

5. Бамбалов, Н. Н., Влияние условий экстракции гуминовых веществ из торфа на удельные затраты реагентов и тепла /Н.Н.Бамбалов, В. В.Смирнова, А. С.Немкович, Г.П.Бровка.// Материалы междунар. науч. конф. "Природопользование: экология, экономика, технологии". Минск, 2010. – С. 14–19.

УДК 622.7+631.41

### **Условия получения жидкого концентрированного медь-цинк-гуминового удобрения**

Коврик С.И., Соколов Г.А.

Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск

В представленной работе рассматриваются условия получения устойчивого жидкого концентрированного удобрения, содержащего в качестве биостимулятора роста растений гуминовые вещества (ГВ), выделенные при щелочной экстракции торфа [1], и два микроэлемента: медь и цинк.

При взаимодействии ГВ торфа с двух- и трехвалентными ионами металлов в зависимости от соотношения  $Me:ГВ$  могут образовываться как растворимые, так и нерастворимые металл-гуминовые комплексы (МГК) [2]. Так, в щелочной среде при соотношении  $Me:ГВ > 1$  образуются нерастворимые МГК, что вызвано как вовлечением в процесс комплексообразования функциональных групп ГВ различной силы, так и возможностью сорбции катионов на развинутой поверхности образующихся коллоидов [2].

Для обработки семян и опрыскивания растений используют только растворимые МГК. Последние образуются при взаимодействии щелочных растворов ГВ с катионами только тогда, когда соотношение  $ГВ:Me > 1,5 \div 2$  [2]. Это соотношение компонентов является неблагоприятным для растений, поэтому в сельском хозяйстве применяют препараты, в которых масса микроэлементов больше массы ГВ в  $5 \div 10$  раз.

Запатентован способ получения  $Cu$ -гуминового удобрения, в котором устойчивые концентрированные  $Cu$ -гуминовые растворы получены за счет введения в качестве лиганда 25 %-го водного раствора аммиака и хлорида аммония [3].

Из табл. видно, что 25 %-й водный раствор аммиака и хлорид аммония можно использовать только для приготовления концентрированных  $Cu$ -гуминовых растворов (образец 1, табл.). При введении катионов аммония в  $Zn$ -и  $Cu-Zn$ -гуминовые растворы

устойчивые концентрированные растворы могут быть получены, но в рабочих растворах, приготовленных разбавлением концентрированных растворов в соотношении 1:100 и 1:200, образуются темно-окрашенные осадки (образцы 2–4, табл.).

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

№ п/п	Концентрация				NH <sub>4</sub> Cl, г/л	Наличие осадка	
	Cu <sup>2+</sup> , г/л	Zn <sup>2+</sup> , г/л	ГВ, г/л	25 %-й водный раствор аммиака, мл/л		в концентрированном растворе	в рабочем растворе
1	25	–	5	280	50	нет	нет
2	–	25	5	280	50	нет	осадок
3	25	25	5	280	50	нет	осадок
4	25	25	5	500	50	нет	осадок образуется через 5 мин

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

В настоящее время в Голландии, Финляндии, Германии и других странах при производстве микроудобрений используют динариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Это вызвано не только доступностью и относительно низкой ценой трилона Б, но и тем, что при его взаимодействии с катионами образуются устойчивые комплексные соединения, в частности, для исследуемых катионов  $K_n(\text{CuEdta}^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-19}$  и  $(K_n(\text{ZnEdta}^{2-}) = 3,2 \cdot 10^{-17})$  [6]. При этом устойчивость растворимых комплексных соединений, образованных катионами с трилоном Б, значительно превышает устойчивость соответствующих нерастворимых МГК [7].

Методика проведения эксперимента заключалась в растворении сульфатов меди и цинка в различных объемах 25 %-го водного рас-

твора аммиака. Для полного растворения солей раствор подогревали на водяной бане до температуры 40–50° С. Затем добавляли необходимое количество трилона Б. После охлаждения в раствор вводили такое рассчитанное количество щелочного раствора ГВ, чтобы соотношение Cu:Zn:ГВ составляло 25:25:5 г/л.

Приготовленные концентрированные растворы оставляли на 24 часа при температуре 18–22° С, затем разбавляли в сто раз. Таким образом, в рабочих растворах концентрация для каждого катиона составляла 0,25 г/л, а ГВ – 0,05 г/л. Далее, в течение дня наблюдали за состоянием рабочих растворов; если выпадал осадок, то фиксировали время его образования. Концентрированные растворы, в которых после разбавления не образовывался осадок, оставляли храниться в темном месте при температуре 18–22 °С. Периодически из оставленных концентрированных растворов отбирали аликвоты для разбавления.

Проведенные исследования показали, что для получения Cu–Zn–гуминовых растворов с концентрациями компонентов 25:25:5 г/л необходимо использовать 350–400 г/л трилона Б и 350–400 мл/л водного раствора аммиака.

Наиболее оптимальным количеством 25 % –ного водного раствора аммиака в маточном растворе является 370 мл/л, поскольку:

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

Введение трилона Б в количестве, большем, чем 350 г/л не имеет смысла, т.к. прозрачность раствора при этом практически не изменяется (рис.2). Наоборот, появляется опасность получения пересыщенного раствора микроудобрения. Трилон Б лучше всего вводить в удобрение после растворения солей меди и цинка в 25 % –м растворе аммиака. В данном случае растворение трилона Б происходит быстрее, за счет чего сокращается время нагревания, которое необходимо для растворения всех компонентов. Таким образом, установлено, что для получения устойчивых концентрированных удобрений, содержащих по 25 г/л катионов меди и цинка и 5 г/л ГВ, необходимо использовать 370 мл/л 25 %–го водного раствора аммиака и 350 г/л трилона Б.

