



В монографии обсуждены пути получения принципиально новых минеральных удобрений, содержащих физиологически активных веществ. На основе проведенных исследований показано получения ряд стабильных композиции, изучение которых показало их эффективность для сельского хозяйства в качестве стимуляторов роста растений, кроме основной функции. Методом визуально-политермическим, исследованы плавкость и растворимость в трех бинарных и восьми тройных водных системах, компонентами которых являются физиологически активные вещества N-окись-2,6-диметилпиридина, бензимидазолон, 5 хлорбензимидазолин, β (2 тетрагидрофурил) пропионитрил и дигидроорто-, гидроортофосфаты аммония, карбамида, аммиак, ортофосфорная кислота. Проведено целый ряд опытов, найдены параметры, действующие на выход продукта, вычислены оптимальные условия получения физиологически активные вещества (ФАВ) содержащих удобрений.

Монографией могут пользоваться химики технологи, докторанты, магистры и бакалавры, изучающие технологию минеральных удобрений.

Ибрахимжон Абидов
Фарходжон Хошимов
Абдугани Охундадаев; Махаммаджон Солиев

Авторы монографии - коллектив кафедры химии Наманганского инженерно-технологического института, которые провели и продолжают ряд научных исследований по данной теме. Представленные в монографии результаты основаны на результатах диссертационных и научно-исследовательских работ.

Технология получения минеральных удобрений с БАВ



**Ибрахимжон Абидов
Фарходжон Хошимов
Абдугани Охундадаев; Махаммаджон Солиев**

Технология получения минеральных удобрений с БАВ

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Ибрахимжон Абидов
Фарходжон Хошимов
Абдугани Охундадаев; Махаммаджон Солиев**

Технология получения минеральных удобрений с БАВ

FOR AUTHOR USE ONLY

LAP LAMBERT Academic Publishing

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-2-92302-6

Copyright © Ибрахимжон Абидов, Фарходжон Хошимов, Абдугани Охундадаев; Махаммаджон Солиев

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

И.АБИДОВ, Ф.ХОШИМОВ, А.ОХУНДАДАЕВ, М.СОЛИЕВ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ
С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ**

Издательство Lambert Academic Publishing
2020 год

UDK 541.21+544.2
КБК 24.5

И.Абидов, Ф.Хошимов, А.Охундадаев, М.Солиев. Технология получения минеральных удобрений с биологически активными веществами. Изд.: Lambert Academic Publishing. 2020 год, 148 стр.

Рецензенты: Д.т.н.О.К.Эргашев (НаМИТИ)
Д.х.н. Ш.Абдуллаев (НамДУ)

В монографии обсуждены пути получения принципиально новых минеральных удобрений, содержащих физиологически активных веществ. На основе проведенных исследований показано получение ряд стабильных композиции, изучение которых показало их эффективность для сельского хозяйства в качестве стимуляторов роста растений, кроме основной функции. Методом визуально-политермическим, исследованы плавкость и растворимость в трех бинарных и восьми тройных водных системах, компонентами которых являются физиологически активные вещества N-окись-2,6-диметилтиридина, бензимидазолон, 5-хлорбензимидазолин, β -(2-тетрагидрофурил) пропионитрил и дигидроорто-, гидроортофосфаты аммония, карбамида, аммиак, ортофосфорная кислота. Проведено целый ряд опытов, найдены параметры, действующие на выход продукта, вычислены оптимальные условия получения ФАВ содержащих удобрений. На основе проведенных физико-химических исследований растворимости, плавкости систем и технологических исследований с изучением реологических свойств растворов ЭФК, плава карбамида, данных по накоплению биурета в карбамиде, содержащий физиологически активные вещества (ФАВ), предложена технологическая схема получения аммофоса и карбамида, модифицированных различными физиологически активными веществами. Монографией могут пользоваться химики - технологи, докторанты, магистры и бакалавры, изучающие технологию минеральных удобрений.

Публикация монографии рекомендовано заседантем кафедры Химии (№9 от 29.04.2019) и Советом Наманганского инженерно-технологического института (№4/3.1 от 30.05. 2019 г.).

© изд.Наманган
© И.Абидов, Ф.Хошимов,
А.Охундадаев
© НаМИТИ

ISBN 978-620-2-92302-6













ВВЕДЕНИЕ

Всемирная конференция ООН, посвященная народонаселению отметила высокие темпы роста вселения земного шара. Специалисты ООН отметили, что сейчас численность населения Земли составляет 7,7 миллиарда человек, к 2050 году превысит 9,7 миллиарда человек, а уже к концу столетия вырастет до 11 миллиардов. Об этом говорится в докладе ООН, подготовленном к 52-му заседанию Комиссии по народонаселению и развитию Экономического и Социального Совета [1].








Ниже приведён список стран мира с прогнозируемой численностью их населения по оценке Департамента по экономическим и социальным вопросам ООН. Приведён средний вариант прогноза (*англ. Medium variant*) на 1 июля 2015, 2020, 2030, 2050 и 2100 годов (табл. 1).

Таблица 1.

Стран мира с прогнозируемой численностью их населения

Страна	2015	2020	2030	2050	2100
Мир	7 383 008 820	7 731 626 626	8 322 708 853	9 300 358 925	11 072 713 524
 Индия	1 309 053 980	1 383 197 754	1 512 985 205	1 658 978 163	1 516 597 388
 Китай	1 397 028 553	1 424 548 267	1 441 181 819	1 364 456 729	1 020 665 209
 Нигерия	181 181 744	206 152 598	264 067 525	410 637 684	793 942 313
 США	319 929 162	331 431 527	354 711 684	389 591 669	447 483 154
 Бразилия	205 962 108	213 863 046	225 472 214	232 688 044	190 423 052
 Россия ^{[2][3]}	143 888 004	143 786 842	140 543 418	132 730 511	124 012 605
 Турция	78 271 472	83 835 750	88 416 609	95 626 879	85 776 302
 Япония	127 974 958	126 495 647	121 580 505	108 794 446	84 532 388
 Великобритания	65 397 080	67 334 208	70 578 614	75 381 137	80 975 491
 Франция	64 457 201	65 721 165	67 894 271	70 608 998	74 241 659
 Германия	81 707 789	82 540 450	82 186 736	79 238 486	71 033 283
 Афганистан	33 736 494	38 054 941	46 699 545	61 928 118	70 409 629

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Страна	2015	2020	2030	2050	2100
 Йемен	26 916 207	30 245 305	36 815 286	48 304 040	53 535 658
 Канада	35 949 709	37 603 205	40 417 535	44 948 602	51 621 993
 Италия	59 504 212	59 132 073	58 109 918	55 093 194	47 819 324
 Саудовская Аравия	31 557 144	34 709 640	39 480 349	45 056 349	44 028 699
 Австралия	23 799 556	25 398 177	28 234 742	33 186 818	41 834 586
 Малайзия	30 723 155	32 869 323	36 814 968	41 729 217	41 799 363
 Республика Корея	50 593 662	51 506 975	52 701 817	50 456 832	38 707 134
 Испания	46 397 664	46 459 219	46 115 125	44 394 558	38 378 242
 Узбекиста н	30 976 021	33 235 825	36 712 267	40 950 366	38 142 231
 Украина ^[4]	44 657 704	43 579 234	41 200 374	36 415 702	28 185 563
 Таджикист ан	8 548 651	9 475 246	11 194 411	14 521 291	18 928 234
 ОАЭ	9 154 302	9 813 170	11 054 579	13 163 548	14 776 335
 Швеция	9 763 565	10 121 686	10 712 041	11 626 301	13 415 547
 Швейцария	8 319 769	8 670 535	9 203 908	9 879 901	10 482 416
 Азербайдж ан	9 617 484	10 099 743	10 680 202	11 039 198	9 558 619
 Чехия	10 603 762	10 633 424	10 528 196	10 054 302	8 892 165
 Киргизия	5 865 401	6 301 718	6 997 284	8 112 653	8 851 934
 Туркмения	5 565 284	6 031 195	6 767 418	7 887 617	8 323 978
 Белорусси я	9 485 772	9 415 431	9 163 188	8 570 898	7 605 140
 Грузия	3 999 812	3 977 028	3 868 370	3 483 128	2 438 210
 Литва	2 878 405	2 794 898	2 655 066	2 375 417	2 012 601
 Молдавия	4 068 897	4 020 988	3 838 660	3 243 158	1 855 779
 Армения	3 017 712	3 038 097	2 992 693	2 728 735	1 793 392
 Латвия	1 970 503	1 918 949	1 806 289	1 593 463	1 278 130
 Эстония	1 312 558	1 295 159	1 243 331	1 129 047	903 682

Достижение устойчивого роста сельскохозяйственного производства, падежного обеспечения продуктами питания и

сельскохозяйственным сырьем неразрывно связано с повышением почвенного плодородия. В настоящее время основная часть продукции растениеводства производится благодаря минеральным удобрениям: на их долю приходится 50-55% прироста урожая [2].

Потребность в минеральных удобрениях постоянно растет. Мировое потребление удобрений в 2015/16 гг. составило 181 млн. т (п.в.), т.е. из-за общеэкономического спада и засухи в некоторых районах мира (в Южной и Юго-Восточной Азии, Латинской Америке и Африке) снизилось на 1%. Тем не менее оценка рынка специалистами международной организации IFA в 2016/17 гг. выглядит достаточно оптимистично: ожидается прирост спроса в 2,9% (табл. 2). Основанием для оптимизма являются некоторое выправление экономической ситуации и более благоприятные погодные условия.

Таблица 2.

Потребление удобрений в мире, тыс. т (п.в.)

Годы	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Всего
2012/13	108,1	41,6	29,1	178,8
2013/14	110,4	40,3	30,2	180,9
2014/15	111,8	41,3	31,5	184,6
Темп прироста	+1,3%	+2,5%	+4,2%	+2,0%

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

2015/16	108,0	41,0	32,0	181,0
Темп прироста	-1,0%	-1,0%	-0,8%	-1,0%
2016/17 (оценка)	111,0	42,0	33,0	186
Темп прироста	+3,0%	+3,0%	+2,3%	+2,9%

В среднесрочной перспективе, до 2020 г., рынок минеральных удобрений покажет умеренный прирост и при загрузке мощностей на 80% достигнет 199 млн. т (п.в.) (табл. 3), или 270 млн. т в физическом объеме. За период 2016–2020 гг. инвестиции в отрасль составят 130 млрд. долл., будет введено более 150 новых мощностей, т.е. мировая мощность возрастет более чем на 150 млн. т.

Таблица 3.
Среднесрочный прогноз развития производства минеральных удобрений в мире, тыс. т (п.в.)

Годы	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Всего
2013/14	110,4	40,3	30,2	180,9

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

2020/21 (прогноз)	117,0	45,0	37,0	199
Темп прироста	+1,2%	+1,7%	+2,3%	+1,6%

Мощности по производству **аммиака** к 2020 г. возрастут на 10% относительно 2010 г. – до 230 млн. т NH₃. Основные мощности будут введены в Китае, Индонезии, США, Алжире, Египте и Нигерии. Прирост мощностей по производству аммиака определяется расширением производственной базы по выпуску карбамида, на который приходится 55% рынка азотных удобрений.

Глобальная мощность по выпуску **карбамида** за период 2015–2020 гг. возрастет на 10% – до 229 млн. т. Примерно 35% новых проектов будет реализовано в Восточной Азии, 18% – в Африке и 15% – в Северной Америке. Всего ожидается ввод 60 новых проектов по выпуску карбамида, из них 20 будут введены в Китае.



Рынок **калийных удобрений**, показавший в предыдущие годы наибольшую динамичность, в период 2015–2020 гг. продолжит активно развиваться: ожидается реализация 25 проектов, из них четыре крупных greenfield – в Канаде, России и Беларуси. Мировая мощность по выпуску калийных удобрений в 2020 г. оценивается на уровне 64,5 млн. т (п.в.), т.е. возрастет относительно 2015 г. на 22%.



Спрос на калийные удобрения в 2020 г. ожидается на уровне 51,6 млн. т, т.е. будет возрастать на 2,1% в год, а загрузка мощностей будет на уровне 80%.

Производство **серы** в мире в 2020 г. ожидается на уровне 72 млн. т (п.в.), т.е. ежегодно будет увеличиваться на 4%. Крупные проекты будут реализованы в Катаре, России, Саудовской Аравии и Туркменистане. В США также ожидается прирост производства серы, что приведет к снижению ее импорта.

Предложение/спрос серы в 2020 г. составит 69 млн. т (п.в.), т.е. мощности будут загружены на 96%, что определяется ростом спроса со стороны производителей серной кислоты.

На рынке **фосфатного сырья** ожидается прирост предложения на 11% – до 250 млн. т, при этом 80% прироста объемом 35 млн. т

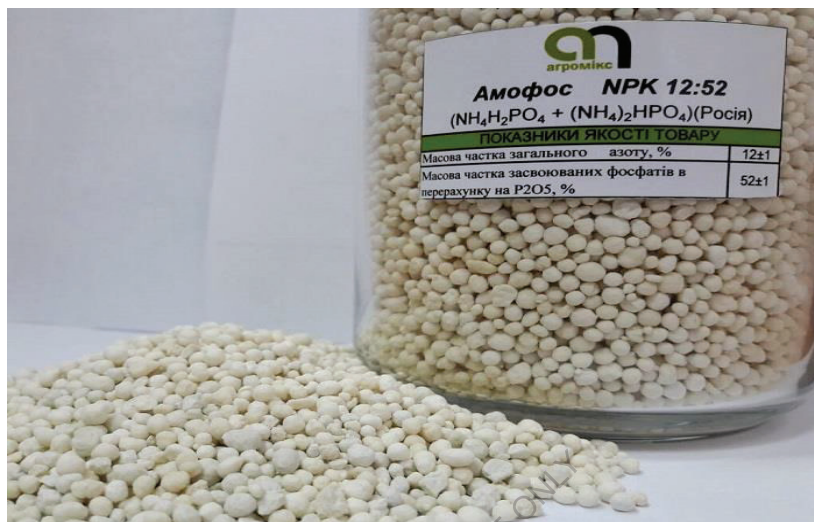
Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

произойдет за счет расширения производственной базы в Марокко, Саудовской Аравии, Иордании и Китае.



Глобальная мощность по выпуску *фосфорной кислоты* за период 2015–2020 гг. возрастет на 13% – до 65,3 млн. т за счет ввода 30 новых производств, причем $\frac{3}{4}$ из них – в Китае. Кроме того, новые проекты будут реализованы в Марокко, Саудовской Аравии и Бразилии. Спрос на фосфорную кислоту до 2020 г. будет расти на 2,5% в год.

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями



В период 2015–2020 гг. ожидается ввод 30 новых мощностей по выпуску *фосфорных удобрений*, в результате чего мировая мощность возрастет на 7 млн. т (п.в.) – до 52 млн. т (п.в.).

Таблица 4.
Объемы экспорта основных видов минеральных удобрений по регионам в 2014 г., тыс. т (п.в.)

	Аммиак	Карбамид	Аммиачная селитра	ДАФ	Хлорид калия
Западная Европа	1 231	829	402	8	2642

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

ЕС-28	1 433	1 406	751	354	2642
Центральная Европа	196	497	190	24	0
СНГ	3603	3 494	2 109	645	11964
Северная Америка	892	630	272	1 078	10957
Латинская Америка	3 903	541	88	72	834
Африка	1 179	1 005	63	971	0
Западная Азия	2805	7 533	20	1 367	3852
Южная Азия	20	0	3	0	0
Восточная Азия	886	7 335	204	2 310	218
Океания	429	0	13	112	0

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Прочие	0	0	0	0	0
Мир, всего	15 143	21 863	3 358	6 587	30 466

Таблица 5.

**Объемы импорта основных видов минеральных удобрений по
регионам в 2014 г., тыс. т (п.в.)**

	Аммиак	Карбамид	Аммиачна я селитра	ДАФ	Хлорид калий
Западная Европа	3796	2548	470	792	2784
ЕС-28	3796	3061	719	954	3234
Центральна я Европа	179	565	154	164	754
СНГ (с Украиной)	225	167	503	27	193
Северная Америка	4266	4024	324	301	5387
Латинская	703	4074	1094	958	6469

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Америка					
Африка	1031	1305	268	310	578
Западная Азия	862	974	251	275	233
Южная Азия	1983	4621	18	2448	3251
Восточная Азия	2036	2520	197	979	10280
Океания	85	1052	77	128	394
Прочие	29	13	4	4	144
Мир, всего	15143	21863	3358	6587	30466

Более 60% потребления минеральных удобрений в мире приходится на азотные туки, которые имеют достаточно широкий продуктовый спектр. На рис. 1–5 представлены структуры потребления наиболее востребованных видов азотных удобрений на самых емких рынках стран мира.

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

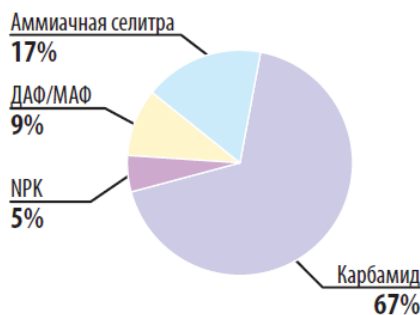


Рис. 1. Структура потребления азотных удобрений в Китае

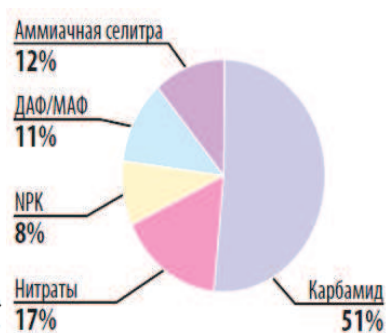


Рис. 2. Структура потребления азотных удобрений в Бразилии

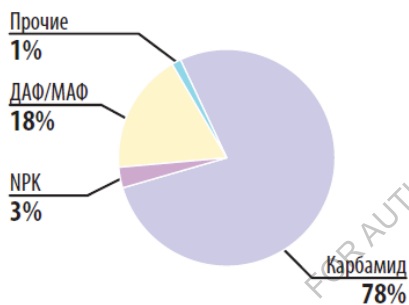


Рис. 3. Структура потребления азотных удобрений в Индии

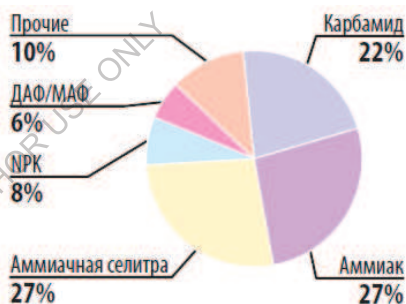


Рис. 4. Структура потребления азотных удобрений в США

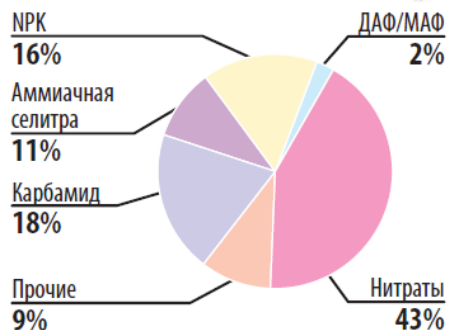


Рис. 5. Структура потребления азотных удобрений в Евросоюзе

Активный прирост населения земного шара предопределяет обострение проблемы обеспечения продовольствием. А это значит, что мировой рынок минеральных удобрений, без которых невозможно решить данную проблему, будет и далее расширяться. Эта парадигма стимулирует рост мощностей по выпуску практически всех видов удобрений, что усиливает конкуренцию среди их поставщиков, в числе которых – и российские производители минеральных удобрений.

Химики, выпускающие минеральные удобрения, вносят значительный вклад в решение глобальной проблемы обеспечения населения Земли продовольствием.

При производстве такого количества питательных элементов потребление туков на душу населения в развивающихся странах возрастет с 7 до 23 кг питательных веществ, а в промышленно развитых странах с 55 до 145 кг.

Основные тенденции в развитии мирового производства и потребления минеральных удобрений будут заключаться в повышении концентрации питательных элементов в удобрениях в результате применения более совершенных форм и составов удобрений. Наряду с применением удобрений и различных приемов агротехники для получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур необходимо использовать физиологически активные вещества (регуляторы роста, гербициды, фунгициды и др.).

Сегодня низкие урожаи во многом объясняются диспропорцией в развитии производства минеральных удобрений и химических средств защиты растений. Так, если в странах с развитым сельским хозяйством на 1 т минеральных удобрений применяется 30-50 кг препаратов ХСЗР (химические средства защиты растений), то в Союзе суверенных государств - только 13 кг. В результате значительная часть питательных веществ минеральных удобрений поглощается сорняками, 20-30% возможного сбора урожая теряется из-за вредителей и болезней, при применении ростовых веществ затрачивается немало труда на обработку ими растений [3].

Академик Л.Л.Пиконов подчеркнул, что переход на интенсивный путь развития предполагает экономию совокупных затрат на единицу продукции. Создание и внедрение индустриальных технологий позволит экономить не только живой, во и совокупный труд [4].

Существует огромное количество биологически активных соединений, но многие из них обусловлены недостаточное эффективностью, токсичным воздействием на теплокровных, способностью на капливаться во внешней среде, недоступностью сырья и полупродуктов для их синтеза, высокой стоимостью.

Перспективными в этом отношении являются производные пиридина [5, 6], в частности, ИВИН, производные бензимидазолструктурные аналоги пуриновых и пиримидиновых оснований [7-10], среди которых найдены препараты, обладающие широким спектром рострегулирующей и пестицидной активности (розалин, узген, олгин, БИОН, 5-ХБИОН и др.) и соединения фурана, в частности, ТПН [11,12], которые находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства. В настоящее время ростовые вещества используют для обработки посевных семян или опрыскиванием вегетирующих растений водными растворами определенной концентрации. Совместное внесение удобрений с физиологически активными веществами как агрохимически, так и экономически выгодно.

Применение удобрений с физиологически активными веществами позволяет улучшить рост, развитие, урожайность растений, повысить устойчивость к заболеваниям, полно использовать основные элементы минерального питания, и освобождает от лишних затрат на их индивидуальное внесение под культуру [13-16]. В качестве физиологически активных веществ мы выбрали N-окись-2,6-диметилпиридина, β -(2-тетрагидрофурил) пропионитрил бензимидазолон, 5-хлорбен-зимидазолон, так как результаты агрохимических испытаний указывают на высокую их эффективность [5, 8,9, 11,12, 18].

Получение, комплексных удобрении с добавками физиологически активных веществ основано до настоящего времени на механическом смешений твердых компонентов. Получить, таким

образом, однородную смесь с постоянным соотношением между компонентами по всей массе практически невозможно, так как содержание физиологически активного вещества в соответствующей смеси сравнительно небольшое. Поглощение растениями физиологически активных веществ сверх определенной дозы может оказать отрицательное, а порой и губительное действие. Равномерного рас-пределения можно достигнуть только в жидкой фазе. Следовательно, для физико-химического обоснования и разработки технологии получения удобрений с физиологически активными веществами прежде всего требуется знание растворимости и взаимодействия в системах, включающих изучаемые компоненты.

В связи с вышеизложенным, целью работы является: физико-химическое обоснование взаимодействия физиологически активных веществ с компонентами минеральных удобрений и разработка технологии получения комплексных удобрений и их обнове.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование растворимости и взаимодействия в тройных и бинарных системах, компонентами которых являются N-окись-2,6-диметилпиридина, β -(2-тетрагидрофурил)пропионитрил бензимидазолон, 5-хлорбен-зимидазолон и дигидроорто-, гадроортофосфаты аммония, карбамида, аммиака, ортофосфорная кислота в широком температурном и концентрационном интервале с определением и идентификацией образующихся в системах твёрдых фаз;

- разработка технологии комплексных удобрений, содержащих физиологически активные вещества, и определение их физико-химических и товарных свойств;

- установление агрохимической и экономической эффективности предложенных комплексных удобрений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Получение и применение физиологически активных веществ совместно с минеральными удобрениями.

Минеральные удобрения обеспечивают рост урожайности культур и расширенное воспроизводство почвенного плодородия; химические средства защиты растений - предотвращение потерь урожая от вредителей и болезней; гербициды и регуляторы роста способствуют внедрению индустриальных технологий выращивания культур. От рационального использования средств химии зависит эффективность производства в целом.

Получение максимального положительного эффекта от комплексной химизации при минимальных затратах средств и минимальной опасности нежелательных эффектов представляет важную задачу науки в земледельческой практике [19].

В последние годы наметилась тенденция совместного применения удобрений с микроэлементами, ростовыми веществами ядохимикатами, что является наиболее рациональным и перспективным способом, использования указанных препаратов [16].

Имеется ряд работ по проведению исследований взаимодействия и разработке способов получения минеральных удобрений, содержащих ростовые вещества [20-55].

И течение последних лет в Институте удобрений АН РУз проводятся комплексные исследования сочетания жидких и твердых минеральных удобрений с микроэлементами и ростовыми веществами [20-22, 25-26, 28-35, 41-42, 44-50].

Автором [20] проведены исследования процессов получения комбинированных удобрений на основе мочевины, аммиачной селитры, аммофоса и янтарной кислоты, а в работе [21] проведены исследования и разработана технология мочевино-формальдегидных удобрений (МФУ), содержащих янтарную кислоту и моноэтанолами. Ростовые вещества позволяют регулировать растворимость МФУ; агрохимические испытания опытных партий полученных удобрений показали хороший эффект. Прибавка урожая

хлопка-сырца по сравнению с применением МФУ без добавок составила 2,9 ц/га, а чистая прибыль – 159,07 руб/га.

Комплексные жидкие азотные, азотно-фосфорные удобрения с моно- этаноламином получены автором [22]. При замочке семян хлопчатника 0,01% раствором жидкого этаноламинсодержащего азотно-фосфорного удобрения наблюдался значительный прирост урожая.

Физико-химические и технологические исследования процессов получения удобрений на основе нитрата карбамида, и физиологически активных веществ - никотиновой, янтарной кислот, никотинамида проведены авторами [23-24].

Разработан способ получения неслеживающейся мочевины, содержащей щавелевую кислоту [25]. Агрохимические испытания установили, что внесение в почву нитрата мочевины и мочевины, содержащих щавелевую кислоту, на фоне низких доз фосфорных удобрений способствует увеличению содержания подвижного фосфора в почве и повышению урожайности на 10-12 и 22-26%, соответственно [26, 27].

Эффективными физиологически активными веществами, являются помимо янтарной, щавелевой кислот и другие дикарбоновые кислоты: малоновая, глутаровая, адипиновая и др. Авторами [28-30], с целью увеличения КПД минеральных удобрений, получены опытные партии удобрений (аммофоса, карбамида), содержащих данные дикарбоновые кислоты. Агрохимические испытания этих удобрений под хлопчатник показали их высокую эффективность. Экономические расчеты показали, что от применения таких удобрений получается чистый доход в среднем 100-115 руб с гектара (до 1990 г.).

Положительный эффект от применения таких физиологически активных веществ как тиокарбамида, ацетамида, формамида в составе минеральных удобрений получен в работах [31-33].

На основании физико-химических исследований взаимодействия физиологически активных веществ (ФАВ) с компонентами минеральных удобрений предложен ряд составов жидких удобрений с наибольшим содержанием питательных элементов и низкой температурой кристаллизации. Также получены

твердые комплексные удобрения. Агрохимические испытания последних показали высокую эффективность. Формамид способствует мобилизации почвенных фосфатов [9].

Результаты физико-химических исследований растворимости и плавкости систем, данных по накоплению биурета в карбамиде, содержащий уротрол и розалии, изучение реологических свойств растворов экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), плава карбамида, позволили разработать и предложить принципиальную технологическую схему получения аммофоса и карбамида, содержащего ФАВ: что позволяет полностью механизировать процесс одновременного внесения удобрений и ФАВ с целью снижения затрат на их внесение. Агрохимические испытания показали их эффективность [34].

Работа [35] посвящена разработке новых способов получения солей нафтеновых кислот и бесхлорных калийных удобрений из щелочных отходов нефтеперерабатывающих заводов, а также совершенствованию существующих технологий азотных удобрений в сочетании с микроэлементсодержащими физиологически активными добавками, а именно нафтеновыми солями меди, кобальта, цинка и марганца на основе широких физико-химических и технологических исследований. Агрохимические испытания показали положительный результат.

Изучена возможность совместного применения нефтяные ростовые вещества (НРВ) с удобрениями [36,37]. Внесение НРВ во время первой подкормки хлопчатника (перед фазой бутонизации) вместе с азотными, фосфорными и азотно-фосфорными удобрениями, по данным А.А.Ахмедова [38], способствует увеличению питательных веществ в почве, повышению количества коробочек на растениях. Им определена также эффективная доза НРВ для хлопчатника в смеси с азотными удобрениями 100 г/га, и фосфорными и азотно-фосфорными - 250 г/га. Агрохимические испытания показали, что данное удобрение положительно влияет на рост, развитие и плодообразование хлопчатника.

Казакова И.И. [39] исследовала возможность внесения НРВ в почву (1 кг/га) с удобрениями, чтобы провоцировать более раннее

прорастание сорняков с последующим уничтожением их механическими средствами.

На эффективность внекорневого применения НРВ с жидкими удобрениями указывают работы [40].

Разработаны способы получения карбамида и аммиачной селитры, модифицированного ингибитором нитрификация азота - нитратом гуанидина [41].

Преимущество указанного способа является получение нитрата гуанидина непосредственно в процессе производства карбамида без существенного усложнения существующей технологии.

Автором разработаны новые композиции и способы получения твердых и жидких составов, содержащих гексаметилентетрамин [42]. На опытной установке Института удобрений АН РУз при Самарканском химическом заводе выпущены опытные партии данных удобрений. Прибавка урожая хлопчатника составляет 3,3-4,2 ц/га.

В работе [43] предложены составы высокоэффективных удобрений, содержащих ФАВ - биурет, ацетамид, формамид.

Разработан целый ряд технологий получения твердых и жидких удобрений, содержащих регуляторы роста и развития растений - дицианамид и тиомочевину, т.е. ингибиторы нитрификации и денитрификации. Выпущенные опытные партии комплексных удобрений прошли агрохимические испытания, где показали себя как эффективные и целесообразные в применении [44-47].

Добавление аминокислот в состав гранулированных сложных удобрений делает возможным получать удобрения с, хорошими товарными свойствами. В работе [48] разработан способ получения азотно-, фосфорного удобрения в присутствии формальдегида и аминокислоты глицина, позволяющий сократить расход кислотного реагента и модифицировать физиологически активным соединением.

Результаты физико-химических исследований аминокислот треонина, триптофана, гидрохлорида лизина [49], аланина, фенилаланина с компонентами минеральных удобрений могут служить физико-химическим обоснованием для прогнозирования и разработки новых видов биоминеральных удобрений [50].

Для повышения, эффективности минеральных удобрений осуществляют модифицирование последних путем покрытия гранул товарных удобрений различными ФАВ, в частности, 1-карбамоил-3(5)-метилпиразол (КМП) и некоторые его производные [51].

Был получен карбамид с содержанием 0,1% гумата натрия, основной срок внесения удобрения под яровую пшеницу - весенний период до посева. В послепосевное время в фазу кущения производили опрыскивание растений раствором карбамида с 0.01% гумата натрия определенной концентрации. Урожайность при этом повысилась на 2,0ц/га. При этом масса клейковины в зерне повысилась, что улучшает хлебопекарные свойства зерна, уменьшает содержание нитратов в продукции [52-53].

