

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 665,6,013

Турахужаев Саидакбар Анвар угли

ПОЛУЧЕНИЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ
БУРОГО УГЛЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Специальность: 5А320402 – Химическая технология органических
веществ (химическая технология продуктов основного
органического синтеза)

Руководитель, д.х.н., проф.

Максумова О.С

Рекомендован к защите решением
заседания кафедры «Органическая
химия и технология основного
органического синтеза

№ ___ от « ___ » _____ 2012 г.

Заведующий кафедрой
д.х.н., проф.

Максумова О.С

Заведующий отделом магистратуры
ТХТИ, к.т.н, доцент

Мухамедов К.М

Ташкент – 2012 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ (литературный обзор).....	6
1.1 Синтез и исследование стимуляторов роста растений.....	6
1.2 Гуминовые удобрения и их роль в сельском хозяйстве.....	12
1.3 Синтез и исследование органической массы углей.....	20
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	29
2.1 Характеристика объектов исследований.....	29
2.2 Методы проведения исследований.....	31
2.3 Физико-химический анализ продуктов.....	34
2.3.1 Определение массовой доли органического вещества.....	35
2.3.2 Определение массовой доли гуматов в органическом веществе.....	38
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ (результаты и их обсуждение).....	42
3.1 Исследование синтеза балластного гумата калия на основе бурого угля.....	42
3.2 Изучение физико-химических свойств синтезированных стимуляторов роста растений на основе бурого угля.....	47
3.3 Математическое моделирование процесса перемешивания при получении гумата калия с использованием программы MATLAB.....	54
3.4 Использование полученного гумата калия в качестве стимулятора роста растений.....	60
3.5 Технологический процесс получения балластного гумата калия.....	63
ВЫВОДЫ.....	64
ЛИТЕРАТУРА.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	71

ВВЕДЕНИЕ

Речь идет о перспективных отраслях экономики, обеспечивающих диверсификацию производства и выпуск высокотехнологичной продукции с высокой добавленной стоимостью на базе рационального использования имеющихся в стране богатых источников сырья и ресурсов.

Особое внимание обращается на реализацию проектов в области высоких технологий, таких, как организация производства синтетического жидкого топлива, строительство новых современных газохимических комплексов по производству полиэтиленовой и полипропиленовой продукции, сжиженного и сжатого природного газа, производство минеральных удобрений и новых видов химической продукции по современным энергосберегающим технологиям, ускоренное развитие энергетики за счет замены устаревшего оборудования на современные парогазовые установки.

Ставится задача обеспечить в ближайшие пять лет темпы роста объемов производства промышленной продукции не менее чем на 60 процентов, увеличить ее долю в структуре валового внутреннего продукта – с 24 процентов в 2010 году до 28 процентов в 2015 году. Опережающее развитие с ростом более чем в два раза получают такие отрасли, как машиностроение и автомобилестроение, химическая, пищевая, фармацевтическая промышленность, промышленность строительных материалов и другие [1].

В этом аспекте производство стимуляторов роста растений для сельскохозяйственных культур, новых альтернативных источников энергоносителей на основе местных твердых сырьевых ресурсов представляет большой научный и практический интерес.

Актуальность проблемы. Стимуляторы роста в последнее время приобретают все большую популярность в растениеводстве. Они увеличивают урожайность сельхозкультур, сокращают сроки созревания, повышают питательную ценность, улучшают устойчивость к болезням,

заморозкам, засухе и другим неблагоприятным факторам, ускоряют прорастание и укоренение, уменьшают опадение завязей и предуборочное опадение плодов, препятствуют полеганию злаков, задерживают цветение до окончания поздних заморозков, борются с сорной растительностью и выполняют многие другие функции.

Из всех известных на сегодняшний день стимуляторов роста, пожалуй, только о гуматах можно совершенно определенно говорить, что и в живых организмах, включая организм человека, они тоже проявляют положительный физиологический эффект.

Объект и предмет исследования. В данной работе используется бурый уголь Ангреноского месторождения, аммофос производства предприятия Алмалык аммофос, оксид калия, мочевины.

Объектом исследования является исследование образования гуминовых веществ из бурого угля. Важнее то, что при этом возникает новый класс природных соединений, не существующих в живых организмах, но необходимых для существования и обеспечения непрерывности современных жизненных форм.

Степень изученности проблемы. К настоящему времени разработаны методы выделения гуминовых веществ из различных природных объектов, определены их химический состав, изучено влияние на почвы, растения, микроорганизмы, рыб, животных. Выявлены возможности использования гуминовых веществ при производстве аккумуляторов, различных фильтров, для приготовления красителей, буровых растворов. В продаже появились растворы, пасты и порошки гуматов, которым приписывают высокую физиологическую активность. Источниками для получения такого рода препаратов служат почвы, торф, сапропели, бурые угли.

Практическая значимость работы. Разработан способ получения балластного гумата калия из бурого угля. Изучено влияние различных факторов: температуры, соотношения исходных веществ на процесс получения балластного гумата калия. Исследована структура и состав

гуминовых кислот из бурых углей физико-химическими методами анализа. Изучена стимулирующая активность полученных гуматов на рост цитрусовых растений.

Цели и задачи данной работы является изучение свойств гуминовых веществ и стимуляторов роста растений на основе бурого угля.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

1. синтезировать бурый уголь Ангренского месторождения и получить балластный гумат калия;
2. провести физико-химический анализ продуктов;
3. провести испытания, влияния различных факторов (температура, изменение соотношения исходных компонентов) на выход синтезированного балластного гумата калия;

Научная новизна работы. Синтезированный нами гуминовое вещество – балластный гумат калия отличен тем что, за основной компонент принят раствор гидроксида калия и бурый уголь, когда в современных препаратах основным компонентом является смесь микроэлементов с растворами гидроксидов калия и натрия. Предлагаемая технология, полученного гумата калия имеет устойчивый выход целевого продукта, при сниженных материальных затратах и энергоресурсов на его получение.

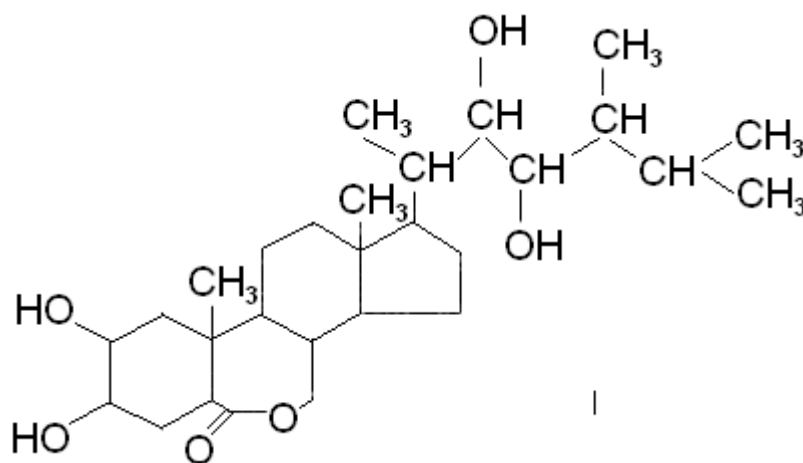
Объем и структура работы. Данная работа включает три главы, в которых рассматриваются применение стимуляторов роста растений, методы исследований и физико-химический анализ продуктов, синтез и исследование балластного гумата калия.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ (литературный обзор)

1.1 Синтез и исследование стимуляторов роста растений

Регуляторы роста растений, органические соединения, стимулирующие или тормозящие процессы роста и развития растений (природные вещества и синтетические препараты, применяемые при обработке сельскохозяйственных культур).

Природные регуляторы роста – фитогормоны, образуются в самих растениях в небольших количествах и необходимы для их жизнедеятельности. К ним относятся ауксины, гиббереллины, цитокинины, brassinosteroids (напр., brassinolid формулы I), стимулирующие рост и развитие растений (напр., биосинтез РНК, ДНК, белков и т.п., рост и деление клеток); абсизовая кислота и эндогенный этилен - ингибиторы этих процессов, способствующие созреванию, увяданию и переходу в состояние покоя.



Кроме фитогормонов в растениях образуются также так называемые вторичные ростовые вещества: флавоноиды, аминокислоты, липиды, карбоновые кислоты (напр., галловая и коричная кислоты-ингибиторы роста), алкалоиды, ненасыщенные лактоны, терпеноиды и др.

Многие фитогормоны и другие вещества со свойствами регуляторов роста образуются также в процессе жизнедеятельности грибов и бактерий,

что может быть использовано для получения их в промышленном масштабе. Так, методом биотехнологии получают гибберелловую кислоту; культивированием соответствующих микроорганизмов получен ряд высокоэффективных регуляторов роста растений: фузикооксины, офиболыны, котиленины, гелминтоспорины и др.; некоторые из них, возможно, найдут практическое применение [4, 5].

Ауксины активируют рост стеблей, листьев и корней, обеспечивая реакции типа тропизмов, а также стимулируют образование корней у черенков растений. Благодаря обнаружению в растениях ауксинов удалось установить внутренние причины ряда ростовых процессов. Однако механизмы регуляции многих форм роста, в частности роста стебля, цветения розеточных растений, нарушения покоя и зеленения листьев выявлены только после открытия гиббереллинов и цитокининов. Гиббереллины индуцируют или активируют рост стеблей растений, вызывают прорастание некоторых семян и образование партенокарпических плодов, а также нарушают период покоя у ряда растений. Цитокинины стимулируют клеточное деление (цитокinesis), заложение и рост стеблевых почек как у целых растений, так и у недифференцированных каллусов, а также продлевают жизнь и поддерживают нормальный обмен веществ у изолированных листьев, вызывают их вторичное позеленение. Из природных ингибиторов роста известны кумарин и его производные, абсцизовая кислота и др. Они тормозят рост растений при переходе их в состояние покоя [4].

Синтетические регуляторы роста стали появляться после синтеза голландским физиологом растений Ф. Кеглем (1931—35) ауксина (индолилуксусной кислоты, ИУК). Затем был проведён синтез сходных соединений с высокой биологической активностью. Наиболее перспективными оказались регуляторы роста типа индолилмасляной, нафтилуксусной и 2,4-дихлорфенилуксусной кислоты (2,4-Д). В 1955 был синтезирован кинетин (цитокинин). Практическое значение имеют синтетические регуляторы роста растений; арил- и арилоксиалифатические

кислоты, оиевые соли, гетероциклические соединения, особенно азотсодержащие [11, 12].

Классифицируют синтетические – регуляторы роста растений по их соотношению с фитогормонами: аналоги ауксинов и цитокининов, антиауксины и антагонисты цитокининов, ингибиторы транспорта ауксинов и биосинтеза гиббереллинов и вещества, выделяющие этилен или способствующие его образованию в растениях.

К веществам, обладающим резко ингибирующим действием, относятся гербициды, уничтожающие сорную растительность. Синтетические ингибиторы, в отличие от природных, способны более резко подавлять ростовые процессы; они длительный период не поддаются инактивации растительными тканями; характер их действия часто связан не только с ростом, но и с нарушением морфогенетических процессов [11, 16].

На сегодняшний день все более популярным становятся относительно новый класс веществ, используемые в качестве стимуляторов роста растений – это гуминовые вещества.

Гуминовые вещества (от лат. *humus* - земля, почва) были впервые выделены из торфа немецким ученым Ф. Ахардом (F. Achard) в 1786 году и уже более 200 лет изучаются учеными разных стран. В 1981 году было принято решение о создании Международного общества по изучению гуминовых веществ (International Humic Substances Society - IHSS), первым президентом общества был избран Р.Л. Малколм (R.L.Malcolm), США. Первая Международная конференция состоялась в 1983 году в штате Колорадо (США). Теперь такие встречи проходят регулярно.

Различают несколько групп гуминовых веществ:

1. гуминовые кислоты, растворимые только в щелочных растворах;
2. гиматомелановые кислоты, извлекаемые из сырого остатка (геля) гуминовых кислот этиловым спиртом;
3. фульвокислоты, растворимые в воде, щелочных и кислых растворах; в составе последних различают истинные фульвокислоты в понимании

У. Форсита, которые отделяют из кислоторастворимой фракции на активированном угле, и в понимании И.В. Тюрина, согласно которому фульвокислотами называют все вещества, находящиеся в кислом фильтрате после осаждения и отделения гуминовых кислот;

4. гумин - практически нерастворимое и неизвлекаемое из природных тел и компостов органическое вещество.

О всех этих группах гуминовых кислот обычно говорят во множественном числе (например, гуминовые кислоты), поскольку их состав и свойства меняются в зависимости от источника гуминовых веществ, но даже в препаратах, полученных из одного источника (одного типа почв, торфа, угля), они неоднородны, полидисперсны и представлены большим набором сходных по строению, но неидентичных молекул [22-24].

Все гуминовые вещества образуются в результате постмортального (посмертного) превращения органических остатков. Превращение органических остатков в гуминовые вещества получило название процесса гумификации. Он идет вне живых организмов как с их участием, так и путем чисто химических реакций окисления, восстановления, гидролиза, конденсации и др. В отличие от живой клетки, в которой синтез биополимеров осуществляется в соответствии с генетическим кодом, в процессе гумификации нет какой-либо установленной программы, поэтому могут возникать любые соединения, как более простые, так и более сложные, чем исходные биомолекулы. Образующиеся продукты вновь подвергаются реакциям синтеза или разложения, и такой процесс идет практически непрерывно. В результате многочисленных реакций в природных телах накапливаются только наиболее устойчивые соединения, существующие более длительное время, чем лабильные вещества. Иногда говорят, что у них выше среднее время пребывания в почве или другом природном теле. В растительных остатках преобладают сравнительно легкоразлагаемые соединения, но по мере развития гумификации в ряду растительные остатки - дерново-подзолистые почвы - серые лесные почвы - черноземы доля

лабильных веществ непрерывно снижается, а доля устойчивых возрастает. Если этот ряд продлить до углей, то в последних явно преобладают устойчивые компоненты. Поэтому гуминовые вещества считают первой устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов [22, 23].

Гуминовые вещества выполняют в биосфере множество функций, из которых важнейшие следующие.

1. Аккумулятивная функция. Она заключается в накоплении химических элементов и энергии, необходимых живым организмам. Практически это означает, что гуминовые вещества ответственны за жизнеобеспечение почвенной биоты и гидробиоты, но поскольку они благодаря своей устойчивости сохраняются длительное время (по радиоуглеродному датированию сотни и тысячи лет), то тем самым гарантируют непрерывное снабжение растений и микроорганизмов энергией и строительным материалом. В составе гуминовых веществ найдено от 40 до 60% С, 3-5% N, 30-40% O, а также водород, сера, фосфор, многие металлические катионы, в том числе так называемые микроэлементы. Не случайно темно-серые и черные по цвету почвы в народе всегда считали плодородными и называли, хотя и не всегда правильно, черноземами. Окраску таким почвам придают гуминовые вещества. Гуминовые вещества отдают живым организмам необходимые им элементы питания постепенно, по мере их потребления, сохраняя тем самым необходимый запас этих элементов для последующих поколений. Этим они существенно отличаются от многих минеральных соединений, которые могут снабжать растения элементами питания, но представлены, как правило, легкорастворимыми веществами, которые быстро расходуются или вымываются из почвы. В то же время часть минеральных элементов входит в кристаллическую решетку алюмосиликатов, они недоступны

живым организмам и только после разрушения минералов потребляются растениями.

