**Тухтаев Сайдиахрал. Физико-химические основы получения комплексных удобрений, содержащих микроэлементы, физиологически активные вещества, и дефолиантов : диссертация ... доктора химических наук : 05.17.01. - Ташкент, 1983. - 518 c. : ил. РГБ ОД, 71:85-2/41**

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР ИНСТИТУТ ХИМИИ

На правах рукописи ТУХТАЕВ САЙДЙАХРАЛ

УДК 541»8 + 631.83/ІВ5\*095.337\*811 + 632.95

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ

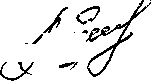
УДОБРЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, И ДЕФОЛИАНТОВ.

05.17.01 - технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических

наук



***о о <-/ с /<& тел*** *ь*: ***/¥/№***

Ташкент, 1983 г,

**2 РЕФЕРАТ**

**Работа изложена на 517 страницах, состоит из введения, 10 глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 464 наименований, содержит 41 таблицу, 148 рисунков и 166 страниц приложения,**

**Работа посвящена разработке физико-химических основ, способов и технологии получения эффективных минеральных удобрений, содержа­щих микроэлементы (медь, цинк, кобальт), физиологически активные вещества (янтарная кислота, тиокарбамид, ацетамид, формамид); по­лучению медленнорастворимых удобрений на основе нитрата и оксалата мочевины и органо-минеральных удобрений; разработке метода получе­ния малотоксичных, эффективных дефолиантов хлопчатника; проведению технологических и агрохимических испытаний в опытно-производствен­ных и хозяйственных условиях и экономическая оценка предлагаемых комплексных удобрений и дефолиантов с внедрением их в народное хо­зяйство.**

**Для разработки физико-химических основ получения удобрений, содержащих микроэлементы, физиологически активные вещества впервые изучено равновесие в четырнадцати тройных и четверных водных сис­темах, состоящих из мочевины, фосфорной кислоты, хлоридов калия и магния, сульфатом калия, магния, меди, цинка, кобальта- и 43 систем, состоящих из компонентов азотных, азотно-фосфорных, калийных удоб­рений и янтарной, щавелевой кислот, тиокарбамида, ацетамида, форм-амвда.**

**Получены новые данные по растворимости солей двенадцати систем, состоящих из азотной кислоты, нитрата аммония, мочевины, нитрата и оксалата мочевины и фосфатов аммония, что позволило создать медлен-норастворимые азотные удобрения,**

**Изучением взаимодействия гуминовых кислот с мочевиной и про-**

**3**

**цесса нейтрализации кислого двойного суперфосфата гуматсодержащими растворами аммиака, аммиаката мочевины и аммиачной *селитр*ы опреде­лены условия получения гуиатсодержащих мочевины и суперфосфата.**

**Впервые изучены водные системы из хлората магния и мочевины, нитрата аммония, составляющих компонентов аммофоса, установлен ха­рактер их взаимодействия и выявлены составы для дефолиации и деси­кации хлопчатника.**

**Установлены, подтверждены и идентифицированы 45 химических соединений и твердых растворов, образующихся в системах,**

**На основе физико-химических исследований предложена техноло­гия введения микроэлементов и физиологически активных веществ в состав минеральных удобрений.**

**Проводилось опытно-промышленное производство мочевины с мик­роэлементами - медью, цинком - на Чирчикском ПО "Электрохимпром" и Вахшском азотно-туковом заводе. Выпуск опытных партий двойного ам­монизированного суперфосфата, сульфата калия, калийно-магниевых удобрений, содержащих медь, проводился на опытно-промышленной уста­новке Самаркацдского химического завода. На Алмалыкском химическом заводе внедрен метод получения аммофоса, содержащего янтарную кис­лоту.**

**Агрохимические испытания предложенных комплексных удобрений специализированными организациями подтвердили их высокую эффектив­ность.**

**Предложенные дефолианты серии УДМ на основе хлората магния и минеральных удобрений (аммофос, карбамид, аммиачная селитра) широко применяются в Узбекской ССР и других хлопкосеющих республиках,**

**Общий экономический эффект от использования полученных опытно-промышленных образцов удобрений под хлопчатник составил более 1,5 млн.рублей, а от использованных препаратов серии УДМ для дефолиации и десикации хлопчатника в 1979-1982гг, - более 70 млн, рублей.**

**4 ОГЛАВЛЕНИЕ**

**Стр.  
сведение хи**

**Литературный обзор,  
Глава I, Современное состояние получения комплексных удоб­  
рений, содержащ1Х микроэлементы, физиологически  
активные вещества, и дефолиантов хлопчатника\* . 18  
I.I. Физиологическая и биохимическая роль микроэле­  
ментов и физиологически активных веществ в жизне­  
деятельности растений 18**

**1,2« Физико-химические основы получения минеральных  
удобрений с микроэлементами и физиологически ак­  
тивными веществами, • 24  
1\*3, Исследования в области получения медленнораство-**

**римых удобрений на основе мочевины, 42**

**1.4. Исследование получения органо-минеральных удоб­  
рении, 51**

**1.5, Современное состояние получения дефолиантов  
хлопчатника, 58  
Экспериментальная часть,**

**Физико-химические и технологические исследования  
получения эффективных комплексных удобрений, содер­  
жащих микроэлементы, физиологически активные веще-  
ства и разработка дефолиантов хлопчатника, ,\*• 66  
Глава 2, Методика проведения исследований 66**

