata, kalijuma i azota (slika 7). Najveći sadržaj kalijum–oksida (7,1%) i azota (2,43%) sadrže uzorci kalijum–nitro–humata kod kojih je neutralizacija trajala 12 časova. Pri kraćim i dužim vremenskim intervalima od 12 časova, opada, kako sadržaj kalijum–oksida, tako i sadržaj azota.



Slika 6. Uticaj dužine trajanja neutralizacije na prinos i sadržaj huminskih kiselina u kalijum–nitro–humatu

Figure 6. The influence of neutralization time on the yield and content of humic acids in potassium nitro–humate



Slika 7. Uticaj dužine trajanja neutralizacije na sadržaj kalijum–oksida i azota

Figure 7. The influence of neutralization time on the content of potassium oxide and nitrogen

Ispitivanjem dužine trajanja neutralizacije oksidovanog lignita došlo se do zaključka da se maksimalan prinos kalijum–nitro–humata dobija pri neutralizaciji u periodu od 6 časova, maksimalna koncentracija huminskih kiselina pri jednočasovnoj, a maksimalna koncentracija kalijum–oksida i azota pri neutralizaciji od 12 časova.

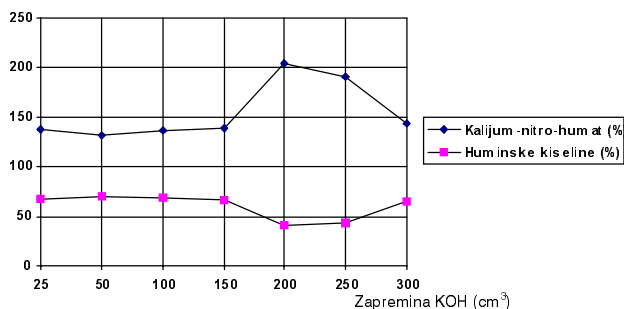
Uzimajući u obzir maksimalne koncentracije kalijum–oksida i azota u kalijum–nitro–humatu, dobijenom pri neutralizaciji koja je trajala 12 časova, kao i nešto niže vrednosti za prinos kalijum–nitro–humata i sadržaj huminskih supstanci (65,1%), smatramo da je "optimalna" dužina trajanja neutralizacije oksidovanog lignita 12 časova. Zbog toga su sva dalja istraživanja oksidovanog lignita praćena nakon neutralizacije koja je trajala 12 časova.

Ispitivanje uticaja zapremine kalijum–hidroksida na neutralizaciju oksidovanog lignita

Uticaj zapremine rastvora kalijum–hidroksida na neutralizaciju oksidovanog lignita ispitan je na taj način što su u sedam uzoraka, sa po 10 g oksidovanog lignita, menjane zapremine kalijum–hidroksida (25, 50, 100, 150, 200, 250 i 300 cm³), a ostali parametri održavani konstantnim (koncentracija rastvora kalijum–hidroksida 2,5 mol/l; vreme neutralizacije 12 časova i temperatura 20°C). Na taj način dobijeno je sedam rastvora kalijum–nitro–humata, koji su upareni do suva na vodenom kupatilu, a zatim sušeni u sušnici na 105°C. U dobijenim proizvodima kalijum–nitro–humata određen je prinos, sadržaj huminskih kiselina, kalijum–oksida i azota.

Rezultati ovih ispitivanja pokazuju da promena zapremine rastvora kalijum–hidroksida utiče, kako na prinos kalijum–nitro–humata tako i na sadržaj huminskih kiselina, kalijum–oksida i azota.

Pri razmatranju rezultata prinosa kalijum–nitro–humata uočava se da sve uzorke karakteriše visoki prinos, koji dostiže maksimalnu vrednost pri tretiranju oksidovanog lignita sa 200 cm³ rastvora kalijum–hidroksida. Najmanji prinos sadrže uzorci kalijum–nitro–humata koji su tretirani sa 50 cm³ kalijum–hidroksida (slika 8).