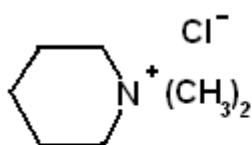
2. Транспортная функция. Она заключается в формировании геохимических потоков минеральных и органических веществ, преимущественно в водных средах, за счет образования устойчивых, но сравнительно легкорастворимых комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов или гидроксидами. Транспортная функция до некоторой степени противоречит аккумулятивной функции, поскольку их результаты прямо противоположны, но противоречивость действия обеспечивает многообразие влияния гуминовых веществ на минеральные компоненты почв и горных пород.
3. Регуляторная функция. Эта функция объединяет множество различных явлений и процессов и относится к почвам, водам и другим природным телам. В регуляторной функции гуминовых веществ можно выделить несколько главных составляющих: 1) формирование почвенной структуры и водно-физических свойств почв; 2) регулирование реакций ионного обмена между твердыми и жидкими фазами; 3) влияние на кислотно-основные и окислительно-восстановительные режимы; 4) регулирование условий питания живых организмов путем изменения растворимости минеральных компонентов; 5) регулирование теплового режима почв и атмосферы, включая проявления парникового эффекта.
4. Протекторная функция. Заключается в способности гуминовых веществ связывать в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения токсичные и радиоактивные элементы, а также соединения, негативно влияющие на экологическую ситуацию в природе, в том числе они могут инкорпорировать некоторые пестициды, углеводороды, фенолы. Защитная функция гуминовых веществ настолько велика, что богатые ими почвы могут полностью

предотвратить поступление в грунтовые воды ионов свинца и других токсичных веществ.

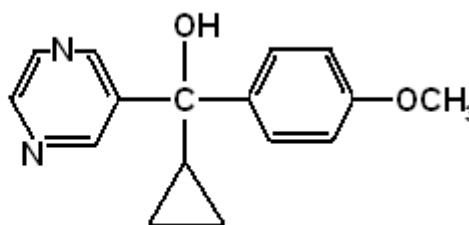
5. Физиологическая функция. Многими исследователями было установлено, что различные гуминовые вещества, особенно гуминовые кислоты и их соли, могут стимулировать прорастание семян, активизировать дыхание растений, повышать продуктивность крупного рогатого скота, птицы. Более того, было показано, что некоторые препараты гуминовых веществ сдерживают развитие злокачественных опухолей, повышают устойчивость организмов к различного рода воспалительным процессам [22-25].

1.2 ГУМИНОВЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ РОЛЬ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Синтетические регуляторы роста растений антигиббереллинового действия широко применяют как ретарданты – вещества, замедляющие рост растений в высоту и при этом укрепляющие стебли, что особенно важно для предотвращения полегания зерновых культур в условиях переувлажнения. Важнейший из них – хлормекват-хлорид (хлорхолинхлорид) $[ClCH_2CH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$ используют для обработки посевов пшеницы. На посевах хлопчатника и зерновых применяют мепикватхлорид (II), при выращивании цветов и в садоводстве для получения более компактных растений и улучшения качества плодов - ацимидол (III) и даминозид $HOOCCH_2CH_2CONHN(CH_3)_2$.

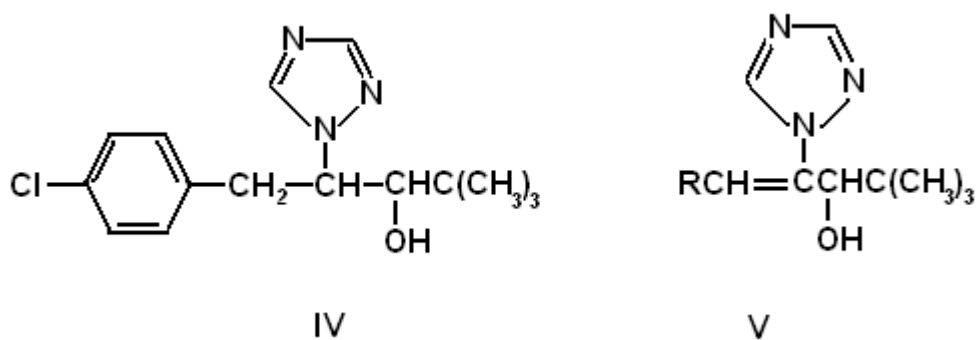


II



III

На посевах ячменя и ржи в качестве ретарданта используют вещества из группы продуцентов этилена–этефон $C_1CH_2CH_2P(O)(OH)_2$ и его соли. Важное применение этефона–повышение содержания латекса у гевеи. Этефон используют также для ускорения и синхронизации раскрытия коробочек хлопчатника, созревания плодов (напр., яблони, вишни). В качестве ретардантов перспективны некоторые производные 1,2,4-триазола, напр. паклобутразол (IV), униконазол (V, R = 4-хлорфенил) - рекомендованы для предотвращения полегания риса (норма расхода 12 г/га), трипентенол (V, R = циклогексил)- рапса масличного и риса (300-750 г/га).



Для улучшения развития растений регуляторами роста нередко обрабатывают посевной и посадочный материал. Так, для обработки черенков применяют синтетические ауксины 3-индолилмасляную, 3-индолилуксусную и α -нафтил-уксусную кислоты; для обработки семян пшеницы-хлормекват, хлопчатника-мепикват, томатов -N-оксид 2,6-диметилпиридина, сахарной свеклы-диметилсульфоксид, моркови-3-индолилмасляную кислоту. Для стимулирования прорастания картофеля иногда используют гибберелловую кислоту (или ее смесь с тиомочевинной); для задержки прорастания картофеля и лука – некоторые гербициды, ингибиторы клеточного деления (напр., ИФК, хлор-ИФК), гидразид малеиновой кислоты (МГ), а также этефон и метиловый эфир α -нафтил-уксусной кислоты. Гидразид малеиновой кислоты часто применяют для предотвращения образования боковых побегов у растений табака [10-12, 19].

Синтетические стимуляторы типа ауксинов β -индолилуксусная кислота, или гетероауксин, β -индолилмасляная кислота, α -нафтил-уксусная

кислота, или АНУ используются для усиления корнеобразования у черенков древесных и травянистых растений, улучшения срастания тканей при их пересадке и прививках, для предотвращения опадения завязей у плодовых деревьев и ягодников и др. Эти вещества применяют в различных концентрациях (от 20 до 1000 мг/л) в зависимости от способа их нанесения на растение. Гиббереллины используют для усиления роста ягод бессемянных сортов винограда, выведения из состояния покоя клубней картофеля, усиления роста стеблей конопли, льна и ускорения плодоношения томата [3, 4].

Для повышения сахаристости сахарного тростника используют глифосин $\text{HOOCCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$; для предотвращения предуборочного опадения плодов-даминозид и препараты из группы ауксинов, напр. 4-хлорфено-ксиуксусную и 2-нафтилоксиуксусную кислоты. Некоторые регуляторы роста растений, напр. глиоксим ($\text{HON}=\text{CHCH}=\text{NOH}$), используют для облегчения отрыва плодов. Регуляторы роста часто применяют для регулирования пола растений и получения партенокарпических плодов; гибберелловую кислоту – как стимулятор роста бессемянных сортов винограда.

Перспективно применение регуляторов роста для повышения устойчивости растений к засухе, заморозкам в районах рискованного земледелия; наиб. пригодны для этого вещества с цитокининовым действием и ретарданты [16-18].

За рубежом они используются широко, а в России говорить об их широком использовании пока еще рано. Главной причиной является недостаточная информированность практиков об этом классе препаратов и отсутствие достаточного промышленно выпускаемого ассортимента. Кроме того, применение стимуляторов требует высокой культуры земледелия и очень осторожного обращения с ними. Передозировка очень опасна: можно не только не получить ожидаемого эффекта, но и столкнуться с прямо противоположным результатом. Ведь большинство из этих биологически

активных веществ в низких дозах работают как стимуляторы, а в высоких угнетают растения. При этом диапазон стимулирующих концентраций очень узок, и поэтому вероятность передозировки высока [20-23].

Есть еще один важный аспект их использования. Из всех известных на сегодняшний день стимуляторов роста, пожалуй, только о гуматах можно совершенно определенно говорить, что и в живых организмах, включая организм человека, они тоже проявляют положительный физиологический эффект.

Так, гуминовые вещества оказывают ранозаживляющее действие, нейтрализуют лучевые поражения, лечат глазные болезни. Они также способствуют увеличению привеса молодняка различных животных, повышению надоев у молочного скота, яйценоскости птиц, повышают устойчивость к заболеваниям. Это научно установленные факты. Что касается других групп биологически активных веществ, то с ними таких широкомасштабных исследований не проводилось, и как скажется их применение в растениеводстве на развитии живого организма, неизвестно.

Гуматы - сложные почвенные биопродукты трофических (пищевых) отношений между растениями и почвообразующими микроорганизмами, представляющие собой соли гуминовых кислот. Растения используют их как естественный метаболит. В естественных условиях гуматы возникают в результате процессов гумификации, гидролиза и жизнедеятельности почвенных микроорганизмов.

Гуминовые удобрения помимо явного стимулирующего действия на растения влияют и на плодородие почвы, то гуминовые препараты характеризуются четким «адресным» воздействием на ростовые процессы. В ходе многочисленных лабораторных и полевых опытов с различными по происхождению гуминовыми веществами на разных почвах и разнообразных сельскохозяйственных растениях было показано, что гуминовые вещества обладают стимулирующим и адаптогенным действием на клеточном и субклеточном уровнях. В этих опытах:

1) определялся диапазон концентраций, оказывающих стимулирующее действие на рост растений;

2) проводилась сравнительная оценка физиологической активности различных препаратов;

3) изучалось влияние на продуктивность растений и качество урожая.

Результаты исследований свидетельствовали о наличии высокого стимулирующего действия гуминовых веществ на ростовые процессы растений в начальную фазу развития. При этом было установлено, что:

1) гуматы торфяного и буроугольного происхождения имеют два диапазона стимулирующих концентраций - 50 и 100 мг/л;

2) высокие дозы этих препаратов (от 500 мг/л и выше) угнетают рост надземной и корневой систем проростков растений;

3) усиливается корнеобразование растений, а это в свою очередь приводит к улучшению условий питания и сопровождается активизацией роста надземной части растения;

4) изменяется фосфорный обмен, что выражается в увеличении количества фосфорорганических соединений, принимающих участие в реакциях переноса и трансформации энергии, т.е. в растении накапливаются сахара и усиливается синтез нуклеиновых кислот;

5) ускоряется белковый обмен, что сопровождается усилением роста растений, снижением содержания нитратов в готовой продукции и улучшением ее качества;

6) увеличивается количество 5 незаменимых аминокислот (валин, гистидин, лейцин, изолейцин, фенилаланин) при некотором снижении содержания лизина и триптофана;

7) повышается интенсивность процессов дыхания, фотосинтеза и водообмена, растет концентрация хлорофилла и аскорбиновой кислоты, особенно в начальные фазы развития растения. В результате урожайность сельскохозяйственных культур повышается на 30 - 90 %.

Выяснилось также, что стимуляция роста – общая реакция на гуминовые вещества представителей всех исследованных семейств. Но интенсивность проявления эффекта различна не только в пределах семейств и родов, но и между отдельными сортами и даже гибридами сорта одного и того же вида. Наиболее отзывчивы – пасленовые (томаты), наименее – бобовые (горох), в промежутке – злаковые (ячмень, пшеница, кукуруза), сложноцветные (подсолнечник), тыквенные (огурцы). Причем, в экстремальные по климатическим условиям годы эффективность гуминовых препаратов оказывается заметно более высокой, и даже сравнительно индифферентные к этим стимуляторам роста культуры реагируют повышением урожайности [20-25].

Наиболее широко известным гуминовым препаратом является гумат натрия или калия. Его производят различные фирмы и поэтому вы можете встретить этот препарат и под другими названиями, например, гумат, гумак. Их использование в низких концентрациях приводит к усиленному развитию корневой системы, а, следовательно, улучшению условий питания. Ускоряется рост и надземной части растения, активизируются процессы дыхания, фотосинтеза. Препараты нейтрализуют отрицательное воздействие на культурные растения последствий применения ядохимикатов, снимают радиолучевые поражения [35, 36].

Новым поколением гуминовых регуляторов роста являются *комплексные гуминовые препараты*, получаемые путем химической модификации исходного содержащего гумус сырья, будь то торф или бурый уголь. При этом гуминовые вещества претерпевают существенные изменения в структуре и свойствах, как следствие повышается биологическая активность препаратов. К таким препаратам относят *нитрогуматы*. Их производство связано с окислением торфа и бурых углей азотной кислотой [8,9].

Спектр действия гуматов не ограничивается стимуляцией роста и развития растений, а также распространяется на питание растений, почву и

воду. В пользу предпочтения в выборе гумата как универсального регулятора роста растений говорят такие факторы, как практически неограниченные сырьевые ресурсы, наличие передовых промышленных технологий и, главное, накопленный за 50-летнюю историю громадный научный и экспериментальный материал. Промышленностью выпускаются такие гуминовые препараты, как энерген, лигногумат, гумат-80 и другие [23, 25].

Особый интерес представляют различные сочетания гуматов с синтетическими регуляторами роста. Практический опыт показал, что, смешивая гуматы со стимуляторами роста и развития растений, мы наблюдаем явление ярко выраженного усиления эффекта. Так, совместное применение гумата с гиббереллиновой кислотой и микроэлементами в комплексном препарате Бутон приводит к существенному повышению его эффективности действия [9].

Современное интенсивное сельскохозяйственное производство предполагает, с одной стороны, получение максимального урожая от сельскохозяйственных культур с минимальными затратами, а с другой сохранение и увеличение почвенного плодородия. Если для решения первой задачи обычно достаточно применения современных методов обработки почвы, внесения больших доз минеральных удобрений и использования новейших средств защиты растений, то вторая задача требует более серьезных усилий. Сюда входят задачи по сохранению баланса и запасов элементов питания, органического вещества, физических характеристик и режимов, микробиологической активности и эрозионной устойчивости почв [34-36].

Введение в цикл сельскохозяйственного производства технологий, с использованием гуминовых удобрений, позволяет комплексно решить изложенные выше проблемы с минимальными затратами.

В основном, в сельском хозяйстве применяют гуминовые препараты в форме легкорастворимых солей гуминовых кислот с щелочными металлами. Они являются физиологически активными формами гуминовых кислот и

действуют на клеточном уровне, изменяют проницаемость клеточных мембран, повышают активность ферментов и скорость физиологических и биохимических процессов, стимулируют процессы дыхания, синтеза белков и углеводов у растений. Применение этих препаратов приводит к повышению урожайности, особенно в неблагоприятных климатических условиях. Они помогают растениям справиться с последствиями заморозков, засухи, снизить химический стресс от обработки пестицидами. Являясь неспецифическими активаторами иммунной системы, гуматы повышают устойчивость растений к различным заболеваниям [39, 40].

Они стимулируют развитие корневой системы. Регулируют корневое и внекорневое питание. Улучшают проникновение питательных веществ и микроэлементов из почвенного раствора в растение. В результате повышается коэффициент использования минеральных удобрений. За счет этого, возможно сократить дозы азотных удобрений на 30-50%, что позволяет сократить расходы, и только на внесении минеральных удобрений сэкономить значительные средства. Кроме того, применение гуминовых удобрений, с уменьшенной дозой минеральных удобрений, позволяет снизить содержание нитратов в продукции и получить фактически чистую и экологически безопасную продукцию.

Подкормка растений гуматами в период вегетации, позволяет значительно ускорить процесс фотосинтеза, обеспечить интенсивное развитие листовой поверхности и корневой системы, увеличить закладку большего числа репродуктивных органов. Увеличивается скорость роста и выход товарной биомассы, уменьшается время созревания. При этом увеличивается содержание крахмала, клейковины, масла и сахаров, что приводит к улучшению качества урожая [19, 20].

Задача по восстановлению почвенного плодородия так же успешно решается с помощью применения гуминовых удобрений, вносимых по определенным методикам. В результате происходит значительная активизация почвенной микрофлоры и увеличивается скорость

биохимических реакций биота ↔ почва ↔ растение, ускоряется дыхание и газовый обмен, разложение и синтез органического вещества, увеличивается запас органического вещества, происходит более быстрая и полная гумификация растительных остатков. Изменяется цвет почвы и температурный режим. Дополнительные количества элементов питания переходят в доступную растениям форму. За счет увеличения содержания органики и большой корневой биомассы улучшается агрегатное состояние почвы ее структурированность, порозность, что приводит к значительному улучшению водного и газового режимов. Особенно важно применение гуминовых удобрений, в целях восполнения плодородия почв, хозяйствами, где отсутствует собственное животноводческое направление.