**2.1. Характеристика исходных веществ и методики прове­  
дения химических анализов и экспериментов, • • • 66**

**2.2, Физико-химический анализ и методы исследования  
твердых фаз, . 67**

**Стр\* Глава 3, Исследование физико-химических основ получения**

**удобрений с микроэлементами 70**

**3.1, Физико-химическое нсследование взаимодействия**

**мочевины с солями микроэлементов *(Си ,Zn )*. 70**

**3,2\* Исследование взаимодействия сульфатных солей ми­кроэлементов с компонентами двойного суперфосфата 73**

**3.3\* Физико-химическое исследование процессов получе­ния бесхлорных калийных удобрений, содержащих ми­кроэлементы\***

**• \*••••••.\*•••••••і 81**

**3,3.1. Политермы взаимной четверной системы *К,Мд//С?у***

***SOy* - *НгО* и составляющих её тройных систем. • 81**

**3«3.2. Изучение тройных водных систем, состоящих из**

**сульфата калия, магния, меди, цинка и кобальта. • 86**

**З.З.3. Растворимость солей в четверных водных системах,  
включающих сульфаты калия, магния и сульфаты ме­  
ди, цинка, кобальта 91**

**3.3.4\* Исследование процесса сокристаллизации сульфатов**

**меди, цинка и кобальта с сульфатом калия •••• 96  
Глава 4» Физико-химические исследования получения удобре­  
ний с ф13иологически активными веществами\* \*•• 102  
4\*1. Физико-химические исследования систем, состоящих  
из азотных удобрений и физиологически активных  
веществ\* 102**

**4.1\*2\***

**4\*1\*1\* Исследование систем, состоящих из янтарной кисло­ты и Мочевины, нитрата аммония, азотной кислоты\* 102**

**Изучение систем, состоящих из тиокарбамида, ацет-  
амида и нитрата аммония «••.. 106**

**4\*1\*3. Исследование растворимости в системах, состоящих**

**6**

**Стр.  
из форшшща и мочевины, нитрата, сульфата, хлори­  
да аммония, аммиака. III**

**4.2. Исследование систем на основе компонентов фосфор­  
ных удобрений и физиологически активных веществ. . 116**

1. **Изучение систем, состоящих из янтарной кислоты и компонентов аммофоса . 116**
2. **Исследование взаимодействия в системах, состоящих из тиокарбамида, ацетамида, формамйда и компонентов аммофоса. . 120**

**4.3. Исследование взаимодействия калийных солей и других  
компонентов удобрений с физиологически активными  
веществами, • • « • • « 128**

1. **Изучение растворимости в системах, состоящих из сульфата калия и янтарной кислоты, тиокарбамида, ацетамида. • 128**
2. **Исследование систем, состоящих из формамйда, ка­лийных солей и некоторых компонентов минеральных удобрений. ♦ 132**

**4.4. Исследование систем на основе нитрата мочевины и  
компонентов минеральных удобрений, • 142**

**4.4.1. Растворимость в системе нитрат аммония - мочеви­  
на - азотная кислота - вода. ... \* 142**

**4.4.2, Исследование растворимости в системах, состоящих**

**из нитрата мочевины и фосфатов аммония . 151  
4,4»3, Растворимость мочевины и нитрата мочевины в ра­  
створах щавелевой кислоты 155**

**4.5. Исследование взаимодействия гуматов с компонентами  
минеральных удобрений, . 158**

**7**

**Стр. 4«**5.1, **Исследование взаимодействия гуминовых кислот с**

**мочевиной** 158

**4.5.2. Физико-химическое исследование процесса получе­  
ния двойного суперфосфата, содержащего гуматы  
аммония .**68

**Глава 5. Исследование ^изико-химических основ получения де­  
фолиантов хлопчатника на основе хлората магния и  
минеральных удобрений, 176**

**5Л\* Исследование растворимости и взаимодействия в**

**системах, состоящИХ из хлората магния и мочевины, нитрата аммония, ••••\*••\*••••••.. 176**

**5,2. Изучение систем, состоящих из хлората магния и**

**компонентов аммофоса**  **178**

**Глава 6. Физико-химическое исследование твердых фаз, обра­  
зующихся в изученных системах 184**

1. **Изучение твердых фаз, образующихся при взаимодей­ствии солей микроэлементов с компонентами удобре­ний**   . **. 184**
2. **Исследование образующихся твердых фаз при получе­нии удобрений с физиологически активными веществами 198**
3. **Изучение образующихся фаз при взаимодействии хло­рата магния с компонентами удобрений ...•• • 211**

**Глава 7, Разработка технологии комплексных удобрений, содер­  
жащих микроэлементы.** . . . **216**

1. **Исследование получения мочевины, содержащей микро­элементы**  216
2. **Разработка технологии двойного аммонизированного суперфосфата, содержащего микроэлементы ..... 225**

**8**

**Стр.  
7,3, Разработка технологии микроэлементсодержащих калий­  
ных удобрений на основе эпсомита и хлористого калия,  
шенита\*** . 240

**Глава 8, Разработка способов введения в удобрения физиологи­чески активных веществ \*.•••••••,•••. 249**

1. **Разработка способов введения удобрений, содержащих янтарную кислоту, тиокарбамид, ацетамид и формамид 249**
2. **Исследование получения удобрений, содержащих нит­рат мочевины и щавелевую кислоту, 252**
3. **Разработка способа получения гуматсодержащей моче­вины и двойного аммонизированного суперфосфата, , 256**

**Глава 9, Разработка новых малотоксичных дефолиантов хлопчат­  
ника на основе хлората магния и компонентов удоб­  
рений\*** 262

1. **Разработка составов дефолиантов и десикантов хлопчатника и изучение их дефолиирующей активности 262**
2. **Токсикологе- гигиеническая оценка новых дефолиан­тов серии** УДМ. **270**
3. **Влияние новых дефолиантов на качество хлопкового волокна и масличность семян 273**

**Глава 10. Агрохимическая и экономическая эффективность по­лученных комплексных удобрений и дефолиантов. ,,. 276**

ЮЛ\* **Агрохимические испытания полученных опытно-промыш­ленных партий удобрений и дефолиантов хлопчатника , 276**

**10.2, Оценка экономической эффективности применения ком­  
плексных удобрений, содержащих микроэлементы, физи­  
ологически активные вещества, и дефолиантов хлоп­  
чатника,** 280

**9**

**Стр.**

**10,2.I. Экономическая эффективность применения удобрений,  
содержащих микроэлементы и физиологически актив­  
ные вещества, 280  
10.2.2» Оценка экономической эффективности применения**

**новых дефолиантов хлопчатника серии УДМ 283**

**Основные результаты 287**

**Выводы . 295**

**Список литературы, . 301**

**Приложения**

**Рисунки 352**

**Таблицы 397**

**Акты . 417**

10 ВВЕДЕНИЕ

В решениях ХХУ1 съезда КПСС предусматривается доведение вы­пуска минеральных удобрений к 1985 году до 150-155 млн. тонн, расширение ассортимента и повышение их эффективности.