В работе [54] представлены эффективные результаты по комплексному действию удобрений, микроэлементов и регулятором роста растений. При этом был получен урожай проса 30-35 ц/га с высоким качеством зерна.

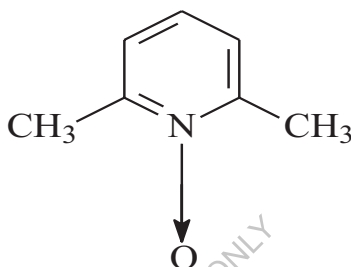
Впервые применен метод планирования факторных экспериментов, который позволяет в кратчайший срок получить принципиально новые регуляторы роста растений и извлечь максимальную информацию о поведении компонентов в составе комплексов, т.е. современный уровень, сельского хозяйства, а также необходимость повышения эффективности использования почв и минеральных удобрений требуют разработки комплексов различных регуляторов роста растений, обладающих не только максимальной биологической активностью, но и способствует снижению затрат и энергоемкости на единицу продукции [55].

Большое значение имеет научно-обоснованный выбор компонентов и комплексное внесение с минеральными удобрениями, их оптимальное сочетание, обеспечивающее не только максимальный рост и уровень метаболизма, но и наилучшее проявление биологической эффективности.

1.2. Эффективность применения ИВИНа в сельском хозяйстве

В Институте органической химии АН Украины синтезирован препарат -N-окись -2,6-диметилпиридина (N-окись -2,6-лутидина) – ИВИН [56].

Эмпирическая формула – C_7H_9NO , структурная формула:



ИВИН - бесцветная жидкость, прозрачная, гигроскопическая со специфическим запахом, хорошо растворяется в воде, спирте, ацетоне, диоксане, бензоле и др. растворителях; температура кипения 118-120°C (8-10 мм), 129-131°C (14-16 мм); молекулярный вес 123,16 у .е.; удельный вес $d_4^{20} = 1.1151$ показатель преломления $n_D^{20} = 1,4975$.

N-окись-2,6-лутидина обладает основными свойствами и образует хлористоводородную соль и пикрат [55-59]. Препарат и его водные растворы устойчивы в течение 2-3 лет. Контроль чистоты проверяется с помощью ГЖХ [60].

Препарат выпускается на опытном производстве ИОХ АН Украины. Синтез ИВИНа описан в литературе [58, 61-62].

В списке разрешенных к применению в сельском хозяйстве регуляторов роста растений значится препарат ИВИН [63, 64].

ИВИН относится к группе малотоксичных соединений [65]: ЛД₅₀ при пероральном введении 1390 мг/кг (для белых мышей) и 1645 мг/га (для белых крыс). Он не оказывает местно-раздражительного и кожно—резорбтивного действия [60]. Относится к слабокумулятивным соединениям, не обладает сенсibiliзирующим и аллергенными свойствами.

При изучении действия ИВИНа установлено, что на специфических тест-объектах [67] он проявляет слабую ауксиновую активность: удлиняет отрезки гипокотилей, томатов, угнетает рост корней салата. В опытах на проростках овса [60-60] на третий - пятый день после начала прорастания наблюдается вытягивание coleoptily, который по длине становится больше листа, что характерно веществам, обладающих ауксиновой активностью.

Ауксины широко применяются для укоренения черенков [67,69-71]. На корнеобразование легко- и среднеукореняемых растений ИВИН влияет положительно, но по действию на черенки трудноукореняемых видов растений он существенно уступает ауксинам. На биотестах [67] ИВИН не проявляет гиббереллиновой активности. В то же время у целых растений он ускоряет начало цветения, стимулирует процессы плодообразования [72-74], т.е. действует подобно гиббереллину. На специфических тестах ИВИН проявляет цитокининовую активность на уровне аденина [75].

На изолированных хлоропластах гороха ИВИН ускоряет включение неорганического фосфата в процессы фотофосфорилирования, снижает ингибирующее действие кислой фосфатазы на синтез аденозин трифосфатная кислота (АТФ) и стимулирует светозависимый транспорт протона в хлоропластах [76].

При прорастании семян яровой пшеницы [75, 77] ИВИН положительно влияет на синтез белка. В зерне (молочная спелость) количество белка возросло на 3,1-8,2%, увеличилось содержание альбуминов, глобулинов и глиадинов.

При предпосевной обработке семян огурцов и томатов раствором ИВИНа отмечаются положительные изменения в биохимических показателях плодов. У огурцов содержание сухих веществ увеличивается на 0,4-0,7%, витамина С - на 2-10 мг, суммы сахаров - на 0,9% [78-79].

При опрыскивании растений огурцов раствором ИВИНа стебель рос быстрее, ускорялось формирование ассимиляционной поверхности [80], цветение начиналось на три-четыре дня раньше. ИВИН повлиял на процессы сексуализаций: при общем увеличении

количества цветков на 29% количество женских цветков стало больше па 71, а мужских - на 23%.

Применение препарата дает положительный эффект в разных типах теплиц как осенне-зимнем, так и в зимне-весеннем культуuroобороте.

При предпосевной обработки семян томата действие ИВИНа на растения, выращиваемые в открытом грунте (рассадный и безрассадные способы) и в теплицах, аналогично его влиянию на огурцы. Он способствует повышению энергии прорастания и всхожести семян, улучшает процессы роста в начальные фазы развития растений. При этом достигается более высокое качество рассады [72,79,81], формируется более мощный ассимиляционный аппарат [72,79]. На первых кистях образуется больше цветков, завязей и плодов [72]. Цветение и плодоношение начинаются на три-девять дней раньше, чем у контрольных растений [72,81]. Отмечается большая густота насаждений, что является следствием более высокого качества рассады и лучшей ее приживаемости.

При обработки клубней картофеля перед посевам раствором ИВИНа повысился ранний урожай культуры. Степень поражения вирусными болезнями снизился и прибавка урожая составила 14-56 ц/га.

Предпосевная обработка гороха, дала прибавку урожая зерна 10-12% [82].

Проведенные вегетационные опыты с предпосевной обработкой семян хлопчатника раствором ИВИНа показали на повышение, энергии прорастания, появление ранних всходов и повышении урожая хлопка-сырца, за счет увеличения количества коробочек [59].

При опрыскивании растения примулы раствором ИВИНа отмечается увеличение количества листьев и соцветий, ускорение цветения. Таким образом, на примулу ИВИН оказывает гиббереллиноподобное действие.

Перед посадкой черенков чайногибридной розы, их намачивали раствором ИВИНа, При этом наблюдался большой процент укоренения черенков и их приживаемости, т.е. ИВИН в данном случае проявляет ауксиноподобное действие.

Таким образом, ИВИН проявляет слабую ауксииную и цитокининовую активность. На целые растения он оказывает действие, характерное для ауксинов, гиббереллинов и цитокининов. Он активизирует ростовые процессы в начальные фазы развития, несколько ускоряет начало цветения и плодоношения, увеличивает ранний и общий урожай культур. Следовательно, его применение является экономически и агрохимически целесообразным,

1.3. Бензимидазолон и его производные в сельском хозяйстве

Цитокинины - один из типов фитогормонов, обладающие определенной совокупностью биологической активности, которая весьма многообразна и проявляется при регуляции роста, органообразования, процессов старения и покоя.

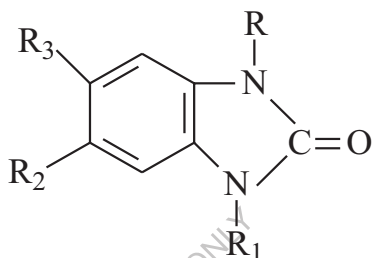
Для цитокининов пуринового ряда установлена достаточно четкая связь между химическим строением и биологической активностью [83]. Установление связи между химической структурой вещества и его биологическим действием является задачей при создании регуляторов роста -растений и пестицидов, обладающих высокой эффективностью и избирательностью [8, 84-87].

Бензимидазолон и его производные представляют большой интерес как с точки зрения практического применения, так и в теоретическом отношении. Работами исследователей выявлено, что бензимидазолон и его производные обладают кининовой активностью. Диапазон применения этих соединений весьма широк - они известны как фармакологически активные вещества ряда N-моно- и N,N¹-ди-замещенных бензимидазолин-2-она [10], в резиновой промышленности для синтеза полимеров [19], об использовании бензимидазолин-2-онов в синтезе азопигментов, отбеливающих и стерилизующих веществ, найдены эффективные соединения с широким спектром пестицидной активности [88].

Из многочисленных структурных аналогов биотина бензимидазолон выделяется высокой физиологической активностью. Отдельные производные бензимидазолон обладают

фунгицидными [86, 89-90], гербицидными [91], ростовыми свойствами [10, 88, 92-93].

Фунгициды мало токсичны и относятся к веществам, способным проникать в растение и передвигаться по его проводящей системе. Исследована антивитамина и фунгитоксичная активность ряда производных бензимидазолона, имеющих общую формулу.



Фунгицидную активность бензимидазолонов исследовали на возбудителе вертициллезного вилта *Verticillium dahliae* Kleb. Некоторые испытанные производные бензимидазолонов, в том числе бентат, обладают высокой биотиновой активностью, особенно 5-хлор-1,3-диметилбензимидазолон.

В Институте химии растительных веществ (ИХРВ) АН РУз исследована фунгицидная активность ряда производных бензимидазолона, которые показали, что сам бензимидазолон обладает слабым действием. Введение электронодонорных заместителей в ароматическое кольцо бензимидазолон уменьшает фунгицидную активность последнего, тогда как электроакцепторные заместители усиливают действие препаратов. Фунгицидная активность N-карбоксиметил- и N-карбокситропилбензимидазолин-2-онов в целом выше, чем активность N-карбокситропилпроизводных. Аналогичная зависимость наблюдается и для ингибирующей активности соединения на калеоптилях пшеницы. Сделан экспериментальный вывод, что N-карбокситропилбензимидазолин-2-оны с нечетным числом метиленовых групп более активны, чем соединения с четным числом, что согласуется с механизмом окисления [10].

При низких концентрациях препараты бензимидазолон оилакриловая кислота, N,N¹-диметилбензимидазолоноилакриловая кислота, 5-метилбензимидазолил акриловая кислота проявляют антибиотинное действие, которое полностью устраняется биотипом. Препарат 5-хлорбенз имидазолоноилакриловая кислота обладает при высоких концентрациях биотиновой активностью - 0,1% активности биотина; этот же препарат обнаруживает наибольшее антивилтовое действие [86].

В работах [95-96] описан синтез гербицидов нового типа N-замещенных бензимидазолонов, 1-алкилбензимилдзолны были синтезированы, исходя из пред-ложения, что они могут применяться в качестве антагонистов биотина и пуриновых оснований.

Активными избирательными гербицидами оказались 5-хлор-1,3- диалкилбензимидазолны. Так, в дозе 5-10 кг/га они подавляют рост однолетних сорняков, не повреждая хлопчатник и кукурузу [96]. 1,3-диметилбензимидазолон в дозе 10 кг/га вызывает эффективное опадение листьев хлопчатника [96].

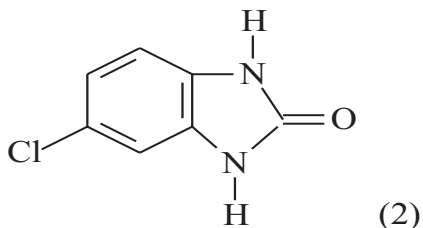
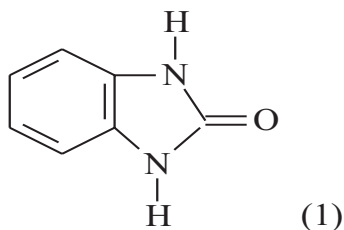
Подобно тому, как на основе структурного сходства с гетероауксином были синтезированы гормональные гербициды 2, 4-Дихлорфеноксисукусная кислота (2,4-ДУ), получены селективные гербициды 1-алкил- и 1,3-диалкил-5(6)-галоидбензимидазолны [97] сходные по структуре с бензимидазолоном, обладающим цитокининовой активностью.

Было установлено, что введение атома хлора в пятое (шестое) положение бензольного кольца, как правило, повышает активность всех соединений из класса бензимидазолона [98].

Авторы работы [10, 87] сделали сравнительное изучение некоторых физико-химических свойств производных бензимидазолонов, гербицидной активности и выявление на этой основе связи активности со структурой и сделали такой же вывод, как и в [87], что корреляция между структурой и активностью в ряду бензимидазолонов должна быть связана со свойствами атомов гетерокольца или по двум точкам - по карбонилу и атомам азота.

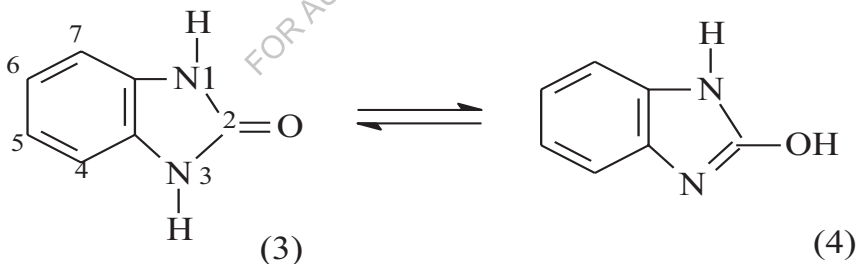
Изучение гербицидной активности 6-ацилбензимидазолин-2-онов [10] показало, что изомеры с нормальной ацильной цепочкой активнее, чем изомеры с разветвленной частью ацила.

Структурные формулы бензимидазолин-2-она (1) и 5-хлорбензимидазолин-2-она (2) следующие:



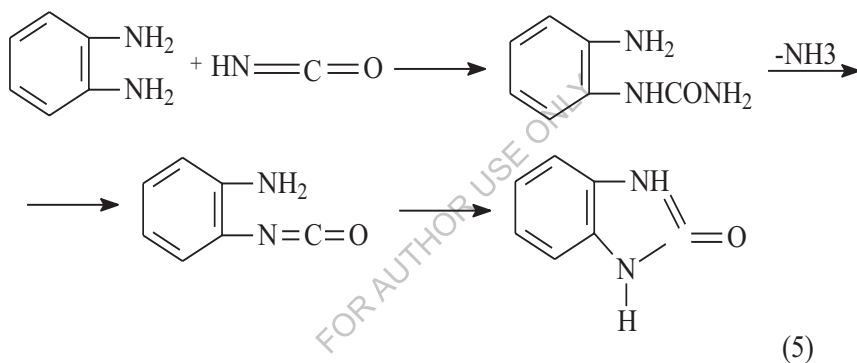
Молекулярные веса (1) равен 134 у.е., а (2) - 168,5 у.е., вещества без запаха. После перекристаллизации из спирта с активированным углем получают светло-коричневого цвета блестящие кристаллы. Плохо растворимы в бензоле, хлороформе, горячей воде, растворимы в спирте, ацетоне, в кислотах.

Бензимидазолон может существовать, в двух формах: ортофениленмочевины (3) и 2-оксибензимидазола (4):



Константы основности бензимидазолон и его таутомерных форм показывают [99], что таутомерное равновесие смещено в сторону формы (1). Л.С.Эфрос и А.В.Ельцов [100] исходя из данных и реакционной способности бензимидазолон и его производных, изображают порядок связей в молекуле формулой (1), где двосвязанность положений 5-6 значительно увеличена по сравнению с положениями 4 - 5 и 6 - 7.

В литературе описаны способы получения бензимидазолин-2-она и его с-хлорпроизводного по методикам [101-105] из о-фенилендиамин и Cl -фенилендиамин (в случае получения 5-хлорбензимидазолин-2-она) и мочевины или фосгена. Реакцию о- и Cl -диаминов с мочевиной проводят сплавлением компонентов при 140-180°C. Считают, что этот процесс может протекать по двум механизмам [103]: 1) образующийся из мочевины изоцианат реагирует с ароматическим о- или Cl -диамином и получающаяся о- или Cl -аминоарилмочевина тем же путем превращается в ариленимидазолон (5)



2) отщепление аммиака или амина, происходит от промежуточного продукта, образовавшегося при возможном катализе за счет внедрения аминогруппы ариленидиамин в электронный пробел карбонила мочевины без возникновения изоцианата.

Реакция О- и Cl -фенилендиаминов с фосгеном проводится пропусканием фосгена в солянокислый раствор О- или Cl -диамина, причем продукт получается чище и с лучшим выходом, чем при использовании мочевины.

Бензимидазолон отличается высокой ростстимулирующей активностью. Препарат имидазолин-2 стимулирует рост, делает более обильным цветением и повышает урожайность растений, а

также устойчивость последних к болезням, вызывающим цветение. Добавление 2,5 мг препарата на литр питательного раствора Кнопа приводит через 6 суток к удлинению корней кресс-салата на 11,5%.

Действие регулятора роста растений осуществляется в неразрывной связи с факторами питания растений. Например, установлено, что в условиях дефицита минерального и углеводного питания реакция растительного объекта на цитокинин не проявляется [106]. При добавлении в среду минеральных удобрений действие регулятора роста, минеральных удобрений взаимно усиливалось. Принцип взаимного усиления действия на растений фитогормонами и факторов питания ложится в основу разработки комплексной системы взаимодействия на растение регуляторами роста и элементами минерального питания в условиях дальнейшей интенсификации сельского хозяйства.

Внесение в почву удобрений 1,2 г N, 0,8 г P₂O₅ и 1,2 г K₂O на один вегетационный сосуд с добавкой 6,0% бензимидазолна или 6,0% имидазолидона-2 повышает содержание P₂O₅ в 42-дневных растениях шпината 7 и 10% [93].

Предпосевное замачивание семян хлопчатника и пшеницы в растворах препаратов группы бензимидазолонкарбоновых кислот увеличивает длину корешков этих растений [87].

При довосходовом применении бензимидазолны, а также 1,3-диметил- и 1,3-диэтилбензимидазолны [96, 107] стимулируют рост и развитие ряда растений.

Имеются данные, что ряд замещенных 5-аминобензимидазолов стимулирует рост пшеницы [108]. Приводятся сведения о том, что обработка пшеницы, кукурузы и других зерновых культур бензимидазолоном и его 5-метил- и 5-хлорпроизводными способствует накоплению сухой массы растений и увеличению урожая [93]; отмечается, что добавление к раствору Кнопа бензимидазолна улучшает усвоение растениями фосфора на 10-15% по сравнению с контролем.

Проведены широкие испытания препарата 1-изопропенил-6-хлорбензи-мидазолин-2-она (6-ХИБ) [9-10,88] и установлено, что последний обладает цитокининовой активностью и по типу действия близок к кинетику, высокоэффективен на хлопчатнике. Прибавка

урожая при этом составляет 4,2 ц/га при предпосевной обработке семян хлопчатника, либо обработкой в различные фазы развития хлопчатника путем опрыскивания. Следовательно, спектр стимулирующего действия бензимидазолонов весьма широк и представляет большой интерес.

1.4. Применение производных фурана в сельском хозяйстве

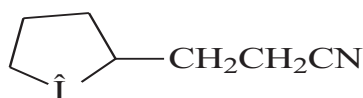
Фуран и его производные применяются для получения каучука, пластических масс, красителей искусственного шелка, лекарственных препаратов, лаковых смол, пластификаторов, ингибиторов, синтетических смазочных масел, душистых веществ и пестицидов.

Роль фуранпроизводных соединений с кумаринами в растительном мире разнообразна. Они являются ингибиторами роста [109], другие стимулируют прорастание семян, гербициды, защитные свойства при некоторых заболеваниях растений, народной медицины, сельском хозяйстве [110].

Амиды фуранового ряда применяются в качестве фунгицидов, протравителей семян [111], полупродукта в синтезе лекарственных препаратов [112].

β -(2-тетрагидрофурил)пропионитрил (ТПН) - тетранил - производное фурана, подвижная жидкость от желтого до светло-коричневого цвета со специфическим запахом; молекулярный вес - 125 у.е. $n_D^{20} = 1,4468$; вязкость при 20°C - 2,7 сиз; pH = 7; температура кипения 92-94°C с/8 мм.рт.ст.; огневзрывобезопасен.

Эмпирическая формула – C₇H₁₁NO . структурная формула:



Тетранил не обладает коррозионными свойствами, стабилен в водных растворах, под действием солнечного света слегка

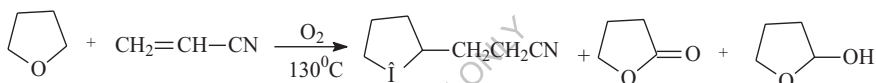
окисляется, поэтому хранить его можно в солнцезащитной таре не более 5 лет при температуре 25-45°C.

ТПН хорошо растворим в воде, хлороформе, ацетоне, спирте, плохо растворим в метаноле, не растворим в гексане, ацетонитриле, нитрилацетате.

Физико-химическая характеристика тетранила - ИК-, УФ-, ПМР-спектры представлены в работе [12].

Тетранил впервые получен в Институте химии растительных веществ АН РУз [113].

ТПН получается свободнорадикальным присоединением тетрагидрофурана к акрилонитрилу в присутствии кислорода воздуха при температуре 130°C по схеме [114-115]:



В процессе синтеза ТПН наряду с основными продуктами образуются продукты окисления тетрагидрофурана - γ-бутиролактон, α-гидрокси-тетрагидрофуран, 2,2-ди-(β-цианэтил)-тетрагидрофуран и др. γ-бутиролактон образуется 25-30% на полученную реакционную смесь, его можно использовать для синтеза фенолмасляной кислоты, лекарственных препаратов и др. 2,2-ди-(β-цианэтил)-тетрагидрофуран образуется в количестве 3% и обладает как и ТПН стимулирующим светом. Очистку ТПН от примесей и продуктов окисления ведут жидкостно-жидкостной экстракцией.

Все необходимые для производства ТПН реагенты производятся в Узбекистане, поэтому его можно безболезненно производить на республиканских заводах фурановых соединений.

Разработан метод анализа ТПН в растительных объектах (проростках, семенах), почве, воде; он основан на экстракции ТПН органическими растворителями с последующим газо-жидкостным анализом экстрактов [12, 114].

ТПН проявляет стимулирующий эффект на кукурузе, овощных культурах, кенафе. При замочке семян кенафа в растворе тетранила

в концентрации 0,0006% гибель растений от ризоктаниоза снижается в 3-4 раза, а урожайность увеличивается в 2 раза.

При обработке семян хлопчатника (замочка, увлажнение, дражирование) и опрыскивании растений раствором ТПН ускоряется развитие растений и повышается урожайность [18].

Препарат не накапливается в почве, воде и не подавляет деятельность микроорганизмов. ТПН предотвращает разрушения хлорофилла. По характеру действия на растение он обладает кинитинооподобной, активностью, что играет важную роль в формировании биомассы надземных и подземных органов [11].

Для борьбы с вредителями сельского хозяйства - наугинового клеща и тлей применяется БИ-58 и антио. Испытали смесь инсектацикарбицидов с ТПН опрыскиванием растений в период вегетация. Смесь проявила положительный эффект; при этом урожай хлопка-сырна был увеличен на 2,3 ц/га, а томата и огурцов - на 15-30 ц/га [116].

Препарат ТПН относится к малотоксичным соединениям $LD_{50} = 400$ мг/кг (для мышей), $LD_{50} = 5000$ мг/кг (для крыс), $LD_{50} = 4000$ мг/кг (для собак). Кумулятивными и мутагенными свойствами не обладает. Результаты санитарно-токсикологической оценки тетранила показали возможность применения его в сельском хозяйстве (на посевах хлопчатника).

Анализируя литературные данные можно сделать заключение, служащее обоснованием к работе:

1. Совместное применение минеральных удобрений со стимуляторами роста и развития растений является агрохимически и экономически выгодным. В связи с тем, что сроки внесения последних под хлопчатник и другие культуры совпадают в до- и приносовой периоды, а в дальнейшем могут совпадать также и в период вегетации, важное значение приобретает изучение возможности совместного применения минеральных удобрений и стимуляторов роста и развития растений. Все это связано с меньшими капитальными затратами, что позволяет удешевить стоимость хлопка-сырна и других культур и сохранить полезную энтомофауну. Выпуск комплексных удобрений может

осуществляться без существенного изменения действующих технологических схем.

2. Слабо представлены данные о физико-химических взаимодействиях между удобрениями и физиологически активными веществами в момент смешения их и в процессе хранения. Такие данные необходимы для разработки технологических схем при создании в производстве МВ-удобрительных комплексных смесей или композиций.

3. Показана целесообразность применения в качестве физиологически активных веществ производных пиридина, бензимидазолон, фурана, так как они являются эффективными, не токсичными, дешевыми по стоимости и прошедшие широкое производственные испытания на посевах хлопчатника и других сельскохозяйственных культур. ИВИН и ТПН рекомендованы Государственной комиссией к широкому применению в сельском хозяйстве.

Данные по физико-химическому обоснованию процессов получения удобрений с ИВИНом, БИОНОм, 5-ХБИОНОм в литературе не имеется.

4. Исследования в данном направлении будут способствовать более рациональному подходу к проблеме совмещения отдельных компонентов и позволит перейти к созданию комплексных удобрений, которые необходимо испытать в различных регионах страны и в случае положительного эффекта рекомендовать к внедрению на заводах страны.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Сущность визуально-политермического метода

Для изучения растворимости фаз в водно-солевых системах использовался визуально-политермический метод анализа, разработанный А.Г.Бергманом [117-119].

Сущность визуально-политермического метода заключается в определении температуры кристаллизации визуальным наблюдением температуры появления первых кристаллов, которые выделяются при медленном охлаждении и энергичном перемешивании раствора, и температуры исчезновения последних кристаллов при нагревании, после чего строится диаграмма состав-температура кристаллизации.

Основным преимуществом визуально-политермического метода является простота, быстрота, широкий температурный диапазон исследования, универсальность метода, позволяющей исследовать водные, безводные, солевые, оксидные, органические металлические и др., возможность визуального фиксирования явления расслоения в системе и оценивая характера кристаллизующейся фазы, достаточная точность. Этим методом легче обнаруживаются нестабильные и метастабильные равновесия, которые исключаются в изотермическом методе. Для изучения технологических процессов в промышленности необходимо знание, растворимости компонентов систем в широком и концентрационном интервалах.

Наряду с перечисленными положительными сторонами данный метод имеет свои недостатки. Существенным из них является невозможность изучения данной фазы, затруднение при работе с непрозрачными растворами, возможность получения неточных данных при исследовании систем, склонных к переохлаждению и в которых равновесие устанавливается в течение длительного времени, субъективность получения данных исследователем, недостаточно владеющим методикой данного метода.

Несмотря на указанные недостатки визуально-политермический метод получил широкое применение в прикладных и научных исследованиях.

Диаграмма растворимости системы изучалась с помощью внутренних политермических разрезов. На основании полученных данных для разрезов и для двойных систем строили полную политерму растворимости тройных систем в виде прямоугольного треугольника по методу Розебома. Концентрации растворов выражали в массовых процентах.

С целью уточнения узловых точек и крутизны поверхности кристаллизации строились проекции политермы на боковые стороны системы [120]. Все проекции политермы на боковые стороны даны в приложении 1, рис.1-12.

Методика химического анализа

При выполнении исследований применялись перекристаллизованные соли квалификации "ч.д.а." и "х.ч." и синтезированные лабораторным путем БИОН, 5-ХБИОН, ИВИН, ТПН [101-105].

Проводились анализы по известным методикам на содержание фосфора [121], азота по методу Кьельдаля [122-123], воды по методу Фишера [124].

Содержание биурета в плаве карбамида с ФАВ анализировали по известной методике [125].

Методика физико-химического анализа

Данные физико-химических исследований C_7H_9NO , $C_7H_{11}NO$, $C_7H_6N_2O$, $C_7H_5N_2OCl$ в литературе не имеется. Идентификацию последних проводили с помощью современных методов физико-химического анализа.

Проведение исследований необходимо для того, чтобы в дальнейшем можно было оценить возможность применения этих характеристик при создании комплексных удобрений на основе карбамида и аммофоса.

Регистрацию ИК-спектров осуществляли на спектрофотометре VR - 20 в диапазоне частот $400-4000\text{ см}^{-1}$.

Образцы готовили в вазелиновом масле, а также в виде таблеток с KBr. Масс-спектры снимали на спектрометре МХ-1303, УФ-спектры - на спектрометре “Hitachi-EPС-3Т” (растворитель - этанол) и на спектрометре СФ-4А (растворитель - метанол).

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе фирмы МОМ-Будапешт (Венгрия) 126-127 при скорости нагрева вещества 12 град/мин при максимальной температуре 600°С. Использовались термодпары платино-платинородиевые, изолированные от веществ. Анализ проводили в платиновых тиглях с крышечкой. Чувствительность гальванометра составляла ДТА – 1/10, ДТГ -1/15, навеска - 0,15 г, эталон - прокаленный оксид алюминия.

Рентгенограммы исследуемых соединений снимали на дифрактометре ДРОН-2,0 с *Cu* - антикатодом.

С целью количественного определения ИВИНа, БИОНа, 5-ХБИОН в составе карбамида и аммофоса разработаны методы контроля ФАВ в составе последних спектрофотометрическим методом добавок [128]. Суть метода заключается в том, что определяют оптические плотности стандартного раствора ФАВ ($A_{СТ}$) и исследуемого раствора композиции (A_x). Учитывая разбавления исследуемых растворов и навески исследуемых образцов композиций по известной формуле:

$$\tilde{N}_\delta = C_u \frac{A_x}{A_{СТ}}$$

находим процентное содержание ФАВ в композициях,
где: C_x - искомая концентрация ФАВ, мг/мл,
 A_x - оптическая плотность исследуемого раствора композиции,
 $C_{СТ}$ - концентрация стандартного раствора ФАВ, мг/мл,
 $A_{СТ}$ - оптическая плотность стандартного раствора ФАВ.

Математический анализ результатов исследования проводился согласно [129].

Разработана методика определения ТПН в составе ТПН-содержащих карбамида и аммофоса, метод основан на газохроматографическом разделении компонентов смеси в колонке,

заполненной сорбентом с последующей регистрацией их детектором ионизации в пламени (ПИД) или детектором по теплопроводности (катарометр).

Количественный расчет массовых долей компонентов проводят методом внутренней стандартизации. В качестве внутреннего стандарта используют бензонитрил (БН).

Плотность определяли циклометрическим методом [130,131]. Тщательно вымытый и просушенный пикнометр взвешивался на аналитических весах и заполнялся испытуемым раствором или плавом с помощью воронки. Затем пикнометр помещался в термостат и выдерживался в нем в течение 15-20 мин. По истечении этого времени пикнометр извлекался из термостата и взвешивался. Использовался пикнометр емкостью 10 мл.

Вязкость растворов и плава изучались капиллярным методом с помощью вискозиметра с внутренним диаметром капилляра 0,99 мм и 1,12 мм [130, 132].

Определены основные товарные и физико-механические свойства комплексных удобрений: гигроскопичность, влагоемкость, прочность гранул, слеживаемость, исходная влагоемкость согласно известным методикам [133-134].