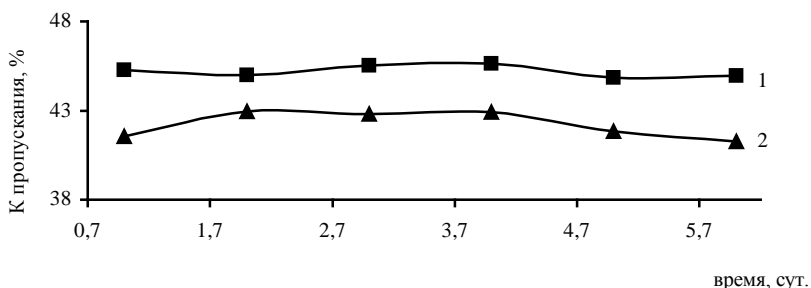


Рис. 1. Характер изменения коэффициента пропускания света рабочим раствором, приготовленным из концентрированного Cu–Zn–гуминового раствора, содержащего 350 г/л трилона Б и 1 – 370 мл/л (2 – 400 мл/л) 25 %-го водного раствора аммиака, от времени

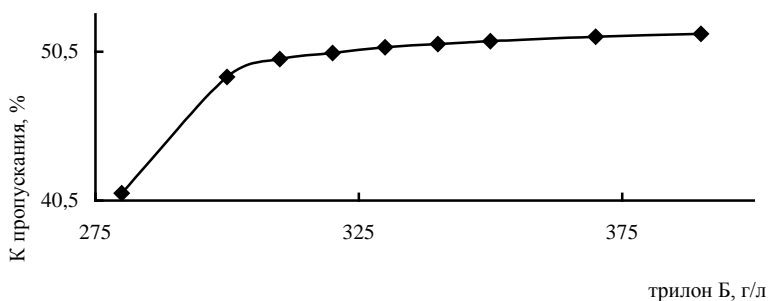


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания света Cu–Zn–гуминовым рабочим раствором от концентрации трилона Б в удобрении, содержащем 370 мл/л 25 %-го раствора аммиака

Если аммиак или трилон *Б* вводить меньше или больше этого количества, то рабочие растворы не могут быть использованы для обработки семян и растений по одной из двух причин:

- комплексное Cu–Zn–гуминовое удобрение получается без осадка, но при его разбавлении водой часть катионов меди, цинка и ГВ в рабочем растворе выпадает в осадок;
- после хранения в течение 5–6 месяцев в комплексном Cu–Zn–гуминовом удобрении образуется осадок.

Литература

2. Горвая, А.И. Гуминовые вещества / А.И. Горвая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко.– Киев: Наукова думка, 1995. – 303 с.

3. Коврик, С.И. Формирование металл-гуминовых комплексов в процессе очистки сточных вод препаратами на основе торфа: дис. ...канд. тех. наук: 25.00.36/ С.И. Коврик.– Минск, 2005.– 176 л.
4. Способ получения медь-гуминового удобрения: пат. 12858 Респ. Беларусь, МПК(2006) С 05 Г 3/00 / Н.Н. Бамбалов, Г.А. Соколов, О.М. Самокар; заявитель Н.Н. Бамбалов, Г.А. Соколов, О.М. Самокар.– № а 2007205; заявл. 03.10.2007; опубл. 24.11.2009// Афіцыйны бюл./ Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.– 2010.– №1 (71).– С.91.
5. Справочник химика: в 6 т. / редкол.: Б.П. Никольский (гл. ред.) [и др.] – М.-Ленинград: Химия, 1965-1968.– Т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы/ Б.П. Никольский [и др.]– 1965.– 1008 с.
6. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т./ Г. Реми; под ред. А.В. Новоселовой. – 11-е изд.– М.: Химия, 1966.– 1 т.
7. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов/ Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988.– 544 с.
8. Микроэлементы в сельском хозяйстве/ С.Ю. Булыгин [и др.], под общ. ред. С.Ю. Булыгина. – Днепрпетровск: Січ, 2007.– 100 с.

УДК 622.331:547.992.2

### **Фракционно-групповой состав и химическая структура гуминовых веществ торфа на разной глубине залегания**

Марыганова В.В., Стригуцкий В.П., Пармон С.В.

Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск

Торф является ценным сырьем для производства гуминовых препаратов различного назначения, поскольку характеризуется высоким содержанием и богатым набором гуминовых веществ (ГВ) с разными химическим составом и свойствами. Важными критериями выбора торфа как сырья для производства гуминовых препаратов являются содержание и фракционный состав ГВ, в частности содержание гуминовых кислот (ГК), а также их химическая структура, поскольку от них зависят все ценные свойства гуминовых препаратов. Изучение этих характеристик по глубине залегания торфа и явилось целью настоящей работы.

Для исследования выбраны два верховых (Ореховский Мох и Дукора) и два низинных (безымянные) месторождения в пойме р. Свислочь у д.Дукора и у д.Русаковичи. Образцы торфа отбирали из поверхностного (0–25 см), промежуточного (30÷50 см) и глубинного (75÷100 см) слоев каждого месторождения. Фракции ГК были получены последовательной экстракцией торфа 0,1 М Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при рН 7 (ГК<sub>1</sub>) и 0,1 н. NaOH (ГК<sub>2</sub>) при 18÷20 °С. Все органические ве-