При внесении в почву гуминовые препараты связывают тяжелые металлы, радионуклиды, ядохимикаты, нефтепродукты, полиароматические соединения. Они переводят эти вещества в малорастворимую форму, снижают их миграционную способность, токсичность и угнетающее действие, ограничивают поступление в растение и накопление в тканях [12, 17].

1.3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЕЙ

Органическая масса углей состоит, как известно, из углеводов, кислород, серо и азотсодержащих соединений сложного строения. Последние три класса веществ разлагаются при коксовании с выделением воды, оксидов углерода, сероводорода, сероуглерода, аммиака, а также низших кислород -, серо - и азотсодержащих органических соединений (фенол, тиофен, пиридин и их гомологи) и их более сложных аналогов с конденсированными ядрами. Углеводороды, первоначально содержащиеся в угле и полученные при разложении веществ других классов, подвергаются глубоким химическим превращениям.

Органическая масса углей содержит в среднем 66 - 70 % углерода, 6 - 7 % водорода, 0,5 % азота. Органическая масса угля является основным фактором, определяющим – теплотворную способность топлива, потому что только сульфиды и дисульфиды, содержащиеся в минеральной части топлива, выделяют при сгорании некоторое количество теплоты[3, 36, 26].

Органическая масса углей, согласно концепции С.Г.Гагарина и А.А.Кричко, состоит из набора макромолекул различного химического состава. Отдельные структурные единицы, накладываясь друг на друга, образуют трехмерную структуру самоассоциированного мультимера. Самоассоциированный мультимер органической массы угля состоит из набора макромолекул различного химического состава, соединенных между собой множеством связей невалентного характера, главным образом, электронодонорно-акцепторные взаимодействия, в том числе и водородные связи. Структурные единицы обладают различным набором участков, проявляющих электронодонорные свойства и электроно-акцепторные свойства, что зависит от состава функциональных групп и их окружения, а также от степени ароматичности макромолекул. Глобулы самоассоциированного мультимера имеют диаметр для углей средних стадий зрелости 2-3 нм.

Органическую массу угля рассматривают как своеобразный полимер, о строении, размерах, взаимосвязи и пространственном положении структурных единиц которого существуют различные точки зрения, в большинстве случаев противоречивые.

Деструкция органической массы угля при его сверхтонком измельчении может протекать различными путями в зависимости от исходного вещества, среды и интенсивности воздействия. Например, при измельчении в воде и водных растворах окислителей происходит окислительно-гидролитическая деструкция; при измельчении в воздухе - окислительный крекинг; в среде диоксида углерода - дегидрирование и

деметоксилирование; в среде, генерирующей водород, вероятно, - гидрогенизационный крекинг [26].

Распад органической массы угля на карбокатионные фрагменты и их гидрирование протекает легче, чем ее деструкции на радикальные фрагменты и перенос атома водорода от донора, поэтому ионное гидрирование проводят при сравнительно более низких температурах и давлениях: 250 – 350 °С и 1 - 3 МПа. Ионное гидрирование угля характеризуется более низким газообразованием и большим насыщением его продуктов водородом.

Разделение органической массы углей, которая представляет собой сложную смесь самых различных соединений, на отдельные группы веществ, каждая из которых обладает общими свойствами в отношении действия органических растворителей, щелочей, минеральных кислот и других химических реактивов, называется групповым анализом. Предложено много методов группового анализа различных видов твердого топлива. Наиболее целесообразными для группового анализа торфа являются следующие обработки:

- а) последовательное экстрагирование битумов в аппарате Сокслета эфиром и бензолом;
- б) обработка водой при 60 °С с целью выделения простых сахаров;
- в) обработка кипящей водой с целью гидролиза пектиновых веществ;
- г) обработка на водяной бане 2 % - ной соляной кислотой с целью гидролиза гемицеллюлозы;
- д) обработка 2 % - ным едким натром на водяной бане для экстракции гуминовых кислот;
- е) обработка 80 % - ной серной кислотой с целью гидролиза целлюлозы и ее определение по количеству образовавшейся глюкозы, причем остаток принимается за лигнин.

Глубокое разложение органической массы угля, выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы) завершается при температуре около 550°С. При 550°С остается твердый остаток - полукокс, поэтому процесс

термической переработки, заканчивающийся при температуре 500 - 550⁰ С, обычно называют полукоксованием. При последующем нагревании протекают процессы дальнейшего уплотнения вещества полукокса, формирование и развитие микрокристаллитных графитоподобных структур. Эти процессы сопровождаются отщеплением газообразных продуктов - в первую очередь водорода, а также некоторых количеств аммиака, метана, оксида углерода, азота [25, 26].

Химизм разложения органической массы угля при высокой температуре пиролиза сложен и недостаточно изучен. В нем сочетаются реакции разложения, поликонденсации, изомеризации и др. Отщепление отдельных карбоксильных и гидроксильных групп от макромолекул угля приводит к появлению свободных валентностей у периферийных атомов углерода, которые, соединяясь между собой, дают высококонденсированное вещество - кокс.

Механизм превращения органической массы угля в жидкие продукты при гидрогенизации рассматривается в ряде исследований, как деполимеризация и растворение органического вещества угля под воздействием водорода с последующим диспергированием нерастворившейся части в образовавшемся растворе и деструктивной гидрогенизацией раствора до образования легких, средних и тяжелых масел [30].

Удельным весом органической массы угля называют удельный вес угольного вещества, поправленный на содержание влаги, воздуха и минеральных примесей.

Высокомолекулярные соединения органической массы угля в этих условиях превращаются в низкомолекулярные углеводороды. Под действием высокой температуры и давления происходит образование жидкой фазы, которая затем гидрируется: при этом происходит деструкция молекул и присоединение водорода. Помимо первичных реакций гидрирования, в

процессе деструктивной гидрогенизации происходит гидрирование соединений, содержащих серу, кислород и азот.

Обычный пиролиз органической массы угля происходит с разрывом химических связей, мерой прочности которых служит количество энергии, затрачиваемой на ее разрыв. Разложение угля начинается при определенной температуре, характерной для данного типа и зрелости ТГИ. Достижение ее требует необходимой тепловой энергии и не имеет значения, с какой скоростью она будет подведена. Другое дело, дальнейшая скорость подъема температуры, а значит, количество и скорость подвода тепла приводят к тому, что начинаются разрыв энергетически более прочных связей и образование высокомолекулярных летучих продуктов пиролиза.

Известно, что органическая масса углей каждого месторождения отличается, сравнительно, постоянством своего состава, выхода летучих веществ, теплоты сгорания, содержания углерода, водорода и прочих составных частей [26].

В результате окисления органическая масса угля присоединяет ионообменную гидроксильную группу, поэтому продукт сульфирования угля представляет собой полифункциональный катионит, т.е. содержащий несколько различных активных групп. Усиление кристаллической структуры органической массы угля с увеличением их возраста обуславливает увеличение удельного веса углей. Кристаллические тела - стабилиты - имеют больший удельный вес, чем неупорядоченные - метастабилиты.

Другой путь использования органической массы угля для получения жидкого топлива - экстрагирование угля в условиях высоких температур, при которых происходит деполимеризация сложных молекул угля и превращение их из нерастворимых веществ в растворимые в органических растворителях.

Увеличение степени ожижения органической массы угля и снижение содержания асфальтенов в тяжелом масле свидетельствуют о том, что глубина гидрогенизации с повышением давления увеличивается.

Деструктивной гидрогенизации в этих условиях подвергаются такие асфальтены, которые не гидрируются при более низких давлениях [38].

Изменяется элементный состав органической массы углей (содержание углерода и водорода уменьшается, а кислорода - растет), но эти изменения невелики. После одного года хранения донецких углей содержание углерода в них уменьшается приблизительно на 0,2 %, водорода - на 0,03 %, а содержание кислорода увеличивается на 0,48 % . Он объясняет это неустойчивостью пирита, который в присутствии воды и кислорода может частично превратиться в летучие сернистые соединения.

Большинство углехимиков рассматривает органическую массу углей как сложную гетерогенную смесь различных высокомолекулярных соединений.

Глубокое изучение механизма превращений органической массы угля является необходимым условием для разработки новых высокоэффективных процессов гидрогенизации, выяснения оптимальных технико-экономических условий проведения процессов в зависимости от состава исходного сырья, создания новых видов оборудования и выбора конструкционных материалов [9, 26].

Таким образом, превращение органической массы угля по мере увеличения степени углефикации протекает труднее, однако с большим выходом жидких продуктов.

На протекание реакций окисления органической массы угля в водно-щелочной среде большое влияние оказывают количество и вид щелочного агента. Водный раствор щелочи обеспечивает беспрепятственное течение. Вид щелочи также оказывает влияние на характер окисления углей.

Для характеристики химического строения органической массы углей необходимо также рассмотрение вопроса о межмолекулярном упорядочении, т.е. об организации надмолекулярных структур. На процесс межмолекулярного упорядочения путем взаимного сближения и взаимной упаковки ароматических конденсированных систем оказывают значительное

влияние гидроароматические и гетероциклические структуры, а также концевые атомные группы вследствие стерических затруднений.

Рассматриваются два этапа разложения органической массы угля при полукоксовании: а) образование H_2O , CO_2 , CO и б) образование жидких и газообразных парафиновых углеводородов. Тип большинства продуктов разложения при температуре ниже 500°C определяется природой угля. Отмечается, что уменьшение давления не влияет ни на направление разложения, ни на температуру начала разложения угля.

Материальный баланс полукоксования угля вакууме и реторте Фишера при 525°C . Признаком интенсивного термического разложения органической массы угля является появление в газе водорода, заметное образование которого происходило при $300 - 400^\circ\text{C}$. Температура начала разложения угля принята равной $270 - 280^\circ\text{C}$ [26].

Высокое содержание углерода в органической массе угля связано со значительным образованием сложных молекул, строение которых препятствует присоединению водорода. Поэтому многие каменные угли трудно поддаются гидрированию, а некоторые из них при технически освоенных рабочих давлениях - от 300 до 700 ат - практически совсем непригодны для деструктивной гидрогенизации.

В соответствии с этой концепцией органическая масса угля представляет собой набор макромолекул и олигомеров различного состава, соединенных между собой связями невалентного характера, среди которых основную роль играют электронодонорно-акцепторные взаимодействия, включая водородные связи. Отдельные структурные блоки могут обладать разным набором участков, проявляющих электронодонорные и электроноакцепторные свойства. Относительно непрочные валентно-химические связи типа связей в эфирных и метиленовых мостиках также характерны для углей, но они находятся внутри объединенных в мультимер структурных единиц.

Комплекс имеющихся данных позволяет рассматривать органическую массу углей как полисопряженную систему (ПСС) преимущественно не ароматического характера, которая включает высокомолекулярные и низкомолекулярные вещества, связанные различным по характеру и прочности межмолекулярным взаимодействием, стабилизирующим лабильную структуру, обладающую парамагнетизмом [3, 26, 11].

Главной его структурной формой в органической массе углей являются пятичленные гетероциклы. Незначительное количество азота может находиться в углях в виде нитридов и нитридов углерода. Объясняют это тем, что азотистые пятичленные тетрациклические структуры имеются в составе исходного растительного материала, являясь основой парафиновых группировок хлорофилла - главного источника азота в углях.

Карбоксильные группы, имеющиеся в органической массе угля, затрудняют окисление фенольных групп.

С позиций распространенных представлений об органической массе углей как о высокомолекулярном веществе, состоящем из ароматических 2 - 4-циклических фрагментов, содержащих гетероатомы и соединенных преимущественно алифатическими, эфирными и тиоэфирными мостиками, трудно объяснить, почему при высокотемпературной гидрогенизации не получается стабильный продукт, возрастает степень ароматичности, образуется значительное количество обуглероженных веществ, и в результате этого не удается разработать экономически целесообразный процесс. Температура 400 - 450⁰С, при которой проводится гидрогенизация угля в разрабатываемых процессах, не только не благоприятствует этому процессу, но и противодействует ему, способствуя конденсации и ароматизации. Выбор в качестве сырья бурых углей не является оптимальным в силу их низкой термической стойкости, слабо развитой системы полисопряжения и высокого содержания кислорода, который, удаляясь, уносит с собой не только часть водорода угля, но и часть водорода, подаваемого в процесс [26].

Производство товарных моторных топлив обеспечивается за счет переработки получаемых на первой (жидкофазной) стадии жидких продуктов методами парофазной гидрогенизации.

Химические элементы, входящие в состав органической массы угля, образуют различные сложные соединения, свойства которых в значительной степени определяют качество угля. Так, способность углей спекаться и давать металлургический кокс высокого качества зависит от наличия в органической части каменных углей так называемых масляных битумов. При нагревании до 1000 – 1100⁰С органическая масса угля претерпевает глубокие превращения. Происходит разрыв системы конденсированных ароматических, циклоалкановых и гетероциклических колец. В результате рекомбинации образующихся свободных радикалов получают высококонденсированные ароматические системы полукокса (превращающегося далее в кокс), газ и пары первичной смолы.

Экстракцию следует проводить при температурах ниже разложения органической массы угля. Оптимальная температура растворения составляет около 400⁰С. При дальнейшем повышении температуры в раствор переходят наиболее растворимые и легкоплавкие вещества, а нерастворившийся остаток подвергается разложению с образованием газа, в результате чего количество растворенных соединений уменьшается. При более низких температурах, увеличивая продолжительность экстракции, можно добиться более полного растворения за счет увеличения растворяющей способности растворителя, который постепенно обогащается высокомолекулярными соединениями, переходящими в раствор. Однако чрезмерное повышение продолжительности нагрева также может привести к снижению количества растворенного вещества, вследствие вторичных реакций. Весьма хорошие результаты были достигнуты при ступенчатом растворении твердых горючих путем постепенного повышения температуры. Расход водорода в количестве 5 % от органической массы угля может быть в значительной мере покрыт за счет конверсии гидрогенизационных газов [26,41].

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика объектов исследований

Гидроксид калия

Гидроксид калия (*едкое кали, каустический поташ*)

Бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы, но гигроскопичность меньше, чем у гидроксида натрия. Водные растворы КОН имеют сильнощелочную реакцию. Получают электролизом растворов KCl, применяют в производстве жидких мыл, для получения различных соединений калия.

Температура плавления: 380 °С

Температура кипения: 1327 °С

Энтальпия образования (ст. усл.): -425,8 кДж/моль

Плотность: 2,044 (25 °С) г/см³

Молярная масса: 56,1056 г/моль

Растворимость в воде: 112,4 (20 °С) г/100 мл

Бурый уголь

Бурый уголь (лигнит) — твёрдый ископаемый уголь, образовавшийся из торфа, содержит 65—70 % углерода, имеет бурый цвет, наиболее молодой из ископаемых углей. Используется как местное топливо, а также как химическое сырьё.

Средний химический состав, за вычетом золы:

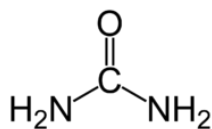
50-77 % (в среднем 69 %) углерода, 26-37 % (в среднем 32 %) кислорода, 3-5 % водорода и 0-2 % азота, удельный вес 0,5-1,5.

Отличия от каменного угля

От каменного угля бурый уголь, как показывает самое название, отличается цветом (то более светлым, то более темным); есть, правда, и черные разновидности, но они в порошке в таком случае всё-таки являются бурыми, между тем как антрацит и каменный уголь всегда дают черную черту на фарфоровой пластинке. Самое существенное отличие от каменного угля заключается в меньшем содержании углерода и значительно большем

содержании битуминозных летучих веществ. Этим и объясняется, почему бурый уголь легче горит, дает больше дыма, запах, а также и вышеупомянутую реакцию с едким калием. Содержание азота также значительно уступает каменным углям.

Мочевина



Мочевина (*карбамид*) — тривиальное название карбамида (диамида угольной кислоты). Белые кристаллы, растворимые в

полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке).