Гигроскопичность удобрений определяли эоикаторным методом при 25°C [133]. Расчет гигроскопической точки производили по уравнениям:

$$Q = \frac{a * 180 * 100}{B S}$$

где: Q - количество влаги, поглощенное единицей поверхности в единицу времени,

a - привес влаги,

B - время поглощения, в мин,

S - площадь верхнего основания бюкса, см².

$$h = \frac{Q_2 h_1 - Q_1 h_2}{Q_2 - Q_1}$$

где: h - гигроскопическая точка продукта,

h_1 и h_2 - относительная влажность воздуха (в %) в каждом эксикаторе,

Q_1 и Q_2 - привес влаги, соответствующий относительным влажностям воздуха в эксикаторах в г на 100 см^2 за 3 часа.

Сорбционная влагоемкость удобрений определялась нами при средней и максимальной относительной влажности воздуха Средней Азии, т. е. при 60 и 80% путем ежесуточного фиксирования привеса влаги [133].

Слеживаемость устанавливалась с помощью прибора для спрессовывания образцов [134].

FOR AUTHOR USE ONLY

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ N ОКСИ-2,6-ДИМЕТИЛПИРИДИНА И ДИГИДРО-, ГИДРООРТОФOSФАТОВ АММОНИЯ, АММОФОСА, КАРБАМИДА

3.1. Диаграмма растворимости компонентов в системе N окси- 2,6-диметилпиридин - гидроортофосфатов аммония - вода

Политерма растворимости системы $C_7H_9NO-NH_4H_2PO_4-H_2O$ изучена с помощью девяти внутренних разрезов; из них первые шесть направлены от стороны $C_7H_9NO-H_2O$ к вершине $NH_4H_2PO_4$ а остальные три - от стороны $NH_4H_2PO_4-H_2O$ к вершине C_7H_9NO [135].

Двойная система $NH_4H_2PO_4-H_2O$ хорошо изучена [136] и наши результаты согласуются с литературными данными, Криогидратная смесь отвечает составу 17,9% $NH_4H_2PO_4$ 82,1% H_2O при температуре $-4,3^{\circ}C$. Система $C_7H_9NO-H_2O$ изучена нами впервые от $-3,4$ до $30,0^{\circ}C$. Эвтектика соответствует $-3,4^{\circ}C$ и составу 19,3% C_7H_9NO и 80,7% H_2O (рис., 3.1, таблица 3.1).

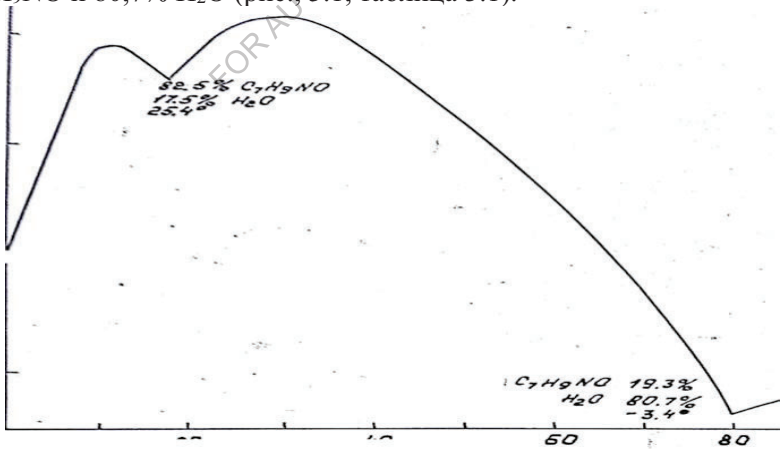


Рис.3.1. Политерма растворимости систем N -окись-2,6-
диметилпиридина – вода

Таблица 3.1.

Данные по растворимости в системе N -окись- 2,6-
диметилпиридина – вода

Состав раствора, мас%.		Температура кристаллизац ии, ° С	Твердые фазы
C ₇ H ₉ NO	H ₂ O		
100	0	11,0	C ₇ H ₉ NO
90	10	28,7	То же
82,5	17,5	25,4	C ₇ H ₉ NO+ C ₇ H ₉ NO* H ₂ O
80	20	27,6	C ₇ H ₉ NO* H ₂ O
70	30	31,5	То же
60	40	29,1	То же
50	50	23,5	То же
40	60	16,8	То же
30	70	8,9	То же
19,3	80,7	-3,4	Лед+ C ₇ H ₉ NO* H ₂ O
10	90	-1,2	То же
0	100	0	Лед
76,6	23,4	30	C ₇ H ₉ NO* H ₂ O
61,8	38,2	30	То же

По совокупности данных политерм внутренних разрезов и бинарных систем построена политермическая диаграмма растворимости системы от -5,4 до 70.0°C, на которой выделены поля кристаллизации льда, C₇H₉NO, NH₄H₂PO₄ и нового соединения C₇H₉NO-H₂O, В системе установлены две тройные точки.

Эвтектика равна 9,2%, C₇H₉NO,12,3% NH₄H₂PO₄, 78,5% H₂O при температуре -5,4 ° С. Характеркстика узловых точек дана в таблице 3.2.

На основании политермических разрезов с помощью интерполяции построены изотермы через каждые 10°C.

Из политермы видно, что основную часть диаграммы занимает поле кристаллизации C₇H₉NO, что говорит о его плохой

растворимости в водных растворах $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ взаимно высаливают друг друга; при этом растворимость $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ уменьшается на 34,7% а $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ -70,1%.

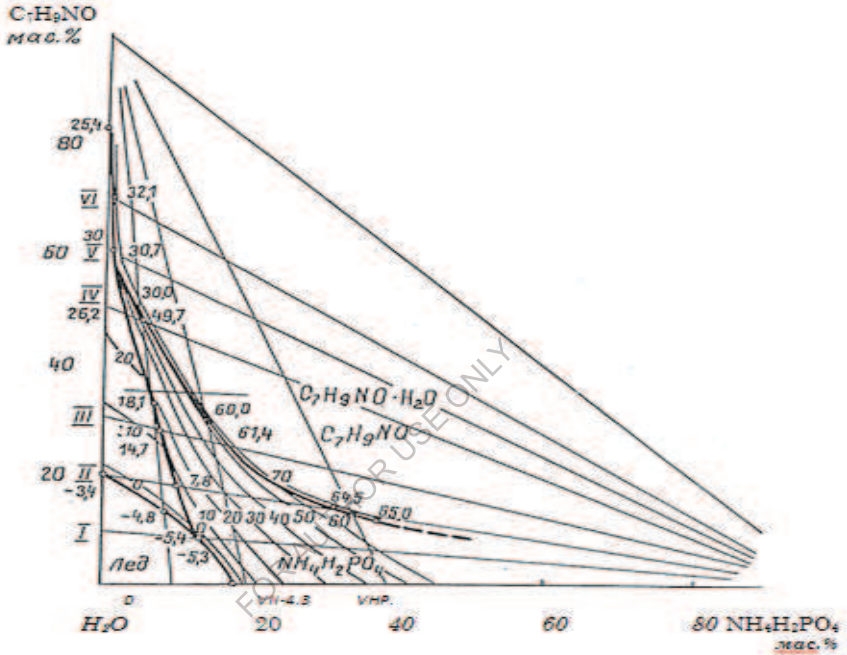


Рис. 3.2. Политерма растворимости системы N-окись-2,6-диметилпиридина - дигидроортофосфат аммония – вода

Таблица 3.2

Двойные и тройные точки системы N окись-2,6-диметилпиридин-дигидроортофосфат аммония – вода

Состав раствора, мас.%. C ₇ H ₉ NO NH ₄ H ₂ PO ₄ H ₂ O			Температура кристаллизации, °C	Твердые фазы
82,2	0	17,8		

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

69,8	0,7	29,5	32,1	То же
59,4	1,2	39,4	30,7	То же
57,0	1,9	41,1	30,0	$C_7H_9NO \cdot H_2O + C_7H_9NO + NH_4H_2PO_4$
47,5	3,7	48,8	26,2	$C_7H_9NO \cdot H_2O + NH_4H_2PO_4$
32,7	6,8	60,5	18,1	То же
17,1	8,0	74,0	14,7	То же
18,1	10,0	71,0	7,8	То же
19,5	0	80,5	-3,4	Лед+ $C_7H_9NO \cdot H_2O$
13,2	9,0	77,8	-4,8	То же
9,2	12,3	78,5	-5,4	Лед+ $C_7H_9NO \cdot H_2O + NH_4H_2PO_4$
8,6	12,8	78,6	-5,3	Лед+ $NH_4H_2PO_4$
0	17,9	82,1	-4,3	То же
47,0	6,0	46,1	40,7	$C_7H_9NO + NH_4H_2PO_4$
30,0	14,2	55,8	60,0	То же
25,0	17,1	57,9	61,4	То же
14,0	30,8	55,2	64,5	То же
12,1	35,4	52,5	65,0	То же

3.2. Система N окись-2,6-диметилпиридин-гидроортофосфат аммония - вода

Растворимость das в системе $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ изучена с помощью одиннадцати внутренних разрезов, из них 1-У2 проведены от боковой стороны $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO-H}_2\text{O}$ к вершине $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, а У3-Х1- от стороны $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ к вершине $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (рис. 3.3) [135].

Бинарная система $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ранее изучена [137-138]. Нами была воспроизведена экспериментально эвтектическая точка системы; она соответствует температуре $-6,5^\circ\text{C}$ и составу раствора 29,5% $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, 70,5% H_2O .

На основе разрезов и двойных систем построена политерма растворимости в интервале температур от $-5,8$ до $70,0^\circ\text{C}$, разграничены поля кристаллизации исходных компонентов и нового соединения $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}^* \text{H}_2\text{O}$. Характеристика двойных и тройных точек дана в таблице 3,3.

Эвтектическая точка системы соответствует температуре $-5,8^\circ\text{C}$ и составу раствора 1,2% $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, 34,0% $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ и 64,8% H_2O . Во второй тройной точке система при температуре $16,6^\circ\text{C}$ и составе 0,8% $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, 38,8% $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, 60,4% H_2O кристаллизуются следующие фазы: лед, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, N-окись-2-6-диметилпиридина и гидроортофосфат аммония взаимно высаливают друг друга. Растворимость $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ уменьшается на 37,6%, а $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ - на 81,4%.

Таблица 3.3

Двойные и тройные точки системы N -окись-2,6-диметилпиридин - гидрофосфат аммоний-вода

Состав раствора, мас%.			Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Твердые фазы
$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	H_2O		
82,2	0	17,8	25,4	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}^*\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

69,7	1,2	29,1	30,3	То же
59,2	1,9	38,9	29,9	То же
49,6	2,0	48,4	25,6	То же
39,1	2,7	53,2	20,0	То же
28,1	6,0	65,9	16,0	То же
23,9	7,8	68,3	15,5	То же
18,3	11,8	69,9	15,2	То же
9,8	18,0	76,1	13,7	То же
7,8	20,0	72,2	12,7	То же
1,9	30,0	68,1	6,0	То же
1,2	34,0	64,8	-5,8	Лед+ C ₇ H ₉ NO C ₇ H ₉ NO*H ₂ O
10,0	9,0	81,0	-4,7	То же
9,2	9,9	80,0	-4,8	То же
3,2	19,6	77,2	-5,4	То же
0,8	38,8	60,4	16,6	Лед+(NH ₄) ₂ HPO ₄ + C ₇ H ₉ NO
0	38,2	61,8	16,5	Лед+ (NH ₄) ₂ HPO ₄
0	29,5	70,5	-6,5	Лед+ (NH ₄) ₂ HPO ₄ *H ₂ O

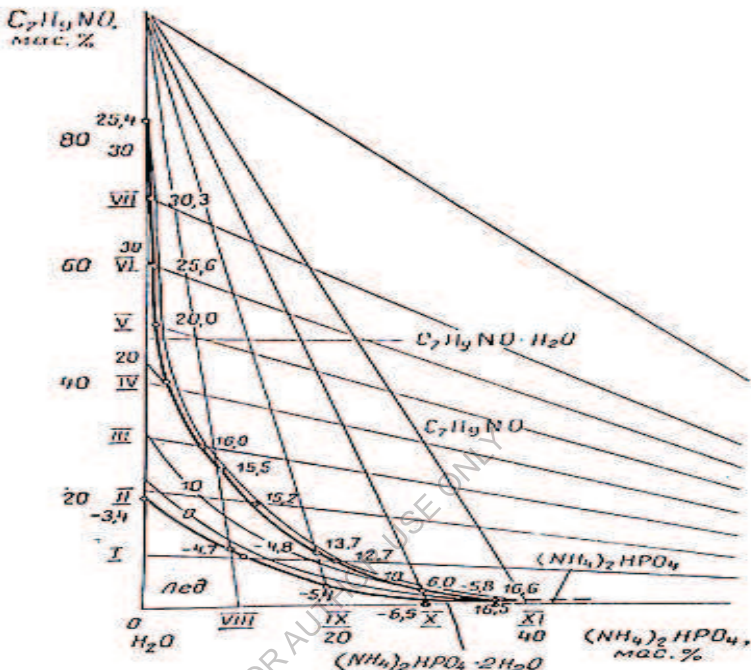


Рис. 3.3. Политерма растворимости системы N-окись-2,6-диметилпиридина - гидроортофосфат аммония – вода

3.3. Диаграмма системы N-окись-2,6-диметилпиридин-90% дигидроортофосфат аммония + 10% гидроортофосфат аммония - вода

Бинарная система 90% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 10\% (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ изучена в пределах температур $-3,7$ до 70°C . Эвтектика соответствует температуре $-3,7^\circ\text{C}$ и составу раствора 19,1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 80,9% H_2O

Система $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ 90% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 10\% (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ исследована с помощью одиннадцати внутренних разрезов, 1-У II

проведены от боковой стороны C_7H_9NO к вершине $90\% NH_4 H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2 HPO_4$, а У IIJ-XI - от стороны $90\% NH_4 H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2 HPO_4$ к вершине C_7H_9NO (рис 3.4) [135].

Политерма системы характеризуется наличием полей кристаллизации льда, C_7H_9NO , $NH_4 H_2PO_4$ и нового соединения гидрата N-окись-2,6-диметилпиридина. Поля сходятся в двух тройных точках. Тройная точка совместной кристаллизации C_7H_9NO , $C_7H_9NO \cdot H_2O$, $90\% NH_4 H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2 HPO_4$ соответствует составу раствора 41,6% C_7H_9NO , 4,8% ($90\% NH_4 H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2 HPO_4$), 46,4% H_2O при температуре 22,2 °С.

N-окись-2,6-диметилпиридина и ($90\% NH_4 H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2 HPO_4$) взаимно высаливают друг друга из раствора.

Эвтектическая точка системы соответствует температуре - 5,4°С и составу 14,0% C_7H_9NO , 13,9% ($90\% NH_4 H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2 HPO_4$), 72,1% H_2O (таблица 3.4).

Растворимость ($90\% NH_4 H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2 HPO_4$) при добавлении в раствор C_7H_9NO при 50°С уменьшается на 17,4%.

Из анализа систем следует, что компоненты оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга; высаливание C_7H_9NO из растворов соответствующих систем увеличивается в ряду $NH_4H_2PO_4 \rightarrow 90\% NH_4H_2PO_4 + 10\%(NH_4)_2 HPO_4 \rightarrow (NH_4)_2 HPO_4$, а высаливание фосфатов аммония под влиянием C_7H_9NO увеличивается в ряду $90\% NH_4H_2PO_4 + 10\%(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_4 H_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2 HPO_4$

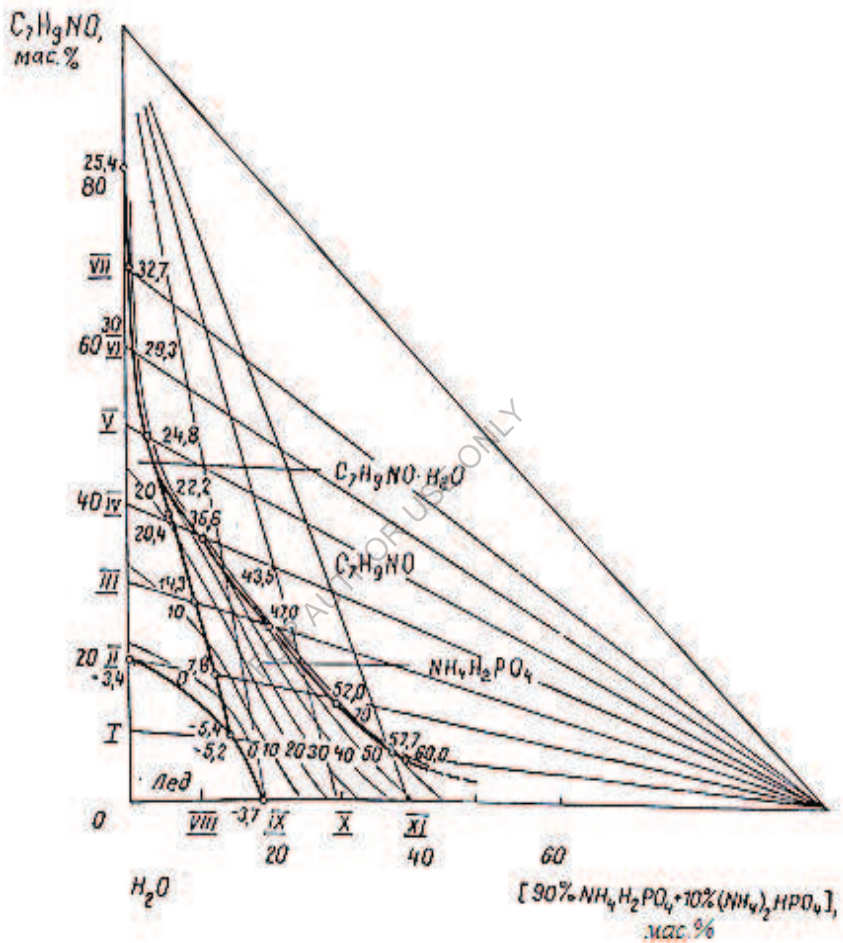


Рис.3.4. Политерма растворимости системы N-окись-2,6-диметилпиридин-аммофос-вода

3.4. Политермическая диаграмма системы N-окись-2,6-диметилпиридин - карбамид - вода

Бинарная система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$, являющаяся боковой стороной изучаемой тройной системы, описана в литературе достаточно полно [133-140], и наши результаты согласуются с литературными. Криогидратная смесь отвечает составу 32,2% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 67,8% H_2O при температуре $-11,5^\circ\text{C}$

Политерма растворимости тройной системы $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ изучена с помощью одиннадцати внутренних разрезов. Из них первые шесть проведены от боковой стороны $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - \text{H}_2\text{O}$ к вершине $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а остальные - от стороны $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ к вершине $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (рис 3.5).

На политерме в изученном интервале температур выделены поля кристаллизации льда, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и двух новых соединений $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Характеристика узловых точек дана в таблице 3.5.

Основную часть диаграммы занимает поле кристаллизации $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Незначительную часть занимают поля $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} - \text{льда}$. Эвтектическая точка системы соответствует составу раствора 8,2% $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, 31,3% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 60,5% H_2O и температуре $-12,4^\circ\text{C}$. При составе раствора, соответствующему 22,5% $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, 22,5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 55,0 % H_2O и температуре $-9,1^\circ\text{C}$ происходит кристаллизация льда, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} * \text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_9\text{NO} * \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а при 8,2% $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, 31,3% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 60,5% H_2O и температуре $-12,4^\circ\text{C}$ -льда, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{C}_7\text{H}_9\text{NO} * \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Таблица 3.4

**Двойные и тройные точки системы N -окись-2,6-
диметилпиридина –[90% $\text{NH}_4 \text{H}_2\text{PO}_4 + 10\% (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] -вода**

Состав раствора, мас%.			Температур а кристаллиз ации, $^\circ\text{C}$	Твердые фазы
$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	90% $\text{NH}_4 \text{H}_2\text{PO}_4 + 10\% (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	H_2O		
82.2	0	17.8	25.4	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} + \text{C}_7\text{H}_9\text{NO} * \text{H}_2\text{O}$

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

69.5	0.6	29.9	32.7	То же
59.7	1.2	39.1	29.3	То же
48.3	3.4	48.3	24.8	То же
41.6	4.8	46.4	22.2	$C_7H_9NO^* H_2O + NH_4 H_2PO_4 + C_7H_9NO$
38.0	6.0	56.0	20.4	$C_7H_9NO^* H_2O + NH_4 H_2PO_4$
27.5	9.2	63.3	14.3	То же
18.7	12.2	69.1	7.8	То же
19.5	0	80.5	-3.4	Лед + $C_7H_9NO^* H_2O$
14.0	13.9	72.1	-5.4	Лед + $C_7H_9NO^* H_2O + NH_4 H_2PO_4$
13.6	14.5	71.9	-5.2	Лед + $NH_4 H_2PO_4$
0	19.1	80.9	-3.7	То же
35.9	10.1	54.0	36.6	$NH_4 H_2PO_4 + C_7H_9NO$
30.0	13.9	56.1	43.5	То же
23.8	19.5	56.7	47.0	То же
14.2	28.7	57.1	52.0	То же
7.3	37.0	55.7	57.7	То же
6.0	38.4	55.6	60.0	То же

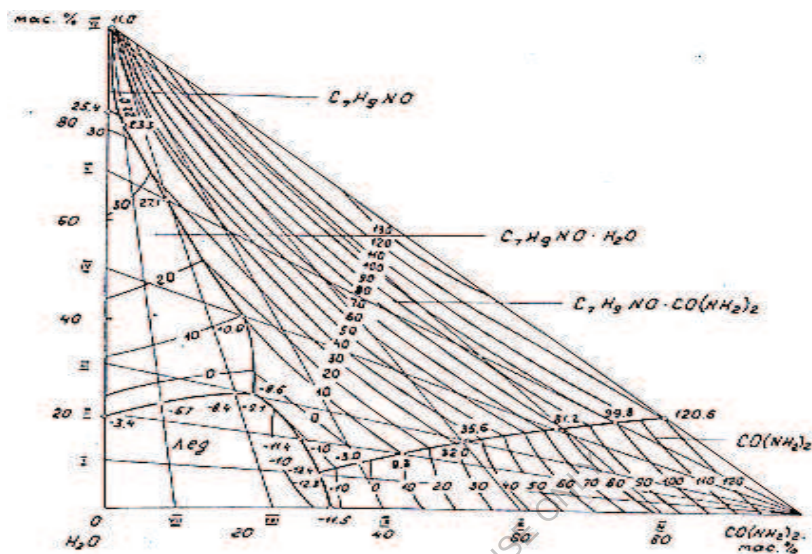


Рис. 3.5. Политерма растворимости системы N-окись-2,6-диметилпиридин - карбамид – вода

Таблица 3.5

Двойные и тройные точки системы N-окись-2,6-диметилпиридин - карбамид – вода

Состав раствора, мас.%. C ₇ H ₉ NO CO(NH ₂) ₂ H ₂ O			Температура кристаллизации, °С	Твердые фазы
99,08	0,02	0		
82,2	0	17,8	25,4	C ₇ H ₉ NO+ C ₇ H ₉ NO* H ₂ O
79,5	2,6	17,9	23,3	То же
64,8	8,0	27,2	27,1	То же
40,5	19,5	40,0	10,0	То же
23,2	22,6	54,2	-8,6	То же
19,5	0	80,5	-3,4	Лед+ C ₇ H ₉ NO* H ₂ O

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

22,1	8,1	69,8	-5,7	То же
24,0	18,0	58,0	-8,4	То же
22,5	22,5	55,0	-9,1	Лед+ $C_7H_9NO^*$ $H_2O + C_7H_9NO^*$ $CO(NH_2)_2$
14,4	28,1	57,5	-11,4	Лед+ $C_7H_9NO^*$ $CO(NH_2)_2$
8,2	31,3	60,5	-12,4	Лед+ $CO(NH_2)_2 +$ $C_7H_9NO^* CO(NH_2)_2$
7,0	31,4	61,6	-12,3	Лед+ $CO(NH_2)_2$
0	32,3	67,7	-11,5	Лед+ $CO(NH_2)_2$
7,6	36,5	55,9	-3,0	$CO(NH_2)_2 +$ $C_7H_9NO^* CO(NH_2)_2$
11,7	43,2	45,1	9,3	$CO(NH_2)_2 +$ $C_7H_9NO^* CO(NH_2)_2$
14,5	51,1	34,4	32,0	То же
14,9	52,1	33,0	35,6	То же
17,5	66,5	16,0	81,2	То же
19,2	73,6	7,2	99,8	То же
20,0	80,0	0	120,6	То же
81,6	1,7	16,7	22,0	$C_7H_9NO + C_7H_9NO^*$ $H_2O + C_7H_9NO^*$ $CO(NH_2)_2$

Шестым разрезом в системе является диаграмма плавкости двойной системы $C_7H_9NO - CO(NH_2)_2$. На диаграмме определены ветви кристаллизации C_7H_9NO , $CO(NH_2)_2 + C_7H_9NO$ и $CO(NH_2)_2$ (рис 3.6).

Определены две узловые точки системы: 20,0% C_7H_9NO , 80,0% $CO(NH_2)_2$, при 120,60С и 99,08% C_7H_9NO , 0,02% $CO(NH_2)_2$ при 11,0°С (табл. 3.5). Фаза $C_7H_9NO^* CO(NH_2)_2$ занимает самую значительную часть на диаграмме, ветвь C_7H_9NO выражена слабо.

Из анализа диаграммы следует, что C_7H_9NO оказывает высаливающее действие на $CO(NH_2)_2$. Анализируя растворимость компонентов в пределах поля кристаллизации $C_7H_9NO^* H_2O$, можно

заметить то, что при увеличении концентрации C_7H_9NO , растворимость $CO(NH_2)_2$ увеличивается, т.е. обоюдное увеличение растворимости наблюдается при увеличении концентрации $CO(NH_2)_2$ в системе. Например, при $20^\circ C$ растворимость C_7H_9NO увеличивается на 8,0%, а $CO(NH_2)_2$ - на 13,7%.

Поле $C_7H_9NO^* CO(NH_2)_2$ занимает на диаграмме значительную часть, что говорит о его хорошей растворимости в воде. Система является сложного типа с образованием двух соединений.

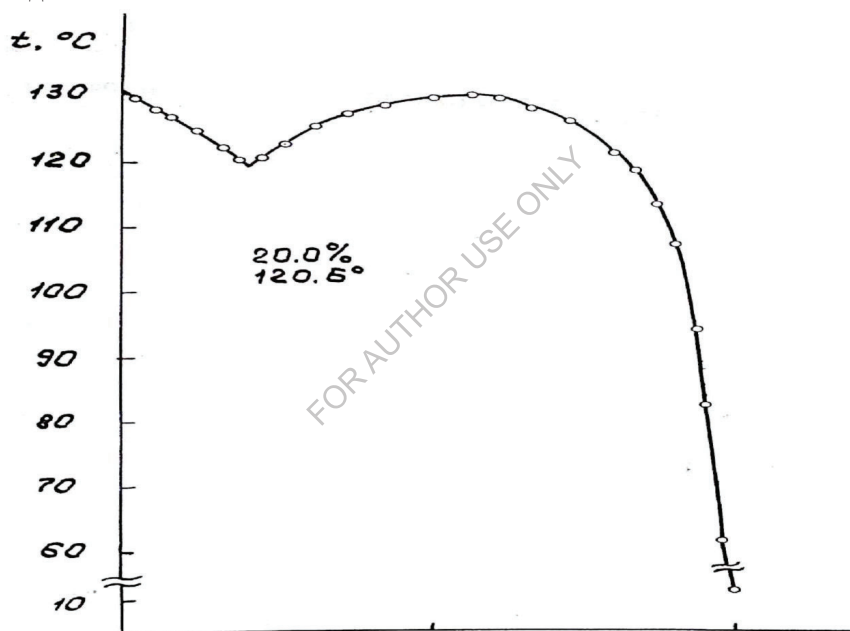
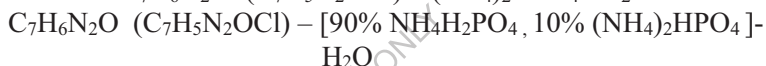


Рис. 3-6. Диаграмма плавкости системы- N-окись- 2,6-диметилпиридина - карбамад

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БЕНЗИМИДАЗОЛИН-2-ОН, 5-ХЛОРБЕНЗИМИДАЗОЛИН-2- ОН И ОРТОФOSФОРНОЙ КИСЛОТЫ, АММИАКА И КАРБАМИДА, β -(2-ТЕТРАГИДРОФУРИЛ) ПРОПИОНИТРИЛА И КАРБАМИДА

Для получения комплексных минеральных удобрений (аммофоса, карбамида) с ростовыми веществами - бензимидазолин-2-она, 5-хлор-бензимидазолин-2-она, необходимо знание растворимости в системах.



Данные ростовые вещества практически не растворимы в воде и в водных растворах последних. Они растворимы в неорганических кислотах, и плаве карбамида, результаты по их растворимости представлены в настоящей главе.

4.1. Диаграмма системы бензимидазолин-2-он - ортофосфорная кислота - вода

Бинарная система $H_3PO_4-H_2O$ подробно освещена в литературе. Наши исследования подтвердили наличие ветвей кристаллизации льда и $2H_3PO_4-H_2O$ на диаграмме растворимости, которые пересекаются в эвтектической точке состава 62,6% H_3PO_4 , 37,4% H_2O при температуре $-85,0^\circ C$. $C_7H_6N_2O$ практически не растворим в воде.

Политерма растворимости системы $C_7H_6N_2O - H_3PO_4 - H_2O$ изучены с помощью шести внутренних разрезов, из которых пять направлены от водных растворов ортофосфорной кислоты в сторону бензимидазолин-2-он и один - от вершины H_2O на сторону $C_7H_6N_2O - H_3PO_4$.