Slika 8. Uticaj zapremine rastvora kalijum-hidroksida na prinos i sadržaj huminskih kiselina u kalijum-nitro-humatu

Figure 8. The influence of potassium hydroxide solution volume on the yield and content of humic acids in potassium nitro-humate

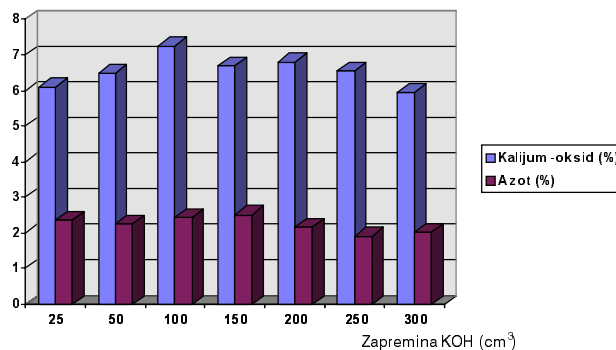
Ispitivanja uticaja zapremine rastvora kalijum-hidroksida na količinu huminskih kiselina u kalijum-nitro-humatu (slika 8) pokazala su da se sadržaj huminskih kiselina kreće u intervalu od 40,8% do 69,7% i da je u obrnutoj srazmeri sa prinosom kalijum-nitro-humata.

Za određivanje optimalne zapremine rastvora kalijum-hidroksida, pri dobijanju kalijum-nitro-humata veoma važan kriterijum je sadržaj kalijum-oksida i azota.

Najveći sadržaj kalijum-oksida (7,25%) imaju uzorci kalijum-nitro-humata koji su tretirani sa 100 cm³ kalijum-hidroksida (slika 9). Daljim povećanjem ili smanjenjem zapremine rastvora kalijum-hidroksida dolazi do smanjenja sadržaja kalijum-oksida.

U proizvodima kalijum-nitro-humata sadržaj azota se kreće u intervalu od 1,90% do 2,51% (slika 9). Najviše azota (2,51%) sadrže uzorci kalijum-nitro-humata koji su dobijeni neutralizacijom oksidovanog lignita sa 150 cm³ kalijum-hidroksida.

Ispitivanja uticaja zapremine rastvora kalijum-hidroksida na neutralizaciju oksidovanog lignita pokazala su da se najveći sadržaj kalijum-oksida (7,25%) postiže kada se neutralizacija izvodi sa 100 cm³ rastvora kalijum-hidroksida. S druge strane, pri ovoj neutralizaciji sadržaj huminskih kiselina (68,31%) i sadržaj azota (2,43%) su za nijansu niži od maksimalnih vrednosti (najveći sadržaj huminskih kiselina iznosio je 69,72%, a azota



Slika 9. Uticaj zapremine kalijum-hidroksida na sadržaj kalijum-oksida i azota

Figure 9. The influence of potassium hydroxide solution volume on the content of potassium oxide and nitrogen

2,51%). Zbog toga smo u daljnjim istraživanjima oksidovani lignit neutralisali sa 100 cm³ 2,5 M rastvora kalijum-hidroksida.

Dobijanje kalijum-nitro-humata u laboratorijskim uslovima

Proučavajući neutralizaciju oksidovanog lignita došlo se do konstatacije da se pri neutralizaciji oksidovanog lignita pomoću kalijum-hidroksida dobija kalijum-nitro-humat sa povećanim sadržajem kalijuma. Međutim, kako pri oksidaciji lignita u rastvoru zaostaje deo neizreagovane azotne kiseline, došlo se na ideju da se iskoristi višak azotne kiseline. Dakle, višak azotne kiseline u reakciji sa kalijum-hidroksidom gradi kalijum-nitrat. Zbog toga je smatrano da bi bilo dobro da se oksidovani lignit, zajedno sa rastvorom od neizreagovane azotne kiseline, neutrališe pomoću kalijum-hidroksida pri čemu bi se proizvelo organo-mineralno đubrivo, kalijum-nitro-humat sa kalijum-nitratom.

Na osnovu ovih rezultata definisan je tehnološki postupak za proizvodnju kalijum-nitro-humata koji se sastoji iz dve faze.

U prvoj fazi, 20 g sirovog lignita, čija je granulacija nakon sejanja bila maksimalno 0,1 mm, tokom 16 časova oksidovano je sa 250 cm³ 20% rastvora azotne kiseline na temperaturi od 20°C, uz povremeno mešanje.