Химическая формула $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Плотность- 1,32 г/см³;

Температура плавления – 132,7 °С;

Температура кипения – разлагается °С;

Энтальпия образования (ст.усл.) - -333,3 кДж/моль;

Растворимость в воде - 51,8 (20 °С) г/100 мл;

Бесцветные кристаллы без запаха, кристаллическая решетка тетрагональная ($a = 0,566$ нм, $b = 0,4712$ нм, $c = 2$); претерпевает полиморфные превращения.

Мочевина хорошо растворима в полярных растворителях (вода, жидкие аммиак и сернистый ангидрид), при снижении полярности растворителя растворимость падает, нерастворима в неполярных растворителях (алканы, хлороформ).

Растворимость (г в 100 г р-рителя): в воде - 51,8 (20 °С), 71,7 (60 °С), 95,0 (120 °С); в жидком аммиаке - 49,2 (20 °С, 709 кПа), 90 (100 °С, 1267 кПа);

в метаноле - 22 (20 °С); в этаноле - 5,4 (20 °С); в изопропаноле - 2,6 (20 °С); в изобутаноле - 6,2 (20 °С); в этилацетате - 0,08 (25 °С); в хлороформе ~ 0 (не растворяется).

В промышленности мочевина синтезируется по реакции Базарова из аммиака и углекислого газа:



поэтому производства мочевины совмещают с аммиачными производствами.

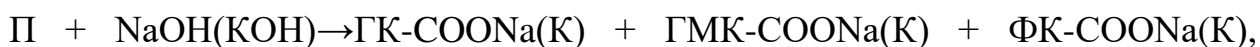
Мочевина является крупнотоннажным продуктом, используемым, в основном, как азотное удобрение (содержание азота 46 %) и выпускается в этом качестве в устойчивом к слеживанию гранулированном виде.

Аммофос — азотно-фосфорное концентрированное растворимое удобрение. Получают нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком. Содержит около 10—12 % N и 45—52 % P₂O₅. В основном состоит из моноаммонийфосфата NH₄H₂PO₄ и частично диаммонийфосфата (NH₄)₂HPO₄.

2.2 МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

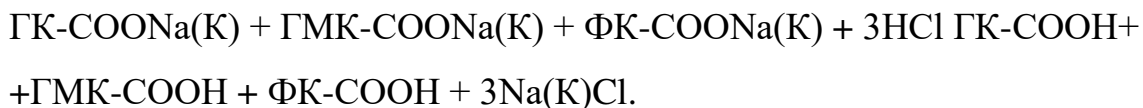
Гуминовые вещества извлекали растворами щелочей, затем осаждают кислотой гуминовые кислоты и гиматомелановые кислоты, тогда как в растворе остаются фульвокислоты и неспецифические вещества.

Реакции извлечения гуминовых веществ можно представить к следующим простым уравнением:



где П - почва или иное природное образование, содержащее гуминовые вещества, ГК - радикал гуминовой кислоты, ФК - фульвокислоты, ГМК - гиматомелановой кислоты (гиматомелановая кислота - humatomelanic acid - часть гуминовой кислоты, которая растворяется в этаноле.

Если к полученному щелочному экстракту добавить какой-либо кислоты до pH 1-2, при этом выпадет осадок гуминовой и гиматомелановой кислот, а фульвокислоты останутся в растворе:



Осадки гуминовой и гиматомелановой кислот отделяли, их высушивали и получали темно-бурые или почти черные порошки. Чтобы в чистом виде получить фульвокислоты, кислый раствор пропускают через активированный уголь, промывают водой и ацетоном, затем снова растворяют адсорбированные кислоты раствором щелочи. После анализа или

пропускания через Н-катионит и высушивания получают красивые темно-красные игольчатые (но не кристаллические) фульвокислоты. Схема в целом проста, хотя во многих случаях ее усложняют, чтобы получить не только суммарные количества гуминовых веществ, но и их фракции, различающиеся по характеру связей с Ca^{2+} , Fe^{3+} , алюмосиликатами.

Традиционным методом извлечения гуминовых кислот из почв является экстракция раствором смеси пиррофосфата и гидроксида натрия при pH около 13 с последующим осаждением минеральными кислотами до pH 1,5-2,0 [44].

Выделенные таким образом препараты вследствие соосаждения минеральных веществ обладают достаточно высокой зольностью, что вызывает значительные затруднения и погрешности при идентификации гуминовых кислот. Это требует введения дополнительных операций, позволяющих получать препараты повышенной чистоты (промывка, диализ и др.). Однако, сведения о конкретных методах снижения зольности препаратов гуминовых кислот практически отсутствуют. Известно, что достаточно чистыми считаются гумат калия, остаток при прокаливании (ОПП) которых составляет несколько процентов [45].

Эффективным методом деминерализации растворов высокомолекулярных соединений является электродиализ с ионообменными мембранами [46]. Ранее получены препараты гуминовых кислот путем обработки щелочных почвенных экстрактов в электродиализаторе с чередующимися катионообменными МК-40 и анионообменными МА-40 мембранами с последующей промывкой дистиллированной водой. Комбинирование использованных приемов позволило получить препарат с ОПП менее 1%.

Известен способ получения гумата калия путем измельчения бурого угля, окисления его кислородом воздуха, экстракции из окисленного угля гуминовых кислот водным раствором КОН при непрерывном перемешивании реакционной массы и подаче воздуха в течение 2 ч при 80°C,

отделения жидкой фазы в виде раствора гуматов калия и последующего выпаривания раствора.

Полученный продукт представляет собой безбалластный гумат калия высокоэффективный стимулятор роста сельскохозяйственных растений. Однако указанный способ является сложным и энергоемким. Кроме того, значительная часть исходного бурого угля по данному способу не утилизируется и остается в виде мелкодисперсного минерального осадка, который смешивают с углеотходами обогатительных фабрик и направляют в основном в отвалы. Лишь незначительная часть указанной смеси используется как структурообразователь для тяжелых суглинистых почв.

Практический интерес представляет собой использование в качестве удобрения угля, обработанного щелочным раствором, а не чистых солей гуминовых кислот. Выделение чистых солей гуминовых кислот значительно усложняет технологию и повышает стоимость удобрения.

Кроме того, в минеральной части угля есть такие элементы, как бор, медь, марганец и другие микроэлементы, что еще больше может повысить удобрительную ценность углегуминовых препаратов.

Известен способ получения органо-минерального удобрения балластного гумата калия путем насыщения исходного бурого угля водным раствором КОН.

Данный способ, прост в осуществлении, однако получаемое удобрение имеет небольшую питательную ценность в связи с низким содержанием необходимых для растений питательных элементов и относительно большим содержанием балластных веществ, несбалансированностью по основным элементам питания растений, а также в связи с тем, что способ не регулирует содержание в удобрении ростстимулирующих веществ гуматов калия.



Схема выделения гуминовых веществ

Из любого природного тела полностью извлечь все гуминовые вещества не удастся никакими приемами. Остающуюся нерастворимой часть гуминовых веществ называют гумином; свойства последнего очень похожи на свойства гуминовых кислот.

2.3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ

Методы спектроскопии являются достаточно информативными при исследовании состава и строения природных и синтетических высокомолекулярных соединений. Одними из таких объектов являются важнейшие компоненты почвенного гумуса гуминовые кислоты. Установление строения и состава гуминовых кислот позволяет с одной стороны целенаправленно проводить агротехнические мероприятия, а с

другой получать информацию о химических и биологических процессах, протекающих в почвах [43].

В нашем случае стимулятор роста растений имеет суховато пастообразную агрегатную форму и для того, чтобы получить ИК-спектр, требуется образец растереть в агатовой ступке с пастообразующим агентом. Полученная паста раздавливается между двумя окошками из селенида цинка (диапазон прозрачности $17000-400 \text{ см}^{-1}$). Для получения спектра во всем диапазоне, необходимо использование различных пастообразователей, таких как:

1. Nujol – нейтральное вазелиновое масло, спектрально чистое, относительно инертное, но может реагировать с некоторыми активными соединениями. Непрозрачно в области $3000-2800 \text{ см}^{-1}$, сильно поглощает при $\sim 1500-1350 \text{ см}^{-1}$.
2. Fluorolube – перфторированное вазелиновое масло, относительно инертное, но бурно реагирует с алюминиевым порошком. Непрозрачно в области ниже 1300 см^{-1} .

Отнесение характеристических полос исследуемого вещества в спектрах проводятся путем сравнения со спектрами исходных органических соединений, что дает возможность быстрой идентификации состава.

ИК-спектрометр SPECORD автоматически сканирует подготовленный образец исследуемого вещества, выдает ИК-спектр, и по умолчанию программного обеспечения сопоставляет со всевозможными спектрами имеющимися в базе.

2.3.1 Определение массовой доли органического вещества.

Сущность метода заключается в окислении органического вещества пробы стимулятора раствором калия двуххромовокислого в серной кислоте с последующим титрованием избытка калия двуххромовокислого раствором соли Мора.

Приготовление окислительной хромовой смеси. Берем 40 г тонко измельченного кристаллического $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворяем в $500-600 \text{ см}^3$

дистиллированной воде (подогревая) и фильтруем в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Раствор доводим до метки дистиллированной водой и переливаем в большую колбу на 2,5-5,0 дм³ из термостойкого стекла. К этому раствору приливаем небольшими порциями под тягой 1 дм³ концентрированной H₂SO₄ при осторожном и многократном помешивании. Раствор закрываем воронкой, оставляем для полного охлаждения, ещё раз перемешиваем и переливаем в бутылку с притертой пробкой. Храним в темном месте.

Приготовление раствора соли Мора молярной концентрации $C(\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH})_2\text{SO}_4 = 0.25$ моль/дм³ (0,25 Н). Навеску массой (100±0,1) г соли Мора помещаем в колбу вместимостью 1000 см³ и растворяем в 600-700 см³ раствора 0,5 М H₂SO₄. Раствор взбалтываем до полного растворения соли, фильтруем через двойной складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см³ и объем раствора доводим до метки дистиллированной водой.

Концентрацию раствора соли Мора проверяем по 0,1 Н раствору калия марганцовокислого в соответствии с ГОСТ 25794.2-83. Раствор храним в бутылках из темного стекла.

Подготовка песка и пемзы. Песок и пемзу измельчаем в фарфоровой ступке и прокаливаем в муфельной печи при красном калении в течении 1,0-1,5 ч при периодическом перемешивании (не допуская спекания).

Приготовление раствора фенилантраниловой кислоты с массовой долей 0,1%. К 0,25 г фенилантраниловой кислоте приливаем 12 см³ 0,1 Н раствора NaOH, перемешиваем, переносим в мерную колбу вместимостью 250 см³ и объем раствора доводим до метки дистиллированной водой.

Проведение анализа:

Навеску анализируемого стимулятора массой:

Для ВР 20%-1,0-1,1 г

Для ВР 2,5%-7,0-9,0 г.

Результаты взвешивания в граммах записываем с точностью до четвертого десятичного знака, помещаем в колбу вместимостью 100 см³, приливаем 50 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешиваем.

Полученный раствор переносим в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводим объем до метки дистиллированной водой (исходный раствор). Из исходного раствора отбираем пипеткой 10 см³ (V₃), помещаем в конические колбы вместимостью 100 см³ и упариваем досуха на водяной бане, досушиваем в сушильном шкафу при температуре 80-90⁰С. К полученному остатку добавляют из бюретки 20 см³ хромовой смеси, прибавляем немного прокаленной пемзы или чистого кварцевого песка и кипятим 5 мин с начала момента кипения на электроплитке с толстой асбестовой сеткой, закрывая горло колбы маленькой воронкой. Кипение должно проходить спокойно, без активного выделения пара. В процессе кипения окраска раствора должна изменяться из оранжевой в буровато-коричневую. Появление зеленой окраски свидетельствует о недостатке окислителя и требует увеличения объема хромовой смеси.

По окончании кипения колбы снимаем с плитки и охлаждаем до комнатной, содержимое количественно переносим в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждаем и доводим до объема дистиллированной воды и 3-4 капли фенилантраниловой кислоты и титруем раствором 0,25 М соли Мора до перехода окраски в зеленую. Одновременно проводим контрольный опыт через все стадии анализа в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, начиная с этапа добавления хромовой смеси.

Обработка результатов:

Массовую долю органического вещества, в пересчете на гуматы, (X₁), в %, вычисляем по формуле 1:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) * C * K * 0.003 * V_{\text{д.д.}} * V_{\text{д.д.}} * 100 * 2}{V_3 * V_4 * m} \quad (1)$$

где: V_1 – объем раствора соли Мора молярной концентрации 0,25 моль/дм³, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³; V_2 – объем раствора соли Мора молярной концентрации 0,25 моль/дм³, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³; V_3 – объем исходного раствора анализируемого образца, взятый для окисления хромовой смесью, см³; V_4 – объем раствора анализируемого образца, взятый для титрования, см³; $V_{исх}$ – объем исходного раствора анализируемого образца, см³; $V_{р.р.}$ – объем рабочего раствора анализируемого образца, см³; C – молярная концентрация раствора соли Мора ($C=0,25$), моль/дм³; 0,003 – масса углерода, соответствующая 1 см³ раствора соли Мора молярной концентрации точно 0,25 моль/дм³, г; m – масса навески анализируемого образца, г; K – поправочный коэффициент к 0,25 М раствору соли Мора; 2 – коэффициент пересчета с углерода на гуматы.

За результат анализа принимаем среднее арифметическое значение результатов параллельных определений трех навесок, абсолютное расхождение, между которыми не превышает значения допустимого расхождения, равного 2,0% для пасты и 1,6% для водных растворов.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа $\pm 0,8$ для водных растворов, при доверительной вероятности $P=0,95$.

2.3.2 Определение массовой доли гуматов в органическом веществе.

Сущность метода заключается на осаждении гуматов калия избытком минеральной кислоты и дальнейшем окислении их до углерода избытком бихромата калия.

Проведение анализа:

Навеску анализируемого стимулятора пасты массой;

Для ВР 20% - 10,0 – 11,0 г;

Для ВР 2,5% - 25,0 – 30,0 г;

Навеску взвешиваем с точностью до четвертого десятичного знака и помещаем в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливаем 150 см³ дистиллированной водой (исходный раствор).

Исходный раствор фильтруем и отбираем 25 см³ фильтрата (V₃), который помещаем в коническую колбу вместимостью 200 см³. Затем туда приливаем 5 см³ раствора 1,0 М серной кислоты с таким расчетом, чтобы достичь значения pH раствора 1,3-1,5.

Содержимое колбы нагреваем приблизительно до (70-80) °С и фильтруем в горячем виде через фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 200 см³.

Осадок гуминовых кислот промываем 2-3 раза раствором 0,05 М серной кислоты порциями по 10 см³. Воронку с промытым осадком вставляем в ту же колбочку, в которой проводилось осаждение (на стенках всегда остаются частицы гуминовых кислот) и растворяем осадок горячим раствором 0,1 Н NaOH (до тех пор пока фильтры не будут практически белыми). Переносим полученный щелочной раствор в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводим объем до метки раствором 0,1 Н NaOH (V_{1 p-p}) – рабочий раствор 1.

Из рабочего раствора 1 отбираем пипеткой 10 см³ (V₄) и помещаем в коническую колбу вместимостью 100 см³, упариваем досуха на водяной бане и досушиваем в сушильном шкафу при температуре (80-90) °С.

К полученному остатку добавляем из бюретки 25 см³ хромовой смеси, прибавляем немного прокаленной пемзы или чистого кварцевого песка и кипятим 5 мин с начала момента кипячения на электроплитке с толстой асбестовой сеткой, закрывая горло колбы маленькой воронкой. Кипение должно проходить спокойно, без активного выделения пара. В процессе кипения окраска раствора должна изменяться из оранжевой в буровато-коричневую, появление зеленой окраски свидетельствует о недостатке окислителя и требует увеличения объема хромовой смеси.