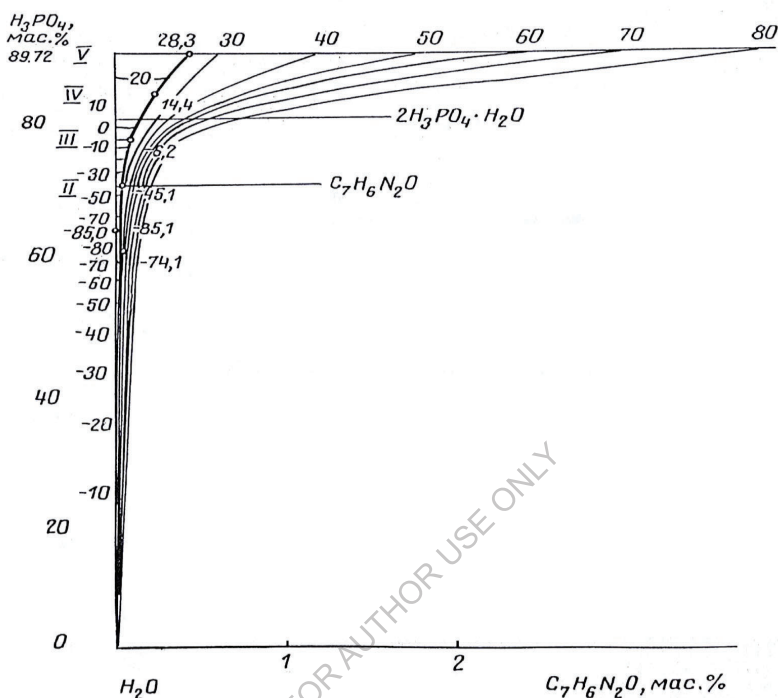


Рис. 4.1. Политерма растворимости системы бензимидазолин 2-он - ортофосфорная кислота - вода

Температура и состав узловых точек разрезов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Двойные и тройные точки системы бензимидазолин 2-он - ортофосфорная кислота – вода

Состав раствора, мас.%			Температура кристаллизации, °C	Твердые фазы
C ₇ H ₆ N ₂ O	H ₃ PO ₄	H ₂ O		
0,48	89,70	9,82	28,3	2H ₃ PO ₄ *2H ₂ O +C ₇ H ₆ N ₂ O
0,26	84,10	15,64	14,4	То же
0,09	77,0	22,91	-6,2	То же

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

0,08	70,0	29,92	-45,1	То же
0,06	62,60	37,34	-85,1	Лед + 2H ₃ PO ₄ *H ₂ O + C ₇ H ₆ N ₂ O
0,05	60,0	39,95	-74,1	Лед+ C ₇ H ₆ N ₂ O
0	62,60	37,34	-85,0	Лед + 2H ₃ PO ₄ *H ₂ O

По совокупности данных отдельных разрезов и бинарных сторон построена полная диаграмма растворимости. В изученном интервале температур и концентраций на политермической диаграмме растворимости выделены поля кристаллизации льда, C₇H₆N₂O*2H₃PO₄*H₂O. Указанные поля сходятся в эвтектической точке при составе раствора 0,06% C₇H₆N₂O, 62,6% H₃PO₄, 37,34% H₂O и температуре -85,1°С. Как видно из диаграммы поле льда занимает незначительную часть политермы, основную часть ее занимает поле кристаллизации бензимидазолин-2-она - это свидетельствует о незначительном растворении C₇H₆N₂O в водных растворах H₃PO₄. С повышением концентрации H₃PO₄ в системе растворимость бензимидазолин-2-она повышается от 0 до 0,48%.

На основании политермических разрезов с помощью интерполяции построены изотермы через каждые 10°С. Данная система простого типа без образования новых химических соединений.

4.2. Политермическая диаграмма системы, 5-хлорбензимидазолин-2-он - ортофосфорная кислота - вода

Растворимость компонентов в системе C₇H₆N₂OCl-H₃PO₄-H₂O изучена с помощью шести внутренних разрезов: пять разрезов направлены от водных растворов ортофосфорной кислоты в сторону 5-хлорбензимидазолин-2-она и один - от вершины H₂O на сторону H₃PO₄-C₇H₆N₂OCl (рис. 4.2).

Характеристика узловых точек системы приведена в таблице 4.2.

На основании данных для разрезов и двойных систем построена полная диаграмма растворимости этой тройной системы при температурах от -85,1 до 70,0°С. Выделены поля

кристаллизации льда, $C_7H_6N_2OCl$, $2H_3PO_4 \cdot H_2O$, КОТОРИЕ СХОДЯТСЯ В ТРОЙНОЙ ТОЧКЕ. Эвтектическая точка системы соответствует составу раствора 0,02% $C_7H_6N_2OCl$, 62,6% H_3PO_4 , 37,38% H_2O при температуре $-85,1^\circ C$.

5-хлорбензимидазолин-2-она незначительно растворяется в водных растворах ортофосфорной кислоты, вследствие этого на диаграмме основная часть ее соответствует кристаллизации $C_7H_6N_2OCl$.

С повышением концентрации ортофосфорной кислоты от 0 до 89,72% растворимость 5-хлорбензимидазолин-2-она возрастает от 0 до 0,5%.

Таблица 4.2

Двойные и тройные точки системы 5-хлорбензимидазолин-2-он - ортофосфорная кислота- вода

Состав раствора, мас. %			Температура кристаллизации, °C	Твердые фазы
$C_7H_6N_2OCl$	H_3PO_4	H_2O		
0,5	89,7	9,80	28,1	$2H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ + $C_7H_6N_2OCl$
0,13	84,0	15,87	14,4	То же
0,05	77,0	22,95	-6,1	То же
0,03	70,0	29,97	-45,1	То же
0,02	62,6	37,38	-85,1	Лед + $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ + $C_7H_6N_2OCl$
0,02	60,0	39,98	-74,1	Лед+ $C_7H_6N_2OCl$
0	62,6	37,40	-85,0	Лед + $2H_3PO_4 \cdot H_2O$

Данная система простого типа без образования новых фаз и химических соединений.

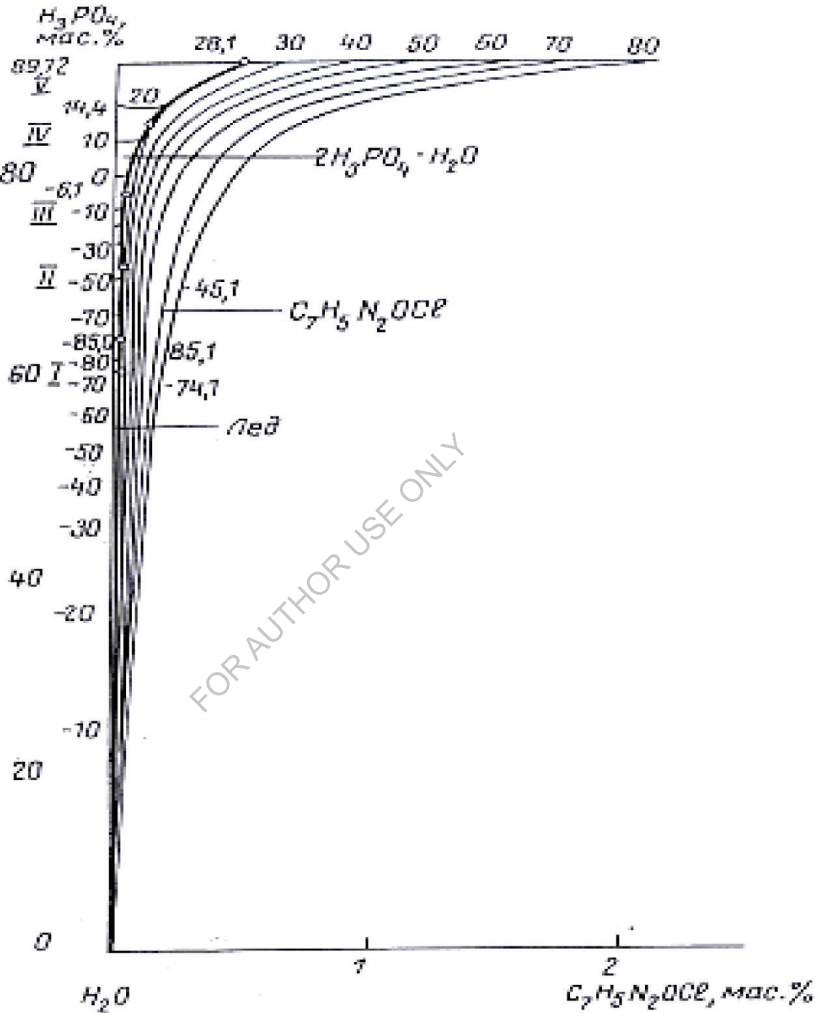


Рис. 4.2. Политерма растворимости системы
5-хлорбензимидазол-2-он - ортофосфорная кислота - вода

4.3. Политермические разрезы системы $C_7H_6N_2O-NH_3-H_2O$,
 $C_7H_6N_2OCl-NH_3-H_2O$

Система $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ достаточно полно исследована [141].

Для исследования использованы растворы NH_4OH различной концентрации: 18, 20, 16, **25% NH_3** (рис. 4.3, 4.4). Исследования показали, что бензшлидазолин-2-она и 5-хлорбензимидазолин-2-она очень плохо растворимы в растворах NH_4OH . С увеличением концентрации NH_3 в системах, растворимость $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ и $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{OCl}$ практически не меняется, даже несколько уменьшается (табл. 4.3, 4.4),

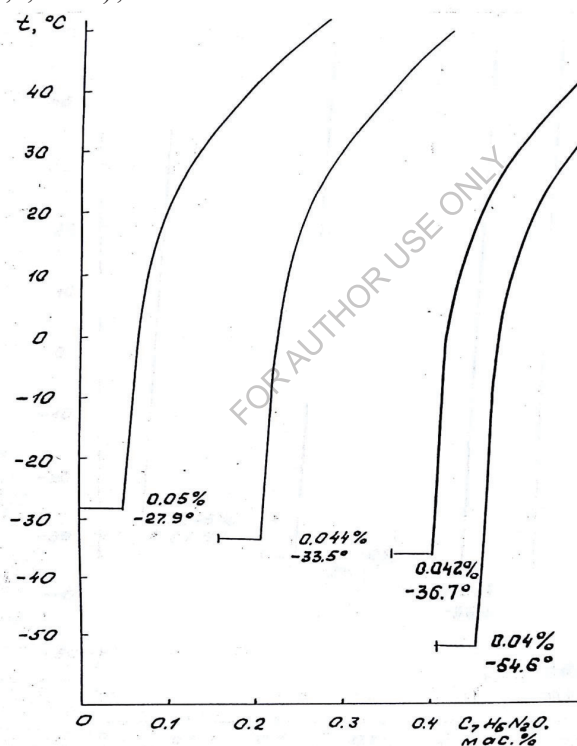


Рис. 4.3. Политермические разрезы системы бензимидазолин-2-он - аммиак - вода

Таблица. 4.3.

Двойные точки системы безимидазолин-2-он -аммиак - вода

Состав раствора, мас.%			Температура кристаллизации, °С	Твердые фазы
C ₇ H ₆ N ₂ O	NH ₃	H ₂ O		
0,05	16,0	83,95	-27,9	Лед + C ₇ H ₆ N ₂ O
0,044	18,0	82,956	-33,5	То же
0,042	20,0	79,958	-36,7	То же
0,04	25,0	74,96	-54,6	То же

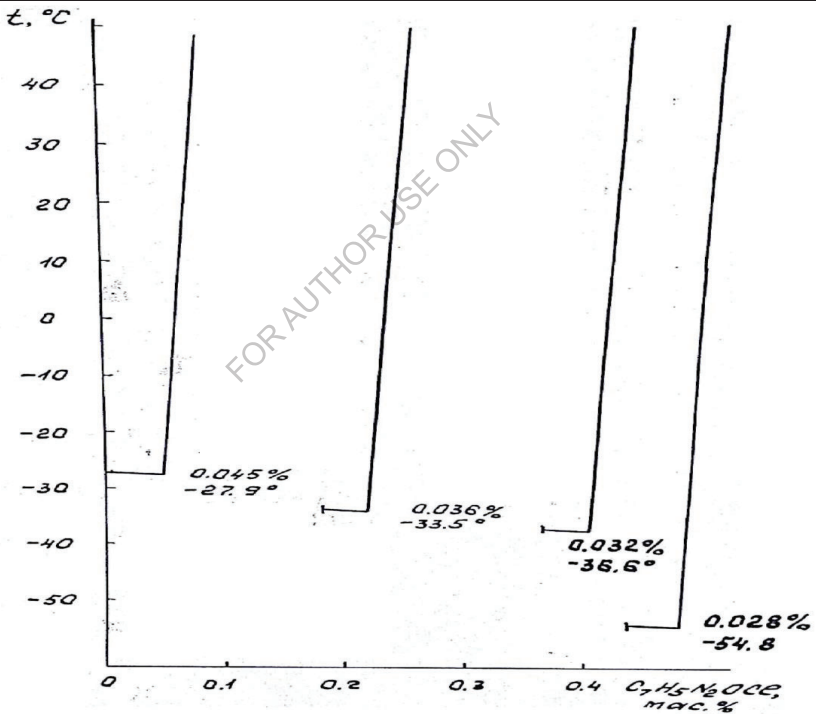


Рис. 4.4. Политермические разрезы системы 6-хлорбензиимидазолин-2-он -аммиак - вода

Таблица 4.4

**Двойные точки системы 5-хлорбензимидазолин -2-он -
аммиак - вода**

Состав раствора, мас. %			Температура кристаллизации, °С	Твердые фазы
$C_7H_6N_2OCl$	NH_3	H_2O		
0,045	16,0	83,955	-27,9	Лед + $C_7H_6N_2OCl$
0,036	18,0	82,964	-33,5	То же
0,032	20,0	79,968	-36,6	То же
0,028	25,0	74,972	-54,8	То же

Изобразить результаты в виде политермической тройной системы нам не удалось, так как $C_7H_6N_2O$ и $C_7H_6N_2OCl$ практически не растворимы в воде и получить подтверждающие данные со стороны $C_7H_6N_2O - H_2O$ и $C_7H_6N_2OCl - H_2O$ не удалось. Все полученные разрезы состоят из двух ветвей кристаллизации, соответствующие исходным компонентам. Новых химических соединений и фаз не образуются, т.е. химического взаимодействия между компонентами не происходит.

**4.4. Диаграмма плавкости системы бензимидазолин-2-он -
карбамид**

Бензилзидазолин-2-он не растворим в водных растворах карбамида, поэтому нами была изучена диаграмма растворимости данной системы в безводной среде.

Нами изучена диаграмма плавкости системы $C_7H_6N_2O-CO(NH_2)_2$ визуально-политермическим методом при температурах от 128,2 до 132,6°С (рис. 4.5).

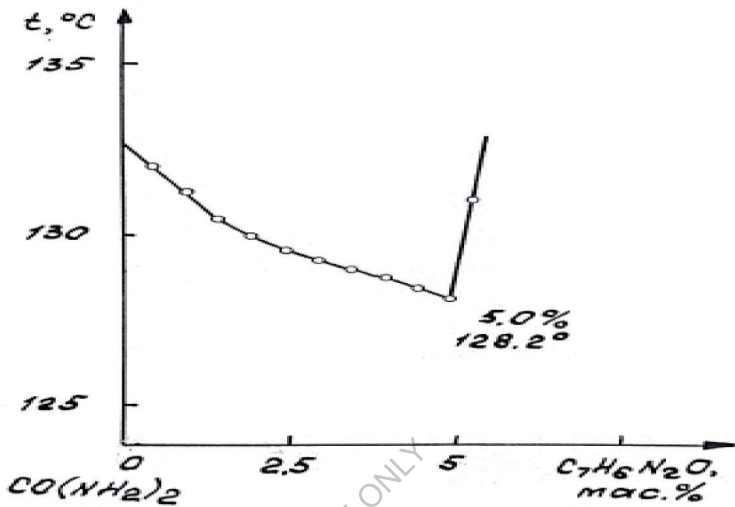


Рис. 4.5. Диаграмма плавкости системы бензимидазолин-2-он - карбамид

На диаграмме в изученном интервале температур и концентраций определены ветви кристаллизации $C_7H_6N_2O-CO(NH_2)_2$. Характеристика узловых точек дана в таблице 4.5.

Таблица 4.5.

Данные по растворимости в системе бензимидазолин-2-он - карбамид

Состав раствора, мас%		Температура кристаллизации °С	Твердые фазы
CO(NH ₂) ₂	C ₇ H ₆ N ₂ O		
1	2	3	4
100	0	132,6	CO(NH ₂) ₂
99,5	0,5	132,1	То же
99,0	1,0	131,3	То же
98,75	1,25	130,6	То же

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

98,5	1,5	130,4	То же
98,0	2,0	129,9	То же
97,5	2,5	129,5	То же
97,5	2,5	129,5	То же
96,5	3,5	129,0	CO(NH ₂) ₂
96,0	4,0	128,8	То же
95,5	4,5	128,5	То же
95,0	5,0	128,2	C ₇ H ₆ N ₂ O+CO(NH ₂) ₂
94,5	5,5	131,8	C ₇ H ₆ N ₂ O

Эвтектическая точка системы отвечает составу 95,0% CO(NH₂)₂ 5,0% C₇H₆N₂O при температуре 128,2°C, где совместно кристаллизуются бензимидазолин-2-он и карбамид. Выше эвтектической точки кристаллизуется C₇H₆N₂O. Система простого типа без образования химических соединений.

4.5. Диаграмма плавкости системы 5-хлорбензимидазолин-2-он - карбамид

5-хлорбензимидазолин-2-он аналогично бензимидазолин-2-он не растворим в водных растворах карбамида. Проведены исследования по плавкости компонентов в системе C₇H₆N₂OCl-CO(NH₂)₂ визуально-политермическим методом от температуры 126,8 до 136,0 °C.

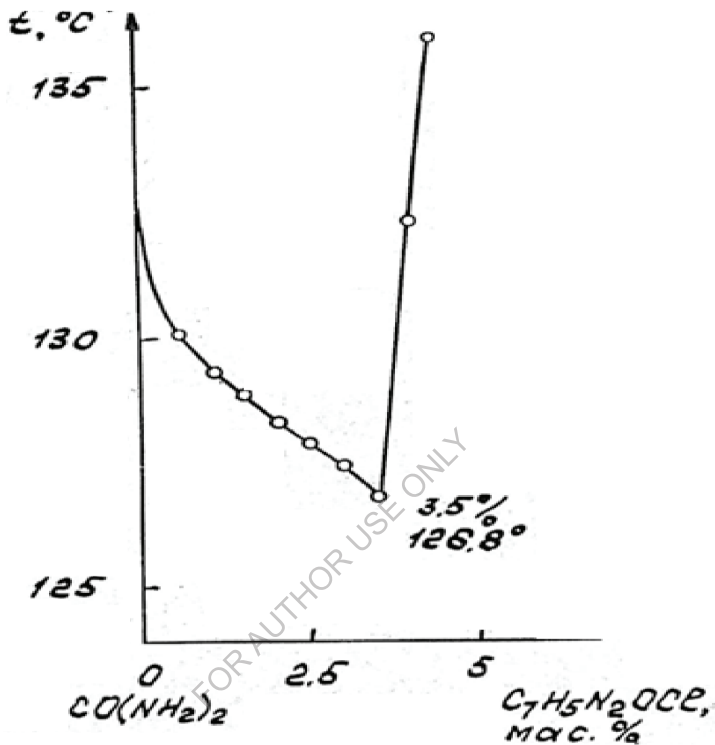


Рис.4.6. Диаграмма плавкости системы 5-хлор-бензимидазолин-2-он-карбамид

Кривая плавкости системы характеризуется двумя ветвями.

Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Эвтектическая точка системы соответствует составу плава 96,5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 3,5% $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{OCl}$ и температуре 126,8 °C. В данной точке одновременно кристаллизуются 5-хлорбензимидазолин-2-он и карбамид. Выше данного состава плава кристаллизуется только $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{OCl}$. Характеристика узловых точек представлена в таблице 4.6.

Таблица .4.6.

Данные по растворимости в системе 5-хлорбензимидазолин-2-он
– карбамид

Состав раствора, мас%		Температура кристаллизации °С	Твердые фазы
CO(NH ₂) ₂	C ₇ H ₆ N ₂ O		
100	0	132,6	CO(NH ₂) ₂
99,5	0,5	130,0	То же
99,0	1,0	129,3	То же
98,5	1,5	128,9	То же
98,0	2,0	128,3	То же
97,5	2,5	127,9	То же
97,0	3,0	127,6	То же
96,5	3,5	126,8	CO(NH ₂) ₂ + C ₇ H ₆ N ₂ OCl
96,0	4,0	132,3	C ₇ H ₆ N ₂ OCl
95,5	4,5	136,0	C ₇ H ₆ N ₂ OCl

Данная система простого эвтектического типа.

4.6. Диаграмма плавкости системы -(2-тетрагидрофурил)пропионитрил - карбамид

-(2- тетрагидрофурил) пропионитрил практически не растворим в водных растворах карбамида. Поэтому нами изучена была диаграмма плавкости данной системы.

Диаграмма плавкости системы C₇H₁₁NO-CO(NH₂)₂ изучена визуально-политермическим методом в пределах температур от

124,3 до 132,6°C. На диаграмме определены ветви кристаллизации $C_7H_{11}NO$, $CO(NH_2)_2$. Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу карбамида.

Эвтектика системы соответствует: 86,1% $CO(NH_2)_2$, 13,9% $C_7H_{11}NO$ и температуре 124,3°C. Выше эвтектической точки кристаллизуется $CO(NH_2)_2$. Характеристика узловых точек дана в таблице 4.7.

Таблица 4,7.

Данные по растворимости в системе β -(2-тетрагидрофурил)пропионитрил – карбамид

Состав раствора, мас. %		Температура кристаллизации, °C	Твердые фазы
100	0		
97,0	3,0	130,6	То же
92,0	8,0	127,6	То же
90,7	9,3	126,9	То же
88,3	11,7	126,0	То же
87,4	12,6	125,7	То же
86,1	13,9	124,3	$CO(NH_2)_2 + C_7H_{11}NO$

Система простого эвтектического типа. Визуально-политермическим методом изучены четыре бинарные диаграммы плавкости систем $C_7H_9NO - CO(NH_2)_2$, $C_7H_6N_2O - CO(NH_2)_2$, $C_7H_5N_2OCl - CO(NH_2)_2$, $C_7H_{11}NO - CO(NH_2)_2$, которые являются простого типа, за исключением системы $C_7H_9NO - CO(NH_2)_2$, где наблюдается образование нового химического соединения.

Из анализа изученных систем можно заключить, что между компонентами минеральных удобрений и ФАВ (БИОН, 5-ХБИОН, ТИН, ИВИН) в области используемых в технологии комплексных удобрений концентраций химических превращении и взаимодействии не происходит, за исключением ИВИНа с плавом карбамида (образуется соединение $C_7H_9NO * CO(NH_2)_2$, которое

также обладает физиологической активностью в качестве ростового вещества). Все это свидетельствует о возможности совместного получения и применения комплексных минеральных удобрений с физиологически активными веществами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализируя полученные данные глав 3 и 4, можно сделать следующее заключение, что при изучении ряда систем, состоящих из компонентов минеральных удобрений, физиологически активных веществ и воды выявлен ряд закономерностей,

Визуально-политермическим методом изучено восемь тройных систем: из них четыре $C_7H_9NO - NH_4H_2PO_4 - H_2O$, $C_7H_9NO - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$, $C_7H_9NO - [90\% NH_4H_2PO_4 + 10\%(NH_4)_2HPO_4] - H_2O$, $C_7H_9NO - CO(NH_2)_2 - H_2O$ сложного типа с образованием новых химических соединений; четыре $C_7H_6N_2O - H_3PO_4 - H_2O$, $C_7H_6N_2O - NH_3 - H_2O$, $C_7H_5N_2OCl - H_3PO_4 - H_2O$, $C_7H_5N_2OCl - NH_3 - H_2O$ простого типа.

Впервые установлено образование двух новых химических соединений $C_7H_9NO * H_2O$, $C_7H_9NO * CO(NH_2)_2$.

Глава 5. ФИЗИКО -ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ИССЛЕДОВАННЫХ СИСТЕМАХ

5.1. Исследование синтезированных соединений на основе N-окси-2,6-диметилпиридина

Строение новых, соединений на основе N-окси-2,6-диметилпиридина однозначно доказано физико-химическими методами анализа.

ИК-спектр N-окси-2,6-диметилпиридина изучен в работе [5] .

ИК-спектр $C_7H_9NO \cdot H_2O$ характеризуется широкой низкой интенсивности полосой поглощения при 1670 см^{-1} , относящаяся и деформационном колебанию -ОН кристаллогидратной воды. Широкий интенсивный максимум при 3420 см^{-1} можно отнести к патентным колебаниям -ОН группы кристаллогидратной воды (рис.5.1)

Присутствие в ИК-спектре C_7H_9NO интенсивном полосы поглощения около 1250 см^{-1} соответствует наличию $\begin{matrix} \text{=} \\ \text{N} \end{matrix} \rightarrow \text{O}$ группы [5, 142-143]. В ИК-спектре продукта реакции C_7H_9NO с карбамидом полоса поглощения N-оксидной группы смещается на 20 см^{-1} в сторону низких частот (1230 см^{-1}), что свидетельствует об участие его в образовании новых связей с молекулой мочевины, Заметно уменьшается такие интенсивность полос поглощения 1510 см^{-1} и 1570 см^{-1} , соответствующие скелетным колебаниям пиридинового ядра. Кроме того появляется интенсивный максимум 1670 см^{-1} , который свидетельствует о наличии амидного карбонила (NHCO) (рис. 5.1).

В области валентных колебаний связи N-H наблюдаются полосы поглощения 320 и 3400 см^{-1} , которые относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям этой связи. По сравнению со спектром свободной молекулы мочевины [145] полосы поглощения ν_s (NH) и ν_{as} (NH) в спектре соединения смещены в низкочастотную область соответственно на 150 и $70-60$

см⁻¹, что указывает на ослабление связи N-H в результате образования его подох связей с $\begin{array}{c} \text{=} \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \end{array}$.

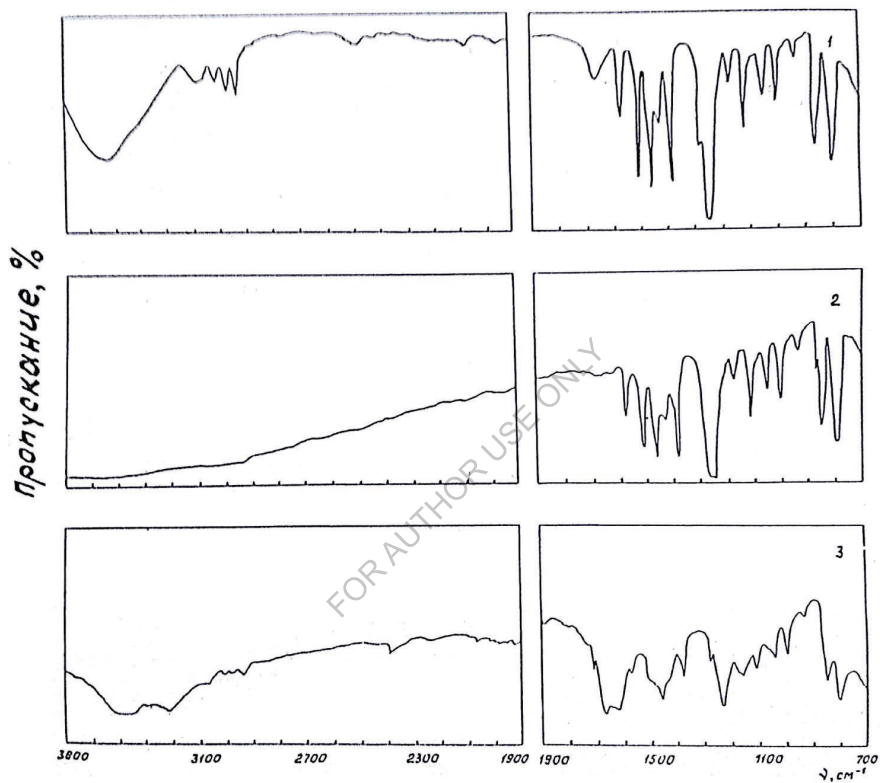
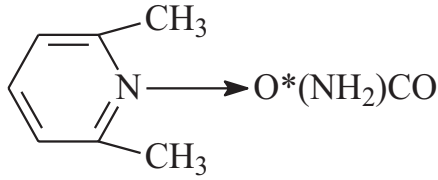
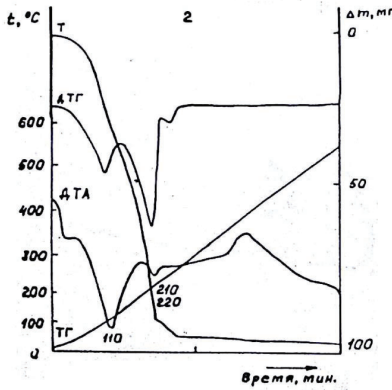
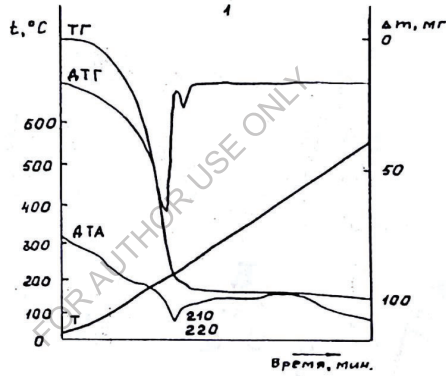


Рис.5.1. ИК-спектры: 1- $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, 2- $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3- $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Представленные ИК-спектральные данные $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ позволяют предположить образование продукта следующего строения:



Термограмма C₇H₉NO характеризуется одним эндотермическим эффектом, соответствующий 210-220°C; при этой температуре происходит возгонка C₇H₉NO с полной потерей массы 100% (рис. 5.2).



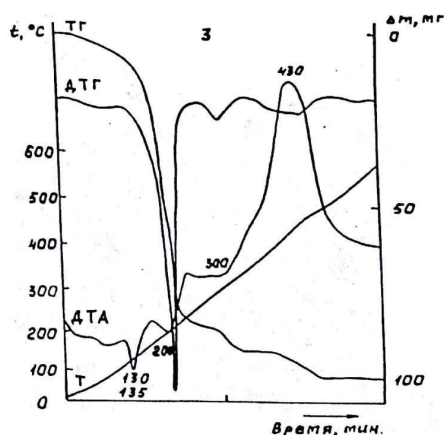
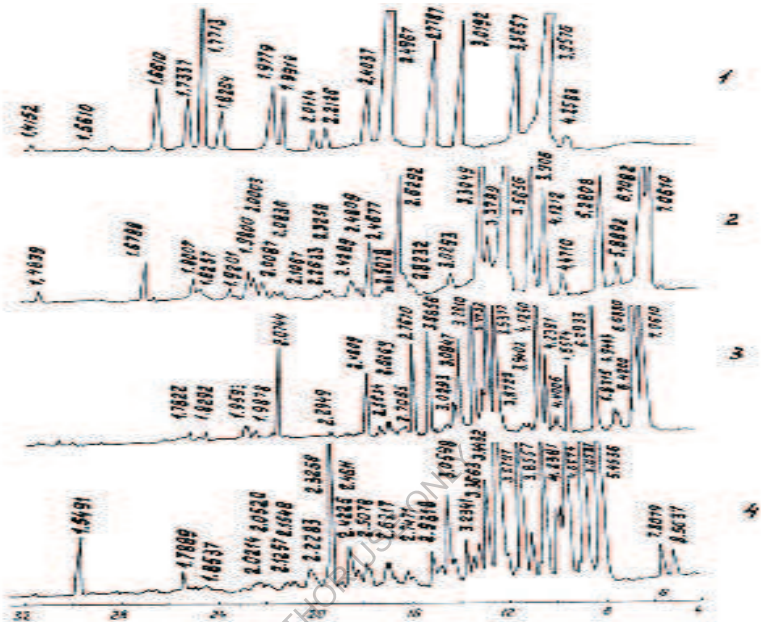


Рис.5.2. Дериватограммы: 1- C_7H_9NO , 2- $C_7H_9NO \cdot H_2O$, 3- $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$

Кривая нагревания $C_7H_9NO \cdot H_2O$ характеризуется двумя эндоефектами при температурах 110, 210-220°C. Первый эффект соответствует удалению молекулы воды из состава соединения, второй- разложению самого C_7H_9NO (рис. 5.2).

Дериватограмма нового соединения $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$ имеет ряд эффектов: 130-135, 200-220, 300, 430°C. Температура 130-135°C характеризуется отщеплением и началом разложения карбамида до биурета, циануровой кислоты, NH_3 , CO_2 . Начиная с 200-220°C, **наряду** с разложением карбамида, возгоняется C_7H_9NO . При 300, 430°C происходит разложение полупродуктов распада карбамида до меламина и мелона (рис. 5.2) [144].