U drugoj fazi, oksidovani lignit, zajedno sa rastvorom od ostatka neizreagovane azotne kiseline, neutralisan je tokom 12 h na 20°C sa 2,5M rastvorom kalijum-hidroksida do pH=7. Dobijeni rastvor, najpre se uparava na vodenom kupatilu, a zatim se ostatak smese kalijum-nitro-humata i kalijum-nitrata suši u sušnici na 105°C i melje. Proizvod sadrži 28,87% kalijum-oksida, 7,39% azota i 16,77% huminskih kiselina.

Dobijeni proizvod kalijum-nitro-humata i kalijum-nitrata, zbog povećanog sadržaja kalijum-oksida, azota i huminskih kiselina, mogao bi da nađe primenu u poljoprivredi kao vredno organo-mineralno đubrivo.

Rezultati ovih istraživanja pokazuju da je pri neutralizaciji oksidovanog lignita pomoću kalijum-hidroksida došlo do znatnog povećanja sadržaja azota. Najveća količina azota nalazi se u nitratom obliku, što je od velikog značaja za biljke. Međutim, da bi se utvrdilo da li se jedan deo azota veže za veoma složene strukture huminskih supstanci, i da li pri tome nastaju neka jedinjenja azota koja mogu štetno da deluju na rast biljaka, neophodno je izvršiti detaljnu analizu kalijum-nitro-humata primenom savremenih instrumentalnih metoda.

U laboratorijskim uslovima ovaj proizvod je pokazao pozitivan stimulatívni efekat na klijanje semena i na rast biljaka. Međutim, za eventualnu industrijsku proizvodnju ovog proizvoda neophodno je ispitati njegovo biološko dejstvo i u poljskim uslovima.

ZAKLJUČAK

U ovom radu lignit iz kosovskog basena obogaćen je huminskim kiselinama i kalijumom. Poseban akcenat

stavljen je na ispitivanju uslova za dobijanje kalijum–nitro–humata na bazi lignita, pri čemu se došlo do sledećih zaključaka:

1) Oksidacijom lignita azotnom kiselinom sadržaj huminskih kiselina povećan je sa 25,5% na 61,8%;

2) Pri ispitivanju uticaja koncentracije kalijum–hidroksida, na neutralizaciju oksidovanog lignita utvrđeno je da se maksimalan prinos huminskih kiselina postiže pri neutralizaciji oksidovanog lignita sa 1M rastvorom kalijum–hidroksida, a najveći sadržaj kalijum–oksida sa 2,5M rastvorom kalijum–hidroksida;

3) Temperatura neutralizacije oksidovanog lignita sa rastvorom kalijum–hidroksida, takođe utiče na sadržaj huminskih kiselina i kalijum–oksida. Iako se najveća količina huminskih kiselina postiže pri neutralizaciji na 30°C, a kalijum–oksida pri neutralizaciji oksidovanog lignita na 70°C, ipak je iz ekonomskih razloga "optimalna" temperatura neutralizacije 20°C. Naime, nije ekonomično zagrevati rastvor do 70°C, a da se pri tome sadržaj kalijum–oksida poveća samo od 6,12% na 6,64%.

4) Pri ispitivanju uticaja dužine trajanja neutralizacije oksidovanog lignita sa kalijum–hidroksidom konstatovano je da je najoptimalnije vreme, u smislu građenja kalijum–nitro–humata sa maksimalnim sadržajem huminskih kiselina jedan čas, a za kalijum–oksid 12 časova;

5) Najbolji prinos huminskih kiselina u kalijum nitro–humatu postignut je pri neutralizaciji oksidovanog lignita sa 50 cm³ 2,5M rastvora kalijum–hidroksida, a najveći sadržaj kalijum–oksida pri neutralizaciji sa 150 cm³ 2,5M kalijum–hidroksida;

6) Primenom navedenih optimalnih uslova, u laboratorijskim uslovima, dobijen je kalijum–nitro–humat. Usled povećanog sadržaja huminskih kiselina, kalijum–oksida i azota ovaj proizvod mogao bi da nađe primenu u poljoprivredi kao organo–mineralno đubrivo.

LITERATURA

- [1] Youngs, R.W.: Humic acids from lignite, U.S. Bureau of Mines RI, No. 8164., (1963).
- [2] Aleksandrov, V., Kandelaki, G.I., Zarifova, T.N., Vazhova, I.A.: Khim. Tverd. Topl., Moskva, (1992).
- [3] Petrović, P.: Oksidacioni postupak za povećanje sadržaja huminskih kiselina u kosovskom lignitu i ispitivanje dejstva

nastalih huminskih materijala na rast biljaka, Zbornik radova, 4, Priština, (1976), 105–110.

- [4] Džamić, R. i Stevanović, D.: Agrohemijska, Partenon, Beograd, (2000).
- [5] Krištof, S.: Fertilizaciono dejstvo naših ugljeva, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1956).
- [6] Fuertes, A., Alvares, R.: Fertilizer production from Coal. Cong. Mediter. Ing. Anim. Barcelona (1981).
- [7] Larina, V.A., Mirošičenko, L.A., Sokolov, G.J., Kristuskaja, T.V., Astrananceva, G.F.: Agronomski efekat huminskih đubriva na bazi uglja, Irkutskoe Knižnoe izdatelstvo, (1963).
- [8] Atanacković, M.: Statigrafsko–tektonska studija kosovskog basena, IRI, Obilić, (1996).
- [9] Petrović, P. i Milićević, Z.: Ligniti u Republici Srbiji kao potencijalna sirovina za proizvodnju organo–mineralnih đubriva, Zbornik radova, Ekonomski fakultet (Priština), Blace, (2002), 47–59.
- [10] Petrović, P.: Prilog proizvodnji huminskih đubriva na bazi kosovskog lignita, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, PMF, Beograd, 1978.
- [11] Petrović, M.: Ispitivanje amonizacije oksidovanog lignita, Doktorska disertacija, Univerzitet u Prištini, PMF, Priština, (1997).
- [12] Milićević, Z.: Prilog proizvodnji kalijum–amonijum–fosfo–nitro–humata na bazi lignita, Doktorska disertacija, PMF, Kruševac, (2001).
- [13] Yamachi, K.: Effects of Ammonium–nitrohumate on Crops. Application methods of ammonium–nitrohumate, Soil and Fertilizers, **30**(4) (1967) 2939.
- [14] Petrović, M., Jablanović, M., Filipović, R., Petrović, P. i Milićević, Z.: Production of ammonium–nitro–humat and test on its biological effect to growth of plants, University thought, IV, Priština, (1997), 61–64.
- [15] Milosavljević, M.: Značaj kalijuma u mineralnoj ishrani vinove loze, Jugoslovensko vinogradarstvo i vinarstvo, br. 4, Novi Sad, (1985).
- [16] Petrović M., Kastori, R.: Ishrana biljaka – fiziološke osnove, Nauka, Novi Sad, (1992).
- [17] Pejkić, B.: Đubrenje voćnjaka, Dimitrije Davidović – Smederevo, Beograd (1996).
- [18] Pantić, N., Nikolić, P.: Ugalj, Naučna knjiga, Beograd (1973).
- [19] Nikolić, M., Jovanović, L., Toplac, Ž.: Ekonomika energetike, Ekonomski fakultet, Beograd (1984).
- [20] Džamić, R., Stevanović, D. i Jakovljević, M.: Praktikum iz agrohemijske, Poljoprivredni fakultet, Beograd, (1996).
- [21] Augustyn, D., Martyniuk, H. i dr.: Nawozy nitrohuminiowe z wegla brunatnego, Pr. nauk. Inst. chem. i technol. Nafty i wegla. Pwr. Ser. Stud. i mater., **11** (1972), 257–291.

SUMMARY

DETERMINATION OF THE OPTIMAL CONDITIONS FOR OBTAINING POTASSIUM NITRO–HUMATE FROM LIGNITE

(Scientific paper)

Zoran M. Milićević, Petar R. Petrović
Faculty of Economics (Priština), 38228 Zubin Potok

Raw lignite is enriched by humic acids by oxidation with nitric acid.

The optimal conditions for producing potassium nitro–humate were defined by investigating the level of neutralization of the oxidized lignite, by means of potassium hydroxide.

The increased content of humic acids and potassium in potassium nitro–humate makes it applicable as an organo–mineral fertilizer.

Key words: Humic acids • Potassium nitro–humate • Lignite •
Ključne reči: Huminske kiseline • Kalijum–nitro–humat • Lignit •