По окончании кипения колбу снимаем с электроплитки и охлаждаем раствор до комнатной температуры. Содержимое переносим в мерную колбу вместимостью 100 см³, при этом происходит разогревание содержимого колбы, после охлаждения доводим объем до метки дистиллированной водой (V_{2 p-p}) – рабочий раствор 2.

Из рабочего раствора 2 в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещаем 25 см³ (V₅) анализируемого раствора, добавляем 25 см³ дистиллированной воды и 3-4 капли индикатора фенолантраниловой кислоты и титруем раствором 0,25 М соли Мора до перехода окраски в зеленую. Одновременно проводим контрольный опыт через все стадии анализа в тех же условиях, с тем же количеством реактивов, начиная с этапа добавления хромовой смеси.

Обработка результатов:

Массовую долю гуминовых кислот в анализируемой пробе (X₂), в %, вычисляем по формуле 2:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) * C * K * 0.003 * V_{\text{енд}} * V_{1 \text{ д. д.}} * V_{2 \text{ д. д.}} * 100 * 2}{V_3 * V_4 * V_5 * m} \quad (2)$$

где: V₁ – объем раствора соли Мора молярной концентрации 0,25 моль/дм³, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³; V₂ – объем раствора соли Мора молярной концентрации 0,25 моль/дм³, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³; V₃, V₄ – объем раствора анализируемого образца, см³; V₅ – объем раствора анализируемого образца, взятый для титрования, см³; V_{исх} – объем исходного раствора, см³; V_{1 p.p.}, V_{2 p.p.} – объем рабочего раствора 1 и 2, см³; C – молярная концентрация раствора соли Мора (C=0,25), моль/дм³; 0,003 – масса углерода, соответствующая 1 см³ раствора соли Мора молярной концентрации точно 0,25 моль/дм³, г; m – масса навески анализируемого образца, г; K – поправочный коэффициент к 0,25 М раствору соли Мора; 2 – коэффициент пересчета углерода на гуминовые кислоты.

Массовую долю гуминовых кислот в органическом веществе анализируемой пробы (X), в %, вычисляем по формуле (3):

$$X = \frac{X_2 * 100}{X_1}, \quad (3)$$

За результат анализа принимаем среднее арифметическое значение результатов параллельных определений трех навесок, абсолютное расхождение, между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного 1,5 %.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа $\pm 0,8$ % при доверительной вероятности $P=0,95$.

Первичная биологическая оценка гуминовых веществ в качестве регулятора роста растений.

Сущность метода заключается на применении гумата калия или других гуминовых солей в качестве стимулятора роста растений, введением их в почву. В течении семи суток измеряется вес всего растения, высота «стеблевой» части, вес и длина корней (только главного корня). Корни измеряются после очистки.

После семи суток рассчитывается среднеарифметическая длина растения за весь интервал исследований и сравнивается с длиной контрольного растения.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ (результаты и их обсуждение)

3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА БАЛЛАСТНОГО ГУМАТА КАЛИЯ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ

Наиболее широко известным гуминовым препаратом является гумат натрия или калия. Его производят различные фирмы и поэтому вы можете встретить этот препарат и под другими названиями, например, гумат, гумак. Их использование в низких концентрациях приводит к усиленному развитию корневой системы, а, следовательно, улучшению условий питания. Ускоряется рост и надземной части растения, активизируются процессы дыхания, фотосинтеза. Препараты нейтрализуют отрицательное воздействие на культурные растения последствий применения ядохимикатов, снимают радиолучевые поражения.

Новым поколением гуминовых регуляторов роста являются *комплексные гуминовые препараты*, получаемые путем химической модификации исходного содержащего гумус сырья, будь то торф или бурый уголь. При этом гуминовые вещества претерпевают существенные изменения в структуре и свойствах, как следствие повышается биологическая активность препаратов. К таким препаратам относят *нитрогуматы*. Их производство связано с окислением торфа и бурых углей азотной кислотой.

В ИПИПРЭ АН Беларуси разработана технология получения *оксигумата*. Для этого наряду со щелочью и окислителем применяют также катализатор, что позволяет осуществлять более глубокую деструкцию торфа и его гуминовых веществ в сравнительно мягких температурных условиях. Оксигуматы обладают не только активирующей рост способностью, но и фунгицидной активностью.

Там же разработана технология получения *гидрогумата*. Для этого на первой стадии получения препарата используется кислотный гидролиз торфа.

На второй стадии применяют щелочную обработку торфяной пульпы раствором каустической соды, что позволяет получить гуминовые препараты с повышенной биологической активностью.

Однако большинство этих производств носило полукустарный характер, что было обусловлено простым переносом лабораторного метода выделения гуматов экстракцией растворами щелочей в промышленные условия. Этот простой и надежный метод в условиях крупномасштабного промышленного производства оказался чрезвычайно невыгодным, так как позволял получать либо разбавленные растворы гуматов, либо балластные гуматы низкого качества с содержанием действующего вещества (ДВ) не более 30%.

Переломным моментом в этой области явилась разработка способа твердофазной конверсии природных гуминовых кислот в гуматы в процессе механохимической активации смеси угля с твердыми щелочами или карбонатами щелочных металлов. Первый патент, защищающий это техническое решение, был получен группой ученых под руководством доктора химических наук Б.В.Левинского в 1992 году. В 1996 году на основе этой технологии было создано первое промышленное производство в Иркутске на предприятии «Гумат». Поскольку получаемые по этой технологии препараты имели ряд важных качественных отличий от их предшественников, а дальнейшее развитие этого направления привело к созданию принципиально новых препаратов, не имевших аналогов, можно говорить о гуминовых препаратах нового поколения.

Важнейшим требованием, обуславливающим качество новых препаратов, является характеристика сырья. Дело в том, что способом твердофазной конверсии уголь, поступающий в процесс, перерабатывается полностью, и все минеральные примеси переходят в конечный продукт. Конечно, его нельзя назвать полностью безбалластным, но высокое содержание гуминовых кислот в угле, позволяет свести этот балласт к минимуму и, более того, часть балласта – кремнезем, перевести в полезную форму – растворимые соли кремниевой кислоты, а часть нерастворимой в

щелочах органической массы – гумины, окислить в процессе конверсии и перевести в гуматы. Б.В. Левинский приводит такие критерии для отбора углей, пригодных для твердофазной конверсии:

1. Зольность – не более 13 %;
2. Массовая доля минеральной части, не связанной с гуминовыми кислотами – не более 10%;
3. Массовая доля гуминовых кислот – не менее 65%.

Спектр действия гуматов не ограничивается стимуляцией роста и развития растений, а также распространяется на питание растений, почву и воду. теплоносители.

В качестве исходного сырья для синтеза стимуляторов роста растений использовали бурый уголь Ангреноского месторождения, содержащий 30-40% органических веществ.

Бурый уголь Ангреноского месторождения имеет следующие показатели:

Удельный вес 0,5—1,5. Средний химический состав, за вычетом золы: 63 % углерода; 27 % кислорода; 4,5 % водорода и 0,7 % азота; содержание влаги около 30 – 35%; зольность – 17%; теплота сгорания 25,2 Мдж/кг.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250мл, снабженную мешалкой и термометром, загружаем измельченный уголь фракции менее 100мкм в количестве 50гр, туда же при перемешивании подаем 5%-ный водный раствор гидроксида калия в количестве 17 мл. Обработку щелочным раствором продолжаем при перемешивании в течение 30-60 мин. По окончании реакции взаимодействия реагентов в колбу подаем фосфорсодержащий компонент, затем продолжаем перемешивание реакционной массы в течение 30-60 мин. В качестве фосфорсодержащего компонента использовали фосфориты, двойной суперфосфат и аммофос. В полученную массу добавляем раствор мочевины в качестве пластификатора. Компоненты перемешиваем в течение 30 мин и сушим при 35-45⁰С.

Полученное таким способом вещество – стимулятор роста растений представляет собой зерна неправильной формы от черного до темнокоричневого цвета влажностью не более 25-30%. Насыпная плотность 850-900 кг/м³. полученное удобрение содержит, %: N=0,6-1,1; PO=3,5-4,2; КОH=1,8-2,5;

Изучено влияние различных факторов на процесс получения стимулятора роста на основе бурого угля: температуры, соотношения исходных компонентов.

Исследование влияния температуры на процесс получения указанного стимулятора показывает, что с увеличением температуры реакции от 20 до 40⁰С выход проходит через максимум при 30⁰С (рис. 1)

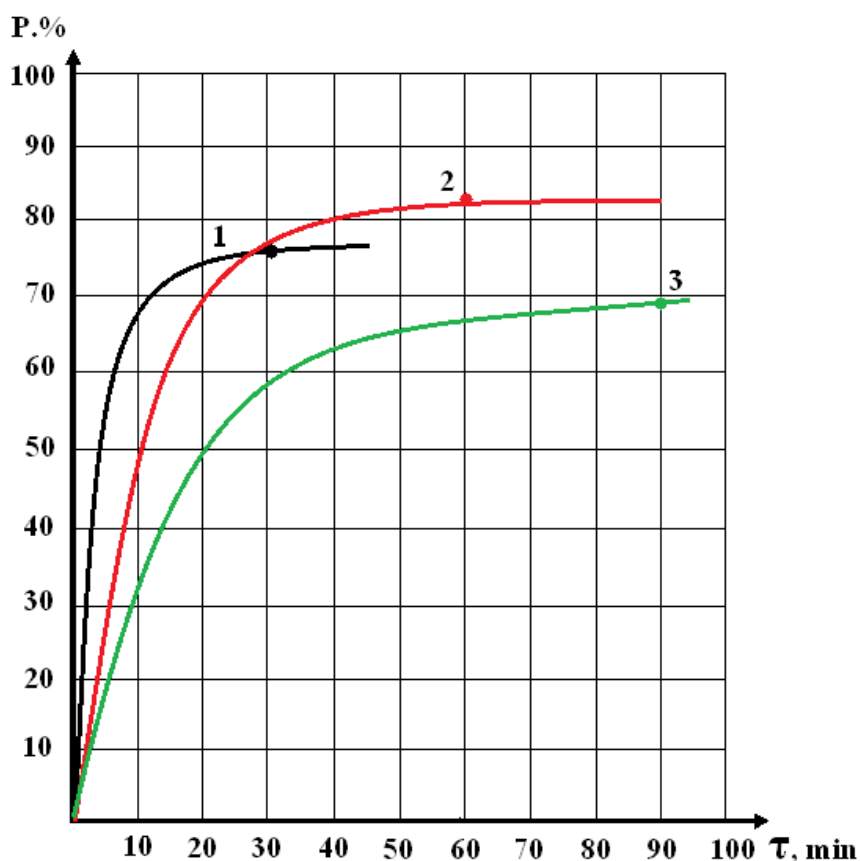


Fig. 1 Dependence of a yield of a stimulator on temperature, ⁰С:
1 – 20; 2 – 30; 3 – 40;

Как видно из рисунка при 20⁰С выход продукта составляет 77%, при 30⁰С – 82%, при 40⁰С- 69%. Наибольший выход достигается при температуре 30⁰С.

Далее изучено влияние соотношения исходных компонентов на выход продукта. Соотношение исходных компонентов из начально было взято бурый уголь-50:KOH-17:аммофос-1:мочевина-10. Изменив соотношения исходного компонента гидроксида калия на 34 относительно аммофоса, при постоянной концентрации бурого угля показывает, что изменением соотношения гидроксида калия увеличивается выход продукта на 8% при одинаковых условиях (рис. 2).

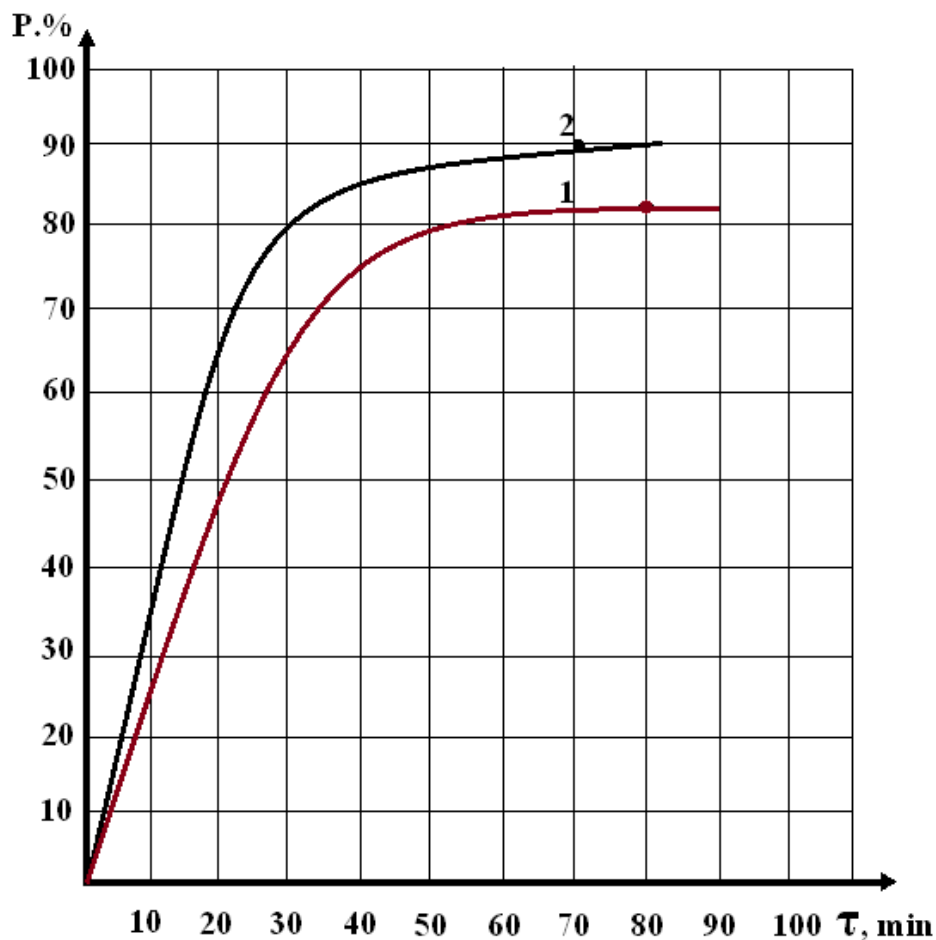


Fig. 2 Dependence of a yield of the synthesised stimulator on a parity of initial components at 30 °C, brown coal: hydroxide of potassium: 1 – 50:17; 2–50:34;

3.2 ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ

ИК-спектроскопическое исследование проводилось на приборе Spesord. Спектрограмму записывали в интервале частот $4000-400\text{ см}^{-1}$. Анализ ИК спектров проведен в соответствии с данными работ [47-49]. Для сопоставления интенсивности колебаний, относимых к близким характеристическим частотам, использован метод базовой линии [47].

Инфракрасные спектры полученного стимулятора имеют характерный набор полос поглощения. В ИК – спектрах синтезированного гумата калия наблюдаются полосы поглощения гидроксильных групп в области 3440 см^{-1} , характерные полосы поглощения метильных и метиловых групп в области $2860-2920\text{ см}^{-1}$; валентные колебания $-\text{COOH}$ групп при 1720 см^{-1} ; $-\text{N}-\text{C}$ групп при 1640 см^{-1} ; $\text{C}=\text{C}$ связей в области $1600-1630\text{ см}^{-1}$.