Сравнение межплоскостных расстояний и интенсивностей линии на рентгенограммах $CO(NH_2)_2$, C_7H_9NO , $C_7H_9NO \cdot H_2O$, $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$ между собой и с таковыми для исходных компонентов подтверждает их индивидуальность (рис. 5.3, табл. 5.1).



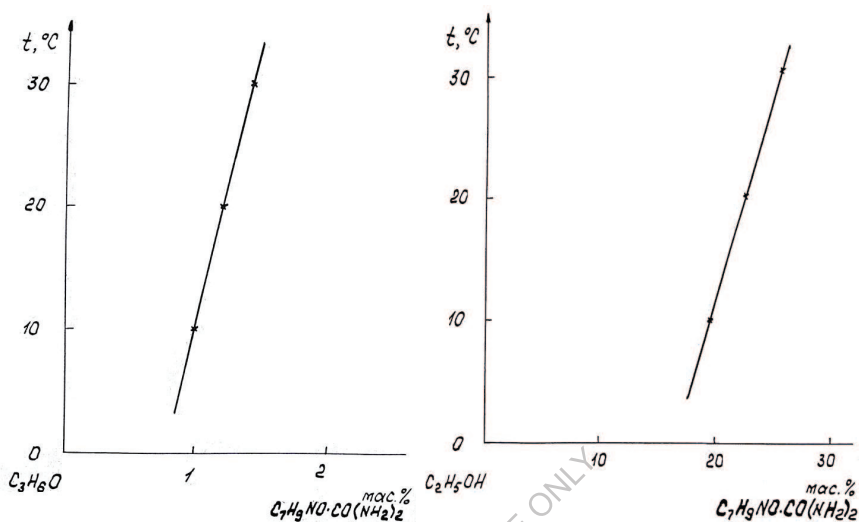


Рис.5.4. Растворимость $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$, 1-в ацетоне, 2-в этиловом спирте ИК-(1)10⁰С-1%, 20⁰С-1,22%, 30⁰С-1,44%, (2)10⁰С-19,3%, 20⁰С-22,5%, 30⁰С-25,7%

Таблица 5.1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий C_7H_9NO , $C_7H_9NO \cdot H_2O$, $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$

C_7H_9NO		$C_7H_9NO \cdot H_2O$		$C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$	
α, A^0	J/J ₀ , %	α, A^0	J/J ₀ , %	α, A^0	J/J ₀ , %
1	2	3	4	5	6
7.0610	61.90	7.0610	86.49	8.5637	12.82
6.7082	100.0	6.6880	100.0	7.8079	15.38
5.8892	11.90	6.4200	16.22	5.4536	97.44
5.2808	50.0	5.9443	9.50	5.0531	100.0
1.4710	9.52	5.8351	10.81	4.6574	92.31
4.1212	45.24	5.2933	83.78	4.5162	29.49
3.906	73.81	4.6574	27.03	4.4488	29.49
3.5656	90.48	4.4006	6.76	4.2381	79.49
3.3789	23.81	4.2381	35.14	4.0106	28.33
3.3049	83.33	4.1250	81.08	3.8557	79.49

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

3.0293	7.14	3.9402	4.05	3.6821	10.26
2.8232	2.38	3.8722	2.70	3.5797	100.0
2.6992	50.0	3.5377	67.57	3.4432	38.46
2.5078	4.76	3.4432	75.68	3.3663	15.38
2.4677	23.81	3.2810	70.27	3.2928	10.26
2.4809	4.76	3.1336	43.24	3.2341	17.45
2.4289	7.14	3.0847	13.51	3.1122	7.69
2.3258	35.71	3.0293	2.70	3.0598	35.90
2.2633	2.38	3.8856	47.30	3.0033	7.69
2.1067	3.57	2.7670	40.54	2.9318	14.10
2.0836	3.57	2.7065	4.05	2.7470	6.41
2.0087	7.14	2.6069	6.76	2.6217	8.97
2.0003	8.33	2.5634	4.05	2.5078	10.26
1.9800	11.90	2.4809	28.38	2.4611	5.13
1.9201	4.76	2.2949	2.70	2.4226	16.67
1.8257	4.76	2.0741	41.89	2.3258	87.18
1.8007	9.52	1.9878	4.05	2.2283	7.69
1.6788	16.67	1.9593	6.76	2.1548	5.13
1.4839	4.76	1.8292	4.05	2.1257	5.13
		1.7822	4.05	2.0520	2.56
				2.0214	2.56
				1.8537	2.56
				1.7889	10.26
				1.5491	24.36

Таблица 5.2

Растворимость $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$ в ацетоне и этиловом спирте

Температура, °С	Растворимость в C_3H_6O , %	Растворимость в C_2H_5OH , %
10	1.0	19.3
20	1.22	22.5
30	1.44	25.7

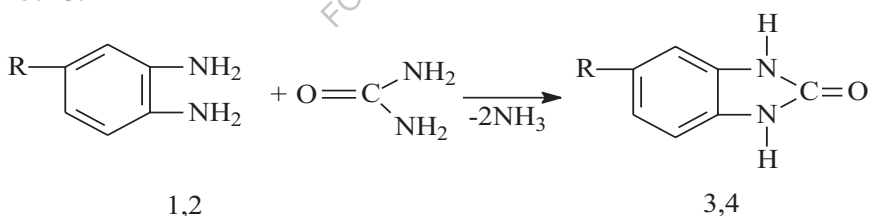
Изучена растворимость $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$ в ацетоне и этиловом эфире при 10, 20, 30°C визуальным-политермическим методом (рис. 5.4, табл. 5.2).

5.2. Исследование производных бензимидазолин-2-она и β -(2-тетрагидрофурил) пропионитрила

В процессе изучения политормических систем в областях кристаллизации производных бензимидазолин-2-он были выделены фазы в кристаллическом виде, сделан химический анализ и произведена идентификация физико-химическими методами анализа.

Проведение комплекса физико-химических исследований бензимидазолин-2-она (3) и его хлораналога (4) необходимо также для того, чтобы можно было оценить применение этих характеристик при создании комплексных удобрений на основе карбамида, аммофоса. В литературе таких данных не имеется.

Соединения (3) и (4) нами получены путем сплавления соответствующих фенилендиаминов (1, 2) с мочевиной при 140-180°C:



$R = H, Cl$

Структура соединений (3) и (4) однозначно охарактеризована данными ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрии, рентгенографии.

В ИК-спектрах соединений (3) и (4) полосы поглощения карбонильной группы находятся при 1755 и 1762 cm^{-1} , соответственно, тогда как полосы деформационных колебаний

амида (2) для (3) и (4) находятся при 1490 см^{-1} , т.е. влияние заместителя хлора в ароматическом ядре и существенно только на полосу связи $\text{C}=\text{O}$. Кроме того, (3) и (4) характеризуются соответствующими полосами поглощения 1,2- и 1,2,3- замещения бензольного кольца ($740\text{-}750\text{ см}^{-1}$ и $800\text{-}810\text{ см}^{-1}$, соответственно) (рис.5.5).

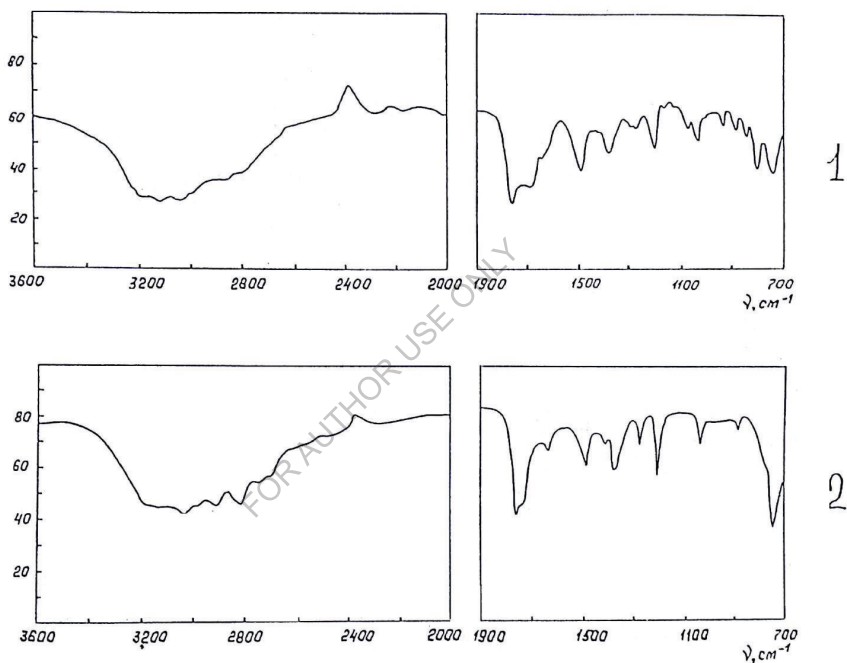


Рис.5.5. ИК-спектры: 1- $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, 2- $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{OCl}$

УФ-спектры (3) и (4) характеризуются соответствующими тремя максимумами. Анализ кривых поглощения (3) и (4) четко фиксирует bathochromic сдвиги всех трех полос в соединении (4) по сравнению с (3), что объясняется наличием заместителя в положении «5» соединения (4). Соединение (3) имеет следующие полосы поглощения: $\lambda=206\text{ нм}$ ($\lg\xi=3.57$), $\lambda=225\text{ нм}$ ($\lg\xi=2.08$) и $\lambda=280\text{ нм}$ ($\lg\xi=1.89$), тогда как (4): $\lambda=208\text{ нм}$ ($\lg\xi=2.43$), $\lambda=227\text{ нм}$ ($\lg\xi=1.83$) и $\lambda=288\text{ нм}$ ($\lg\xi=1.68$) (рис.5.6 и 5.7).

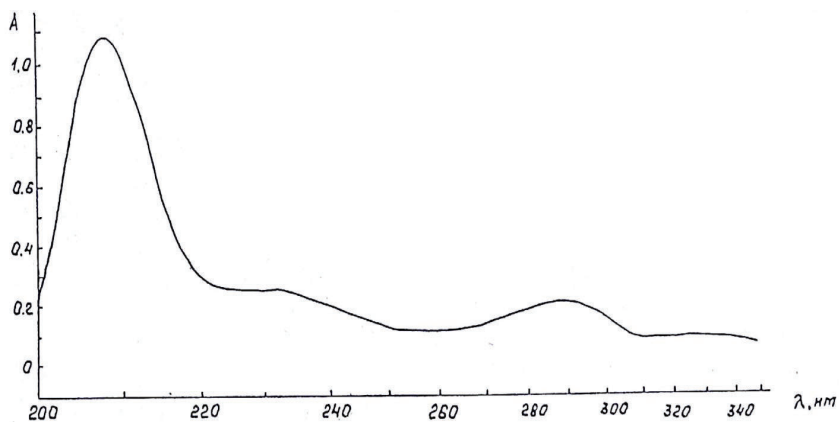


Рис.5.6. УФ-спектр C₇H₆N₂O [$\lambda=206$ нм ($\lg\xi=3.57$), $\lambda=225$ нм ($\lg\xi=2.08$) $\lambda=280$ нм ($\lg\xi=1.89$)]

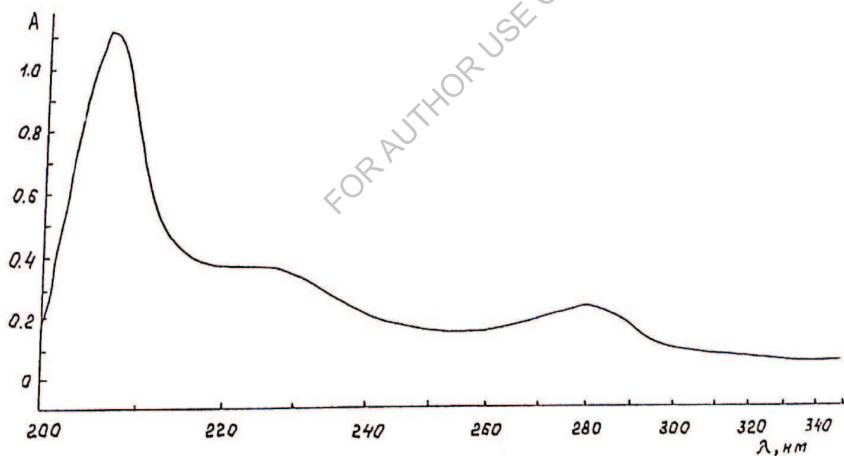


Рис.5.7. УФ-спектр C₇H₆N₂OCl [$\lambda=208$ нм ($\lg\xi=2.43$), $\lambda=227$ нм ($\lg\xi=1.83$) $\lambda=288$ нм ($\lg\xi=1.68$)]

Масс-спектры (3) и (4) характеризуются соответствующими пиками молекулярных ионов и ионов-фрагментов, характер распада которых целиком и полностью отражает структуру (3) и (4) (рис.5.8)

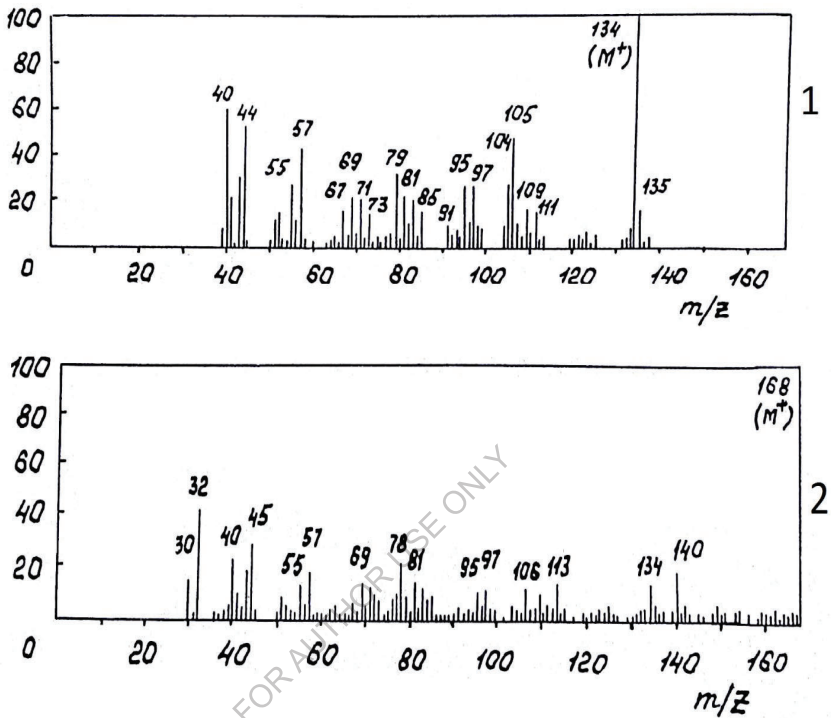


Рис.5.8. Масс-спектры: 1- $C_7H_6N_2O$ ($134 M^+$), 2- $C_7H_5N_2OCl$ ($168 M^+$)

Дериватограмма (3) в интервале температур 20-600°C характеризуется наличием трех термоэффектов. При 300-305 и 360-370°C происходит разложение соединения соответственно с потерей 40,5 и 38,9% вещества. Дальнейшее разложение соединения носит экзотермический характер, чему соответствует экзоэффект с максимумом при 510-520°C. По ТГ дериватограммы общая потеря в массе при атом составляет 88,9% (рис 5,9).

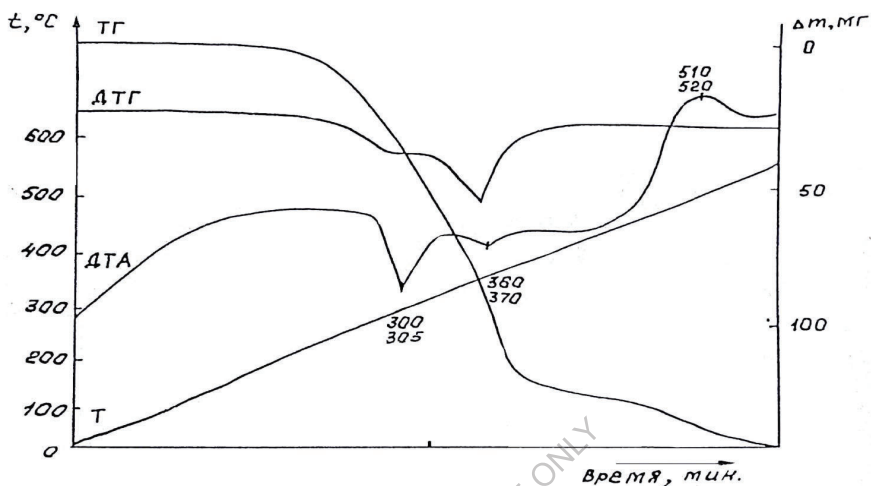


Рис.5.9.Дериватограмма $C_7H_6N_2O$

Характерными термоэффектами кривых нагревания (4) являются разложения соединения и продуктов его распада (рис.5.10).

При температуре 320-330°C масса резко убывает с разложением 20,2% вещества. Последующие эндо- и экзотермические эффекты при 360-365 и 480-490°C отвечают дальнейшему разложению соединения. Убыль массы соответственно составляет 24,4 и 6,7 % вещества.

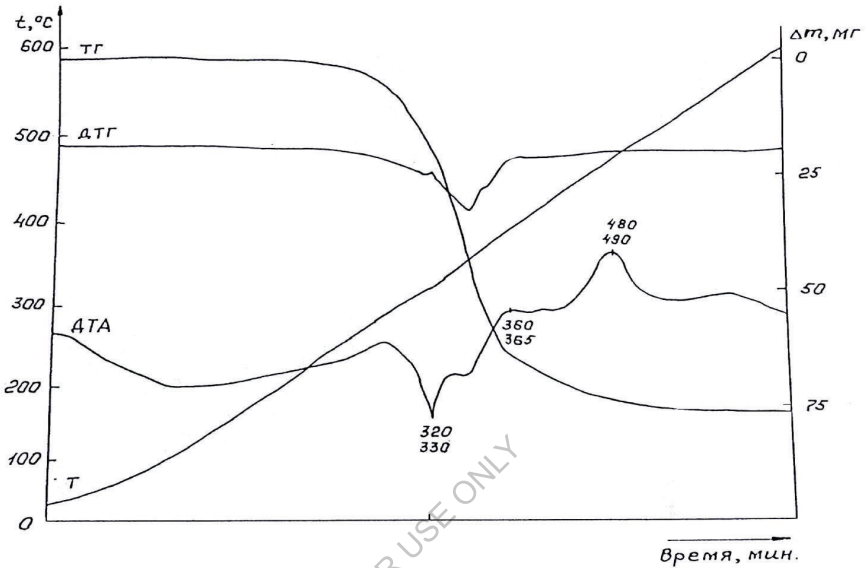


Рис.5.10. Дериватограмма $C_7H_5N_2OCl$

Из полученных рентгенографических данных следует, что наиболее характерными линиями для (3) являются отражения, возникающие при межплоскостных расстояниях $d = 10,75; 5,05; 4,85; 4,26; 3,77; 3,18 \text{ \AA}$; $J/J_0 = 100; 25,90; 68,04; 75,48; 85,40; 91,82; 96,42; 56,47; 12,12; 11,57; 12,12; 7,71; 10,19; 9,37$; соответственно; для (4)- $d = 13,77; 6,54; 5,34; 3,70; 3,35; 3,12; 2,80; 1,976; 1,621 \text{ \AA}$; $J/J_0 = 35,12; 67,80; 77,07; 26,83; 100; 53,17; 53,66; 31,22; 16,10\%$; соответственно (рис.5.11, табл.5.3).

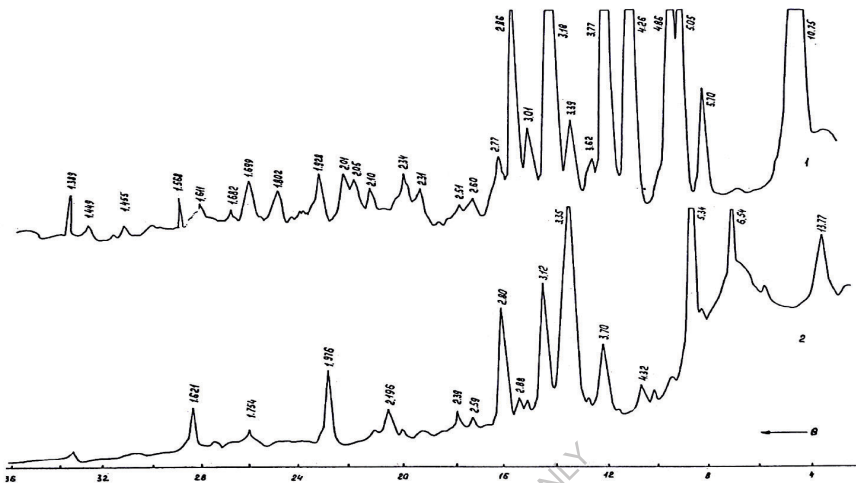


Рис.5.11. Рентгенограммы: 1- $C_7H_6N_2O$ 2- $C_7H_5N_2OCl$

Таблица 5.3.

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий
бензимидазолин-2-он и 5-хлорбензимидазолин-2-она

$C_7H_6N_2O$		$C_7H_5N_2OCl$	
$d, \text{Å}^0$	$J/J_0, \%$	$d, \text{Å}^0$	$J/J_0, \%$
10,75	100,0	13,77	35,12
5,70	25,90	6,54	67,80
5,05	68,04	5,34	77,07
4,86	75,48	3,70	26,83
4,26	35,40	3,35	100,0
3,77	91,82	3,12	53,17
3,62	8,26	2,88	7,14
3,39	17,91	2,80	53,66
3,18	96,42	2,59	8,78
3,01	16,25	2,39	11,22
2,86	56,47	2,196	11,71
2,77	8,82	1,976	31,22
2,60	6,06	1,754	4,88
2,51	4,13	1,621	16,10

2,31	8,26		
2,34	12,12		
2,10	8,26		
2,05	10,47		
2,01	11,57		
1,928	12,12		
1,802	7,71		
1,699	10,19		
1,682	2,75		
1,611	4,68		
1,568	9,64		
1,455	2,20		
1,419	1,93		
1,389	9,37		

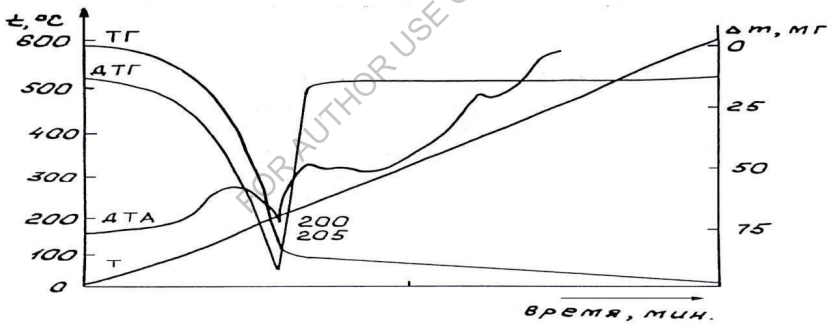


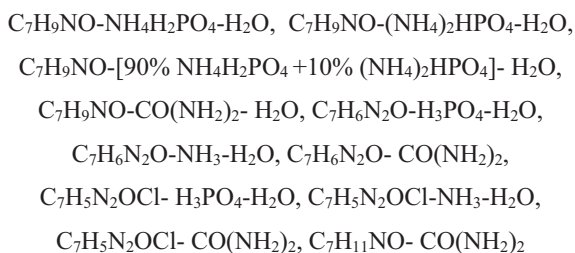
Рис. 5.12. Дериватограмма $C_7H_{11}NO$

Рентгенограмму $C_7H_{11}NO$ снять не удалось из-за его жидкого агрегатного состояния. Дериватограмма $C_7H_{11}NO$ характеризуется одним эндотермическим эффектом при 200-205°C, соответствующий возгонке. При этом потеря массы составляет 100% (рис.5.12).

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УДОБРЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА- БИОН, 5-ХБИОН, ИВИН, ТПН.

Одним из способов решения проблемы химизации сельского хозяйства является создание комплексных удобрение, содержащих физиологически активные вещества (ФАВ), стимуляторы роста и развития растений.

Как правило, введение физиологически активных веществ, несмотря на их относительно высокую стоимость, дает положительный эффект при их низких (от 0,03 до 0,05 мас.%) концентрациях в комплексном удобрении. Производство удобрений, содержащих ФАВ, не сопряжено со значительными удельными капиталовложениями на реконструкцию существующих технологических схем, однако, при этом необходимо решить ряд технологических проблем, связанных с организацией узлов дозировки ФАВ, смешения ФАВ с большим потоком удобрения, аналитическим контролем качества готового продукта. В связи с этим, в настоящей главе рассмотрены вопросы и проведены исследования по разработке способов введения ФАВ в состав удобрений, и получения аммофоса и карбамида, модифицированных ФАВ. При решении ряда технологических задач использованы данные по растворимости и плавкости и изученных нами системах приведенных в главах 3 и 4.



6.1. ТЕХНОЛОГИЯ АММОФОСА, СОДЕРЖАЩЕГО БИОН, 5-ХБИОН, ИВИН, ТПН

Наиболее узким местом производства аммофоса, модифицированного ФАВом, является узел введения ФАВ в кислоту или пульпу. Так как оптимальной концентрацией ФАВ, согласно агрохимических и токсикологических исследований в составе аммофоса является 0,15-0,05%, часовой расход физиологически активной добавки в ЭФК или аммофосную пульпу для существующих технологических ниток, мощность -120 тыс.т P_2O_5 в год работающих на фоссырье Каратав, составит 4,5-15 кг/ч. При этом массовое соотношение ЭФК:ФАВ равно 14500 : 4500 : 1 и аммофосная пульпа : ФАВ = 11000 - 3500 : 1.

Равномерное распределение добавки при таком массовом соотношении компонентов представляет значительную трудность.

Целесообразным является отвод части кислоты или пульпы, растворение в этом объеме физиологически активной добавки и смешение с основным потоком кислоты или пульпы.

6.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ АММОФОСА, СОДЕРЖАЩЕГО ИВИН, ТПН.

Как показали исследования систем на основе ИВИН, ТПН и составляющих компонентов аммофоса целесообразно вводить ФАВ в нейтрализованную аммофосную пульпу, поскольку при смешении с фосфорной кислотой возможно их разложение.

Анализ фазовых диаграмм растворимости систем $C_7H_9NO-(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $[90\% NH_4H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2HPO_4] - H_2O$ показывает,

что физиологически активная добавка хорошо растворяется в водных растворах дигидроорто- и гидроортофосфатов аммония.

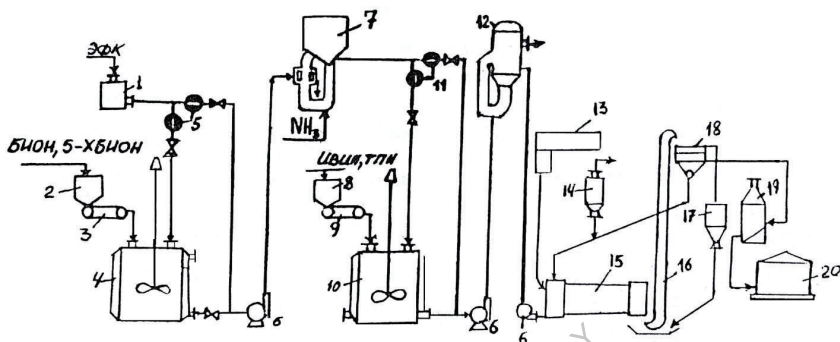


Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема получения ФАВ
содержащего аммофоса

1 - хранилище ЭФК, 2,8 - бункер 3,9 - весовой ленточный дозатор, 4,10 - реактор смеситель, 5,11 - расходомер, 6 - насосы, 7 - аппарат САИ, 12 - выпарная установка, 13 - тонка, 14 - циклон, 15 - аппарат БГС, 16 - элеватор, 17 - дробилка, 18 - грохит, 19 - холодильник, 20 - склад готовой продукции.

ТН при смешении с растворами дигидроорто- и гидроортофосфатов аммония высокой концентрации плохо растворим, поэтому построить полные политермические диаграммы, включающие ТПН и компоненты аммофоса не удалось.

Следовательно, при введении ИВИНа в аммофосную пульпу, имеющую температуру более 60°C , согласно диаграммы растворимости, он будет растворяться до его содержания 5 мас.%. Такая концентрация является оптимальной, поскольку на растворение и равномерное перемешивание ИВИНа при этом затрачивает 1-2 мин. Аммофосная пульпа после аппарата

скоростной аммонизатор-испаритель (САИ) с солевой массой раствора 50-55 % имеет температуру - 80-85°C. Растворение ИВИНа не представляет особых затруднений.

Полученная таким образом аммофосная пульпа, содержащая 5 мас.% ИВИНа, смешивается с таким количеством аммофосной пульпы, чтобы концентрация ФАВ в готовом продукте составляла 0,03-0,05 мас.%.

В связи с вышеизложенным, нами предложена технологическая схема получения аммофоса, содержащего ФАВ (рис.6.1).

Часть потока пульпы, поступающей на выпарку из аппарата САИ 7, отводится в реактор смеситель 10, обогреваемый через рубашку греющим паром. Туда же весовым дозатором 9 из бункера 8 вводится расчетное количество ФАВ. Время пребывания реагентов при температуре 70-80°C составляет 3 мин. Концентрация ИВИНа в пульпе поддерживается на уровне 5 мас.%. Затем ИВИН-содержащий исток аммофосной пульпы смешивается с основным потоком непосредственно в выпарном аппарате 12 с выносной греющей камерой за счет циркуляционный обеспечиваемой насосом 6. Соотношение основного и ИВИН-содержащего потоков аммофосной пульпы составляет 330-200:1 и обеспечивает концентрацию физиологически активного вещества в готовом продукте 0,03-0,05 мас.%.

Аммофосная пульпа после выпарного аппарата, 12 подается в БГС 15, где происходит грануляция и сушка. После охлаждения и разливания продукта на горохоте (18) мелкую фракцию (частицы размером менее 1 мм) возвращают в БГС в качестве внешнего ретура. Крупную фракцию направляют на дробилку (17), а товарную охлаждают в холодильнике (19) и управляют на склад готовой продукции (20).

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Производство аммофоса, содержащего ИВИН и ТПН, на основе фос-фатного сырья Каратау осуществляется с использованием для аммонизации ЭФК аппаратов САИ, а для грануляции и сушки - аппаратов БГС.