Перед промышленностью, сельскохозяйственным производством и наукой о минеральных удобрениях стоит целый ряд очень серьез­ных проблем. Это, во-первых, проблема низкого коэффициента полез­ного действия существующих стандартных удобрений. Агрохимически­ми испытаниями установлено, что коэффициент полезного действия минеральных удобрений в среднем для различных почвенно-климати-ческих районов страны составляет 40-50% для азотных, калийных и 15-20% - для фосфорных удобрений /I/,

Азотные удобрения, такие как аммиачная селитра и карбамид, являются хорошо растворимыми в воде соединениями, теряются с по­ливными водами и в результате процессов нитрификации и денитрифи­кации в почве под действием бактерий. В условиях Средней Азии под хлопчатник вносится наибольшее количество удобрений (азота 200-300 кг/га). Значительная часть азота используется неэффективно, а в отдельных случаях является причиной загрязнения окружающей сре­ды. Нитраты представляют большую опасность для водоемов.

В применяемых фосфорных удобрениях пятиокись фосфора очень быстро закрепляется почвой (особенно карбонатной) и переходит в неусвояемые для растений формы.

Таким образом, хорошая растворимость, большая подвижность азотных удобрений и, наоборот, малая подвижность фосфорных удоб­рений, ретроградация их в почве в неусвояемые растениями формы соединений также являются причиной их низкого "КПД\*.

Другой важной проблемой является мобилизация почвенного фос­фора. Если сырьевая база азотной промышленности - воздух, вода и

II

природный газ - не ограничивает масштабов производства азотных удобрений, а разведанные к настоящему времени залежи калийных со­лей позволяют в больших размерах развивать производство калийных удобрений, то при намеченных объемах производства фосфорных удоб­рений запасов фосфатного сырья хватит всего на несколько десяти­летий. А вместе с тем, в результате систематического применения фосфорных удобрений, особенно в высоких дозах, и неполного их ис­пользования хлопчатником (15-20^ от вносимого количества) в поч­ве накопилось огромное количество фосфатов. В верхнем пахотном слое сероземы Узбекистана содержат от 4 до б тонн пятиокиси фос­фора на гектар /2/. А вносится с удобрениями в год примерно 120-170 кг пятиокиси фосфора на гектар. Вот где резерв обеспечения растений фосфором.

Для нормального роста и развития как растений, так и живот­ных, наряду с макроэлементами - азотом, фосфором и калием, боль­шое значение приобретают микроэлементы - медь, цинк, молибден, марганец, кобальт, бор, иод и др., и физиологически активные ве­щества. Эффективное использование минеральных удобрений растения­ми определяется необходимым соотношением макроэлементов и наличи­ем нужных количеств микроэлементов в почве.

В мировой литературе накоплен большой ценный материал по изучению физиолого-биохимической роли микроэлементов и влияния их на продуктивность и качество сельскохозяйственных культур /3, 4/. Микроэлементы регулируют функциональную деятельность живых орга­низмов, входят в состав ткани, ферментов, гормонов, участвующих в обмене углеводов, жиров, белков, витаминов и других веществ. Большое значение имеют микроэлементы в повышении устойчивости растений к неблагоприятньм погодньм условиям и к различным спе­цифическим заболеваниям, оказывают существенное влияние на посту-

12 пление воды и питательных веществ в организм.

Для получения высоких урожаев с хорошими качествами в насто­ящее время широко применяются физиологически активные вещества (ауксины, кинины, гибберелены, янтарная кислота, тиокарбамид, ацетамид, формамид и др.). Физиологически активные вещества обла­дают высокой активностью и способны влиять на интенсивность всех процессов, происходящих в растительном организме /5, б/. Они уси­ливают рост клеток, стимулируют клеточное деление, а также спо­собствуют синтезу белка и нуклеиновых кислот.

Одним из наиболее перспективных, агрохимически и экономичес­ки целесообразных способов решения вьшеназванных проблем, т.е. повышения эффективности минеральных удобрений, увеличения урожай­ности сельскохозяйственных культур и улучшения качества сельско­хозяйственной продукции является совместное применение микроэле­ментов, физиологически активных веществ с основными минеральными удобрениями. При этом достигается равномерное распределение мик­роэлементов, физиологически активных веществ по всей посевной площади, растения на весь период роста и развития обеспечиваются ими, сокращается расходы, связанные с их транспортировкой, хра­нением и внесением. Применение микроэлементов и физиологически активных веществ усиливает рост, плодоношение хлопчатника, уско-ряет созревание коробочек, повышает степень усвоения растениями азота, фосфора и калия, снижает заболеваемость вилтом /4, б/. Сроки внесения микроэлементов и физиологически активных веществ под основные сельскохозяйственные культуры хорошо согласуются со сроками внесения основных удобрений, т.е. с периодами посева и подкормки.

Проведенными исследованиями агрохимиков, физиологов, почво­ведов показано, что для хлопчатника и других сельскохозяйствен-

ІЗ ных культур в различных почвенных условиях Средней Азии среди микроэлементов особая роль принадлежит меди, цинку и кобальту, а среди физиологически активных веществ наиболее перспективньми являются янтарная кислота, тиокарбамид, ацетамид и формамид.

Другим путем повышения эффективности минеральных удобрений является создание и применение медленнорастворимых и органо-ми-неральных удобрений, одновременно способствующих мобилизации зак­репленного в почве фосфора.

Учитывая способность мочевины образовывать малорастворимые кристаллические соединения с минеральными и органическими кисло­тами, можно получить соединения, содержащие различные формы пи­тательных элементов /7/. Среди них особый интерес представляют соединения мочевины с азотной и щавелевой кислотами - нитрат и оксалат мочевины. При растворении в воде или почвенных растворах они медленно распадаются на исходные компоненты. Следовательно, за счет выделения свободных кислот при использовании нитрата или оксалата мочевины на зафосфаченных почвах следует ожидать перево­да в усвояемые формы закрепленных в почве кальциевых, магниевых и полуторноокисных форм фосфатов.

В повышении эффективности удобрений особая роль принадлежит органо-минеральным удобрениям, в которых гуминовые вещества спо­собствуют лучшему усвоению растениями основных элементов пита­ния /8/. Они препятствуют вымыванию нитратного азота из почвы и предотвращают ретроградацию усвояемых фосфатов, создают благопри­ятные условия для жизни микроорганизмов, стимулируют рост и раз­витие растений,

При совмещении микроэлементов, физиологически активных и органических веществ с минеральными удобрениями, между ними мо­жет произойти химическое взаимодействие, приводящее к переводу в

14 неусвояемые формы основных элементов питания удобрений или вво­димых добавок, а также могут измениться физико-химические, товар­ные и другие свойства продукта.

В литературе данных, позволяющих обосновать физико-химичес­кие основы и технологию получения комплексных удобрений, содер­жащих микроэлементы, физиологически активные вещества, недоста­точно .

Для дефолиации и десикации хлопчатника в настоящее время применяются бутифос, хлорат магния и хлорат-хлорид кальция/9, 10/. Бутифос является фосфорорганическим веществом и относится к груп­пе высокотоксичных пестицидов. Хлорат магния и хлорат-хлорид кальция являются "жесткими" дефолиант-десикантами неорганическо­го происхождения. При применении их растения сильно высушиваются, что снижает урожайность хлопка-сырца, засоряет и отрицательно вли­яет на качество волокна и масличность семян. Поэтому снижение "жесткости" и повьшение дефолиирующей активности используемых де­фолиантов хлопчатника является одной из актуальных задач в хими­зации сельского хозяйства.

Для физико-химического обоснования процессов получения удобрений с микроэлементами, физиологически активными и органи­ческими веществами, а также эффективных дефолиантов хлопчатника, содержащих удобрения, прежде всего, необходимо знание раствори­мости солей в системах, включающих изучаемые компоненты,и взаимо­действие исходных компонентов в широком интервале температур и концентраций.

Исходя из вьшеизложенного, в работе на основе критического анализа имеющихся данных и систематических целеустремленных хими­ческих и физико-химических исследований систем рассматривается решение двух важных проблем:

15

* повышение эффективности минеральных удобрений;
* получение малотоксичных, эффективных дефолиантов и деси­кантов хлопчатника, содержащих минеральные удобрения.

В связи с этим, целью настоящей работы является:

* создание научных основ и технологии получения мочевины, аммонизированного двойного суперфосфата, аммофоса, сульфата ка­лия, содержащих усвояемые формы соединений микроэлементов (медь, цинк, кобальт), физиологически активные вещества (янтарная кис­лота, тиокарбамид, ацетамид, формамид), повьшающие эффективность минеральных удобрений и урожайность сельскохозяйственных культур;
* синтез медленнорастворимых форм удобрений и органо-мине-ральных удобрений, снижающих потери питательных элементов, и од­новременно способствующих мобилизации закрепленных почвой фосфор­ных соединений;
* предложение составов малотоксичных, эффективных дефолиан­тов и десикантов хлопчатника, содержащих минеральные удобрения, повышающих урожайность и качество хлопка-сырца.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие за­дачи:

* Исследование взаимодействия и растворимости солей в систе­мах, состоящих из сульфатных солей (меди, цинка, кобальта) и мо­чевины, основных компонентов двойного суперфосфата, сульфата ка­лия.
* Исследование растворимости и взаимодействия в системах, компонентами которых являются азотные удобрения (мочевина, амми­ачная селитра и др.), составляющие компоненты азотно-фосфорного удобрения (аммофос), калийные удобрения (сульфат, хлорид, нитрат калия и др.) и физиологически активные вещества (янтарная кисло­та, тиокарбамид, ацетамид и формамид) в широком температурном и

16

и концентрационном интарвале с определением и идентификацией об­разующихся в системах твердых фаз.

* Изучение диаграмм растворимости солей в системах, состоя­щих из нитрата и оксалата мочевины, нитрата аммония, мочевины и составляющих аммофоса, с построением политермических диаграмм и идентификацией образующихся фаз.
* Физико-химическое исследование взаимодействия гуминовых кислот с мочевиной и аммонизированным двойньм суперфосфатом.
* Исследование взаимодействия хлората магния с мочевиной, нитратом аммония и составляющими компонентами аммофоса.
* Изучение процессов и разработка технологии получения мо­чевины, двойного аммонизированного суперфосфата, сульфата калия и калийно-магниевых сульфатных удобрений, содержащих микроэле­менты.
* Разработка способов получения сложных удобрений, содержа­щих физиологически активные вещества, гуматы и удобрения, облада­ющие меньшей скоростью растворения и пригодные для мобилизации закрепленного почвенного фосфора.
* Предложение новых малотоксичных дефолиантов и десикантов хлопчатника.
* Опытно-промышленные и агрохимические испытания и экономи­ческая оценка предлагаемых комплексных удобрений и дефолиантов хлопчатника.

В производстве и применении минеральных удобрений после оди­нарных удобрений широкое развитие получили удобрения, содержащие два ( *N****,P20S*** ; *P20****$>f<*** ; ***N****,****K*** ) или три ( ***N****, P****2****Os****,K*** *)* питательных элемента. Нами, развивая это направление, рассматри­ваются физико-химические основы и технологии получения удобрений, содержащих наряду с основными элементами питания микроэлементы,

17 физиологически активные вещества. Поэтому, настоящая работа яв­ляется следующим этапом развития в области химии и технологии ми­неральных удобрений.

Таким образом, в настоящей работе рассматриваются и решаются актуальные проблемы, имеющие важное народно-хозяйственное и соци­альное значение, связанные с успешньм выполнением аграрной и Продовольственной программ партии, вытекающие из задач, постав­ленных ХХУ1 съездом КПСС, майским и ноябрьским {1982 г.) плену­мами ЦК КПСС.

18 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ГЛАВА I. Современное состояние получения комплексных удобрений, содержащих микроэлементы, физио­логически активные вещества, и дефолиантов хлопчатника. 1.1. Физиологическая и биохимическая роль микро­элементов и физиологически активных веществ в жизнедеятельности растений. Многочисленными отечественными и зарубежными учеными дока­зано, что нет ни одного важного биохимического процесса, ни од­ной физиологической функции в живом организме и в растении, ко­торые были бы осуществимы без участия того или иного микроэле­мента.

В настоящее время наиболее изучена биологическая роль мар­ганца, молибдена, меди, цинка, кобальта, бора и йода, для кото­рых достаточно четко установлена роль в метаболизме растений, прямое или косвенное участие в синтетических процессах клетки, а также росте и развитии организмов. Изучению механизма действия микроэлементов на биологические процессы, углеводный обмен, окис­лительно-восстановительные реакции, фосфорирование и т.д. посвя­щен ряд работ /3, 4, II, 12/.

Исследованиями многих авторов установлено, что микроэлемен­ты способствуют лучшему росту и развитию растений, выполняют раз­личные функции в процессах фотосинтеза, дыхания, синтеза углево­дов, белков, жиров, витаминов, регуляторов роста, оказывают су­щественное влияние на поступление воды и питательных элементов в организм растений. Они играют *важную* роль в обмене веществ непо­средственно или в составе биокатализаторов и других физиологичес­ки активных веществ, участвуют почти во всех основных биохимичес-

19 ких реакциях, протекающих в растительных организмах /13-17/.

Микроэлементы играют огромную роль в азотном обмене расте­ний. Они входят в состав ферментов, что имеет большое значение в процессах фиксации атмосферного азота и восстановлении нитратов.

Физиологическая и биохимическая роль каждого микроэлемента в жизнедеятельности растений является специфичной. Медь играет важную роль в фотосинтезе и принимает активное участие в деятель­ности ферментов, катализирующих восстановление нитратов, активи­рует реакцию восстановления нитритов, фиксацию молекулярного азо­та, участвует в синтезе аминокислот и биосинтезе белка /16, 18/. Медь повышает устойчивость растений к грибным и бактериальным бо­лезням, а также повышает засухоустойчивость и морозостойкость/19/.

Цинк положительно влияет на рост, развитие и урожайность сельскохозяйственных культур, принимает непосредственное участие в синтезе хлорофилла, оказывает влияние на фотосинтез, дыхание и углеводный обмен в растениях. Он входит в состав многих фермен­тов, а также активирует самые различные ферментные системы. Цинк играет важную роль в фосфорном и азотном обмене /20-22/.

Кобальт положительно действует на качество и урожайность сельскохозяйственных культур. Он играет важную и специфическую роль в фиксации молекулярного азота, необходим для азотфиксирую-щих микроорганизмов. Кобальт действует на окислительное фосфори-рование, фотосинтез, ускоряет синтез нуклеиновых кислот, повышает активность многих ферментов, витаминов. Он влияет на синтез и на­копление Сахаров и жиров в растениях, способствует повышению за­сухоустойчивости растений /17,23/.

Из изложенного краткого обзора работ по влиянию микроэлемен­тов на физиологию и биохимию растений видно, что микроэлементы положительно влияют на повышение эффективности применяемых удоб-

20 рений и тем самьм на урожайность и качество сельскохозяйственных растений. Это обусловлено тем, что они активируют ферменты, фер­ментные системы, управляющие важнейшими физиологическими процес­сами в растениях (фотосинтез, дыхание, углеводный, азотный, фос­форный обмен и т.п.) /24/.

В условиях хлопководства Узбекистана эти микроэлементы явля­ются наиболее эффективньми. Применение их под хлопчатник усилива­ет поступление и превращение азота и фосфора в высокомолекулярные органические соединения, что положительно влияет на урожай хлоп­ка-сырца. Хлопчатник является культурой чувствительной к недос­татку микроэлементов и отзывчивой к внесению микроудобрений. Недо­статок микроэлементов в питании хлопчатника вызывает резкие нару­шения в содержании общего азота и его органических и минеральных форм в листьях, оказывает влияние на поглощение и усвоение им фосфора, нарушает азотный обмен /4/.

При дефиците цинка уменьшается поступление азота в хлопчат­ник, нарушается синтез белка. С внесением цинка биосинтез белка усиливается, возрастает накопление азота и его поступление в хлоп­чатник, в результате повышается урожай хлопка-сырца /20/.

При интенсивном росте и развитии на фоне высоких доз азотных удобрений возрастает потребность хлопчатника в меди. При внесении под хлопчатник меди отмечается улучшение многих показателей хлоп­ка-сырца /4/.

Микроэлементы положительно влияют на повышение сопротивляе­мости растений различньм заболеваниям, в том числе заболеванию хлопчатника вилтом / 25/. Применение микроэлемента меди под хлоп­чатник на зараженных вилтом полях снижает поражаемость растений на 25-27f0, оздоровляет их и увеличивает урожай на 1,7-4,9ц/га /26/.

Применение микроэлементов меди, цинка и молибдена, кобальта

21 с основными удобрениями способствует увеличению степени усвоения растениями азота на 5-9^ и фосфора - на 4-5^, что повышает уро­жайность хлопчатника от 2,5 до 7,0 ц/га /28/. Применение меди, цинка, кобальта в условиях слабого хлоридно-сульфатного засоления светлых сероземов оказывает положительное влияние на азотный и фосфорный обмен, увеличивает поступление в растения кальция, маг­ния и снижает поступление ионов натрия и хлора /29/. В последнее время большое внимание исследователей привлекают вещества, незна­чительное количество которых значительно влияет на различные фи­зиологические процессы растений. В настоящее время среди стимуля­торов роста и развития растений можно назвать самые различные хи­мические соединения: органические и минеральные кислоты, соли , витамины, гормоны и другие /5/.

Действие стимуляторов проявляется прежде всего в повышении активности и качества ферментов /30, 31/, что существенно влияет на обмен веществ. Физиологически активные соединения ускоряют корнеобразование и всхожесть семян, черенкование, управляют про­цессами цветения, завязывания плодов и их созревания, прорастания клубней и высушивания на различных объектах сельскохозяйственных культур, что сказывается в конечном счете на повышении урожая /32-35/.

Многие исследователи, изучая условия рационального использо­вания физиологически активных веществ, указывают, что совместное применение их с минеральной подкормкой растений является мощным агротехническим приемом повышения урожайности сельскохозяйствен­ных культур /36, 37/.

Совместное применение стимуляторов роста растений с мине­ральными удобрениями для внекорневой подкормки хлопчатника усили­вало поступление фосфора в растения и повышало интенсивность фи-

22 зиологических процессов, повышало темпы созревания коробочек, урожай хлопка-сырца, вес семян /38, 39/. Такие же результаты по­лучены на томате, свекле, цитрусовых, кукурузе, пшенице, картофе­ле и др. /40/. Повышение эффективности совместного применения фи­зиологически активных веществ с удобрениями объясняется повышен­ной потребностью организма растений после воздействия регуляторов роста в быстром поступлении веществ, необходимых для синтеза жиз­ненно важных соединений.

Работами А.В.Благовещенского /41/ доказано, что физиологичес­кое воздействие янтарной кислоты сводится к повьшению энергетичес­кого уровня ферментной молекулы и связано только со строением ди-карбоновой кислоты. Им определена активность ряда ферментов /42, 43/. Установлено, что в проростках хлопчатника под влиянием ян­тарной кислоты активность протеиназы, аскарбиноксидазы, пирокси-дазы, а также интенсивность дыхания повышаются.

В настоящее время янтарная кислота и другие физиологически активные вещества применяются методом предпосевной обработки се­мян /44, 45/, т.е. основное активирующее действие ее использует­ся в период всхожести семян. Совместное применение с удобрениями позволит использовать их стимулирующее действие во все периоды вегетационного развития растений, включая период роста и разви­тия, фазы цветения, бутонизации и созревания урожая.

Как стимулятор роста различных культур, тиокарбамид изучен в ряде работ. Он стимулирует прорастание семян салата-латука и способствует ускорению его развития /46/, повышает урожайность пшеницы и кукурузы на 20-40% /47/, ускоряет прорастание клубней картофеля /48, 49/. Отмечено, что тиокарбамид при определенных концентрациях стимулирует рост растений, снижает токсичность и повышает биологическую активность почвы /50/. Установлено, что

23

тиокарбамид в определенной дозе (0,Йот веса азота удобрений) совместно с аммиачной селитрой повьшает урожай овса на 13-26^, ячменя - на ***Щ>*** по сравнению с чистой аммиачной селитрой и моче­виной.

Интерес к ацетамиду появился в связи с наличием в его соста­ве ***СН$СО*** -группы, которая входит во многие ростовые вещества, Ацетамид является хорошим источником азота для азотфиксирующих бактерий /51/. Предложено применять в качестве азотного удобрения ацетамид либо в чистом виде, либо в смеси с другими удобрения­ми /52/. Некоторые ацетамидные соединения неорганических солей оказались хорошими стимуляторами роста и развития растений /53/.

Теоретической предпосылкой особого интереса к формамиду по­послужила способность формамида довольно легко разлагаться с об­разованием муравьиной кислоты.

Янишевским Ф.В. изучены агрохимические свойства формамида, как возможного азотного компонента жидких удобрений /54/, на раз­ных почвах. Результаты показали, что формамид, как и мочевина, действовал на кукурузу и усвоение ею питательных элементов в рав­ной мере положительно. Изменение рН в течение инкубации уже в первые сутки позволяет предполагать, что конечньм продуктом аммо­нификации формамида, как и мочевины, является карбонат аммония.

К сожалению, в этих работах механизм превращения формамида в различных почвах изучен недостаточно точно. Авторы только предпо­лагают образование карбоната аммония и не учитывают возможности разложения ^юрмамида до муравьиной кислоты и аммиака, а именно, эта возможность лежит в основе интереса к формамиду, как вещест­ву, способствующему мобилизации почвенных фосфатов.

В работе /55/ показано, что одним из способов мобилизации почвенных фосфатов и повышения эффективности фосфорных удобрений

24 при выращивании хлопчатника является совместное применение азот­ных удобрений с формамидом в дозе 10^ от веса азота.

Некоторые соединения формамида являются эффективными стиму­  
ляторами роста растений /56/. Обработка листьев путем опрыскива­  
ния раствором диформамид хлорида кобальта *СоС****^ЦСОШ^в*** фазах  
бутонизации и цветения способствовало увеличению урожая и ускоре­  
нию созревания хлопчатника. При однократной предуборочной обра­  
ботке листьев сахарной свеклы 1,0%-ньм раствором трехводного три-  
формамид сульфата магния *MgS****0^-3HC0NHs-SH20*** сахаристость

увеличивается на 0,5-0,95^.

Однако, несмотря на большое значение микроэлементов и физио­логически активных веществ в повышении урожайности и улучшении качества растительной продукции, микроудобрения и физиологически активные вещества в нашей стране применяются в значительно мень­шем количестве (особенно в Средней Азии) по сравнению с фактичес­кой потребностью их, что объясняется прежде всего недостаточностью технологических разработок по рациональному внесению их в почву. Недостаточно данных, обосновывающих химические основы совместно­го получения микро- и макроудобрений в одном технологическом про­цессе, отсутствуют технологические разработки по производству комплексных удобрений, содержащих физиологически активные вещества.









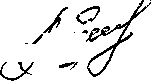












***о о <-/ с /<& тел*** *ь****/¥/№***



****

****

**­­­­­**

**­­**

****

****

****

***селитр*ы ­**

**­­**

****

**­**

**­­­­**

**­**

****

****

**4 ОГЛАВЛЕНИЕ**

**Стр.  
сведение хи**

**  
­  
  
  
­  
­  
 **

**  
­  
   
**

** **

** ­  
 **

**   
   
**

**  
­  
  
  
 **

** ­  
**

**   
 **

****

**удобрений с микроэлементами 70**

****

***(Си ,Zn )*. **

**­**

**­­**

** **

***К,Мд//С?у***

***SOy* *НгО* **

****

****

**  
­  
 **

****

**  
­  
  
  
  
 **

****

**­**

**  
 **

****

****

**  
­  
 **

** ­  
**

1. ** **
2. ** **

**   
  
  **

* ** **
* **­ ♦**

**   
 **

** ­  
 **

** **

**  
­  
 **

**   
 **

****

********

**** 

**­  
  
 **

**­  
  
 **

****

****

****

****  ****

**­  
 **

1. **­­**   ****
2. **­**
3. **­**

**­  
** ****

1. **­**   ****
2. ****

****

**  
­  
  
** 

**­**

* ****
* **­ **
* **­**

**­  
­  
** 

1. ****
2. **­** ****
3. ** **

**­**

**­**

**­  
­  
­  
** 

****

****

**  
­  
   
**

** **

** **

**  **

**Список литературы,  301**

****

**Рисунки 352**

**Таблицы 397**

**  **



­

­­­

­­­



­

­



­­­­­­

­­­­­

­­



­­­­

­­­­­­

­



­

­­­

­­­­

­

­­

­­­

­­­­­

­­­

­



1. 
2. ­



1. ­­
2. ­­
3. ­

­

1. ­­­
2. ­­



­

1. ­
2. 
3. 
4. ­­
5. ­­
6. 
7. ­

­*N****,P20S*** *P20****$>f<*** ***N****,****K*** *******P****2****Os****,K*** *)* ­

­­

­­­

­­­­­­

­­­­

­­­­*важную* ­­



­

­­­­

­

­­

­

­­­

­­­­­­

­­

­

­­



­­­­­­

­

­­

­­

­­­­­

­­­

­­­





***Щ>*** ­

­***СН$СО*** ­

­­

­­­

­­



­

­  
­  
*СоС****^ЦСОШ^в***   
­  
­  
  
*MgS****0^-3HC0NHs-SH20*** 



­­­­­

**ВЫВОДЫ.**

**1, На оснований целенаправленно выполненного комплекса фи­  
зико-химических и технологических исследований решена крупная  
научная проблема, имеющая важное народно-хозяйственное и соци­  
альное значение. Разработаны научные основы получения мочевины,  
аммонизированного двойного суперфосфата, аммофоса, сульфата ка­  
лия, содержащих усвояемые формы соединений микроэлементов (медь,  
цинк, кобальт), физиологически активные вещества (янтарная ки­  
слота, тиокарбамид, ацетамид, формамид), повышающие эффектив­  
ность минеральных удобрений и урожайность сельскохозяйственных  
культур; синтеза медленнорастворимых форм азотных удобрений и  
органо-минеральных удобрений, снижающих потери питательных эле­  
ментов и одновременно способствующих мобилизации закрепленных  
почвой фосфорных соединений; получения малотоксичных, эффектив­  
ных дефолиантов и десикантов хлопчатника, повышающих урожайность  
и качество хлопка-сырца.**

**Получены новые данные о растворимости солей в 64 тройных и четверных системах, состоящих из компонентов азотных, азотно-фосфорных и калийных удобрений и сульфатов меди, цинка, кобаль­та, тиокарбамида, ацетамида, формамида, янтарной, щавелевой кис­лот, хлората магния.**

**Подтвервдены и идентифицированы образующиеся в системах 45 химических соединений и твердых растворов.**

**2. Получены обобщающие материалы по взаимодействию и рас­  
творимости солей в четырнадцати тройных и четверных системах,  
состоящих из компонентов удобрений и сульфатных солей микроэле­  
ментов. Эти данные послужили физико-химическим обоснованием для  
разработки технологии микроэлементсодержащих удобрений. На осно­  
ве изучения взаимодействия мочевины с сульфатом меди, цинка и**

**296**

**влияния последних на вязкость, удельный вес, кинетику разложения и др. свойства мочевины предложена технология получения мочевины, содержащей микроэлементы, которая испытана на Чирчикском ПО "Эле-ктрохимпрон» и Вахшском азотно-туковои заводе,**

**В результате исследований растворимости в фосфорной кислоте сульфатов меди, цинка и кобальта при 30 *т* 80**°С **и взаимодействия последних с монокальцийфосфатом в водных растворах, а также изу­чения влияния солей микроэлементов на технологические параметры производства двойного суперфосфата предложена технология, интен­сифицирующая процесс получения двойного суперфосфата с микроэле­ментами. Разработаны технические рекомевдации по нейтрализации кислого двойного суперфосфата аммонизирующими растворами, содер­жащими сульфатные соли меди, цинка и кобальта, что позволяет получить готовый продукт с хорошими товарными свойствами и водо­растворимой формой микроэлементов. Предложенные способы испыта­ны на опытной установке при Самаркандском химическом заводе с выпуском промышленной партии удобрения.**

**Исследованием растворимости солей в системах, состоящих из хлорида и сульфата калия, магния, меди, цинка, кобальта,установ­лено образование ряда двойных солей, двойных и тройных твердых растворов. Доказано образование последнего за счет изоморфной кристаллизации магниевого и медного, цинкового, кобальтового ше-нитов. На основе комплексных физико-химических исследований раз­работана технология и определены оптимальные условия получения микроэлементсодержащих калийных удобрений из шенита, эпсомита и хлористого калия. Предложенная технология испытана на опытной установке с выпуском беехлорного калийного удобрения с медью.**