Результаты ИК – спектральные анализы балластного гумата калия показывает схожесть валентных колебаний со всеми гуминовыми кислотами. (рис. 3-4)

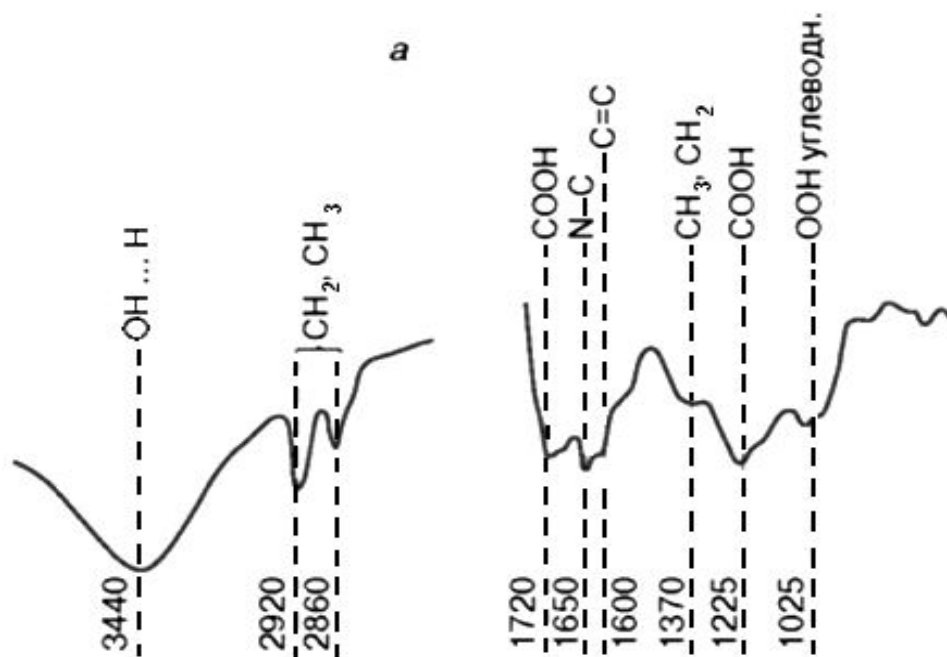


Рис. 3 ИК-спектр поглощения гуминовых кислот
(литературные данные).

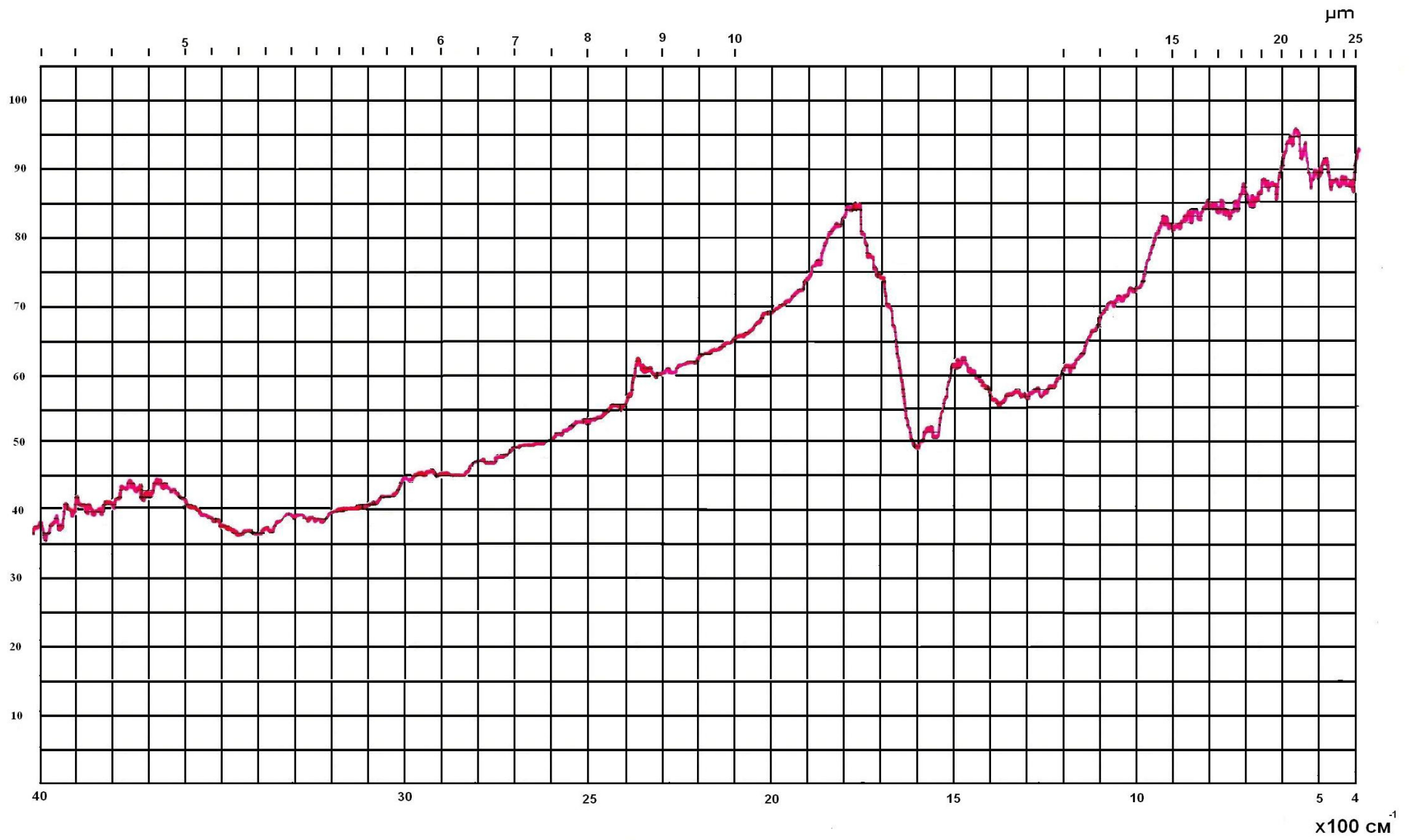


Рис. 4 ИК-спектр синтезированного балластного гумата калия.

Анализ литературных данных показывает, что точных молекулярных формул для любых гуминовых веществ не существует, все предложенные варианты имеют характер схем, они гипотетичны, поскольку учитывают только состав соединений и некоторые их свойства, тогда как расположение атомов и атомных групп остается при этом неизвестным. Это объясняется тем, что гуминовые кислоты не образуют кристаллов, имеют переменный состав и полидисперсны даже в наиболее однородных препаратах. Получить мономолекулярные фракции гуминовых веществ пока не удалось. Поэтому к ним неприменимы те методы и приемы, которые используются для создания формул природных и высокомолекулярных биоорганических молекул.

На основании спектральных исследований и литературных источников предполагаемую схему строения гуминовых кислот можно представить следующим образом.

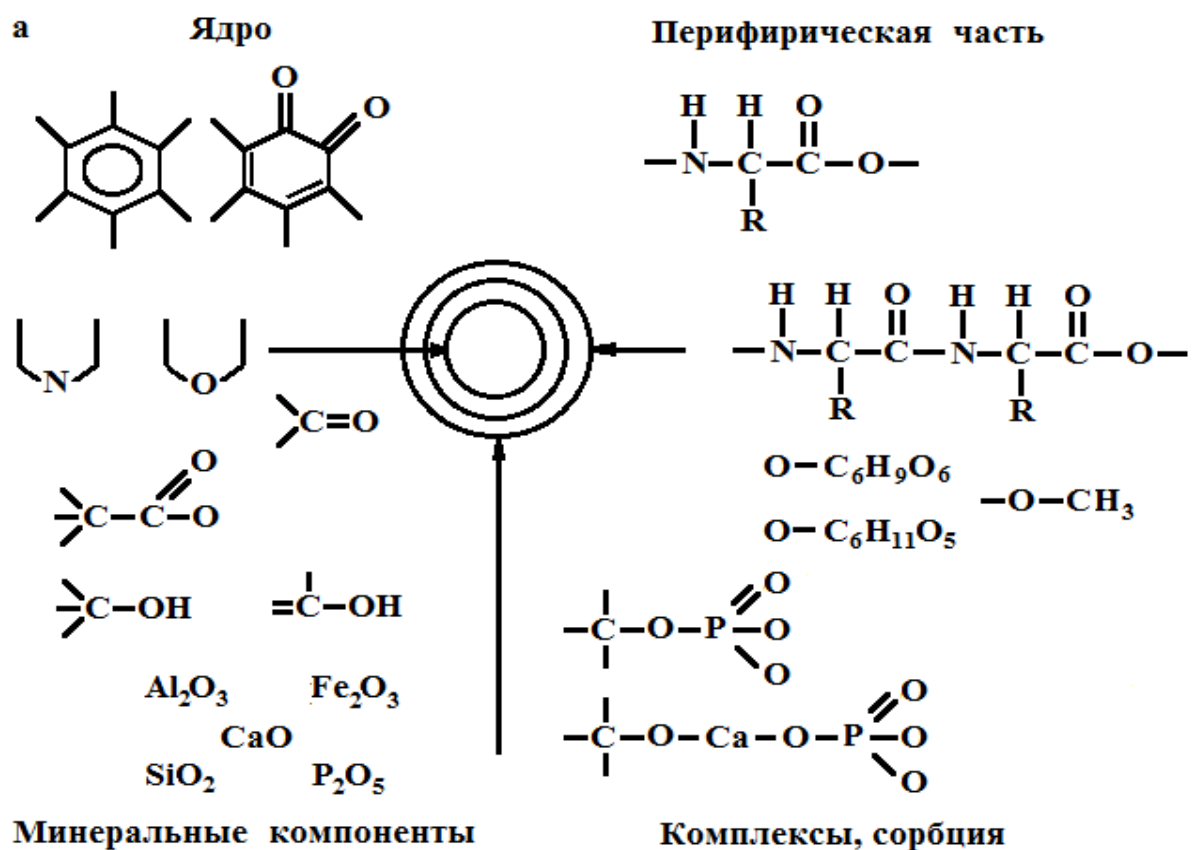


Рис. 5 блок схема гуминовой кислоты по Мистерски и Логинову (а),

б

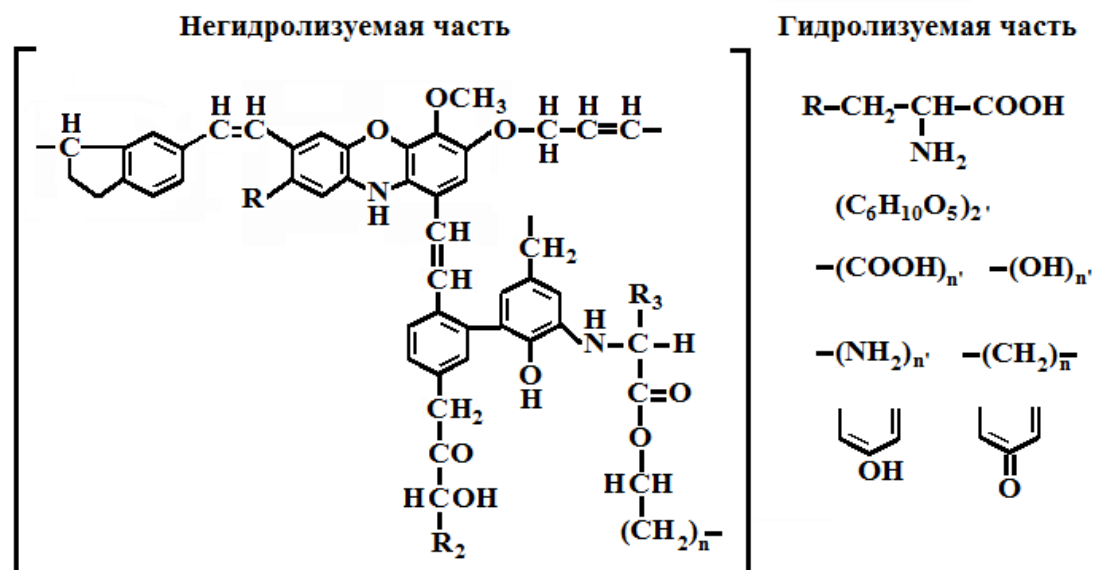


Рис. 5 гипотетическая формула гуминовой кислоты по Орлову (б).

Хорошо изучено содержание различных химических элементов в гуминовых веществах. Содержание углерода в массовых долях колеблется от 40 до 60 % в зависимости от происхождения и источника гуминовых веществ. Азот есть всегда, но его мало - 3-5 %. Водорода обычно содержится 3-6 %, а кислорода - 33-37%. Обязательно входят сера - до 0,7-1,2 % и фосфор - до 0,5 %. Всегда есть разные металлы, хотя пока трудно сказать, обязательны ли они для гуминовых веществ или просто являются примесью, поскольку очистить гуминовых веществ нелегко. Например, в препаратах гуминовых веществ были найдены мелкокристаллический кварц SiO_2 , мелкокристаллический гетит FeOOH , что приходится признать явными примесями.

О колебаниях состава природных гуминовых веществ можно судить по данным табл. 1. Кислород обычно находят по разности, поэтому сумма четырех элементов в таблице равна 100%. Фульвокислоты отличаются резко пониженным содержанием углерода (до 40 мас. %) и соответственно более высоким содержанием кислорода, они более окислены, чем другие гуминовые вещества. Уже эти материалы

указывают на важнейшую особенность гуминовых веществ - их разнообразие в природе, о чем можно судить не только по элементному составу, но и по набору функциональных групп и другим свойствам.

Любые гуминовые вещества содержат большой набор функциональных групп, они полифункциональны. Их молекулы содержат карбоксильные группы -COOH, фенольные -OH, хинонные =C=O, аминогруппы -NH₂ и др. Их количество, во-первых, велико, во-вторых, они распределены неравномерно по молекулам различного размера, и даже молекулы одного размера могут различаться по содержанию функциональных групп. Более того, молекулы гуминовых веществ различаются по количеству входящих в их состав остатков аминокислот (всего их 17-20), по количеству углеводных остатков и характеру их расположения.

Содержание функциональных групп, выраженное в мМ/кг⁻¹ по М. Шнитцеру, колеблется в гуминовых кислотах в следующих пределах: -COOH - 1500-5700, кислые -OH - 2100-5700, слабокислые и спиртовые -OH - 200-4900, хиноидные -C=O - 100-5600, кетонные -C=O - около 1700, -OCH₃ - 300-800. Кроме того, большую роль играют группы -NH₂. Разнообразие кислых функциональных групп столь велико, что Л.И. Глебка предложила их не идентифицировать, а лишь разделить в соответствии с кажущимися константами диссоциации, рК = - lg К, где К - константа диссоциации (табл. 2).

Таблица 1

Средний элементный состав гуминовых кислот из различных природных тел, %:

Источник гуминовых кислот	С	Н	N	О
Каменные угли	66,0	4,4	1,8	27,8
Бурые угли	66,0	4,6	1,3	28,1
Торфа	59,0	5,5	2,2	33,3
Подзолы	53,0	4,4	4,2	38,4
Черноземы	58,0	4,3	4,1	33,6

Таблица 2

Содержание кислых функциональных групп с различными интервалами рК в гуминовых кислотах, мМ*кг⁻¹:

Источник гуминовых кислот	рК≤3,0	рК≤4,77	рК≤10	рК≤14
Каменные угли	1860	3370	5270	6000
Торфа	1500	3280	5140	5780
Бурые угли	1120	2920	4210	5110
Каменный выветрившийся уголь	1790	4020	5970	7230

Чтобы составить ясное представление о построении молекул гуминовых веществ, необходимо определить, из каких фрагментов они построены и что лежит в их основе. Для этого прибегают к дроблению больших молекул на составные части, что возможно двумя способами:

- 1) относительно мягкий - гидролиз растворами кислот или щелочей,
- 2) жесткий - окисление гуминовых веществ растворами марганцевокислого калия или окисью меди.

При гидролизе в раствор переходят, отделившись от молекулы гуминовых веществ, низкомолекулярные фрагменты, аминоксахара и моносахариды. Аминокислот бывает от 17 до 22, все они альфа-аминокислоты, те же, что есть в растениях, бактериальной плазме, причем примерно в тех же соотношениях.

В составе аминокислот (в порядке убывания) чаще всего встречаются аспарагиновая кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, глутаминовая $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, глицин $\text{HOOC-CH}_2\text{NH}_2$, аланин $\text{H}_3\text{C-CHNH}_2\text{-COOH}$, валин $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-CH-CHNH}_2\text{-COOH}$, изолейцин $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{-CH}(\text{H}_3\text{C})\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, лейцин $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-CH-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, фенилаланин $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, пролин $(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH-COOH}$, серин $\text{HO-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, треонин $\text{H}_3\text{C-CH}(\text{OH})\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$,

COOH, метионин $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, тирозин $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, цистин $\text{S}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-(CHNH}_2\text{COOH)}_2$, лизин $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_4\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, гистидин $\text{NH-(CH)}_2\text{=NC--CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$, аргинин $\text{H}_2\text{N(HN)C-NH--(CH}_2\text{)}_3\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$. Массовая доля аминокислот в гуминовых веществах составляет 6-10%.

В числе моносахаридов в составе гидролизатов гуминовых веществ идентифицированы глюкоза, галактоза, манноза, ксилоза, арабиноза, рибоза, рамноза, фукоза, фруктоза и др. Всего они могут составлять до 25% массы гуминовых веществ, а в составе моносахаридов на долю глюкозы приходится до 20%.

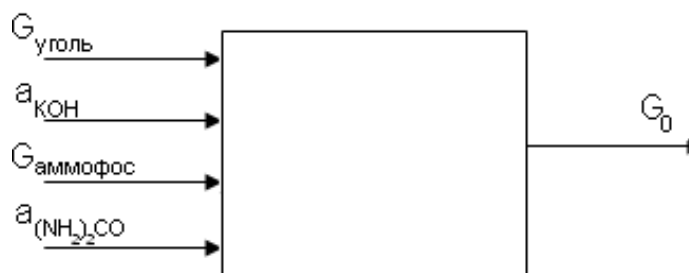
Продуктами окисления гуминовых веществ главным образом являются бензолполикарбоновые кислоты. В их составе преобладают 1,2,4-бензолтрикарбоновая (тримеллитовая) - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$ и пентакарбоновая кислота $\text{C}_6\text{H}(\text{COOH})_5$.

Если источниками аминокислот и моносахаридов в гуминовых веществах могут стать белки и углеводы растительных тканей, то обнаружение шестичленных бензоидных циклов указывает на лигнин и флавоноиды как исходные продукты. Все вещества гидролизатов гуминовых веществ почти полностью установлены, но их сочетание и расположение в молекулах гуминовых веществ пока остаются неизвестными. Неясно и взаимное расположение бензоидных фрагментов, но все полученные данные позволяют говорить о нерегулярности структур молекул гуминовых веществ и возможном разнообразии в них взаимного расположения и сочетания известных фрагментов.

3.3 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГУМАТА КАЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ МАТЛАБ.

Математическое моделирование является методом изучения процессов и аппаратов, где вместо оригинала исследуется его отображение языком математики, и результаты распространяются на оригинал. Замещение одного объекта другим с целью получения информации о важнейших свойствах объекта-оригинала с помощью объекта модели называется моделированием. Основа составляющей математической модели – математическое описание, которое может быть задано с помощью функциональных зависимостей, графиков, таблиц, кривых и, других математических выражений. Совокупность математических описаний объединяется под общим алгоритмом решения и производится решение математической модели. Решение сопоставляется с результатами на оригинале или физической модели и выявляется степень их соответствия, т.е. устанавливается адекватность модели.

Изначально рассмотрели входные и выходные параметры процесса:



где, $G_{\text{уголь}}$ – масса реагирующего бурого угля, a_{KOH} – концентрация реагирующего гидроксила калия, $G_{\text{аммофос}}$ – масса реагирующего аммофоса, $a_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}$ – концентрация реагирующего карбамида, G_0 – масса полученного балластного гумата калия.

Механическое перемешивание сред происходит благодаря растяжению и искривлению материальных элементов среды в процессе ее движения. Любой малый элемент среды, находящийся на входе в

смеситель, в процессе движения будет деформироваться и, как следствие, будут изменяться расстояния между составляющими его точками. Степень "разбегания" точек локального объема можно характеризовать относительным удлинением начального расстояния между ними в процессе движения. Аналогично можно рассмотреть изменения в процессе движения элементарных площадок, характеризующиеся не только изменением их площадей, но также и изменением их ориентации в пространстве. Такого рода эффекты можно характеризовать величиной относительного увеличения площади. Увеличение абсолютных значений относительных удлинения и увеличения площадей характеризует улучшение качества перемешивания. Усредняя данные характеристики по всевозможным линейным элементам и элементам площади, а также по времени, можно перейти к так называемым интенсивностям перемешивания, которые характеризуют процесс перемешивания интегрально.

Наиболее важными характеристиками перемешивающих устройств, являются эффективность перемешивающего устройства и интенсивность его действия.

Эффективность перемешивающего устройства характеризует качество проведения процесса перемешивания и может быть выражена по-разному в зависимости от цели перемешивания. Например, в процессах получения суспензий эффективность перемешивания характеризуется степенью равномерности распределения твердой фазы в объеме аппарата; при интенсификации тепловых и диффузионных процессов – отношением коэффициентов тепло - и массоотдачи при перемешивании и без него. Эффективность перемешивания зависит не только от конструкции перемешивающего устройства и аппарата, но и от величины энергии, вводимой в перемешиваемую жидкость.

Интенсивность перемешивания определяется временем достижения заданного технологического результата или числом оборотов мешалки

при фиксированной продолжительности процесса (для механических мешалок). Чем выше интенсивность перемешивания, тем меньше времени требуется для достижения заданного эффекта перемешивания. Интенсификация процессов перемешивания приводит к уменьшению размеров проектируемой аппаратуры и увеличению производительности действующей.

Нами, развивается методология многоячеечного представления аппарата перемешивания. Обычно аппарата перемешивания можно представить комбинацией нескольких зон. Это зоны-ячейки интенсивного перемешивания по движению материала (угля), ячейки обратного возвращения материала, застойные зоны – которые участвуют в перемешивании за счет обменных потоков. Для примера, рассмотрен вопрос перемешивание угля и жидкостных компонентов в плоскодонном цилиндрическом реакторе для получения балластного гумата калия.

В аппарате с лопастной мешалкой основным является радиальный поток, который у стенки разделяется на два потока. Величины последних зависят от положения мешалки, которая таким образом разделяет аппарат на верхнюю и нижнюю зоны с самостоятельными циркулирующими потоками. Основываясь на такой топологии потоков в аппарате, можно сформулировать циркуляционную модель с переменной структурой, состоящую из двух циркуляционных контуров с переменным числом ячеек идеального смешения в каждом, которые соединяются в зоне мешалки, представляющей собой ячейку идеального смешения. Параметром модели является путь входного потока, который совпадает с циркуляционными потоками в аппарате и определяется взаимным расположением входа и выхода. Объем зон в каждом контуре зависит от положения мешалки и может быть рассчитан по формулам:

Для объема зоны над мешалкой

$$V_a = \frac{\pi D^2}{4} (H - h) - \frac{V_m}{2} \quad (1)$$

для объема зоны под мешалкой

$$V_c = \frac{\pi D^2}{4} h - \frac{V_m}{2} \quad (2)$$

где H - уровень жидкости в аппарате; h - расстояние от дна аппарата до лопастной мешалки; D - диаметр аппарата.

Объем зоны идеального смешения V_m вблизи мешалки определяется по уравнению

$$V_m = \frac{\pi b}{12} (5D^2 + d^2 + Dd) \quad (3)$$

где d – диаметр окружности, описываемой лопастью мешалки.

Число ячеек в верхней и нижней зонах может быть найдено из соотношения

$$V = \frac{n_a}{n_i} \quad (4)$$

где n_b – число ячеек в большой зоне, n_m – число ячеек в меньшей зоне.

Основной поток q рассчитывается по формуле:

$$q = q_1 + q_2 = 1,535d^2b\omega \quad (5)$$

где q_1 и q_2 – объемная скорость потока в верхнем и нижнем контурах, b – ширина лопасти мешалки, ω – число оборотов мешалки.

Кроме зон верхней и нижней, большей и меньшей, у стен мешалки образуются застойные зоны, где частицы не перемещаются из одной ячейки в другую.

Механическое перемешивание сред происходит благодаря растяжению и искривлению материальных элементов среды в процессе ее движения. Любой малый элемент среды, находящийся на входе в смеситель, в процессе движения будет деформироваться и, как следствие, будут изменяться расстояния между составляющими его точками. Очевидно, если через некоторое время в результате движения среды все точки этого элемента будут равномерно распределены по всему объему

среды, то можно говорить о хорошем перемешивании начального элемента. Степень "разбегания" точек локального объема можно характеризовать относительным удлинением начального расстояния между ними в процессе движения. Аналогично можно рассмотреть изменения в процессе движения элементарных площадок, характеризующиеся не только изменением их площадей, но также и изменением их ориентации в пространстве. Такого рода эффекты можно характеризовать величиной относительного увеличения площади. Увеличение абсолютных значений относительных удлинения и увеличения площадей характеризует улучшение качества перемешивания. Усредняя данные характеристики по всевозможным линейным элементам и элементам площади, а также по времени, можно перейти к так называемым интенсивностям перемешивания, которые характеризуют процесс перемешивания интегрально. Понятно, что для вычисления этих величин необходимо знать траектории движения каждой частицы среды и каждой площадки. Функции, описывающие эти траектории, в большинстве случаев не могут быть получены в аналитической форме и не во всех случаях могут быть получены даже численно. Все, приведенное выше, показывает, что задача оценки интенсивности перемешивания для каждого режима движения среды в перемешивающем аппарате очень трудоемка и требует серьезных вычислительных мощностей.

С целью определения оптимальных значений основных влияющих факторов построены математические описания отдельных составных элементов процесса перемешивания. На основе блочно-модульного принципа моделирования с учетом реальной динамической структуры взаимодействующих потоков составлена обобщенная математическая модель динамики исследуемого процесса.

Используя методологию многоступенчатого системного подхода, аппарат перемешивания мысленно представлен из 6 ячеек (рис. 6). Для различных случаев использования аппаратов перемешивания с заданными

входными показателями можно определить значения коэффициентов модели. Определение значений коэффициентов модели (расходы потоков или объемы зон) осуществляется варьированием параметров модели и получением различных кривых переходного процесса.

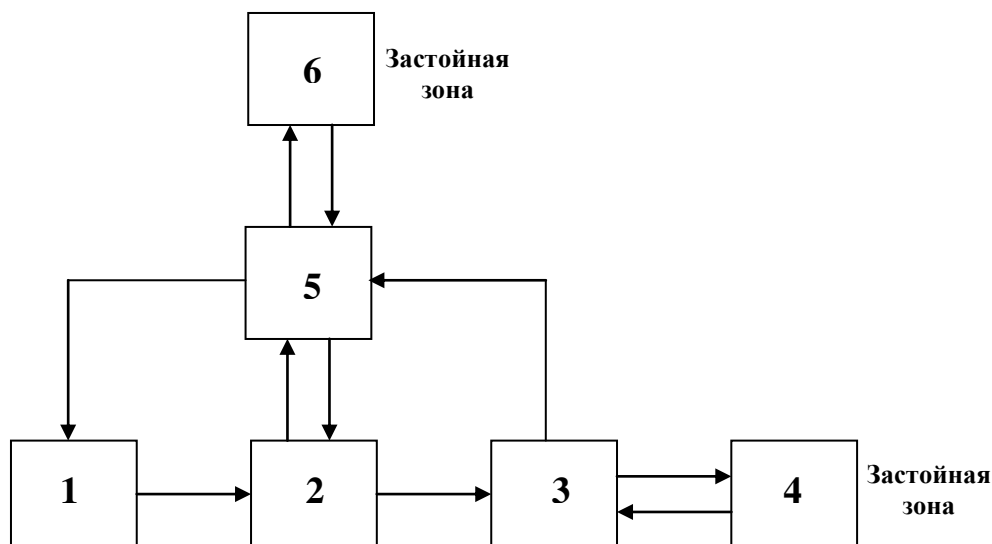


Рис.6 Графическое представление численного решения циркуляционно-диффузионной модели в процессе перемешивания

Представляя аппарат многоячеечном виде формализована математическая модель (6) статике процесса перемешивания в жидких средах:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_1}{d\tau} = Q_o C_o + Q_5 C_5 - Q_1 C_1 \\ \frac{dC_2}{d\tau} = Q_1 C_1 + Q_{52} C_5 - Q_{25} C_{25} - Q_{23} C_2 \\ \frac{dC_3}{d\tau} = Q_2 C_2 + Q_{43} C_4 - Q_{34} C_3 - Q_{35} C_3 \\ \frac{dC_4}{d\tau} = Q_3 C_3 + Q_{25} C_2 + Q_{65} C_6 - Q_{51} C_5 - Q_{52} C_2 - Q_{62} C_2 \\ \frac{dC_5}{d\tau} = Q_{34} C_3 - Q_{43} C_4 \\ \frac{dC_6}{d\tau} = Q_{56} C_5 + Q_{65} C_6 \end{array} \right. \quad (6)$$

На рис. 7 приставлена обобщенная компьютерная модель процесса перемешивания в жидких средах с применением программы MATLAB (MATrix LABoratory – матричная лаборатория).

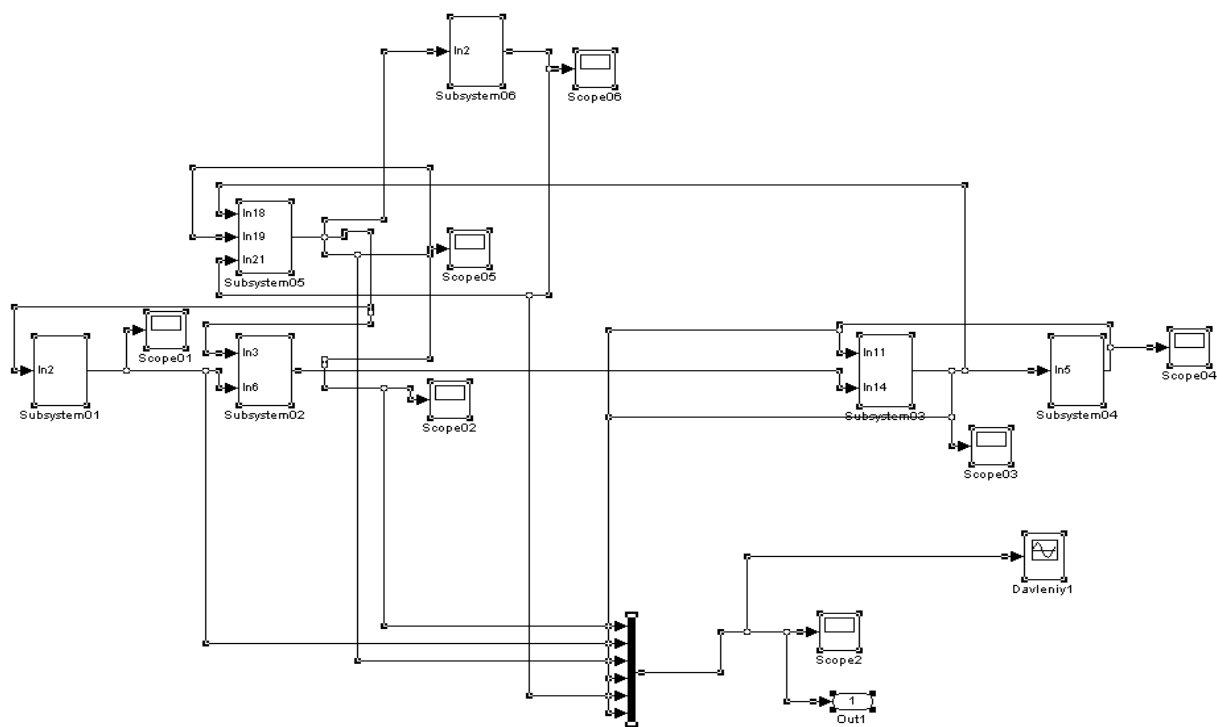


Рис. 7 Обобщенная компьютерная модель процесса перемешивания в жидких средах.