Показатели технологического режима приведены для стандартной технологической нитке мощностью 120 тыс. т P_2O_5 в год:

Таблица 6.1

Показатели технологического режима производства аммофоса, содержащего
ИВИНа и ТПН

Нейтрализация ЭФК:	
Концентрация ЭФК, мас.% P_2O_5	20,0 : 21,0
Мольное соотношение $NH_3: H_3PO_4$	1,00:1,1
рН аммофосной пульпы	4,9:4,5
Температура пульпы, °С	90:95
Время аммонизации в аппарате САИ, мин	1:2
Растворение ИВИНа или ТПНа в аммосной пульпе:	
Соотношение потока пульпы, отводимого на стадию растворения к основному потоку	1:250 : 300
Продолжительность растворения, мин	3:4
Температура, °С	85:90
Концентрация ФАВ (ИВИН или ТПН) а пульпе, мас.%	4,5:5,0
Смешение аммофосной пульпы с ФАВ-содержаней пульпой:	
Соотношение потоков ФАВ-содержащей пульпы и аммофосной пульпы	1:250 : 300
Продолжительность смешения, мин	1:1,5
Концентрация добавки в пульпе, мас.%	0,818 * 8,08

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Плотность пульпы, кг/м ³		1280:1300
Влажность пульпы, %		50:55
Выпаривание пульпы:		
Влажность пульпы, % мас.	до выпаривания	50:55
	после выпаривания	20 : 40
Плотность пульпы после выпаривания, кг/м ³		1400 : 1500
Температура пульпы после выпаривания, °С		90 : 95
Сушка и грануляция в БГС		
Температура топочных газов, °С	на входе в БГС	550 : 650
	отходящих газов	100 :110
Температура продукта, °С	в слое	80 : 90
	на выходе из БГС	75:80
Выход товарной фракции с размером		
гранул 1-4 мм, %		90
Состав аммофоса, содержащего физиологически активные вещества		
Массовая доля усвояемых фосфатов, %		45 : 47
Массовая доля общего азота, %		1 0 ±1
Массовая доля ФАВ (ИВИН или ТПН), %		0,03 : 0,05
Массовая доля влаги %, не более		1,5
Гранулометрический состав:		
массовая доля гранул с размером, мм 1-4		90:95
менее 1 мм		5
Прочность гранул, мПа, не менее		3
Рассыпчатость, %		100

Аммофос-содержащий ФАВ, не слеживается, его гигроскопическая точка близка к значению гигроскопической точки чистого аммофоса. Технология - удобрения реализуется на базе действующего оборудования производства аммофоса с установкой дополнительного реактора для растворения физиологически активных добавок и смешения потоков аммофосной пульпы, узлов хранения и дозирования ФАВ в реактор-смеситель.

6.1.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АММОФОСА, СОДЕРЖАЩЕГО БИОН, 5-ХБИОН

На основе изученных систем предложено, что при производстве аммофоса, содержащего БИОН, 5-ХБИОН, последних целесообразно вводить в ЭФК. Согласно диаграмм растворимости систем $C_7H_6N_2O-H_3PO_4-H_2O$, $C_7H_5N_2OCl-H_3PO_4-H_2O$ (глава 4, рис 4.1 и 4.2) при температуре 40-50°C в 28%-ной H_3PO_4 (20% P_2O_5) растворяется до 0,1% ФАВ.

Для оценки изменения реологических характеристик фосфорнокислотных растворов, содержащих БИОН, 5-ХБИОН, в интервале температур 50-90°C определены плотность и вязкость ЭФК, содержащей 0,1% БИОНа и 5-ХБИОНа (табл. 6.2, 6.3, рис. 6.3, 6.4).

Как видно из полученных данных, введение максимальной концентрации 0,1% БИОНа и 5-ХБИОНа в раствор ЭФК практически не влияет на плотность и вязкость ЭФК. Результаты показывают, что введение БИОНа и 5-ХБИОН не приводит к ухудшению реологических свойств ЭФК.

Полученный таким образом раствор трехкомпонентных систем по мере надобности может смешиваться с основным потоком ЭФК, поступающего на аммонизацию, в заданных соотношениях, обеспечивающих концентрацию

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

ФАВ в готовом аммофоса на уровне 0,03-0,05% в виде смачивающего порошка (0,015-0,025% БИОН или 5-ХБИОН).

Таблица 6.2

Плотность ЭФК, содержащей БИОН и 5-ХБИОН в интервале температур 50-90°C

Содержание ФАВ, мас.%	Температура, °C		
	50	70	90
ЭФК	1,252	1,247	1,242
ЭФК, содержащая 0,1% БИОНа	1,254	1,249	1,245
ЭФК, содержащая 0,1% 5-ХБИОНа	1,254	1,249	1,244

В данном случае рекомендуем применять смачивающие порошки, так как чистые БИОН и 5-ХБИОН медленно растворяются при добавлении в H_3PO_4 , комкуются и всплывают на поверхность. Смачивающие же порошки быстро и равномерно распределяются по всему объему.

Таблица 6.3

Вязкость ЭФК, содержащей БИОН и 5-ХБИОН в интервале температур 50-90°C

Содержание ФАВ, мас.%	Температура, °C		
	50	70	90
ЭФК	2,2800	1,6600	1,3500
ЭФК, содержащая 0,1% БИОНа	2,3464	1,7020	1,3693
ЭФК, содержащая 0,1% 5-ХБИОНа	2,3319	1,6888	1,3933

Сущность процесса получения ФАВ-содержащего аммофоса заключается в следующем (рис. 6,1). ЭФК из хранилища кислоты 1 (или цеха экстракции) через индукционный расходомер 5 подается в смеситель 4. Туда

же весовым дозатором 3 из бункера вводится расчетное количество ФАВ, обеспечивающее концентрацию ФАВ в ЭФК на уровне 0,1мас.%. Время пребывания реагентов в смесителе 5-10 мин, что обеспечивает полноту растворения ФАВ в ЭФК,

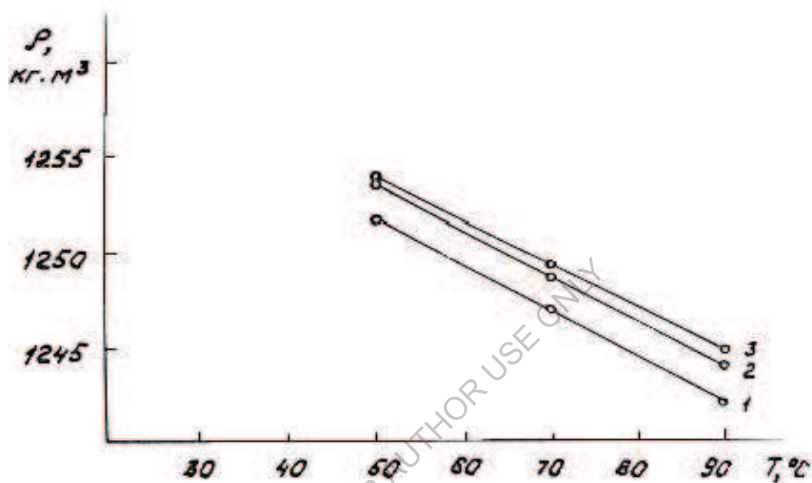


Рис. 6.3. Влияние концентрации физиологически активных веществ и температуры на плотность экстракционной фосфорной кислоты: 1 - ЭФК, 2 - 0,1% 5-ХБИОН, 3 - 0,1% БИОН

Полученный таким образом раствор одновременно с основным потоком ЭФК с помощью центробежного насоса 6 подается в скоростной аммонизатор-испаритель (САИ)7. Соотношение основного потока ЭФК и потока ЭФК, содержащего 0,1 мас,% ФАВ, составляет 10:1. Расход основного и ФАВ-содержащего потока контролируется и регулируется автоматически с помощью расходомеров и пневматических регуляторов.

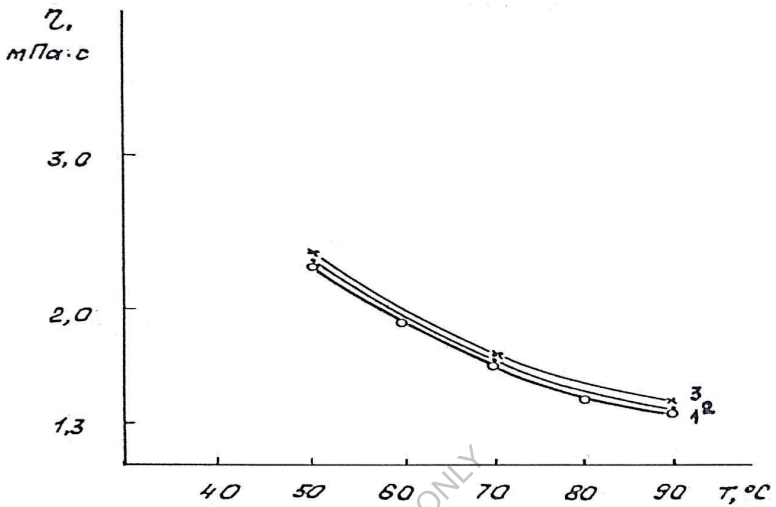


Рис.6.4.Влияние концентрации физиологически активных веществ и температуры на вязкость экстракционной фосфорной кислоты: 1 - ЭФК, 2– 0.1% 4-ХБИОН, 3 -0.1% БИОН

Смещение растворов происходит за счет барботажаммиака под слоем кислоты в аппарате САИ. Далее аммофосная пульпа, содержащая ФАВ, проходит все стадии технологии.

Аммофос, содержащий добавки 5-ХБИОН и БИОН, по макрокомпонентному составу и свойствам практически не отличается от чистого аммофоса. Концентрация физиологически активной добавки в составе готового аммофоса не должна превышать 0.05 % мас. Это обеспечивает при применении под хлопчатник прибавку урожая на уровне 2 : 3 ц/га.

Дальнейшее увеличение содержания ФАВ свыше 0,05 % мас. является нецелесообразным, т.к. это вызывает необоснованный перерасход реагентов и угнетение сельскохозяйственных растений;

Готовый продукт, содержащий ИВИН, БИОН, 5-ХБИОН, ТПН, подвергается анализу на определение содержания физиологически активной

добавки по ниже приведенным нами разработанным методам контроля C_7H_9NO , $C_7H_6N_2O$, $C_7H_5N_2OCl$, $C_7H_{11}NO$ в составе аммофоса, модифицированного ФАВ.

6.2. ТЕХНОЛОГИЯ КАРБАМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

При разработке технологии карбамида, модифицированного физиологически активными веществами, последние можно вводить либо в раствор, либо в плав карбамида. Необходимым условием является полное растворение или равномерное смешение добавки, вследствие их низких концентраций в составе готового продукта.

Проведенные исследования растворимости в системах $C_7H_6N_2O$ ($C_7H_5N_2OCl$, $C_7H_{11}NO$)- $CO(NH_2)_2$ - H_2O показали, что БИОН, 5-ХБИОН, ТПН не растворяются в водных растворах карбамида и введение его на стадиях дистилляции и выпарки не представляется возможным.

В связи с этим для физико-химического обоснования введения ФАВ в состав карбамида нами была изучена плавкость в системах $C_7H_6N_2O$ - $CO(NH_2)_2$, $C_7H_5N_2OCl$ - $CO(NH_2)_2$, C_7H_9NO - $CO(NH_2)_2$. Образование новых соединений не наблюдается. В плаве карбамида растворяется до 4,0% $C_7H_6N_2O$ и $C_7H_5N_2OCl$ и 15,0% $C_7H_{11}NO$; выше указанных концентраций, ФАВ растворяются при температурах более 135°C.

Это предопределяет возможность введения последних непосредственно только в плав карбамида для производства ФАВ-содержащего карбамида. для получения карбамида, содержащего ИВИН, ТПН, БИОН, 5-ХБИОН, необходимы физико-химические данные по поведению добавок в растворах и плаве карбамида, влиянию их на свойства раствора или плава по накоплению биурета при производстве удобрении.

6.2.1. ВЛИЯНИЕ ИВИНА, ТПНА, БИОНА, 5-ХБИОНА НА НАКОПЛЕНИЕ БИУРЕТА В ПЛАВЕ КАРБАМИДА

Наиболее важным критерием качества карбамида является содержание в нем биурета. Биурет является продуктом термического разложения карбамида: $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$. Он образуется в каждом узле технологической схемы. Причем, наиболее узкими местами являются стадии выпарки и подачи плава на грануляцию, где образуется около половины всего биурета, содержащегося в готовом продукте. Допустимое содержание биурета по данным Заграничного и Гольдберга в различных сортах карбамида, колеблется в следующих пределах: гранулированном карбамиде от 0,3 до 2,5%, в кристаллическом карбамиде от 0,4 до 0,8 и от 0,05 до 0,1%.

В связи с тем, ФАВ при получении карбамида вводятся в горячий плав, имеющий температуру 135-140°C, представляет интерес сведения о накоплении биурета при различных концентрациях добавок ФАВ.

Для этого нами изучено влияние температуры и продолжительности смешения ФАВ с карбамидом на кинетику образования биурета (рис. 6.5-6.8). Для построения кривых через определенные промежутки времени проводили отбор карбамида и анализировали их на содержание биурета спектрофотометрическим методом по известной методике.

При проведении исследования одновременно визуально фиксировали время полного растворения добавки ФАВ, которое в зависимости от температуры и добавки (БИОН, 5-ХБИОН) колебалось в пределах 0,5 -5,0 мин. Продолжительность опытов составляла 60 мин. Жидкие ИВИН и ТПН растворяются мгновенно в плаве карбамида.

Как видно из рис. 6.5-6.8 увеличение концентрации ФАВ в карбамиде скорость образования биурета по сравнению с карбамидом без добавки изменяется незначительно.

То же самое наблюдается при сравнительно невысоком, до 0.5%, содержании ФАВ - БИОНа и 5-ХБИОНа. Можно предположить, что это связано с изменением давления различных газовых соединений над плавом, который характеризуется кинетикой протекающих побочных физико-химических процессов в присутствии ФАВ.

При дальнейшем повышении концентрации БИОНа и 5-ХБИОНа, содержание биурета в карбамиде возрастает, а скорость растворения ФАВ резко снижается.

При реализации технологических схем получения карбамида, содержащих ИВИН, ТПН, БИОН, 5-ХБИОН в качестве физиологически активной добавки, вследствие их весьма низких (0,03 - 0,05%) концентраций содержание биурета в готовом продукте практически не изменяется и возрастает на величину не более 0,05-0.1 абс. % и полностью соответствует требованиям ГОСТа. Кроме того, согласно последних агрохимических данных [43], биурет не относится к токсичным химическим веществам и не оказывает губительного влияния на растения.

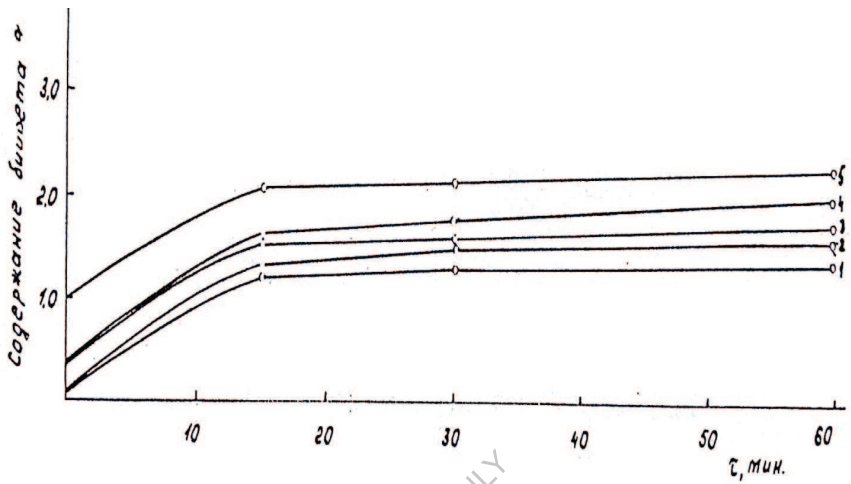


Рис.6.5. Интегральные кривые накопления биурета в плаве карбамида, содержащего C_7H_9NO при $135^{\circ}C$:

1- $CO(NH_2)_2+1.0\% C_7H_9NO$, 2- $CO(NH_2)_2+5.0\% C_7H_9NO$
3- $CO(NH_2)_2+10.0\% C_7H_9NO$, 4- $CO(NH_2)_2+19.0\% C_7H_9NO$
5- $CO(NH_2)_2+40.0\% C_7H_9NO$

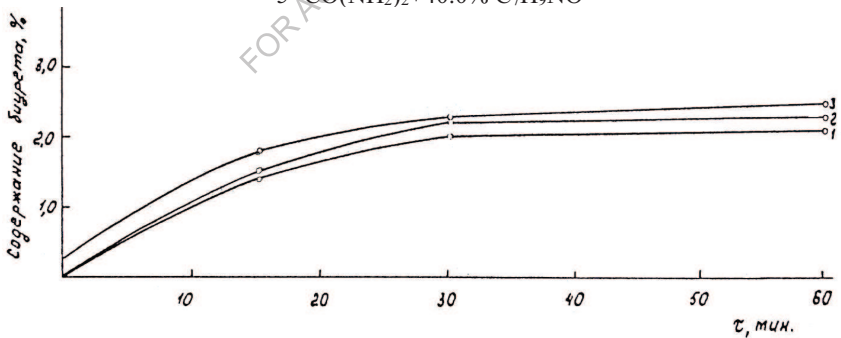


Рис.6.6. Интегральные кривые накопления биурета в плаве карбамида, содержащего $C_7H_{11}NO$ при $135^{\circ}C$:

1- $CO(NH_2)_2+1.0\% C_7H_{11}NO$, 2- $CO(NH_2)_2+5.0\% C_7H_{11}NO$, 3- $CO(NH_2)_2+10.0\% C_7H_{11}NO$

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

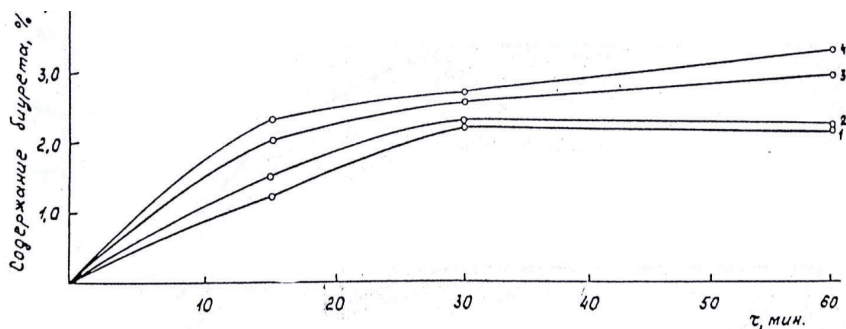


Рис.6.7. Интегральные кривые накопления биурета в плаве карбамида, содержащего $C_7H_6N_2O$ при $135^{\circ}C$:

1- $CO(NH_2)_2+0.5\% C_7H_6N_2O$, 2- $CO(NH_2)_2+1.0\% C_7H_6N_2O$,
3- $CO(NH_2)_2+3.0\% C_7H_6N_2O$, 4- $CO(NH_2)_2+5.0\% C_7H_6N_2O$

Таким образом, исследование кинетики накопления биурета в карбамиде показывает принципиальную хлюзмоглоугь и позволяет найти оптимальные условия введения данных ФАВ в плаве карбамида.

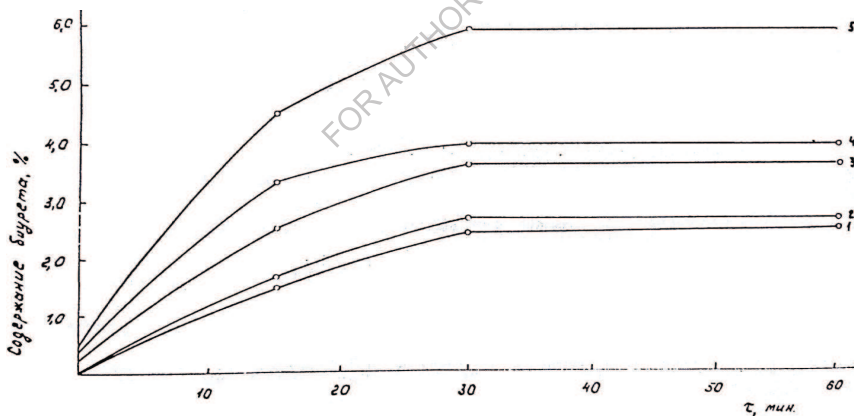


Рис.6.8. Интегральные кривые накопления биурета в плаве карбамида, содержащего $C_7H_5N_2OCl$ при $135^{\circ}C$:

1- $CO(NH_2)_2$, 2- $CO(NH_2)_2+0.5\% C_7H_5N_2OCl$
3- $CO(NH_2)_2+1.0\% C_7H_5N_2OCl$, 4- $CO(NH_2)_2+3.0\% C_7H_5N_2OCl$
5- $CO(NH_2)_2+4.0\% C_7H_5N_2OCl$

6.2.2. ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДА, СОДЕРЖАЩЕГО БИОН, 5-ХБИОН, ТПН, ИВИН.

Для получения карбамида, модифицированного физиологически активными соединениями - БИОН, 5-ХБИОН, ТПН, необходимо провести небольшую реконструкцию узла подачи плава карбамида на грануляцию существующей технологической схемы производства гранулированного карбамида.

Она заключается в следующем (рис.6.9, табл. 6.4). Часть плава карбамида после II ступени выпарки, поступающего на грануляционную башню 6 направляется в смеситель 4, сюда же дозатором 2 из бункера I вводится расчетное количество ФАВ до концентрации его в расплаве 2 мас. %. Температура в смесителе 1 поддерживается на уровне 135°C путем обогрева аппарата через рубашку греющим паром. Продолжительность растворения составляет около 0.5-2 мин. Далее, плав карбамида, содержащего ФАВ, смешивается с основным потоком при помощи центробежного насоса 5 и подается на гранулирование.

Соотношение основного плава и плава, поступающего в реактор смеситель 4, должно обеспечивать концентрацию ФАВ в готовом продукте на уровне 0,015-0,05 мас.% и составляет 130:40 : 1. Регулирование потоков осуществляется автоматически с помощью расхедомеров 3 и регуляторов.

При производительности технологической нитки 30 т/час карбамида объем смесителя с учетом плотности плава 1230 кг/м³, коэффициента запаса 30% и продолжительности перемешивания 5 мин составит :

$$V = \frac{G \cdot \tau \cdot K}{\rho}$$

где: G-расход плава карбамида, подаваемого в смеситель для получения плава, содержащего 2 мас.%. $\Phi AB=75$ т/час,

τ - плотность плава карбамида, кг/м³,

K - коэффициент запаса, 1.3,

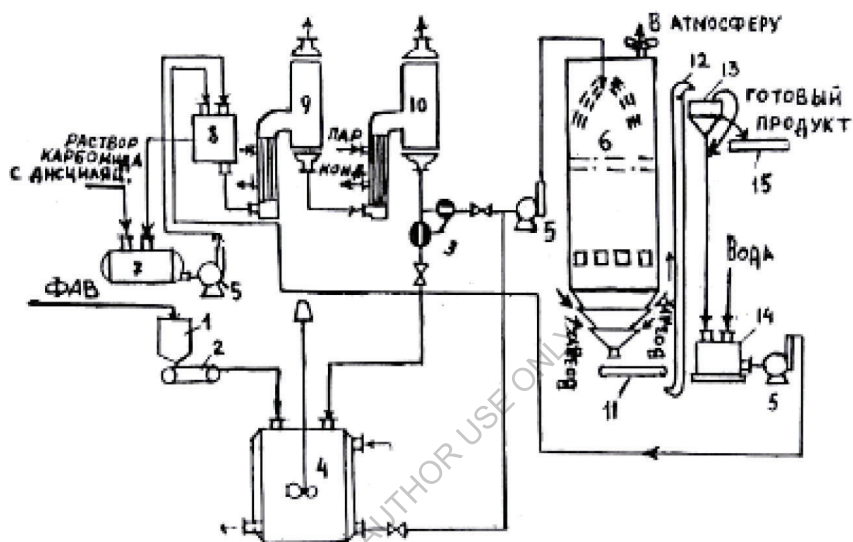


Рис.6.9. Принципиальная технологическая схема карбамида, содержащего

ФАВ

1- бункер, 2 - дозатор, 3 - расходомер, 4 - реактор-смеситель, 5 - центробежный насос, 6 - грануляционная башня, 7 - сборник раствора карбамида после дистилляции, 8 - напорный бак, 9 - выпарной аппарат первой ступени, 10 - выпарной аппарат второй ступени, 11,15 - ленточный конвейер, 12 - элеватор, 13 - грохот, 14 - бак для растворения пыли и крупных гранул.

$$V=750*1.3*5/1230*60=0.1\text{м}^3$$

При этом расход ФАВ составит не более 15 кг/час.

Таблица 6.4.

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Плотность и вязкость карбамида, содержащего физиологически активные
вещества

№	Содержащего ФАВ,мас.%	Плотность, кг/м ³	Вязкость	
			Кинематическая, сСт	Динамическая мПа*с
1	Карбамид 0	1268,8	2,2500	2,831
2	1% БИОН	1270,2	2,2800	2,8961
3	3% БИОН	1272,0	2,2950	2,9198
4	5% БИОН	1273,8	2,3106	2,9432
5	1% 5-ХБИОН	1270,9	2,1694	2,7571
6	3% 5-ХБИОН	1280,9	2,2904	2,9338
7	1% ТПН	1265,5	2,0382	2,5793
8	3% ТПН	1258,4	2,1996	2,7680
9	5% ТПН	1252,0	2,2904	2,8676
10	1% ИВИН	1226,8	1,9776	2,4261
11	3% ИВИН	1238,4	2,0382	2,5241
12	5% ИВИН	1249,7	2,1088	2,6354

ИВИН, в соответствии с изученной системы $C_7H_9NO-CO(NH_2)_2-H_2O$ растворяется хорошо в водных растворах карбамида. В связи с этим, ИВИН-содержащий карбамид можно подучить еще одним способом. Часть раствора карбамида отводится, после второй ступени дистилляции в смеситель, растворяется требуемом количестве ИВИНа и смешивается с основным потоком раствора карбамида в соотношениях, обеспечивающих содержание ФАВ в готовом продукте на уровне 0,03-0,05%. Введение ИВИНа в карбамид таким способом не представляет особых затруднений и не требует существенного изменения действующей технологии.

Как видно из описанных технологических схем получения карбамида модифицированного ФАВ не представляет особых технологических трудностей. Однако, с целью оценки возможности транспортирования ФАВ содержащих плавов, необходимы данные о влиянии концентрации ФАВ на реологические характеристики плава. В связи с этим, определены плотность и вязкость плава карбамида, содержащего ФАВ при различных концентрациях при температуре 135°C.

Для осуществления предложенной технологической схемы в промышленности составлен материальный баланс производства на получение 1 т карбамида, содержащего ФАВ (рис. 6.10).

Анализ приведенных в таблице 6.3 данных свидетельствует о незначительном влиянии **ФАВ** на плотность, вязкость плава карбамида; в случае с БИОНОм, 5-ХБИОНОм наблюдается увеличение плотности и вязкости, но не существенное, тогда как в случае с ИВИНОм и ТПНОм их незначительное понижение.

Таким образом, введение ФАВ в плавы карбамида, не ухудшает его реологические характеристики, и, следовательно, он может, легко транспортироваться существующими способами на стадию гранулирования.

6.2.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Физико-химические и механические свойства удобрений определяют возможности их использования в сельском хозяйственном производстве. Для выяснения влияния физиологически активных веществ на товарные свойства карбамида и аммофоса определяли слеживаемость, гигроскопичность, прочность гранул, исходную и сорбционную

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

влагоемкость, время полного растворения полученных комплексных удобрений (табл. 6.5-6.7, рис. 6.11-6.14).

Сорбционная влагоемкость комплексных удобрений определена при средней (60,5%) и максимальной (80,0%) относительных влажностях воздуха в условиях Средней Азии. Использовались гранулы диаметром 2 мм карбамида.

Таблица 6.5

Значения гигроскопической точки и исходной влажности комплексных удобрений, содержащих физиологически активные вещества

№	Удобрение	Гигроскопическая точка, %	Исходная влажность, %
1	Карбамид	60,0	0,20
2	Карбамид+0,03%ИВИН	59,9	0,23
3	Карбамид+0,05%ИВИН	59,8	0,21
4	Карбамид+0,1%ИВИН	57,9	0,23
5	Карбамид+0,025%ТПН	59,0	0,19
6	Карбамид+ 0,05%ТПН	60,4	0,23
7	Карбамид+ 0,1%ТПН	61,9	0,24
8	Карбамид+0,025%БИОН	60,1	0,23
9	Карбамид+0,05% БИОН	59,7	0,22
10	Карбамид+0,1% БИОН	59,0	0,21
11	Карбамид+0,25% 5-ХБИОН	59,9	0,23
12	Карбамид+0,05% 5-ХБИОН	59,2	0,18
13	Карбамид+0,1% 5-ХБИОН	58,2	0,19

Таблица 6.6

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Значения прочности гранул и слеживаемости комплексных удобрений,
содержащих физиологически активные вещества.

№	Удобрение	Прочность гранул, г/гран.($d=1,5\text{мм}$)	Слеживаемость
1	Карбамид	488	Не слеживается
2	Карбамид+0,03%ИВИН	506	То же
3	Карбамид+0,05%ИВИН	514	То же
4	Карбамид+0,1%ИВИН	525	Не слеживается
5	Карбамид+0,025%ТПН	510	То же
6	Карбамид+ 0,05%ТПН	519	То же
7	Карбамид+ 0,1%ТПН	529	То же
8	Карбамид+0,025%БИОН	489	То же
9	Карбамид+0,05% БИОН	499	То же
10	Карбамид+0,1% БИОН	517	То же
11	Карбамид+0,25% 5-ХБИОН	502	То же
12	Карбамид+0,05% 5-ХБИОН	508	То же
13	Карбамид+0,1% 5-ХБИОН	522	То же

Таблица 6.7

Время полного растворения карбамида, содержащих физиологически
активные вещества (вес таблеток-2г).

№	Удобрение	Время полного растворения в 40 мл H_2O , сек	Во сколько раз комплексные удобрений медленнее
---	-----------	--	--

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

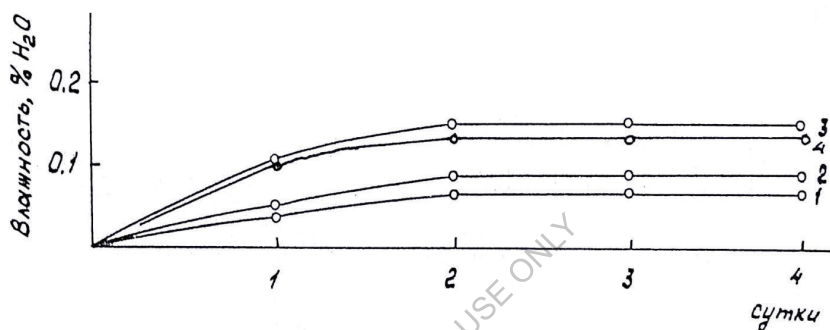
			растворяются по сравнению с чистым карбамидом
1	Карбамид	58,42	0
2	Карбамид+0,03%ИВИН	64,27	1,10
3	Карбамид+0,05%ИВИН	87,63	1,10
4	Карбамид+0,1%ИВИН	105,12	1,80
5	Карбамид+0,025%ТПН	67,23	1,15
6	Карбамид+ 0,05%ТПН	72,85	1,25
7	Карбамид+ 0,1%ТПН	87,13	1,49
8	Карбамид+0,025%БИОН	73,47	1,26
9	Карбамид+0,05% БИОН	81,3	1,39
10	Карбамид+0,1% БИОН	110,16	1,89
11	Карбамид+0,25% 5-ХБИОН	139,95	2,40
12	Карбамид+0,05% 5-ХБИОН	152,21	2,61
13	Карбамид+0,1% 5-ХБИОН	249,35	4,27

Влияние скорости полного растворения гранул карбамида в воде устанавливали по следующей методике. Образцы готовили следующим образом: карбамид с физиологически активными веществами плавил при 132-135°C и заливали в цилиндрические формы диаметром 14 мм и высотой 10 мм. Через 1-2 суток отбирали таблетки одинаковой массы и определяли время полного растворения в 40 мл H₂O при 20°C в динамическом режиме с помощью встряхивателя. Но полученным данным можно заключить, что комплексные удобрения по сравнению с чистым карбамидом растворяются медленнее.