**3. Разработаны теоретические основы совместного получения минеральных удобрений с физиологически активными веществами в**

**297 результате исследования 43 систем, состоящих из компонентов ми­неральных удобрений и янтарной кислоты, тиокарбамида, ацетамида, формамида. В изученных системах установлено:**

* **янтарная кислота с мочевиной образует янтарнокислый карб­амид, а с остальными компонентами удобрений новых химических со­единений не образует;**
* **тиокарбамид и формамид с нитратом аммония образуют двой­ные соединения;**
* **в системах, состоящих из формамида и солей кальция, маг­ния, впервые обнаружено образование четырнадцати соединений, в которых координация формамида, в основном, осуществляется через атом кислорода;**
* **с остальными компонентами минеральных удобрений изученные физиологически активные вещества новых химических соединений не образуют и сохраняются в индивидуальном виде.**

**5 результате физико-химических исследований разработан спо­соб получения мочевины и аммофоса, содержащих янтарную кислоту, тиокарбамид и ацетамид, путем введения последних в плав мочевины или аммофосную пульпу перед грануляцией, без особого изменения существующей технологии. Предложен рад составов жидких удобрений, содержащих формамид, с наименьшей температурой кристаллизации и с наибольшим содержанием питательных веществ. Предложенные тех­нические решения проверены на опытной установке при Самарканд­ском химическом заводе, а способ получения аммофоса с янтарной кислотой внедрен на Алмалыкском химическом заводе.**

**4. Разработаны научные основы получения удобрений, обладаю­щих меньшей растворимостью, повышенной эффективностью и способ­ствующих переводу закрепленных почвой фосфорных соединений в ус­вояемую форму, в результате исследования 12 систем, состоящих из**

**298 азотной, щавелевой кислот, нитрата аммония, мочевины, нитрата мочевины и фосфатов аммония. Показано, что введение в систему, состоящую из нитрата аммония и мочевины, небольшого количества азотной и щавелевой кислот приводит к образованию малораствори­мого нитрата или оксалата мочевины. Предложен способ получения азотного и азотно-фосфорного удобрения и неслеживающейся мочеви­ны. Разработанные методы испытаны на опытной установке при Чир-чикском ПО "Электрохимпром" с получением опытных партий удоб­рений.**

**5, Теоретически обосновано поведение и превращение гуматов в процессе получения органо-минеральных удобрений, способствую­щих лучшему усвоению растениями питательных элементов на основе мочевины, двойного суперфосфата и гуминовых кислот. Физико-хими­ческими методами изучено взаимодействие гуминовых кислот с моче­виной и определено образование гумата мочевины за счет взаимо­действия карбоксильной группы гуминовых кислот с аминогруппой мочевины, в которой координация осуществляется за счет донорно-акцепторной связи. Исследованиями процесса нейтрализации кислого двойного суперфосфата гуматсодержащими растворами аммиака, амми­акатами мочевины и аммиачной селитры установлено, что гуматы ам­мония не вступают в химическое взаимодействие с компонентами двойного суперфосфата и находятся в ивдиввдуальном состоянии.**

**Разработан способ получения гуматсодержащей мочевины путем  
введения гуминовых кислот в расплав мочевины перед ее грануляци­  
ей, а также способ получения двойного суперфос­  
фата путем нейтрализации кислого продукта гуматсодержащими раст­  
ворами аммиакатов. Предложенный способ проверен на опытной уста­  
новке.**

**б.В результате проведенных физико-химических исследований вза-**

**299 имодействия в водных системах хлората магния с минеральными удобрениями, а также изучения различных соотношений компонентов на дефолиирующую активность препаратов предложены составы мало­токсичных дефолиантов и десикантов хлопчатника на основе хлората магния и минеральных удобрений (аммофос, мочевина, нитрат аммо­ния) - препараты серии УДМ, Президиум Госхимкомиссии МСХ СССР 2 декабря 1980 года вынес решение: "Рекомендовать для применения хлорат магния в смеси с минеральными удобрениями для дефолиации и десикации хлопчатника". Препараты серии У**ДМ **широко применяются в Узбекской ССР и других хлопкосеющих республиках.**

**7. Специализированными организациями проведены широкие аг­  
рохимические испытания полученных комплексных удобрений. Показа­  
но, что при внесении удобрений, содержащих микроэлементы, физио­  
логически активные вещества, улучшается поступление и использо­  
вание растениями питательных элементов, что ведет к повышению  
эффективности удобрений, повышается рост, плодоношение хлопчат­  
ника, увеличивается урожай хлопка-сырца на 2,0-3,5 ц/га, риса -  
на 2,8-4,7 ц/га. Медленнорастворимые удобрения, содержащие нит­  
рат и оксалат мочевины, а также органо-минеральные удобрения,  
способствуют увеличению содержания подвижного почвенного фосфора  
и повышению усвояемости растениями закрепленного почвенного фос­  
фора, что приводит к повышению урожайности сельскохозяйственных  
культур в среднем на 12-14%.**

**Широкими испытаниями дефолиантов и десикантов серии У**ДМ **ус­тановлено, что степень опадения листьев хлопчатника достигала более 80%, урожай хлопка-сырца был на 1,0-1,5 ц/га, качество во­локна - на 5-7%, масличность семян - на 1-2% выше, чем в контро­ле (бутифос и чистый хлорат магния).**

**8. Разработанные в диссертации рекомендации, новизна кото-**

**300 рых подтверждена 18 авторскими свидетельствами, прошли широкие испытания и в значительной мере внедрены в производство. Эконо­мический эффект от применения предложенных удобрений на хлопчат­нике составляет в среднем 80-120 рублей с каждого гектара. §ак­тический экономический эффект от применения полученных опытно-промышленных партий составил более 1,5 млн. рублей, а от исполь­зования препаратов серии УДОД для дефолиации и десикации хлопчат­ника в I979-I982 гг - более 70 млн. рублей.**