Разработанную нами модель можно использовать в автоматизации процесса перемешивания при получении балластного гумата калия

3.4 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЧЕННОГО ГУМАТА КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ

Синтезированный гумат калия использовали в качестве стимулятора роста растений на цитрусовое растение. Определялся диапазон концентраций оказывающих стимулирующее действие на рост цитрусового растения (мандарин). В ходе лабораторных опытов установлено, что синтезированный гумат калия имеет два диапазона стимулирующих концентраций от 50 до 100 мг/л.

При применении концентрации 50 мг/л в течение семи суток наблюдался рост и разветвление растения на 5 см.

Способность гумата калия стимулирования роста растений подтверждаются, также исследованиями, проведенными в теплицах ООО «Хамидулла-Хабибулла» Ташкентской области, р-он Зангиота в 2011г.

Опыт заложен по огурцам, сорт «Кураж», по схеме:

1. *Контроль.*

2. *Вариант №1:* Обработка почвы гуматом калия 0,4 л/га + **100%** азотных удобрений.

3. *Вариант №2:* Обработка почвы гуматом калия 0,4 л/га + обработка семян в форме кущения 0,4 л/га + обработка семян в форме молочно-восковой спелости 0,4 л/га + **100%** азотных удобрений.

4. *Вариант №3:* Обработка почвы гуматом калия 0,4 л/га + обработка семян в форме кущения 0,4 л/га + обработка семян в ф. молочно-восковой спелости 0,4 л/га + **70%** азотных удобрений.

5. *Вариант №4:* Обработка почвы гуматом калия 0,4 л/га + обработка семян в форме кущения 0,4 л/га + обработка семян в форме молочно-восковой спелости 0,4 л/га + **50%** азотных удобрений.

6. *Вариант №5:* Обработка почвы гуматом калия 0,4 л/га + обработка семян в форме кущения 0,4 л/га + обработка семян в форме молочно-восковой спелости 0,4 л/га + **0%** азотных удобрений (без азотных удобрений).

Обработки средствами защиты растений проводились в одни сроки и одной дозой во всех вариантах опыта и контроле. В форме кущения – обработка гербицидом «Секатор» 180 г/га, в форме молочно-восковой спелости фунгицидом «Тайфун» 0,5 л/га.

Результаты исследований можно представить в виде следующей таблицы 3:

Таблица 3

Вариант	Урожайность, кг/опытный индивид	± к контролю	
		кг/опытный индивид	%
Контроль	4,2	-	-
Вариант №1	5,6	+1,4 ----- -	+33 ----- -
Вариант №2	5,7	+1,5 ---- +0,1	+35,7 ---- +1,8
Вариант №3	6,4	+2,2 ---- +0,8	+52,4 ---- +14,3
Вариант №4	7,7	+3,5 ---- +2,1	+83 ---- +37,5
Вариант №5	5,1	+0,9 ---- -0,5	+21,4 ---- -8,9

Значения в числителе даны по отношению к контролю, в знаменателе – к варианту №1 (Обработка почвы гуматом калия 0,4 л/га + 100% азотных удобрений).

3.5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ БАЛЛАСТНОГО ГУМАТА КАЛИЯ

Соотношение компонентов для получения балластного гумата калия на основе бурого угля относительно аммофоса кг/ч: бурый уголь - 50; гидроксид калия - 17; аммофос – 1; карбамид - 10.

Процесс перемешивания осуществляется периодическим способом. Необходимое количество бурого угля и 5% раствор гидроксида калия из емкостей 2, 4 загружается в реактор 1 со смесителем, где реакционная смесь в течение 30 минут перемешивается. Температура реакционной среды составляет 303 К, в течение этого времени к смеси поступает аммофос из емкости 3, в качестве фосфорсодержащего компонента. По истечению времени к смеси поступает пластификатор (5% раствор карбамида) из емкости 5. Смесь непрерывно перемешиваем в течение 30 минут. Полученный балластный гумат калия отправляется в приемник 6, после чего передается на упаковку. В целом технологический процесс получения балластного гумата калия может быть представлен следующей схемой (рис.8).

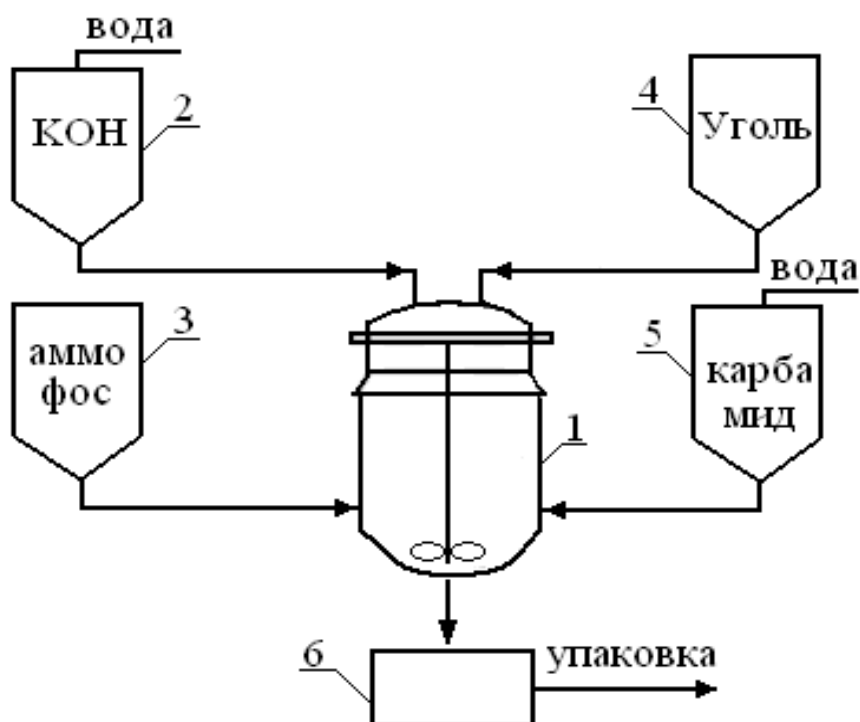


Рис.8 Технологическая схема получения балластного гумата калия.

Выводы

1. На основе местного бурого угля Ангренского месторождения синтезирован стимулятор роста растений – балластный гумат калия.
2. Методом ИК – спектроскопии исследован состав синтезированного стимулятора роста растений. Установлено наличие в составе гумата калия ароматических фрагментов и функциональных групп различного строения, что определяет его сходство с гуминовыми веществами. Предложено предполагаемая схема строения гуминовых кислот.
3. Синтезированный стимулятор был изучен на химический состав, вследствие чего, определена массовая доля гуматов составляет 15,09%, а гуминовых кислот – 46 г/л. Представлена принципиальная технологическая схема синтеза балластного гумата калия.
4. Изучено влияние различных факторов на процесс получения балластного гумата калия: температуры, соотношения исходных компонентов. Изменением температуры процесса от 20 до 40⁰С, подобрана температура оптимального выхода продукта. Изменением соотношения исходного компонента гидроксида калия относительно аммофоса, при постоянной концентрации бурого угля выявлено, что изменением соотношения гидроксида калия увеличивается выход продукта на 8% при одинаковых условиях. Изучен диапазон концентраций оказывающих стимулирующее действие на рост цитрусового растения (мандарин). В ходе лабораторных опытов установлено, что синтезированный гумат калия имеет два диапазона стимулирующих концентраций от 50 до 100 мг/л. При применении концентрации 50 мг/л в течение семи суток наблюдался рост и разветвление растения на 5 см.
5. Создана математическая модель процесса перемешивания при получении гумата калия с использованием программы MATLAB. При этом получен график процесса перемешивания.

6. Способность гумата калия стимулирования роста растений подтверждены, также исследованиями, проведенными в теплицах ООО «Хамидулла-Хабибулла» Ташкентской области, р-он Зангиота в 2011г. Опыт заложен по огурцам, сорт «Кураж». *Вариант №4*: Обработка почвы гуматом калия 0,4 л/га + обработка семян в форме кущения 0,4 л/га + обработка семян в форме молочно-восковой спелости 0,4 л/га + 50% азотных удобрений, дал наибольший эффект. Урожайность повысилась на 37,5%.

Литература

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании правительства по итогам социально-экономического развития страны в 2011 году и важнейшим приоритетам на 2012 год. (http://www.press-service.uz/ru/content/letopis_nezavisimosti_2010-2019/#ru/news/show/dokladi/vse_nashi_ustremleniya_i_programmyi_1/)
2. Патент Российской Федерации №2057105 (С05F11/02) 27.03.1996 Гаркавенко Н.И.; Гречишкин В.А.; Зайденварг В.Е.; Заводчиков Л.В; Малышев Ю.Н.; Никифоров В.Ю.; Попов В.Н.; Сабанин А.В: "Тулауголь" ОАО;
3. Богословский В.Н., Левинский Б.В., Сычев В.Г. Агротехнологии будущего. Кн. 1. М., РИФ «Антиква», 2004.
4. Безуглова О.С., Удобрения, биодобавки и стимуляторы роста вашего урожая. Ростов-на-Дону, «Феникс», 2007.
5. Тугаринов Л.В. /Как помочь растениям после заморозков?//Деловой крестьянин. — 2006. - №2 (47). — С. 35.
6. Т.А. Кухаренко О молекулярной структуре гуминовых кислот В сб. Гуминовые вещества в биосфере, М., Наука, 1993, 31с.
7. И.Д. Комиссаров, Л.Ф. Логинов Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот В сб. Гуминовые вещества в биосфере, М., Наука, 1993, 36-43с.
8. Hand-Rolf Schulten, Morris Schnitzer Chemical model structures for self organic matter and soils // Soil Science, 1997, vol.162, №2, 115-130
9. A. A. Shapovalov, Y. G. Putsykin and V. A. Leonov Some specifics of the structure and the mechanism of formation of humic acids// Proceeding of 10 International Meeting of the IHSS, Toulouse, 2000, v.1, p 195-197
- 10.R.S.Swift Macromolecular properties of soil humis substances : fact, fiction, and opinion// Soil Science, 1999, vol 164, № 11, 790-802.
- 11.Вакуленко В.В., Шаповал О.А. Регуляторы роста //Международная

- конференция Агро XXI. - 1999. № 3.-С. 2-3.
- 12.Кириллов Ю.И., Немченко В.В., Думанская Г.А. Рост и развитие растений: Учеб. пособие / Под общ. ред. Павлова В.Д. -Курган: Зауралье, 2001. -175 с.
 - 13.Соболева М.И., Логинов И.В. Статистические характеристики, маркирующие морфогенез в каллусных культурах яровой мягкой пшеницы //Физиология растений. 2004. Т. 51. № 2. С. 287 – 296.
 - 14.Копертех Л.Г., Стрибная Л.А. Регенерация растений из листовых эксплантов пшеницы //Физиология растений. 2003. Т. 50. № 3.С. 410
 - 15.Ветчинникова Л.В. Изучение роста и развития растений Карельской берёзы, полученных в культуре *in vitro*. Годичное собрание общества физиологов растений России и Международная научная конференция «Проблемы растений Севера». Петрозаводск, 2004.С.40.
 - 16.Медведев С.С. Полярный транспорт ИУК, как основа пространственно-временной организации процессов роста и морфогенеза растений. Годичное собрание общества физиологов растений России и Международная научная конференция «Проблемы растений Севера». Петрозаводск, 2004. С. 125.
 - 17.Дунаева С.Е., Лукьянова М.В., Ковалёва О.Н. Способность незрелых зародышей к образованию растений – регенерантов в культуре *in vitro* у ранее- и позднеспелых сортов ячменя. Регенерация растений в первичном каллусе, полученном от незрелых зародышей //Физиология растений. 2000. Т. 47. № 1. С. 53.
 - 18.Власова Т.А., Гавриленко В.Ф., Ермаков И.П., Жигалова Т.В. Малый практикум по физиологии растений М.: Московский Университет, 1994. С.35 – 50.
 - 19.Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

- 20.Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев: Наук. думка, 1995. 304 с.
- 21.Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. 238 с.
- 22.Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
- 23.Тейт Р., III. Органическое вещество почвы. М.: Мир, 1991. 400 с.
- 24.Никелл Л. Дж., Регуляторы роста растений. Применение в сельском хозяйстве, пер. с англ., М., 1984;
- 25.Муромцев Р. С. и др., Основы химической регуляции роста и продуктивности растений, М., 1987; Plant growth substances, ed. by N. B* Mandava, Wash., 1979;
- 26.Piccollo A., Conte P., Spaccini R. and Ciarella M., Effects of some dicarboxylic acids on the association of dissolved humic substances. Biol. Fert. Soils, 37, 255-259. 2003.
- 27.Janos P., Separation methods in the chemistry of humic substances. J. Chromatogr., A, 983, 1-18. 2003.
- 28.LINGBO L., SONG Y., CONGBI H., GU ANG BO S., Comperensive characterization of oil refinery effluent-derived humic substances using various spectroscopic approaches. Chemosphere. 60, 467, 2005.
- 29.SHEN Y.H., Sorption of humic acid to soil:The role of soil mineral composition. Chemosphere. 38, 2489, 1999.
- 30.Bezuglova O. S, Fertilizers, bioadditives and growth factors of your crop. Rostov, "Phoenix", 2007.
- 31.Vakulenko V.V., Shapovalov O. A. Growth regulators//the International conference XXI. - 1999. № 2.- p. 2-3.
- 32.Tugarinov L.V. / how to help plants after frosts?//the Business peasant. — 2006. - №2 (47). — p. 35.
- 33.Hand-Rolf Schulten, Morris Schnitzer Chemical model structures for solf organic matter and soils//Soil Science, 1997, vol.162, №2, 115-130

34. A. A. Shapovalov, Y. G. Putsykin V. A. Leonov Some specifics of the structure and the mechanism of formation of humic acids//Proceeding of 10 International Meeting of the IHSS, Toulouse, 2000, v.1, p 195-197
35. R.S. Swift Macromolecular properties of soil humic substances: fact, fiction, and opinion//Soil Science, 1999, vol 164, № 11, 790-802.
36. Humic substances in biosphere / Under the editorship of D.S.Orlov. M: Science, 1993. p.238.
37. Gorovaja A.I., Orlov D.S., Humic of substance. Kiev: Sciences.1995. p.304
38. Asqar Artikov, Multi-step method of computer model formalization with fuzzy sets application. WCIS-2004, world conference on intelligent systems for industrial automation, Tashkent-2004, TSTU.
39. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии М.; Химия, 1985. 448с.
40. Дворецкий С.И., Егоров А.Ф., Дворецкий Д.С. Компьютерное моделирование и оптимизация технологических процессов и оборудования. Тамбов. ТГТУ, 2003.-224 с.
41. Черноруцкий И.Г. Оптимизация в теории управления. С-Петербург, «Издательский дом Питер», 2003. -256 с.
42. Орлов Д.С. Химия почв, М.: Изд-во МГУ, 1992,- 400 с.
43. Зырин Н.Г. Физико-химические методы исследования почв / Н.Г. Зырин, Д.С. Орлов.-М.: МГУ, 1980.- 382 с.
44. Котов В.В., Науменко Л.Ф. Высокомолекулярные соединения. Ионнообменные и мембранные процессы. Воронеж, ФГОУ ВПО ВГАУ, 2007. – 150 с.
45. Ненахов Д.В. и др. / Электромембранная деминерализация щелочных почвенных экстрактов. // Материалы конференции. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса. Туапсе 2008 стр. 182-184.

46. Ненахов Д.В. и др / Электромембранная очистка и кислотно-основные свойства гуминовых кислот чернозема выщелоченного // Сорбционный и хроматографические процессы. – 2009. – Том 9. выпуск 2 – С. 301-307.
47. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж, изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.
48. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: 1972 – 406 с.
49. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: 1971 – 264 с.
50. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: 1972 – 160 с.
51. ТУ 2189-098-48811647-2011 «Гумат калия «СУФЛЕР»» 02.03.2011г.
52. http://agrosintez.ru/ru/articles/article_08.html
53. <http://ru-patent.info/20/55-59/2057105.html>

Приложение