Прочность гранул незначительно возрастает, удобрения не слеживаются.

Таким образом, изученные добавки физиологически активных веществ не ухудшают товарные и физико-механические свойства карбамида.

Относительная влажность воздуха $h_a=60.5\%$



Относительная влажность воздуха $h_a=80.0\%$

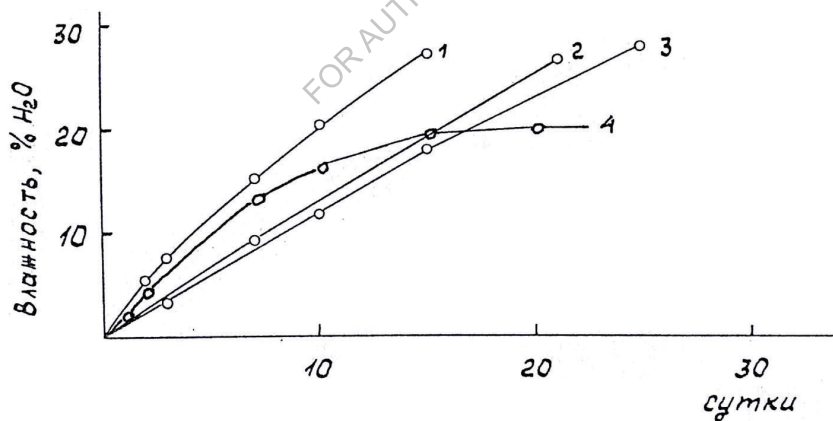
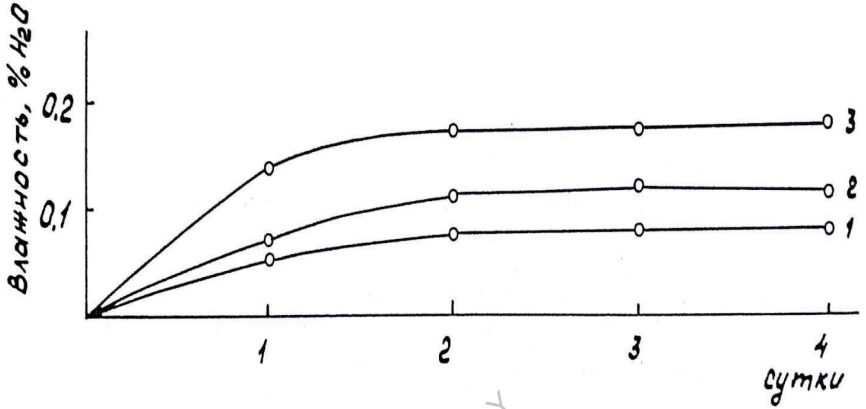


Рис.6.11. Кинетика сорбции влаги удобрениями

1- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.03\% \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ 2- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.05\% \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$

3- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.1\% \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ 4- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Относительная влажность воздуха $h_a=60.5\%$



Относительная влажность воздуха $h_a=80.0\%$

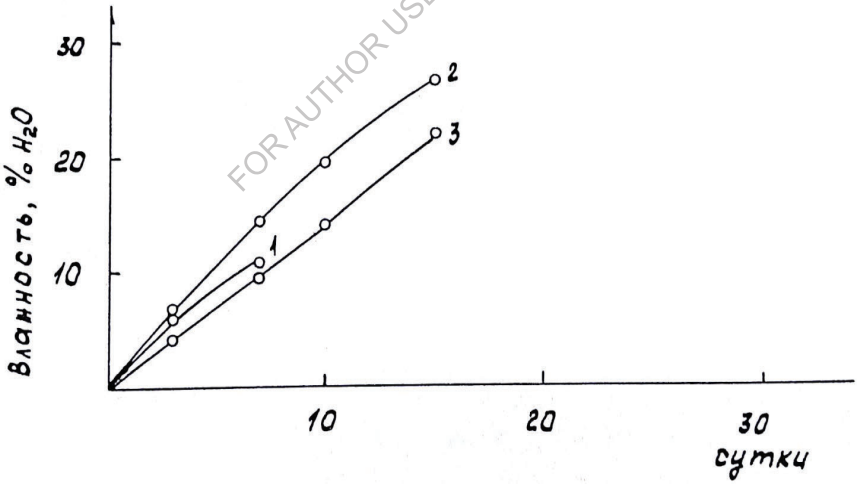
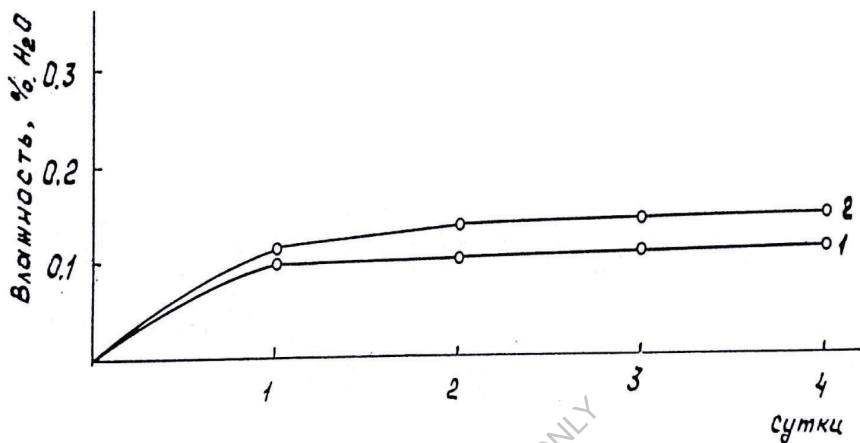


Рис.6.12. Кинетика сорбции влаги удобрениями

1- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.03\% \text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ 2- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.05\% \text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$

3- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.1\% \text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$

Относительная влажность воздуха $h_a=60.5\%$



Относительная влажность воздуха $h_a=80.0\%$

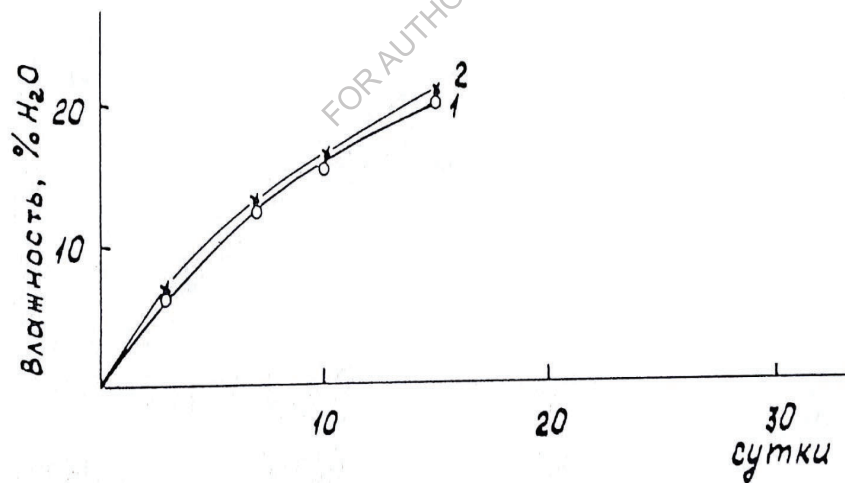
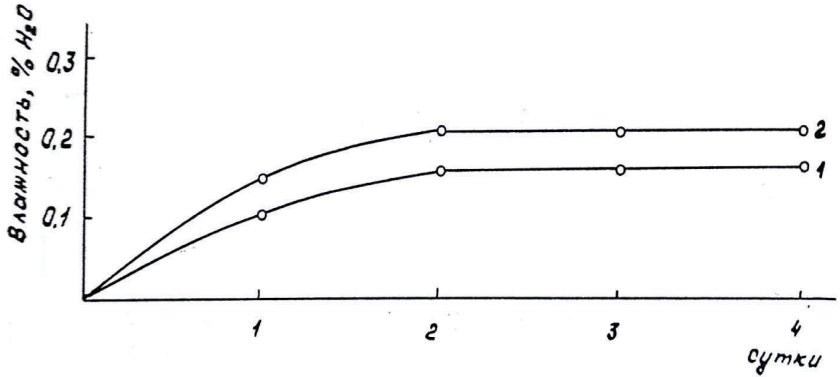


Рис. 6.13. Кинетика сорбции влаги удобрениями
1- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.025\% \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ 2- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.05\% \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$

Относительная влажность воздуха $h_a=60.5\%$



Относительная влажность воздуха $h_a=80.0\%$

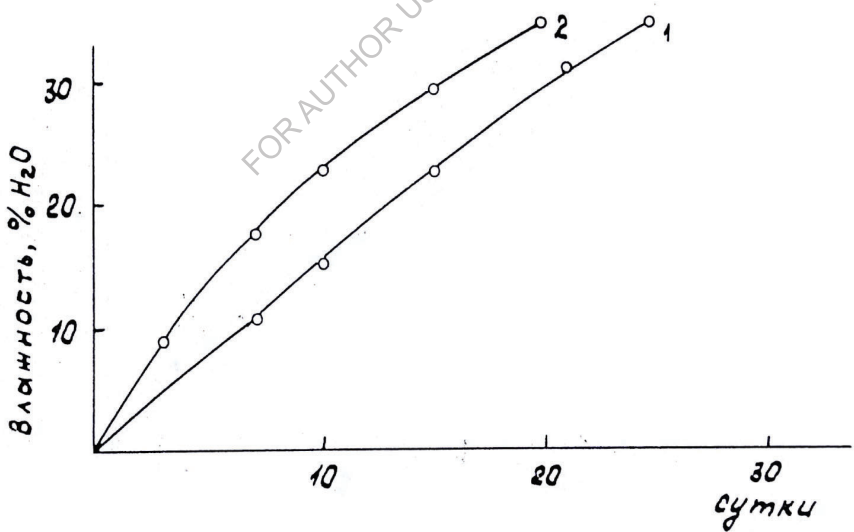


Рис.6.14. Кинетика сорбции влаги удобрениями
1- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.025\% \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{OCl}$ 2- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0.05\% \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{OCl}$

6.3. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИВИНА, БИОНА, 5-БИОНА, ТПНА В СОСТАВЕ ФАВ-СОДЕРЖАЩИХ КАРБАМИДА И АММОФОСА.

Для разработки технических условия и постановки продукции на производстве необходимы надежные методы контроля и определения содержания исследуемых ФАВ в составе готового продукта.

Нами изучена возможность и разработаны методики определения ФАВ в карбамиде и аммофосе спектрофотометрическим методом добавок [128].

Исследовано УФ-спектры ИВИНа и карбамида (рис.6.15). Из рисунка видно, что при $\lambda=260$ нм влияние карбамида на полосу поглощения ИВИНа практически отсутствует и поэтому эта полоса выбрана в качестве характеристической для количественного определения ИВИНа в ИВИН-содержащем карбамиде.

В лабораторных условиях были получены образцы удобрений путем выпарки при 100°C растворов карбамида, содержащих различные количества ИВИНа. Изучение политермических систем и спектрофотометрический анализ показал, что ИВИН не подвергается физическим и химическим изменениям. Содержание ИВИПа в образцах находилось на одном уровне с аналогичными "сухими композициями". При сплавлении карбамида и ИВИНа в течение 10-15 мин при температуре 135°C и перевешивании с последующим охлаждением в анализе установлено, что в выбранном интервале варьирования параметров ИВИН не подвергался изменениям, а, следовательно, сохраняет все свойства физиологически активного соединения (рис.6.15-6.16, табл. 6.8).

Содержание ИВИНа в ИВИН-содержащем карбамиде определяется с точностью до 0,003%.

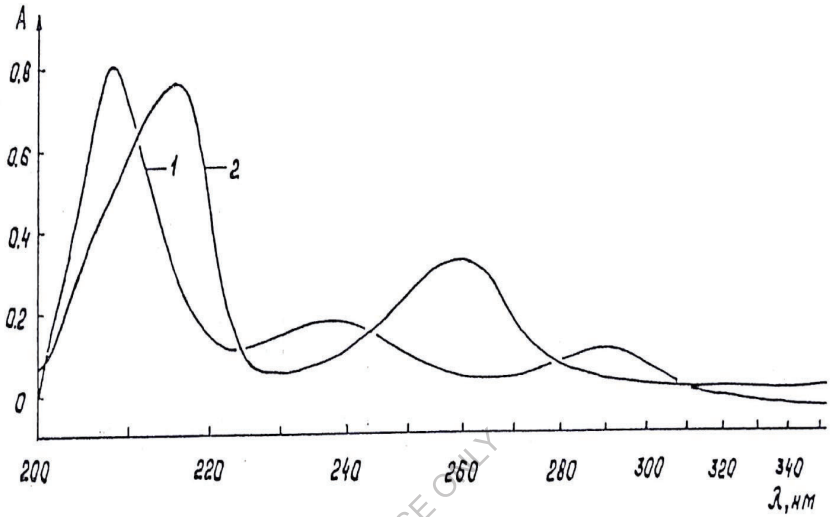


Рис. 6.15. УФ-спектры: 1-карбамид, 2- C₇H₉NO

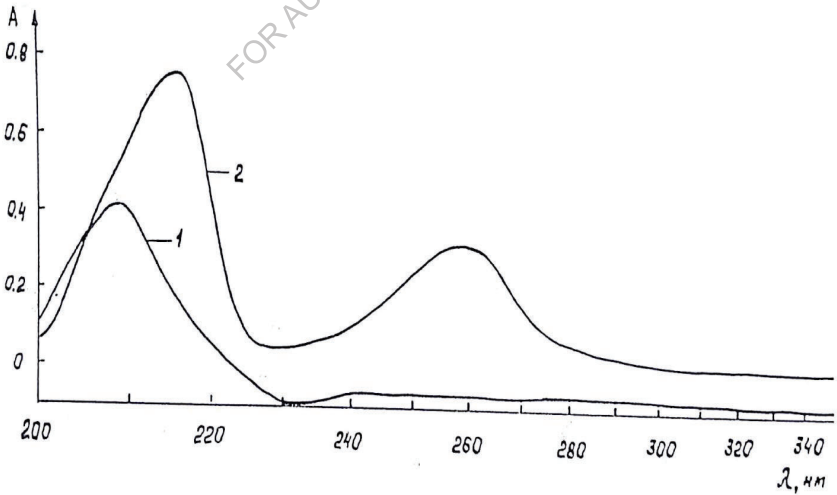


Рис. 6.16. УФ-спектры: 1-аммофос, 2- C₇H₉NO

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Таблица 6.8

Статистическая обработка результатов анализа ИВИНа и ИВИН-содержащем
карбамиде

№	Взято, %	Найдено, %	ΔX	$\Delta X_i - \Delta X^+$	$(\Delta X_i - \Delta X^+)^2$	S	S _x	$\xi, \%$
1	0.050	0.049	0.001	-0.0054	$2.916 \cdot 10^{-5}$	4.64*1 0 ⁻³	1.4*1 0 ⁻⁵	0.003
2	0.070	0.071	0.001	-0.0054	$2.916 \cdot 10^{-5}$			
3	0.100	0.105	0.005	-0.0014	$0.20 \cdot 10^{-5}$			
4	0.300	0.298	0.002	-0.0044	$1.94 \cdot 10^{-5}$			
5	0.500	0.503	0.003	-0.0034	$1.16 \cdot 10^{-5}$			
6	0.700	0.702	0.002	-0.0044	$1.94 \cdot 10^{-5}$			
7	1.0	0.989	0.011	0.0046	$2.12 \cdot 10^{-5}$			
8	2.0	2.013	0.013	0.0066	$4.36 \cdot 10^{-5}$			
9	3.0	2.988	0.012	0.0056	$3.14 \cdot 10^{-5}$			
10	4.0	3.989	0.011	0.0046	$2.12 \cdot 10^{-5}$			
11	5.0	5.009	0.009	0.0026	$0.68 \cdot 10^{-5}$			

В связи с тем, что БИОН и 5-ХБИОН не растворимы в водных растворах карбамида, поэтому они вводятся только в горячий плав карбамида, имеющего температуру 135°C, нами разработаны методы контроля ФАВ в карбамиде.

Нами исследовано УФ-спектры карбамида, БИОНа (1) и 5-ХБИОНа (2). Спектры (1) и (2) характеризуются соответствующими тремя максимумами. Анализ кривых поглощения четко фиксирует батохромный сдвиг всех трех полос (1) по сравнению с (1), что объясняется наличием заместителя *cl* и Положении "5" соединения (2). Содержание (1) имеет следующие полосы поглощения: $\lambda=206\text{нм}$ ($\lg \xi=3.57$), $\lambda=225\text{нм}$ ($\lg \xi=2.08$) и $\lambda=280\text{нм}$ ($\lg \xi=1.89$),

тогда как (2): $\lambda=208$ нм ($\lg\xi=2.43$), $\lambda=227$ нм ($\lg\xi=1.83$) и $\lambda=288$ нм ($\lg\xi=1.68$). Наиболее оптимальными для проведения спектрофотометрического определения (1) и (2) в составе карбамида является для (1) $\lambda=280$ нм (табл. 6.9, рис. 6.17) и для (2) $\lambda=288$ нм (рис 6.18, табл. 6.10), где влияние поглощения карбамида минимальное.

Таким образом, содержание (1) и (2) в композиции "карбамид-1" и "карбамид - 2" определяется с точностью 0,0061 и 0,026%, соответственно.

Для разработки методов контроля ИВИНа, БИОНа, 5-ХБИОНа в составе ФАВ-содержащего аммофоса, также были сняты УФ-спектры ФАВ и аммофоса (рис 6.16, 6.19-20). Характеристичными полосами поглощения для количественного определения ИВИНа явилась $\lambda=260$ нм, для БИОНа – $\lambda=280$ нм, для 5-ХБИОН - $\lambda=227$ нм.

Разработанные методы определения вышеприведенных ФАВ пригодны в случае анализируемых составов, содержащих ИВИН, БИОН, 5-ХБИОН, различных концентраций.

Разработаны методики газохроматографического определения препарата ТПН (татранила) в композициях с мочевиной и аммофосом. Метод основан на газохроматографическом разделении компонентов смеси в колонке, заполненной сорбентом с последующей регистрацией их детектором ионизации в пламени (**ПИД**) или детектором по теплопроводности (катарометр).

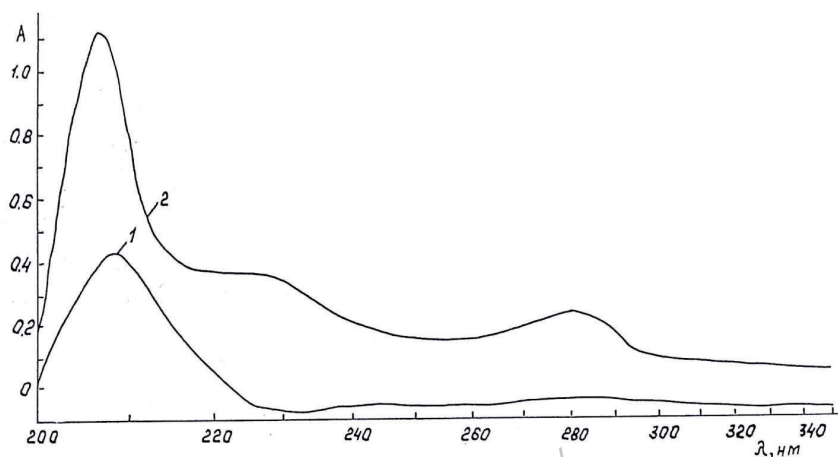


Рис.6.17.УФ-спектры:1-карбамид; 2- $C_7H_6N_2O$

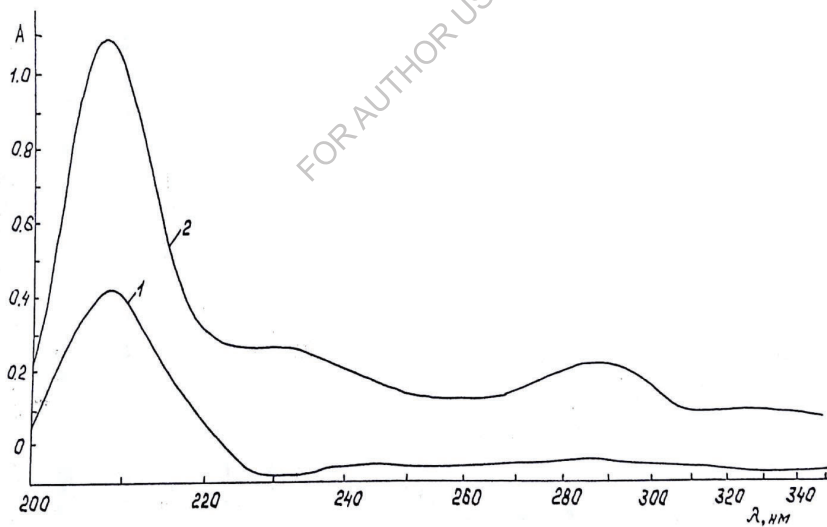


Рис.6.18.УФ-спектры:1-карбамид; 2- $C_7H_5N_2OCl$

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

Таблица 6.9

Статистическая обработка результатов анализа БИОНа и БИОН-содержащем
карбамиде

№	Взято, %	Найдено ,%	ΔX	$\Delta X_i - \Delta X^+$	$(\Delta X_i - \Delta X^+)^2$	S	S_x	$\xi, \%$
1	0.010	0.013	0.003	-0.005	0.000025	0.0065	0.0025	0.0061
2	0.030	0.028	0.002	-0.006	0.000036			
3	0.050	0.048	0.002	-0.006	0.000036			
4	0.10	0.083	0.017	0.009	0.000081			
5	0.30	0.314	0.014	0.006	0.000036			
6	1.0	1.076	0.0014	0.006	0.000036			
7	2.0	2.010	0.010	0.002	0.000004			

Таблица 6.10

Статистическая обработка результатов анализа 5-ХБИОНа и 5-ХБИОН-
содержащем карбамиде

№	Взято, %	Найдено ,%	ΔX	$\Delta X_i - \Delta X^+$	$(\Delta X_i - \Delta X^+)^2$	S	S_x	$\xi, \%$
1	0.010	0.013	0.003	-0.0055	0.003025	0.072	0.026	0.026
2	0.030	0.032	0.002	-0.0060	0.003600			
3	0.050	0.056	0.006	-0.0025	0.000625			
4	0.10	0.099	0.001	0.0075	0.005625			
5	0.30	0.314	0.014	0.0055	0.003025			
6	0.50	0.515	0.015	0.0065	0.004225			
7	1.0	1.018	0.018	0.0950	0.009025			
8	2.0	1.983	0.017	0.0085	0.007225			

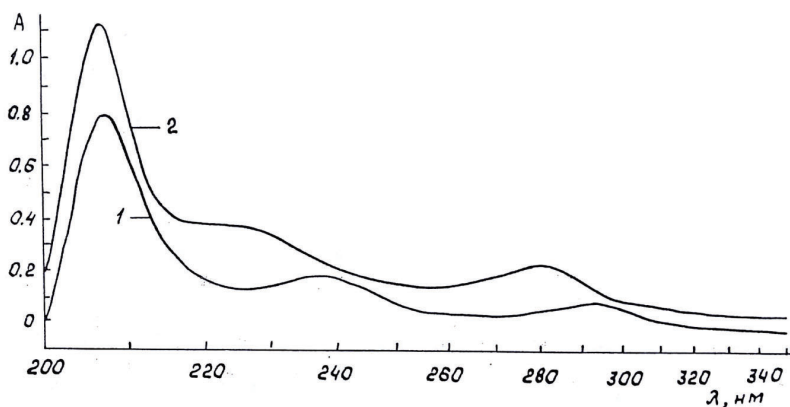


Рис.6.19.УФ-спектры:1-аммофос, 2- $C_7H_6N_2O$

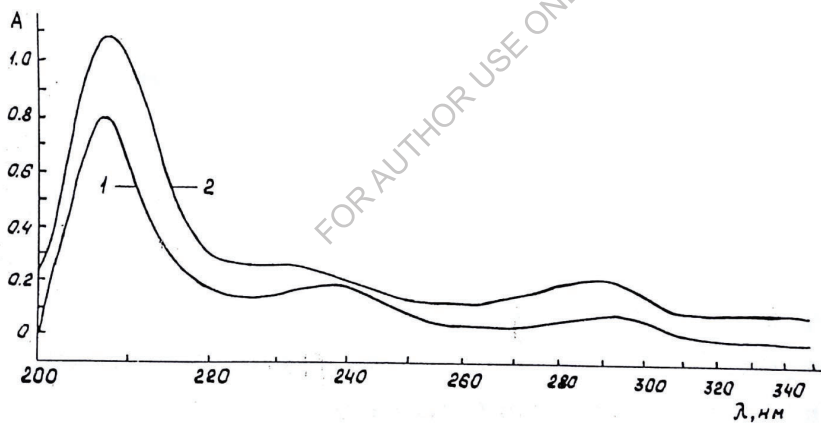


Рис.6.20.УФ-спектры:1-аммофос, 2- $C_7H_5N_2OCl$

Определение калибровочного (поправочного) коэффициента для ТПН (тетранила) относительно бензонитрила (БН).

Для определения поправочного коэффициента готовят искусственные смеси, состоящие из чистых компонентов (ТПН и **БН**) в различных соотношениях между собой. Взвешивание производят с точностью до 0,0002 г. Смеси готовят в колбах с притертыми пробками вместимостью 5 см³ и для лучшего перемешивания разбавляют растворителем (ацетон, ДМФА). Хранят в холодильнике не более 5 суток. Хроматографируют каждую искусственную смесь не менее 5 раз. Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле (1)

$$\hat{E}_{\text{Сi}} = \frac{D_{\text{Сi}} * A_i}{D_{A_i} * \hat{O}_i} \quad (1),$$

Где: P_{ТПН}, P_{БН} -навески ТПН и БН (в г),

ТПН, БН- площади хроматографических пиков соответственно ТПН и БН, в мм².

Рассчитывают среднее значение поправочного коэффициента для ТПН в каждой искусственной смеси.

Определение содержания ТПН в смеси (в карбамиде и аммофосе), %. Взвешивают в конической колбе с притертой пробкой вместимостью 5 см³ 0,15-1,5 г анализируемой смеси с точностью до 0,0002 г. Добавляют навеску внутреннего стандарта (0,01 - 0,1 г) бензонитрила. Смесь растворяют в минимальном количестве растворителя (ДМФА) и вводят в хроматограф несколько раз. Определение проводят не менее, чем по двум навескам для каждого образца. В случае расхождения результата берут еще одну навеску.

Расчет содержания ТПН в анализируемой смеси проводят по формуле (2)

$$\tilde{N}_{\text{Сi}} \% = \frac{\hat{E}_{\text{Сi}} * S_{\text{Сi}} * D_{A_i} * 100}{S_{A_i} * m} \quad (2)$$

где: $K_{\text{ТПН}}$ - поправочный коэффициент ТПН по бензонитрилу (БН),
 $S_{\text{ТПН}}$, $S_{\text{БН}}$ - площади хроматографических пиков ТПН и БН, мм^2 ,
 $R_{\text{БН}}$ - навеска бензонитрила, г,
 m - масса навески анализируемой смеси, г.

Для разработки методики нами получены композиции карбамида и аммофоса с различным содержанием ТПН от 0-13%. ТПН вводили в горячий плав карбамида, имеющим температуру 135°C . Через определенные промежутки времени (0, 15, 30, 60 минут) проводили отбор проб и анализировали на содержание ТПН. Для получения ТПН-содержащего аммофоса, ТПН вводили в нейтрализованную аммиаком аммофосную пульпу, поскольку при смешении ТПН с фосфорной кислотой возможно его разложение.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что организация крупнотоннажного производства карбамида и аммофоса, содержащих ИВИН, БИОН, 5-ХБИОН, ТПН, не представляет особых затруднений. При этом следует подчеркнуть, что последние являются вполне доступными физиологически активными веществами.

ВЫВОДЫ

Методом визуально-политермическим, исследованы плавкость и растворимость в трех бинарных и восьми тройных водных системах, компонентами которых являются физиологически активные вещества N-окись-2,6-диметилпиридина (ИВИН), бензимидазолон (БИОН), 5-хлорбензимидазолин(5-ХБИОН), β -(2-тетрагидрофурил)пропионитрил (ТПН) и дигидроорто-, гидроортофосфаты аммония, карбамида, аммиак, ортофосфорная кислота.

При этом установлено:

1. Системы, включающие бензимидазолин-2-она, 5-хлорбензимидазолин-2-она к ортофосфорную кислоту, аммиак, карбамид, β -(2-тетрагидрофурил)пропионитрил и карбамид простого типа без образования новых химических соединений.

2. В системах, состоящих из N-окись-2,6-диметилпиридина и ортофосфатов аммония, карбамида, впервые установлено образование двух новых соединений следующего состава $C_7H_9NO \cdot H_2O$, $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$

3. Выделенные из систем $C_7H_6N_2O$, $C_7H_5N_2OCl$ и новые соединения $C_7H_9NO \cdot H_2O$, $C_7H_9NO \cdot CO(NH_2)_2$ идентифицированы различными термогравиметрическим, рентгенофазовым, ИК-, УФ- и Масс-спектроскопическими методами физико-химического анализа.

4. На основе проведенных физико-химических исследований растворимости, плавкости систем и технологических исследований с изучением реологических свойств растворов ЭФК, плава карбамида, данных по накоплению биурета в карбамиде, содержащий физиологически активные вещества (ФАВ), предложена технологическая схема получения аммофоса и карбамида,

модифицированных различными физиологически активными веществами. Сущность технологии заключается в ТОМ, ЧТО часть кислоты или пульпы отводится в реактор и в этом объеме растворяются физиологически активные вещества, а затем смешиваются с основным потоком кислоты или пульпы.

5. Разработаны методы спектрофотометрического определения БИОНа, 5-ХБИОНа, ИВИНа и газохроматографического определения ТПН в составе полученных удобрений.

6. На лабораторной опытной установке получены опытные партии аммофоса и карбамида, содержащих различные физиологически активные вещества, обладающих хорошими физико-химическими и товарными свойствами.

FOR AUTHOR USE ONLY

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.m24.ru/news/obshchestvo/>
2. <https://ru.wikipedia.org/wiki>
3. Унанянц Т.П. Современное состояние и прогноз мирового производства и потребление минеральных удобрений к 2000 году //Химия в сельском хозяйстве. -1978. - № 4, - С.51-57. .
4. FAO, Annual Fertilizer Review, 1973-1996.
5. О повышении роли науки в развитии агропромышленного комплекса страны (Краткая информация о сессии ВАСХНИЛ, проходившей 29 ноября 1983 г.) //Химия в сельском хозяйстве. -1983, - №3. -С.58-60.
6. Новый регулятор роста растений - ИВИН /Кухарь В.П., Карабанов Ю.В., Павленко А.Ф., Петренко В.С. и др. // Физиологически активные вещества, -Киев: Наукова думка, - 1986. -Вып. 18. -С 3-14.
7. Справочник по овощеводству, бахчеводству и картофелеводству / Под.ред. А.И.Нуритдинова и др. - Ташкент: Мехнат. 1986. 276 с. .
8. Кулаева О.Н., Цитокинины, их структура и функция, - М.:Наука, 1973. -С.59-66
9. Кадыров Ч.Ш. Целенаправленный синтез растительных регуляторов, гербицидов и фунгицидов. /Регуляторы роста растений и гербициды. -Ташкент: Фан, 1978. -С.5-30.

10. Химия и пестицидная активность некоторых замещенных бензимидазолии-2-онов/Акбарова М., Аюпова А.Т., Халиков С.С, Молчанов Л.В., Кадыров Ч.Ш.- Фергана: Ферганский политехнические институт, 1985. - 31 с,
11.А.с. № 529787 (СССР) Кл. А 01 // 5/0011, А 01 // 9/20, А 01// 9/28.
Стимулятор роста хлопчатника/Умароо А. А., Кадыров Ч.Ш., Кодяков А.А., Галустьян Г.Г. - С грифом "Не подлежит опубликованию в открытой печати".
- 12.Галустьян Г.Г. Свободнорадикальное цианэтилирование, пиридиэтилирование и карбоксиалкилирование арил-, цикло- и оксидилоалканов. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Ташкент, 1984. -47 с
- 13.Эйнисман А.В. Научное координационное совещание по проблеме "Химические регуляторы в растениеводстве" //Химия в сельском хозяйстве. -1975; -№6. –С.76-77.
- 14.Вангай Е.В, Повышение эффективности азотных удобрений путем применения, ростовых веществ //Сборник работ молодых ученых НИИ и ВУЗов Министерства сельского хозяйства УзССР. -Ташкент: Фан, 1962. Вып. 1. -С. 12.
- 15.Набиев М.Н., Журавская С.А., Семенова Л. П., Сидорова В.Р. Сочетание удобрений с пестицидами в хлопководстве. -Ташкент: Фан, 1972. - 144 с.
- 16.Тухтаев С.» Физико-химические основы получения комплексных удобрений, содержащих микроэлементы, физиологически активные

- вещества и дефолиантов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Ташкент, 1983. -46 с.
17. Пат. ФРГ В 1183303. К 1: А 01 п. Стимулирование роста и урожайности растений /Bartels M, Taubel N, Zimmermann R-РЖХим, 1967, 8 Н 556 Л.
18. Указания по опытно-производственному применению тетранила (ТПН) 90%-ной жидкости на хлопчатнике, :Госагропром. комитет СССР. 1986. - 6 с .
19. Захарченко В. А. Оптимальные экономически обоснованные уровни использования пестицидов и минеральных удобрений в земледелии //ЖВХО им, Д.И.Менделеева -1984.-Т.29. - № 1. -С.15-21,
20. Юнусов Д.Х. Исследование процессов получения комбинированных удобрений, содержащих янтарную кислоту и микроэлементы (медь,цинк): Автореф, дис, ... канд. хим. наук. -Ташкент, 1973. - 28с,
21. Гафурова М.Т, Мочевино-формальдегидные растворы и удобрения, содержащие ростовые и гербицидные вещества: Автореф, дис. ...канд. техн. наук. -Ташкент, 1987. - 20 с
22. Исабаев З. Взаимодействие моноэтаноламина с нитратом, сульфатом, фосфатами аммония и фосфорной кислоты: Автореф. дис ... канд. хим. наук. -Ташкент, 1983. - 22 с.
23. Мирзаев Ф.М., Юнусова П.Т. Физико-химические и технологические исследования процессов получения удобрений на основе нитрата карбамида и некоторых физиологически активных веществ //Тезисы докладов городской научно-технической конференции "Наука

- производству", посвященной 50-летию г.Чирчика, 24-25 апреля, г.Чирчик. -1984. -С.79.
24. Юнусова П.Т. Разработка физико-химических основ процессов получения удобрений на основе нитрата карбамида и некоторых физиологически активных веществ. Автореф, ... канд. хим. наук. - Ташкент, 1986. - 21 с.
25. Нарходжаев А.Х. Физико-химические исследования систем на основе нитрата мочевины и компонентов минеральных удобрений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Ташкент, 1981. - 22 с.
26. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса разложения цементной пыли азотной кислотой / Химия и химическая технология. – 2010. – № 4. – С. 13-16.
27. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Нейтрализация азотнокислотной вытяжки цементной пыли и получение жидкого азотно-кальциевого удобрения / Химическая технология. Контроль и управления. – 2010. – № 6. – С.
28. Таджитдинов Б.Д. Мобилизация почвенных цосуатов и повышение эффективности фосфорных удобрений на посевах хлопчатника: Автореф. Дис. ... канд. с.-х. наук. -Ташкент, 1980, - 22 с.
29. Нарходжаев А.Х., Аскарлова Ф.С., Ишанходжаев С.С. Удобрения с физиологически активными веществами //Тезисы докл ...XIV Всес.

- научн.-техн. конфер. по технологии неорган, веществ и мин, удобрений, 27 мая 1988. -Львов, 1988. - С.57.
- 30.Ишанходжаев С. С. Получение аммофоса и карбамида, содержащие дикарбоновые кислоты: Автореф, дис. ... канд. хим. наук. -Ташкент, 1989. -21 с,
- 31.Аскарлова Ф.С Физико-химические исследования получения карбамида и аммофоса, содержащих дикарбоновые кислоты: Автореф. дис ... канд. хим. наук. -Ташкент, 1991. -18 с
- 32.Закиров Б,С Физико-химическое исследование тройных систем физиологически активных веществ с компонентами минеральных удобрений: Автореф.дис. ... канд. хим.наук. -Ташкент, 1979.-21 с
33. Кучаров Х. Физико-химические основы получения бесхлорных калийных удобрений, содержащих микроэлементы и физиологически активные вещества: Автореф. дис, ... канд. хим. наук. -Ташкент. 1981.- 23 с.
- 34.Мансуров У.Н. Получение аммофоса. и карбамида, содержащих физиологически активные вещества - уророст и розалин: Автореф.дис. ... канд. хим. наук. -Ташкент, 1989. - 23 с
35. Гулямова З.Ф, Физико-химические основы производства карбамида, аммофоса и калийных удобрений с солями нафтеновых кислот: Дис...канд.техн. наук. -Ташкент,1984 - 181 с.
36. Волков М.Т.Эффективность применения нефтяного ростового вещества (НРВ) под яровую пшеницу и другие зерновые культуры в

- условиях Омской области: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. -Баку, 1969. -20 с.
37. Ёрозов Т.С. Қизилқум фосфоритлари асосида инсектицид хусусиятли ўғитлар олиш // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент, 2008. -№3. -Б. 74-76.
38. Ёрозов Т.С. Қизилқум фосфоритларини фаоллашишига олтингугурт-нинг таъсири // Ўзбекистон кимё журнали. - Тошкент, 2010. -№3. -Б. 98-101.
39. Ёрозов Т.С., Таджиев С.М., Тухтаев С., Хайруллаев Ч.К. Қизилқум фосфоритларининг нитрат кислотаси билан парчаланишига олтингугурт таъсири // ЎЗР Фанлар академиясининг маърузалари. -Тошкент, 2010. -№4. -Б. 53-56.
40. Ёрозов Т.С., Таджиев С.М., Тухтаев С. Қизилқум фосфоритларини олтингугуртли сульфат кислота суспензияси билан парчаланиши // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент, 2010. -№5. -Б. 30-33.
- 41.Обуткова Е.В., Удобрения пролонгированного действия, содержащие нитрат гуанидына: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.(ДСП) -Ташкент, 1388. -23 с.
- 42.Жуманиязов М. Ж, Удобрения пролонгированного действия, содержащие гексаметилентетрамин: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Ташкент, 1987. -23 с

43. Блешинская Л.С. Взаимодействие амидов кислот с компонентами минеральных удобрений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 1985. -23 с,
44. Джаппаров А. Получение удобрения, содержащих ингибитор нитрификации азота - дициандиамид на основе технического цианамид кальция: Автореф, дис ... канд. техн. наук. (ДСП) -Ташкент, 1985. - 23 с.
45. Сафина В.Х. Получение химических регуляторов роста и развития растенийна основе цианамидов кальция, натрия в сочетании с минеральными удобрениями: Автореф. дис ... канд. техн. наук. (ДСП) - Ташкент, 1990. -23 с
46. Шибельгут Р.Й., Дициандамидсодержащие удобрения на основе растворов, кислой соли цианамид кальция, неорганических кислот, карбамида и аммофоса: Автореф. дис ... канд. техн. наук. (ДСП) - Ташкент, 1990. - 205 с
47. Абдирахмонов С. А., Получение удобрения, содержащих ингибиторы процессов нитрификации азота - дициандиамид и динитрификации - тиомочевину на основетехнического цианамид кальция и серу-содержащих добавок: Автореф. дис ... канд. техн. наук. (ДСП) -Ташкент, 1991. - 20 с.
48. Амилена Д.А. Взаимодействие метионина, глицина с компонентами минеральных удобрений и химических -кормовых добавок: Автореф. дис ... канд. хим. наук. -Ташкент, 1989. - 24 с
49. Канглиев Ш.Т. Взаимодействие треонина, триптофана, гидрохлорида лизина с компонентами минеральных удобрений и химических

- кормовых добавок: Автореф, дис. . . . канд. хим.наук. -Ташкент, 1989. - 24 с
- 50.Каримова Х.М. Взаимодействие аланина, фкнилаланина с компонентами минеральных удобрений и химических кормовых добавок: Автореф дис.. канд. хим. паук. -Ташкент, 1990. - 23с. 51. Разработка технологии получения карбамида, модифицированного КМП /Водопьянов В.Г., Полекова З.А., Магидов Е.М., Михайлов Ю.И, //Химическая промышленность, -1991. - № 11. -С.26
51. Ёрозов Т.С. Олтингугуртнинг инсектицид хусусиятлари // “Табий фанларнинг долзарб муаммолари” республика ёш олимлар илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. - Самарканд, 2008. -Б. 199-200.
52. Исследование свойств карбамида со стимулятором роста растений /Тихонович Э.А., Кабанов В.Ф., Крылов С.С, Немченко В.А. и др. //Химическая промышленность. -1991. - № 11. -С.669.
53. Эффективность гуматов в Курганской области /Немченко В.В., Рыбина Л.Д. и др.//Химизация сельского хозяйства. -1991. - № 8. -С.45.
54. Душкин А.Н, Беспалова н.С. Комплексное действие удобрений, микроэлементов и регуляторов роста //Химизация сельского хозяйства, - 1990. - № 6. - С. 59.
55. Огинова И.А., Хлызина Н.В., Юрович Е.Т. Комплексы регуляторов роста растений //Химизация сельского хозяйства. - 1990. - № 3.- С. 67.
56. Справочник по пестицидам //Н.Н.Мельников, К.Б.Новожилов, С.Р.Белан, Т.Н.Пылова. -М.:Химия, 1985. - 352 с.

57. Boekelheide V, Linn W.J. Rearrangements of N-Oxides. A Novel Synthesis of Pyridil Carbinols and Aldehydes // J. Amer Chem. Soc. - 1954. - Т. 76. - № 5. - Р. 1286-1291
58. Чумаков Ю.И. Пиридиновые основания. - Киев: Техника, 1965. - 191 с.
59. Влияние ИВИНа на развитие и ускорение созревания хлопчатника // Ю.В. Карабанов, Л. Д. Прусакова, Н.А. Паренко и др. // Физиологически активные вещества. - 1986. - В. 18. - С. 90-91.
60. Братолобова А.Б., Павленко А.Ф., Шлипкина Н.А. Хроматографическое определение N-окси-2,6-лутидина. Методы анализа и контроля качества продукции и химия промышленности. - 1978. — В 11 — С. 6—7.
61. Jshikawa M., Sai Z-P. Separation and purification of domestic coal-tar bases. VI. Syntheses of Pyridine homolog N-Oxides // J. Pharm. Soc. Japan. - 1943. Y. 63. P. 78. - 1950. - Y. 44. - P. 7321.
62. Чумаков Ю.И. N-окси алкилпиридинов // Методы получения химических реактивов и препаратов. - В. 7. - 1963 - С. 58-60.
63. Дополнения к "Списку химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками и регуляторы роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1982-1984 годы" // Защита растений. - 1984. - № 2. - С. 56.
64. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1986-1990 годы.

- Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при Минсельхозе СССР. -М., 1987.
65. Медведь Л.И., Каган Ю.С., Спыну Е.И. Пестициды и проблемы здравоохранения /Жури. Всесоюзи. хим. о-ва им.Д.И.Менделеева. -1968. - № 3, -С.263-271.
66. Исследование методов синтеза и химических свойств новых типов полигалогенорганических соединений - потенциальных Физиологически активных веществ и пестицидов //Заключительный отчет. Часть I. - Киев-Институт органической химии АН УССР. 1983.
67. Кефели В.И, Фитогормоны и природные ингибиторы в процессах роста растений /Биология развития растений. -М. :Наука, 1975.-258 с.
- 68.Сергеева Т. А. Методика лабораторных испытаний гербицидов //Защита растений. -1963. - № 2. -С42-43.
- 69.Турецкая К.Х. Физиология корнеобразования у черенков и стимуляторы роста. -М.:Наука, 1961, -280 с,
- 70.Турецкая Р.Х. Эндогенные факторы корнеобразования растений. - М.:Наука, 1961. -С.126-145.
- Турецкая. Р.Х., Поликарпова Ф.Я. Вегетативное размножение растений с применением стимуляторов роста. -М.:Наука, 1968. -34 с.
- 71.Николаевска А.О., Иващенко Я.М., Карабанов Ю.Б.- Застосування нового стимулятора - препарату № 31 - при вирощуванні помидор в огурц в //Овоч вництво баштанництво. -1973. -В 16. -С 1925

72. Результати випробування нового стимулятора (препарат 31) на огородах в умовах грядки /Власюк Н. А., Иващенко Я. М., Божуха В. И. та ін. //доп. АН УРСР, сер. М. 1969. - №2. - С.158-161.
73. Червченко Т. М. Регулятора росту в культурі закритого ґрунту, - К.: Наук. думка, 1975. - 76 с.
74. Розгова Г. Н., Степура Г. С., Петренко В. С. Влияние N-оксида 2,6-лутидина и пиколиновой кислоты на некоторые биохимические и ростовые процессы на ранних фазах развития яровой пшеницы. /Физиологически активные вещества. -1979. -В.11. -С.75-78.
75. Влияние ростостимулирующего вещества N-оксида, 2,6-лутидина на фосфорилирование и светиндуцированный транспорт протона в хлоропласте/Болкова И. В., Иващенко Я. Н., Василенок Л. И. и др. //Физиология и биохимия культур. растений; -1977. -В.9-№5.-С.527-531.
76. Петренко В. С., Розгова Г. П., Степура Г. С. Влияние некоторых стимуляторов роста растений на динамику белковых веществ яровой пшеницы, // Физиологически активные вещества. -1980. -В. 12. . -С.67-70,
77. Югай Физико-химическое исследование взаимодействия формамида с компонентами минеральных удобрений: Автореф, дис. канд. хим. наук. -Ташкент, 1981. - 22 с, 33.
78. Реконструкция по опытно-производственному применению регулятора растений ИВИНа на огурцах и томатах в открытом и защищенном грунте. -М. МСХ СССР. 1984. -6 с.

79. Жукова И.С. Регуляторы роста огурцов и томатов //Химия в сельском хозяйстве. -1984. –В 22. - 8. –С 43-45.
80. Сравнительная оценка новых стимуляторов роста растений при выращивании огурцов /Николаевская А.А., Карабанов Ю.В., Ивашенко Я.Н. и др. //Физиологически активные вещества. -1973. -В. 5. –С 91-92.
81. Препарат 31 - новый стимулятор плодообразования /Результаты научных исследований - в практику сельского хозяйства. Ивашенко Я.Н., Кухарь В.П., Гололобов Ю.Г. и др. -М.:Наука, 1982. -С 149-154.
- 82.. Зражевский М.Н., Кочина О.А. Новые физиологически активные препараты из производных пиридина -IX Менделеев, съезд по общ. и прик. химии. Секция хим. средств регулирования роста и защиты растений, -М.: Наука, 1965. –С.17.
- 83.. Гамбург К.З., Кулаева О.П. Регуляторы роста растений, -М.: Колес, 1979, -246 с.
84. Поиск корреляционных связей между гербицидной активностью и химической структурой некоторых производных бензимидазола. /Кадьров.Ч.Ш., Аюпова А.Т., Умаров А.А., Лой И.И., Межинская Г.А.//Физиология растений. -1974, -Т.21. -№6. -С.1278-1281.
85. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. –М.Химия. 1974, -768 с.
86. Фунгициды /отв. ред. Н.Н. Мельников. –Ташкент.Фан, 1980. -156 с.

87. Кадыров Ч.Ш. Химия и пестицидная активность бензимидазолов/Регуляторы роста растений и гербициды. – Ташкент.Фан. 1978. –С.65-123.
88. Халиков С.С. Синтез потенциальных пестицидов в ряду С – и N- алкил(амил) – бензимидазолин-2-она и его иролзподных. Автореф. дис. . . канд.хим. наук. -Ташкент, 1984, -23 с.
89. <https://fertepro.uz/?yclid=1752921567648320206>
90. Эркаев А.У., Турсунова И.Н., Мардонов У.М. Применение расчетно-графических и спектрофотометрических методов для исследования системы “NO₂-H₂O-X”// Химия и химич. технол. науч.-техн. жур.- 2009. - №2.- С. 6-8.
91. Мардонов, И.Н. Турсунова, Р.М. Шукуруллаева, Т.И. Нурмуродов, Н.О. Юнязева, Ш. Ходжаева. Исследование процессов растворения карбоната и фосфата кальция под действием диоксида азота.// Сборник научных статей. межд. науч. конф. «Инновация». Ташкент. - 2004. – С. 56-59.
92. Нурмуродов Т.И, Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Шукуруллаева Р.М., Эркаев А.У., Раимжонов Б.Р. Использование диоксида азота в переработке фосфоритов Центрального Кызылкума. // Сборник трудов международной науч.-техн. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». - Москва-Бишкек.- 2004.- С.158-160.
93. Турсунова И.Н., Шукурбекова З.Ф., Журабекова Г.К.,

- Мардонов У.М. Изучение растворения нитрозных газов системе “ $\text{NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ”.// Труды межд. конф. молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”. - Томск. - 20-23 мая, 2008. - С.208-210.
94. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Разработка технологии жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений из цементной пыли / Химическая технология. Контроль и управления. – 2010. – № 6. – С.
95. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Отделение нерастворимого остатка из пульпы после азотнокислотного разложения цементной пыли / Отделение нерастворимого остатка из пульпы после азотнокислотного разложения цементной пыли Химия и химическая технология. – 2011. – № 1. – С.
96. Материалы III. Всесоюзной конф, по разработке и применению гербицидов в сельском хозяйстве /Кадыров Ч. Ш. , Аюпова А.Т., Косяковская М. Н. , Рахимов А. А. и др. -М., 1969. -С.39.
97. Кадыров Ч.Ш. Гербициды и фунгициды как антиметаболиты и ингибиторы ферментных систем. –Ташкент.Фан. 1973.-№7.-С.123-126
98. Умаров А. А., Лой И. И., Кадыров Ч.Ш. //Агрохимия, -1973. - Р 7. —С. 123—126.
99. Pulowski T.J.Pr ch. -1899.-У.59.-р.251.

100. Эфрос Л.С., Ельцов А.В. //Журн. Орган. химии. -1957. - Т.27. –С.127.
101. Clark R.L., Resselano A.A// J Am Chem Soc.-1958. - V . 80. -p. 1657.
102. Симонов А.м. , Подарскип Л .С . //Зурн, орг. химия, -1Х3. -Т. 3о. - 8,^380.
103. Ельцов А.В., Кузнецов В.С., Колесова М .Б. //Журн. орг. химии. -1965. -Т.І.-№6. -С. 1117.
104. Dovoll J//J Chem.Soc.-1960.-С.308.
105. Dovoll J., Loney D.H// J Chem.Soc.-1960.-С.314
106. Бензимидазолонь - новьй класс регуляторов роста растений. //Кадыров Ч.Щ., Косяковская М.И, Аюпова А.Т. и др. //Агрoхимия, 1963.-№11.-С161.
107. Эфрос А.М., Федосеева М.Н. //ДАН СССР. -1962. -Т.146. - № 1.
108. Денисова .Р.А., Растительные ресурсы, –М.: Наука, 1965, Т.1. В. 3. -425 С.
109. Кузнецова Г.А. Природные кумарины и фурукумарины. -Л .: Наука, Ленинград, отд-ние. 1967. - 248 с.:
110. Мельников Н.Н. Химические средства защиты растений. – М.:Химия, 1980. - 288 с .
111. Патент 1203040 (Англия) 5-нитрофурил-2-изоксазолы и составы на их основе/Howarth Craham Arth, Hayle William.-Опубл. В РЖХ, 1971, 7 М377 Н.
112. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками и регуляторов роста

- растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1986-1990 годы. Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при Минсельхозе СССР - М., 1987.
113. Абдувалиев А.А. Технология стимуляторов роста хлопчатника тетрагидрофурилпропионитрила, натриевой соли гамма-фенил-масляной кислоты и дефолианта бутилкантакса. –Автореф. дис. . . . канд. техн. наук. -Ташкент, 1985. - 22 с.
114. А.с. 876643 (СССР). Способ получения тетрагидрофурилпропионитрила /Абдувалиев А.А., Арипов Х.Н., Шакиров Т.Т., Галустьян Г.Г. и др. -Опубл. в Б.И., 1981. №40.
115. Совместное применение ТПН с инсектоакарицидами /Информационный лист о передовом производственном опыте. Серия: Защита растений, хлопководство.
116. Бергман А.Г., Лужная Н.Н, Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. -М. :АН СССР, 1951. -232 с.
117. Андрей Георгиевич Бергман. Некролог /Ленешков И.Н, Проценко Н.И., Ильясов И.Н., и др. // Журн. неорган, химии. - 1974. -Т. 19. -№6. - С.1684-1687.
118. VI Всесоюзный Менделеевский съезд по теоретической и прикладной химии (25 октября – 1 ноября 1932 г.) //Тез. докл. -Харьков, 1932. -Т.2. -Вып.1. -С.631-637.

119. Трунин А.С, Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. - Куйбышев: Куйбышевский политехнический институт, 1977. -94 с.- Рук. Деп. В ВИНТИ 6 февраля, 1978. №584-78.
120. Кельман Ф.Н., Бруцкас Е.Б., Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений.-М.:Госхимиздат, 1963. - 351 с.
121. Руководство по анализу и производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений /Под ред. И.Б.Мойжеса. – Л.:ЛенМИИГИПРОХИМ. Химия, 1973,-216 с.
122. Мидерль Д., Нидель В. Микрометоды количественного органического анализа. –М.:Госхимиздат, 1949. -С. 73-94.
123. ГОСТ 24614-81. Кулонометрический метод определения воды.
- 124.. ГОСТ 2081-75. Карбамид. Изд. официальное. М. :Изд-во стандартов, 1975. и 1981.
125. Практическое руководство по термографии /Л.Г.Берг, Н.И.Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г.Пуринов. –Казань: Казан. ун-т, 1976. -222 с.
126. Берг Л.Г. Введение в термографию.- М.:Наука, 1969. - 395 с.
127. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.:Химия, 1986. -С. 178.
128. Крешков А.И. Основы аналитической химии. – М : Химия, 1975,-Т. 2. -С 306.
129. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. -М.-Л.:АН СССР, 1947. -876 с.

130. Физические метода органической химии /Под ред. Л. Байсберга.- М.:ИЛ,1950.-Т.1.-582 с.
131. Кульман А. Г. Физическая и коллоидная химия. 3-е изд. перераб.– М.:Пищепромиздат, 1963. -504с.
132. Позин М. Е., Копылев Б. А., Тумаркина Е. С., Бельченко Г. В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. /2-е изд. перер. и доп. -Л.:Госхимиздат, 1968. -С.93 (376 с).
133. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных и химических продуктов. –М.-Л.:АН СССР. 1947. -238 с.
134. Когай М.Р., Абидов И., Когай С.К. Получение комплексных удобрений, содержащих физиологически активное вещество //Тез. докл. XV Всесоюзн. конфер. По хим. Технолог. неорган, в-в "ХТНБ-91", 29-31 мая 1991 г. -Кавань, 1991. -С.01-52.
135. Бергман А.Г., Определенкова Л.Б. Политерма растворимости тройной системы вода - мочевины - диаммонийфосфат//Журн,прикл. химии. -1967. -Т.40. -№8. -С.1835.
136. Бергман А.Г., Великанова Л.В. Тройная система вода - нитрат аммония-диаммонийфосфат //Журн. прикл. химии. - 1967. –Т.40. - № 8. - С.1835.
137. Трещов А.Г.Взаимодействие мочевины с диаммонийфосфатом //Доклады ТСХА. -1957. -Т.29. -С.402.
138. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида.- Л. Химия, 1970. -448 с.

139. Справочник по растворимости /Составители: В.Б. Каган, В.М. Фридман, В.В.Кафаров.-М.-Л.:АН СССР, 1961, -Т.1. -960 с.
140. Катрицкий А. Физические методы в химии гетероциклических соединений. -М.: Химия, 1966. –С585.
141. Ёрозов Т.С., Таджиев С.М., Тухтаев С. Олтингугуртли суперфосфат // Материалы Конференции «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан». –Нукус. 16-17-март, 2011.-Б. 84-85.
142. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: ИЛ, 1963.
143. Корянин А.Г., Гальперин В. А. Термография мочевины и продуктов ее пиролиза //Журн. Орган. Химии. -Т.УН. -1971.
144. Сулайманкулов К.С. Соединения карбамида с неорганическими солями. –Фрунзе:Илим, 1971. -224 с.

Содержание

1.	Введения	3
2.	Глава 1. Литературный обзор.	18
3.	1.1. Получение и применение физиологически активных веществ совместно с минеральными удобрениями.	18
4.	1.2. Эффективность применения ИВИНа в сельском хозяйстве	23
5.	1.3. Бензимидазолон и его производные и сельском хозяйстве	26
6.	1.4. Применение производных, фурана в сельском хозяйстве	32
7.	Глава 2. Методика исследований Сущность визуально-политермического метода	36
8.	Глава 3. Исследование взаимодействия в системах, состоящих из <i>n</i> окси-2,6-диметилпиридина и дигидро-, гидроортофосфатов аммония, аммофоса, карбамида	41
9.	3.1. Диаграмма растворимости компонентов в системе <i>N</i> окси-2,6-диметилпиридин - гидроортофосфатов аммония - вода	41
10.	3.2. Система <i>N</i> окись-2,6-диметилпиридина-гидроортофосфат аммония - вода	45
11.	3.3. Диаграмма системы <i>N</i> -окись-2,6-диметилпиридина-90% дигидроортофосфат аммония + 10% гидроортофосфат аммония - вода	47
12.	3.4. Политермическая диаграмма системы <i>N</i> -окись-2,6-диметилпиридина - карбамид - вода	50
13.	Глава 4. Исследование систем на основе бензимидазолин-2-она, 5-хлорбензимидазолин-2-она и ортофосфорной кислоты, аммиака и	55

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

	карбамида, β -(2-тетрагидрофурил) пропионитрила и карбамида	
14.	4.1. Диаграмма системы бензимидазолин-2-она -ортофосфорная кислота - вода	55
15.	4.2. Политермическая диаграмма системы, 5-хлорбензимидазолин-2-она ортофосфорная кислота - вода	57
16.	4.3. Политермические разрезы системы	60
17.	4.4. Диаграмма плавкости системы бепзимидазолин-2-она - карбамид	62
18.	4.5. Диаграмма плавкости системы 5- хлорбензимидазолин-2-он - карбамид	64
19.	4.6. Диаграмма плавкости системы в- (2-тетрагидрофурил)пропионитрил - кадрамид	66
20.	Глава 5. Физико -химическое изучение твердых фаз, образующихся в исследованных системах	69
21.	5.1. Исследование синтезированных соединений на основе N-окиси-2,6- диметилпиридина	69
22.	5.2. Исследование производных бензимидазолин-2-она и β -(2- тетрагидрофурил) пропионитрила	76
23.	Глава 6. Разработка технологии удобрений, содержащих физиологически активные вещества- бион, 5-хбион, ивин, тпн.	84
24.	6.1. Технология аммофоса, содержащего бион, 5-хбион, ивин, тпн	85
25.	6.1.1. Получение аммофоса, содержащего ивин, тпн.	85
26.	6.1.2. Технологические исследования получения аммофоса, содержащего БИОН, 5-ХБИОН	90
27.	6.2. Технология карбамида, модифицированного физиологически активными веществами	94
28.	6.2.1. Влияние ИВИНА, ТПНА, БИОНА,	95

Технология получения минеральных удобрений
с биологически активными соединениями

	5-ХБИОНа на накопление биурета в плаве карбамида	
29.	6.2.2. Получения карбамида, содержащего БИОН, 5-ХБИОН, ТПН, ИВИН.	99
30.	6.2.3. Физико-химические и механические свойства полученных комплексных удобрений	102
31.	6.3. Разработка методов определения ИВИНа, БИОНа, 5-ХБИОНа, ТПНа в составе ФАВ-содержащих карбамида и аммофоса.	110
32.	Выводы	119
33.	Литература	121

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

ОБ АВТОРАХ



Абидов Иброхимжон, 15 сентября 1956 г.р. В 1978 году с отличием окончил химический факультет Ташкентского гос. университета. В 1995 году завершил научную работу и получил степень кандидата технических наук. С 1979 по 1999 год работал ассистентом, старшим преподавателем, доцентом Наманганского филиала Ташкентского политехнического института, с 1999 по 2017 год работал директором Наманганского медицинского колледжа. В настоящее время он работает доцентом кафедры химии в НамМТИ.



Хошимов Фарход Файзуллаевич, 20 апреля 1969 года рождения. В 1976 году окончил 40-ю школу в Намангане, в 1993 году с отличием химический факультет Ташкентского государственного университета. В 2012 году завершил научную работу и получил степень кандидата технических наук. С 1993 по 2015 год работал на химическом факультете НамГУ, с 2015 года по настоящее время.



Ахундадаев Абдугани Комилжон угли, родился 6 августа 1992 года. В 2015 году окончил Наманганский государственный университет, в 2017 году - химический факультет Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека. С 2018 года работает на кафедрой химии НамИТИ. В настоящее время он является докторантом НУУз имени Мирзо Улугбека.



Солиев Мухаммаджон Исматуллаевич, 26 марта 1984 года рождения. В 2011 году окончил Наманганский государственный университет, в 2014 году - химический факультет Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека. С 2017 года работает на кафедрой химии НамИТИ. В настоящее время является докторантом НУУз имени Мирзо Улугбека.

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!**



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на
www.morebooks.shop

KS OmniScriptum Publishing
Brivibas gatve 197
LV-1039 Riga, Latvia
Telefax: +371 686 20455

info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY