

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра технологии органических веществ и нефтехимии

Составители  
А. Л. Перкель, Г. Г. Боркина

## **ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

**Методические указания лабораторному практикуму  
и самостоятельной работе  
для магистрантов всех форм обучения**

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления подготовки  
18.04.01 «Химическая технология» в качестве электронного издания  
для использования в учебном процессе

Кемерово 2016

## Рецензенты:

Бунеева Е. И., доцент кафедры технологии органических веществ и нефтехимии

Черкасова Т. Г., председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 18.04.01 «Химическая технология»

**Перкель Александр Львович**

**Боркина Галина Глебовна**

**Основы технологии органоминеральных удобрений:** методические указания лабораторному практикуму и самостоятельной работе [Электронный ресурс]: для магистрантов направления подготовки 18.04.01 «Химическая технология» всех форм обучения / сост. А. Л. Перкель, Г. Г. Боркина; КузГТУ – Электрон. дан. – Кемерово, 2016.

Методические указания содержат теоретические положения, касающиеся способов получения органоминеральных удобрений, а также способов подготовки сырья, методики выполнения лабораторных работ, требования к самостоятельной подготовке отчетов по лабораторным работам, вопросы к проверке усвоения лабораторного курса.

Назначение методической разработки – помощь студентам в усвоении практического курса и закреплении теоретических положений, касающихся курса «Основы технологии органоминеральных удобрений».

© КузГТУ, 2016

© Перкель А. Л., Боркина Г. Г.,  
составление, 2016

## **1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Приобретение экспериментальных навыков по проведению основных стадий синтеза органоминеральных удобрений на основе природных веществ гуминовой природы и закрепление теоретических положений, касающихся основных принципов создания, модификации и анализа органоминеральных удобрений.

## **2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1. Понятие об органоминеральных удобрениях**

Для поддержания плодородия почвы на высоком уровне, необходимо систематически вносить органические и минеральные удобрения. Растениям необходимы макро- (N, P и K) и микро- (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co, B и др.) элементы. Органические удобрения содержат те же питательные вещества, что и минеральные, но количество их в процентном отношении к общему объему существенно ниже. Поэтому в прошлом веке в связи с интенсификацией сельского хозяйства и желанием получить быстрое повышение урожайности сельскохозяйственных культур наблюдался перекос в сторону минеральных удобрений. Интенсивное применение минеральных удобрений приводит к ряду отрицательных последствий. Известно, что из внесённых минеральных удобрений эффективно используется 15–20 % фосфора и 40–50 % азота. При этом питательные вещества смываются в водоёмы, ухудшая экологическую обстановку. Соединения фосфора, кроме того, подвергаются иммобилизации – переводу в недоступные для растений формы. Неоправданно высокие дозы внесения минеральных удобрений при одновременном снижении количества вносимых органических удобрений привели к усилению отрицательных процессов деградации почвы – потере гумуса, эрозии, засолению, опустыниванию, снижению плодородия.

Поэтому сегодня одна из наиболее важных задач растениеводов – поиск новых видов экологически чистых удобрений, характеризующихся значительно большей эффективностью, чем традиционно используемые минеральные удобрения. Особое значение приобретают удобрения пролонгированного действия (медленнодействующие) с заданными свойствами и структурой. Использование их предупреждает загрязнение почв и водоемов биогенными элементами, позволяет управлять ростом и развитием растений, избегать накопления в растительной продукции избыточного количества одного или нескольких вредных элементов, в том числе и тяжелых металлов, а целевые добавки, которые вводятся в органоминеральные удобрения, позволяют уменьшить токсикоз почвы и предотвратить почвоутомление.

Из всевозможных видов удобрений наиболее эффективны органоминеральные. Они сочетают в себе не только механическую смесь органических и минеральных удобрений, но и обладают рядом новых ценных свойств. Среди них и пролонгированность действия, и возможность эффективного использования минеральных компонентов в существенно меньших дозах. Гранулированная структура этих удобрений позволяет равномерно вносить их в рядки при посеве семян и в рациональных дозах с учетом биологии развития растений.

В качестве органических составляющих органоминеральных микро- и, в меньшей степени, макроудобрений используют синтетические лиганды: ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), ДТПА (диэтилентриаминпентауксусная кислота), ЭДДГА (этилендиаминдигидроксифенилдиуксусная кислота). Они эффективны, но в их промышленном производстве используют монохлоруксусную кислоту и этилендиамин, получаемые из хлорированных углеводородов. Такое производство небезопасно для человека и окружающей среды. Кроме того, если регулярно вносить удобрения с синтетическими лигандами, последние накапливаются в почве, а это ухудшает ее свойства. Поэтому создание и использование органоминеральных удобрений на основе природных гуминовых препаратов – более безопасная альтернатива.

Эффективность использования органоминеральных удобрений подтверждена многочисленными испытаниями, в результате которых установлено, что содержание органического вещества в почве повышается в среднем на 16–25 %. Агрохимический анализ почвы показал значительное увеличение уровня макро- и микроэлементов. Так, количество азота в почве по сравнению с неудобренными участками увеличивается в 2,2–2,8 раза, содержание фосфора возрастает в 1,3–2,0 раза, калия – в 1,3–2,5, кальция – в 1,3–1,9, магния – 1,3–1,6 раза.

## **2.2. Гуминовые вещества: происхождение, состав и значение для плодородия почвы**

Гуминовые вещества – это основная органическая составляющая почвы, воды и твердых горючих ископаемых. Они образуются при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. Образование гуминовых веществ, или гумификация – это второй по масштабности процесс превращения органического вещества после фотосинтеза. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около  $5 \cdot 10^{10}$  т атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности оказывается около  $4 \cdot 10^{10}$  т углерода. Часть отмерших остатков минерализуется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , остальное превращается в гуминовые вещества. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается  $0,6\text{--}2,5 \cdot 10^9$  т углерода.

В отличие от синтеза в живом организме, образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу естественного отбора – остаются самые устойчивые к биоразложению структуры. В результате получается смесь молекул, в которой ни одно из соединений не тождественно другому. Таким образом, гуминовые вещества – очень сложная смесь природных соединений, не существующая в живых организмах.

Фундаментальные свойства гуминовых веществ – это нестехиометричность состава и нерегулярность строения. Соответственно, к гуминовым веществам невозможно применить традиционный способ численного описания строения органических соединений – определить количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними. Чтобы упростить систему, исследователями предложен способ классификации гуминовых веществ, основанный на их растворимости в кислотах и щелочах. Гуминовые вещества подразделяют на три составляющие:

- гумин – неизвлекаемый остаток, не растворимый ни в щелочах, ни в кислотах;
- гуминовые кислоты – фракция, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при  $\text{pH} < 2$ );
- фульвокислоты – фракция, растворимая и в щелочах, и в кислотах.

Гуминовые и фульвокислоты, взятые вместе, называют «гумусовыми кислотами». Это наиболее подвижная и реакционноспособная компонента гуминовых веществ, активно участвующая в природных химических процессах.

По мере погружения в «молекулярный хаос» гуминовых веществ химикам открылось то, что уже давно было известно почвоведом, – хаос только кажущийся. Так, например, диапазон вариаций атомных отношений основных составляющих элементов (С, Н, О и N) не столь уж широк. При этом он отчетливо зависит от источника происхождения гуминовых веществ. Максимальное содержание кислорода и кислородсодержащих функциональных групп наблюдается в веществах, полученных из воды, и дальше их содержание снижается в ряду: «вода – почва – торф – уголь». В обратной последовательности увеличивается содержание углерода в составе ароматических соединений. У всех гуминовых веществ единый принцип строения: каркасная часть – ароматический углеродный скелет, замещенный функциональными группами (рис. 2.1). Среди заместителей преобладают карбоксильные, гидроксильные, метоксильные и алкильные группы, которые способны вступать в ряд химических и физико-химических взаимодействий (табл. 2.1). Помимо каркасной части, у гуминовых веществ есть и периферическая, обогащенная полисахаридными и полипептидными фрагментами (рис. 2.1).

Гуминовые вещества есть почти повсюду в природе. Их содержание в морских водах 0,1–3 мг/л, в речных – 20 мг/л, а в болотах – до 200 мг/л. В почвах гуминовых веществ 1–12 %, при этом больше всего их в черноземах. Лидеры по содержанию этих соединений – уголь, торф, сапрпель, горючие сланцы. Обычно гуматы получают из окисленного бурого угля, в котором гуминовых веществ до 85 %. Запасы бурого угля в мире превышают 1 трлн. т. Второй источник гуминовых веществ – торф (его мировые запасы больше 500 млрд. тонн). Из-за того что при торфяных разработках нарушаются естественные болотные ландшафты, то есть экосистемы, необходимые для поддержания экологического равновесия, добычу торфа в мире признали нецелесообразной. Однако в России торф продолжают активно добывать.

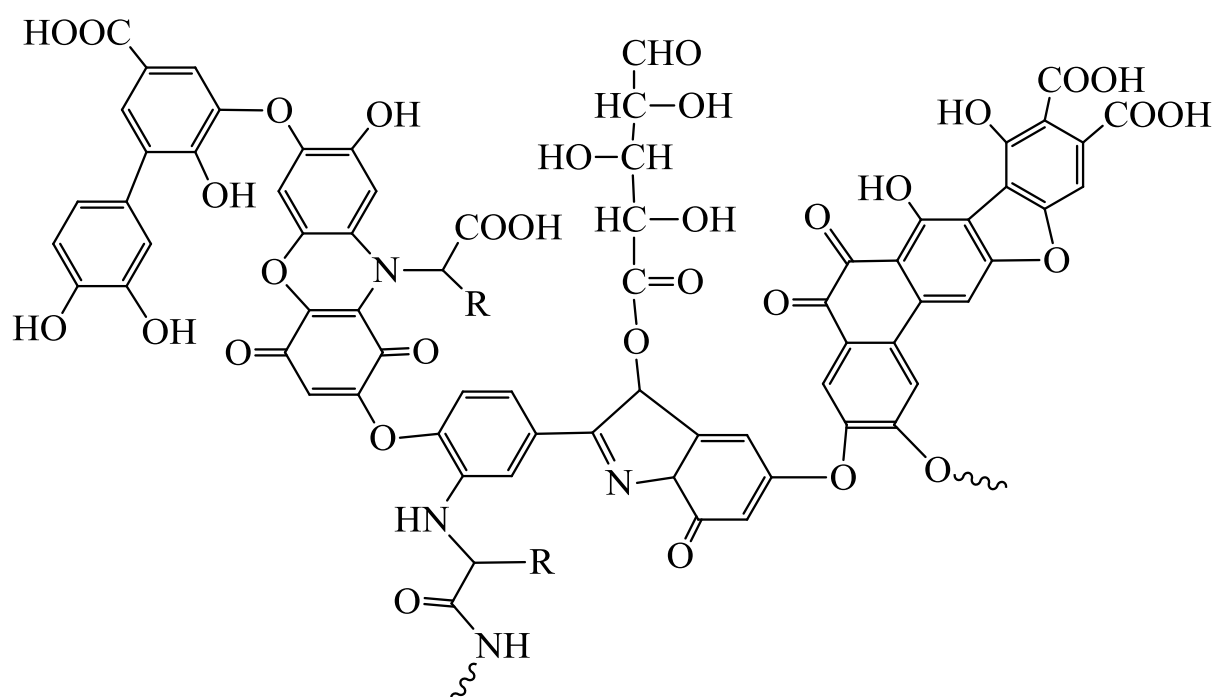


Рис. 2.1. Строение фрагмента гуминового вещества

Таблица 2.1

Функциональные группы, определяющие химические и физические свойства гумусовых кислот

Структурная группа	Тип взаимодействия
карбоксильная (-COOH)	ионный обмен
фенольная (Ar-OH)	комплексобразование
карбонильная (>C=O)	окисление-восстановление
ароматическое ядро (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	донорно-акцепторные
углеводородные фрагменты (-CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -)	гидрофобные взаимодействия

В основном торф используется на топлива и для получения местных удобрений, при извлечении гуминовых веществ, этот уникальный природный ресурс можно использовать более рационально. Третий крупномасштабный источник гуминовых веществ – сапропель (донные отложения пресноводных водоемов, образующиеся из остатков растений и животных). Только в России его запасы составляют 225 млрд м<sup>3</sup>. Однако в сапропеле гораздо больше минеральных примесей, чем в торфе и угле, и он существенно разнообразнее по химическому составу. Поэтому необходимы более сложные технологии его переработки.

Основной метод, которым выделяют гуминовые вещества – щелочная экстракция растворами аммиака или гидроксидами калия или натрия. Такая обработка переводит их в водорастворимые соли – гуматы калия или натрия, обладающие высокой биологической активностью. Метод практически безотходный, поэтому его широко используют и в России, и за рубежом. Альтернативный способ предполагает механическое измельчение бурого угля с твердой щелочью, в результате чего получается твердый, растворимый в воде гумат калия или натрия.

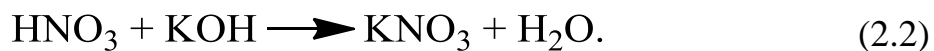
Гуминовые вещества участвуют в структурообразовании почвы, накоплении питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, регулировании геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах. В каких областях сегодня применяют гуминовые вещества? Чаще всего – в растениеводстве как стимуляторы роста или микроудобрения. В отличие от аналогичных синтетических регуляторов роста, гуминовые препараты не только влияют на обмен веществ растений, при систематическом их использовании улучшается структура почвы, ее буферные и ионообменные свойства, активизируются почвенные микроорганизмы. Особого внимания заслуживают адаптогенные свойства гуминовых препаратов: они повышают способность растений противостоять болезням, засухе, переувлажнению, переносят повышенные дозы солей азота в почве. Преимущества гуминовых препаратов заключаются также в том, что они повышают усваивание питательных веществ, что позволяет уменьшить количество минеральных удобрений без ущерба для урожая.

### **2.3. Методы модификации гуминовых веществ**

Для увеличения выхода гуминовых препаратов из ископаемого сырья, повышения эффективности и расширения спектра применения этих соединений для конкретных условий, необходимо направленно менять их свойства. При этом получающийся продукт должен быть стабильным, а его свойства воспроизводимыми. Для этого необходимо найти такой способ модификации, после которого усиливаются уже имеющиеся положительные свойства гуминовых веществ и появляются новые. Желательно

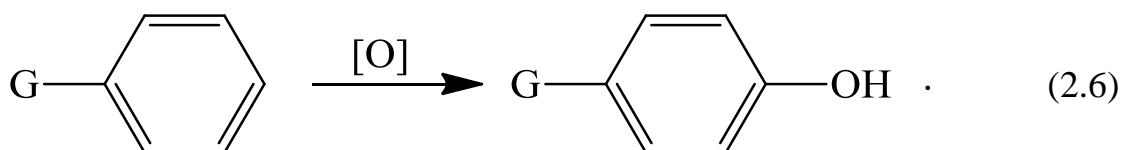
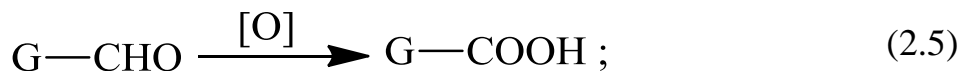
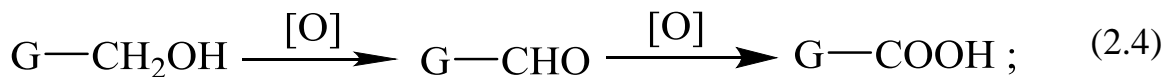
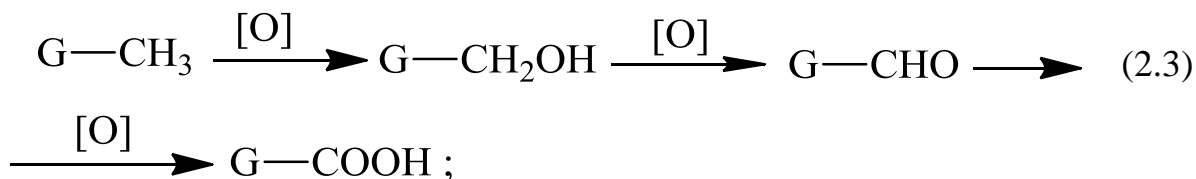
вдобавок, чтобы такую технологию можно было использовать в промышленном масштабе. При решении этой сложной химической проблемы надо, с одной стороны, максимально сохранить гуминовый каркас после серии реакций – в этом залог нетоксичности и устойчивости к биоразложению, а с другой стороны, максимально модифицировать в нужном направлении активные группы.

Для увеличения выхода гуминовых кислот из ископаемого сырья (уголь, торф) и повышения растворимости и функциональных свойств используют процессы окисления, гидролиза и сульфирования. Для окисления гуминсодержащих веществ в качестве окислителей применяют преимущественно кислород воздуха, пероксид водорода и азотную кислоту. Скорость окисления гуминсодержащих веществ кислородом воздуха при температурах ниже 100 °С невелика и поэтому процесс требует продолжительной выдержки (иногда до 45 суток). Окисление пероксидом водорода в присутствии катализаторов или при кавитационной обработке реакционной массы протекает значительно быстрее (около 1 ч). Широкое внедрение этих процессов, вероятно, тормозится достаточно высокой стоимостью пероксида водорода. Применение в качестве окислителя азотной кислоты при температурах ниже 100 °С во многих случаях оправдано, особенно, если гуминовые кислоты не выделяются, а избыток азотной кислоты нейтрализуется аммиаком или гидроксидом калия:



Получающееся при этом органоминеральное удобрение обогащено аминным и нитратным азотом, а также ионами К.

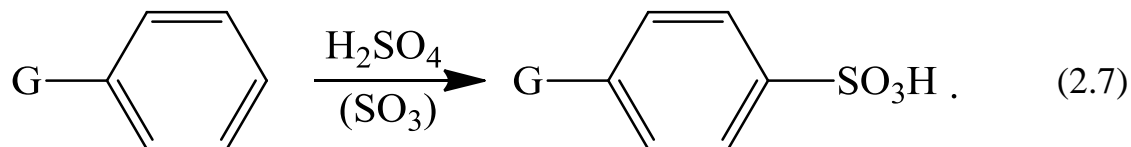
Окисление гуминовых веществ приводит к трансформации функциональных групп и гидроксигированию ароматических ядер:





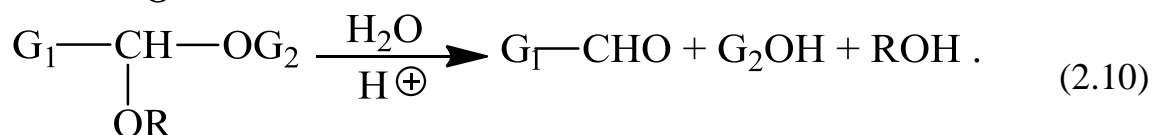
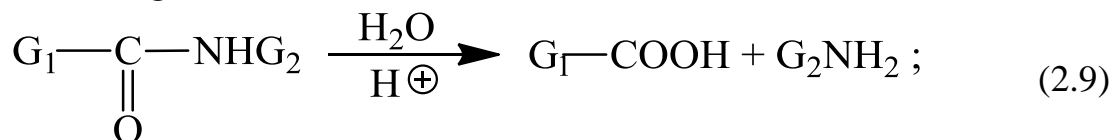
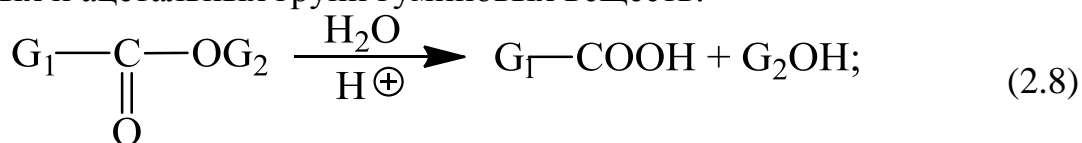
Реакции (2.3) – (2.6) приводят к образованию дополнительных функциональных групп, взаимодействующих со щелочами, и способствуют, тем самым, увеличению выхода гуминовых кислот.

С этой же целью осуществляют сульфирование гуминовых веществ концентрированной серной кислотой или олеумом:



Сульфопроизводные гуминовых веществ, кроме того, увеличивают растворимость комплексов с металлами в воде. Это важно, когда речь идет о микроудобрениях с гуминовыми кислотами, поскольку растворимость комплексов гуминовых веществ с металлами ниже, чем у синтетических аналогов. Введение сульфогруппы в гуминовые кислоты способствует мобилизации фосфатов, находящихся в почве в нерастворимой форме (см. ниже).

При окислении гуминовых веществ азотной кислотой или её смеси с серной или соляной кислотами происходит гидролиз сложноэфирных, амидных и ацетальных групп гуминовых веществ:



Реакции кислотного гидролиза могут привести как к увеличению растворимости гуминовых веществ в воде (гидрофильности) вследствие уменьшения молекулярной массы, так и к снижению их растворимости в воде (гидрофобности) из-за удаления углеводно-пептидной периферии. При этом может довольно сильно изменяться поверхностная активность и способность гуминовых веществ к гидрофобным взаимодействиям.

## 2.4. Основные принципы создания органоминеральных удобрений

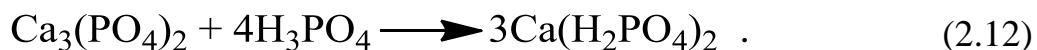
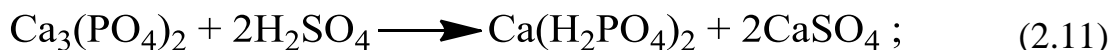
Большинство современных органоминеральных удобрений создаётся на основе гуминовых кислот. Для этой цели применяют гуминовые кислоты из ископаемого сырья и отходов химических и биотехнологических производств либо непосредственно, либо после соответствующей химической модификации (см. раздел 2.3). В зависимости от технологии получе-

ния различают балластные и безбалластные гуминовые кислоты. Первые помимо гуминовых кислот содержат гуминовые и другие нерастворимые в щелочах вещества, которые уже, как правило, присутствовали в использовавшемся сырье. Получение балластных гуминовых кислот менее затратное, поскольку в ряде случаев не требует дополнительной химической обработки и операций выделения. Оно может быть целесообразно в тех случаях, когда источники гуминовых веществ имеют относительно высокое содержание гуминовых кислот (торф, окисленный лигнин) и нецелесообразно для объектов либо с низким содержанием гуминовых кислот, либо с высоким содержанием соединений тяжёлых металлов. Как правило, органо-минеральные удобрения на основе балластных гуминовых кислот нельзя использовать для внекорневой подкормки растений.

Технология получения безбалластных гуминовых кислот основана на их извлечении путём обработки природного немодифицированного или модифицированного сырья растворами гидроксидов калия, натрия или аммония. При этом образуются щелочные растворы гуминовых кислот – гуматы, из которых гуминовые кислоты могут быть выделены подкислением минеральными кислотами. Однако в большинстве случаев гуматы непосредственно используют для получения органо-минеральных удобрений. В агрохимии термин «гуматы» используют как для обозначения солей гуминовых кислот, так и для сбалансированных органо-минеральных удобрений на их основе. В последнем случае к щелочному раствору гуматов добавляют соединения макро (N, P, K) и микроэлементов в рекомендуемых агрохимиками количествах (см. п. 3.5).

Гуминовые вещества и их сульфопроизводные (сульфоуголь, сульфолигнин) могут оказать существенное влияние на процессы мобилизации соединений фосфора в почве.

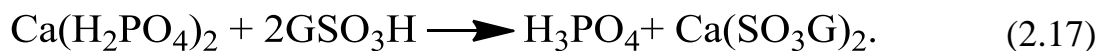
Основными фосфорными удобрениями, используемыми в больших масштабах, являются простой и двойной суперфосфаты, получаемые в промышленности из апатита ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  (X= F, Cl, OH)) или фосфорита ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaX}_2$  (X=OH, F)):



При внесении  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в карбонатные почвы протекают процессы его гидролиза с образованием трудно растворимых и мало усвояемых форм (иммобилизация или ретроградация фосфора):



При внесении в почву сульфированных гуминовых веществ происходит мобилизация фосфатов:



Существенно, что в реакции (2.15) – (2.17) могут вступать не только фосфаты, входящие в состав органоминерального удобрения, но и находящиеся в почве в недоступной для растений форме.

### 3. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

#### 3.1. Получение органоминерального удобрения окислением и аммонификацией торфа и каменного угля

В лабораторной работе 3.1 представлена методика получения органоминерального удобрения на основе торфа или каменного угля. Для повышения выхода гуминовых кислот субстрат (каменный уголь, торф) обрабатывают водным раствором азотной кислоты. Под действием азотной кислоты происходит окисление и гидролиз гуминовых веществ (см. п. 2.3), которые приводят к увеличению выхода гуминовых кислот и к снижению их молекулярной массы. Избыток непрореагировавшей азотной кислоты нейтрализуют водным раствором аммиака. Данный метод позволяет использовать в качестве субстрата небогатое, низкосортное сырье и работать практически без отходов. Кроме того применение водного раствора кислоты позволяет избежать нежелательной потери азота в виде оксидов.

##### 3.1.1. Получение балластного органоминерального удобрения на основе торфа

###### Реактивы

1. Торф, влажность 50 %.
2. Аммиак, 10 %-ный водный раствор ( $\rho = 0,9575 \text{ г/см}^3$ ).
3. Азотная кислота, 60 %-ный раствор ( $\rho = 1,36 \text{ г/см}^3$ ).

###### Оборудование и посуда

1. Химический стакан на 100 мл.
2. Мерный цилиндр на 25 мл.
3. Пипетки на 1 мл, 5 мл.
4. Технические весы.
5. Фарфоровая ступка.

###### Выполнение работы

**Внимание! Работу проводить в вытяжном шкафу!**

**Окисление торфа.** Навеску растертого в фарфоровой ступке торфа массой 10 г помещают в химический стакан, добавляют 2 мл  $\text{HNO}_3$  и 1 мл воды. Реакционную массу тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 30 мин.

**Аммонификация торфа.** К реакционной массе после окисления добавляют 2,5 мл 10 %-ного водного раствора аммиака и перемешивают в течение 45 мин. Полученную смесь сушат на воздухе и определяют выход органоминерального удобрения (г).

### 3.1.2. Получение органоминерального удобрения на основе каменного угля

#### Реактивы

1. Каменный уголь, измельчённый в ступке до размера частиц 1 мм.
2. Аммиак, 10 %-ный водный раствор ( $\rho = 0,9575 \text{ г/см}^3$ ).
3. Азотная кислота, 60 %-ный раствор ( $\rho = 1,36 \text{ г/см}^3$ ).

#### Оборудование и посуда

1. Химический стакан на 250 мл.
2. Мерный цилиндр на 25 мл.
3. Пипетки на 1 мл, 5 мл.
4. Технические весы.
5. Термометр.
6. Фарфоровая ступка.

#### Выполнение работы

**Внимание! Работу проводить в вытяжном шкафу!**

**Окисление каменного угля.** Навеску измельчённого угля массой 10 г помещают в термостойкий стакан, добавляют 10 мл 25 %-ного водного раствора  $\text{HNO}_3$ . Затем реакционную массу нагревают на водяной бане при  $70^\circ\text{C}$  в течение 90 мин, периодически перемешивая стеклянной палочкой. После завершения реакции смесь охлаждают до комнатной температуры.

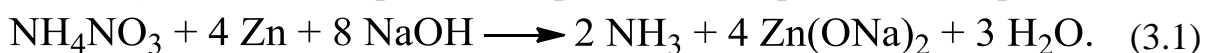
**Аммонификация каменного угля.** Реакционную массу после окисления обрабатывают при перемешивании 10 мл 10 %-ного водного раствора аммиака в течение 45 мин. Полученную смесь сушат на воздухе и определяют выход органоминерального удобрения (г).

### 3.1.3. Определение содержания общего азота в органоминеральном удобрении

Для определения эффективности обогащения органического субстрата в полученном по пп. 3.1.1 и 3.1.2 удобрении определяют содержание азота. Определение ведут по методу Деварда, который позволяет ана-

лизировать не только аминный, но и нитратный азот. Хотя содержание азота в исходных углях невелико и не превышает 2 % (изредка достигает 3–4 %), а в торфе не более 0,8 %, это необходимо учитывать при интерпретации результатов определения.

Метод определения основан на предварительной минерализации органической части исследуемого удобрения концентрированной серной кислотой при нагревании. В ходе окислительных превращений органического субстрата азот, находящийся в каркасе гуминового вещества (аминный) и введенный после аммонификации (аммиачный), связывается серной кислотой в сульфат аммония. Нитратный азот в процессе минерализации не затрагивается. Его восстанавливают сплавом Декарда (50 % Cu, 45 % Al и 5 % Zn) в щелочной среде на второй стадии определения по реакции:



Одновременно происходит разложение сульфата аммония, образовавшегося при минерализации на первой стадии определения:



Образующийся в реакциях (3.1) и (3.2) аммиак отгоняют с паром и поглощают известным количеством кислоты. Избыток кислоты титруют щелочью.

### Реактивы

1. Серная кислота, концентрированная ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).
2. Смешанный катализатор (получают растиранием в ступке смеси 10 г сульфата меди и 100 г сульфата калия).
3. Серная кислота, 0,5 М раствор.
4. Гидроксид натрия, 40 %-ный раствор.
5. Гидроксид натрия, 1,0 М раствор.
6. Смешанный индикатор (смесь 30 мл – 0,1 %-ного спиртового раствора бромкрезолового зеленого и 10 мл – 0,2 %-ного спиртового раствора метилового красного).
7. Сплав Декарда, растертый в металлической ступке до размера частиц 1 мм.
8. Универсальная индикаторная бумага.

### Оборудование и посуда

1. Колба Кьельдаля.
2. Круглодонная колба на 500 мл.
3. Насадка Кляйзена.
4. Холодильник.
5. Алонж.
6. Конические колбы на 250 мл.

7. Мерные цилиндры на 25мл, 100 мл.
8. Пипетки на 10 мл, 25 мл.
9. Аналитические весы.

***Осторожно! Выделяется сернистый газ! Работать только в вытяжном шкафу!***

**Ход определения общего азота в органоминеральном удобрении**

**Минерализация объекта.** Органоминеральное удобрение тщательно растирают в фарфоровой ступке. Затем на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г взвешивают 1,9–2,1 г удобрения и переносят его в колбу Кьельдаля. В колбу приливают 20 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и добавляют 2–3 г смешанного катализатора. Содержимое колбы перемешивают, колбу закрепляют в наклонном положении таким образом, чтобы длинное горло колбы не нагревалось и выполняло функции воздушного холодильника. Полученную смесь осторожно нагревают, пока она не перестанет вспениваться. Необходимо следить, чтобы содержимое не выбросило из колбы. После прекращения вспенивания усилить нагрев. Сжигание навески ведут до полного осветления реакционной массы.

**Определение содержания азота.** Собирают установку для отгонки аммиака (рис. 3.1). Полученный после минерализации раствор количественно (с помощью 250 мл дистиллированной воды) переносят в перегонную колбу 1. Туда же добавляют 2 г сплава Деварда. В приемник 5 предварительно пипеткой (или из бюретки) вносят 25 мл 0,5 М раствора серной кислоты и добавляют 3–5 капель смешанного индикатора. Конец выходной трубки алонжа в приемнике должен находиться в растворе серной кислоты. Поэтому при необходимости в приёмную колбу добавляют небольшое количество дистиллированной воды.

В перегонную колбу с минерализатом через насадку Кляйзена быстро приливают 60 мл 40 %-ного раствора  $\text{NaOH}$ , чтобы создать щелочную среду и сразу закрывают пробку 6.

Содержимое колбы оставляют без нагревания на 1 час. Затем включают плитку и при медленном кипении отгоняют аммиак. Окончание отгона контролируют по реакции дистиллята по универсальному индикатору ( $\text{pH} = 7$ ). Дистиллят отбирают после холодильника при снятом алонже 4. После окончания отгонки аммиака алонж ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, которую сливают в приемник 5.

Избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в приемнике оттитровывают 1,0 М раствором  $\text{NaOH}$  (индикатор уже добавлен в приемник до перегонки) до изменения окраски с красной до темно-зелёной.

Параллельно проводят контрольное титрование 25 мл 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии того же индикатора.

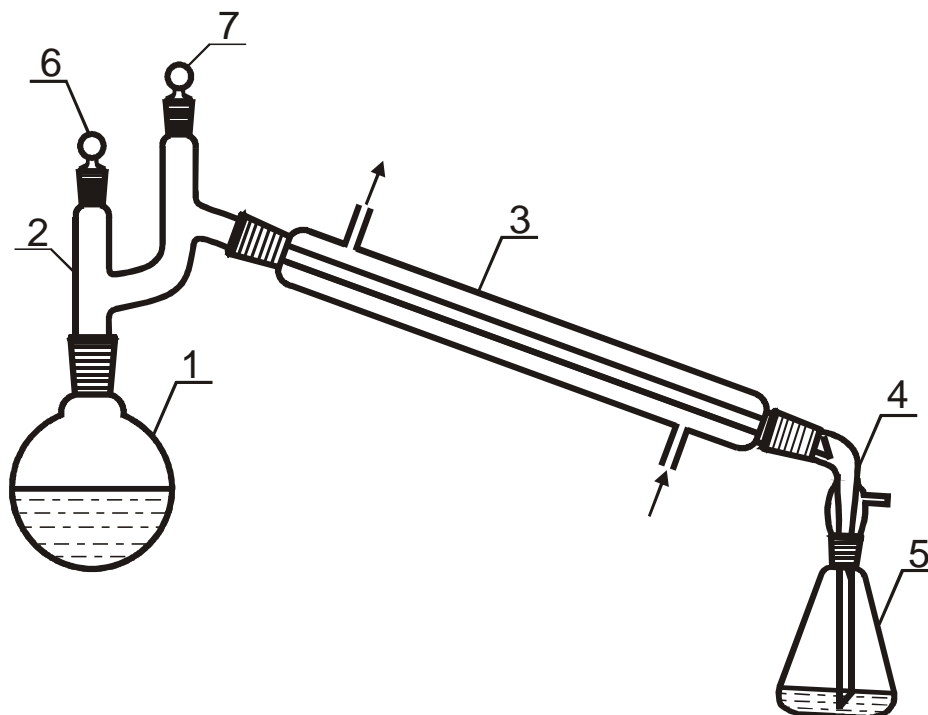


Рис. 3.1. Установка для отгонки аммиака:

1 – круглодонная колба на 500 мл; 2 – насадка Кляйзена; 3 – холодильник; 4 – алонж; 5 – приемник на 250 мл; 6, 7 – пробки

Массовую долю азота в органоминеральном удобрении рассчитывают по формуле ( %):

$$\omega_N = \frac{(V - V_I) \cdot 0,014}{m} \cdot 100, \quad (3.3)$$

где  $V$  – объем 1,0 М раствора NaOH, пошедшего на контрольное титрование, мл;  $V_I$  – объем 1,0 М раствора NaOH, пошедшего на титрование содержимого приёмной колбы, мл; 0,014 – масса азота, соответствующая 1 мл 1,0 М раствора NaOH;  $m$  – масса навески удобрения, г.

### 3.2. Получение гумата калия из торфа

Гуминовые кислоты могут служить основой разнообразных безбалластных органоминеральных и комплексных удобрений. Получаемые при щелочной экстракции гуматосодержащего сырья гуматы калия натрия и аммония биологически активны, растворимы в воде и используются в композициях для внекорневой подкормки (опрыскивания листьев) растений. Гуматы могут быть получены непосредственно из торфа или после его предварительного окисления. Для получения гуматов с низким содер-

жанием свободной щёлочи необходимо предварительно определить гидролитическую кислотность торфа.

В торфе, реализуемом через торговую сеть в качестве органического удобрения, свободные кислоты, как правило, нейтрализованы, например, известкованием. Для такого торфа гидролитическую кислотность не определяют, а принимают равной 100 мэкв/100 г торфа.

### **3.2.1. Определение гидролитической кислотности торфа**

Величина гидролитической кислотности в торфе изменяется в широких пределах – от 1-2 до 150-160 мэкв на 100 г абсолютно сухого вещества.

#### **Реактивы**

1. Торф, воздушно-сухой.
2. Гидроксид натрия, 0,1 М раствор.
3. Ацетат натрия, 1,0 М раствор.
4. Фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор.

#### **Оборудование и посуда**

1. Конические колбы на 250 мл.
2. Мерные цилиндры на 50 мл, 100 мл.
3. Пипетки на 50 мл.
4. Технические весы.
5. Воронка Бюхнера.
6. Колба Бунзена.
7. Выпарная чашка.
8. Фарфоровая ступка.
9. Магнитная мешалка.

#### **Определение гидролитической кислотности торфа по методу Каппена**

Навеску растертого в ступке торфа массой 0,5 г переносят в колбу емкостью 250 мл и вносят в нее 150 мл 1 М раствора ацетата натрия. Содержимое колбы перемешивают на магнитной мешалке в течение 1 часа. Полученную суспензию фильтруют на воронке Бюхнера в сухую посуду. Пипеткой отбирают 50 мл фильтрата и титруют его 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии нескольких капель фенолфталеина до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Параллельно титруют 50 мл 1 М раствора ацетата натрия (контрольный опыт).

Гидролитическую кислотность ( $H_T$ ) торфа определяют по формуле (экв/100 г торфа):



$$H_{\Gamma} = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot M \cdot V_2 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot V_3}, \quad (3.4)$$

где  $V$  – объем 1,0 М раствора NaOH, пошедшего на титрование образца, мл;  $V_1$  – объем 1,0 М раствора NaOH, пошедшего на контрольное титрование, мл;  $T$  – поправочный коэффициент к раствору NaOH;  $M$  – молярность раствора NaOH, М;  $V_2$  – общий объем вытяжки из торфа (150 мл), мл;  $V_3$  – объем взятого на анализ раствора вытяжки (50 мл), мл; 100 – коэффициент пересчета на 100 г торфа;  $m$  – масса навески торфа, г.

### 3.2.2. Получение гумата калия

#### Реактивы

1. Торф, воздушно-сухой.
2. Гидроксид калия, кристаллический.

#### Оборудование и посуда

1. Химический стакан на 250 мл.
2. Мерные цилиндры на 50 мл, 100 мл.
3. Технические весы.
4. Воронка Бюхнера.
5. Колба Бунзена.
6. Выпарная чашка.

#### Методика получения гумата калия

По формуле (3.5) рассчитывают (г) количество гидроксида калия (с 20 %-ным избытком), необходимое для получения гумата калия из 10 г воздушно-сухого торфа.

$$m_{\text{KOH}} = 1,2 \cdot \frac{H_{\Gamma} \cdot m \cdot 56}{100}, \quad (3.5)$$

где  $H_{\Gamma}$  – гидролитическая кислотность торфа, экв/100 г торфа; 56 – молярная масса KOH, г/моль; 100 – коэффициент для пересчета массы KOH на 1 г торфа; 1,2 – коэффициент, учитывающий избыток гидроксида калия;  $m$  – масса навески торфа, г (10 г).

Если в работе используют нейтральный торф, то количество гидроксида калия не рассчитывают, а берут равным 0,7 г.

Навеску торфа массой 10 г помещают в стакан ёмкостью 250 мл. К торфу добавляют раствор рассчитанного количества гидроксида калия в 150 мл воды. Реакционную смесь кипятят в течение 30 мин. Если объем реакционной смеси при кипячении уменьшается более чем на 30 %, то его восполняют добавлением воды. После охлаждения осадок отфильтровы-

вают на воронке Бюхнера. Фильтрат упаривают в фарфоровой чашке при слабом нагревании на асбестовой сетке досуха. Определяют массу гумата калия.

Остаток непрореагировавшего торфа оставляют сушиться на воздухе и затем определяют его массу (г). Количество извлечённых гуминовых кислот рассчитывают по формуле (%):

$$n = \frac{(m_{исх} - m_{ос})}{m_{исх}} \cdot 100, \quad (3.6)$$

где  $m_{ос}$  – масса сухого осадка, г;  $m_{исх}$  – масса навески торфа, г.

### **3.3. Получение гуминовых кислот для безбалластных органоминеральных удобрений из окисленного каменного угля**

Гуминовые кислоты из окисленного каменного угля могут служить основой разнообразных органоминеральных удобрений. Окисление каменного угля проводят смесью водных растворов азотной и серной кислот. Это позволяет применить разбавленную азотную кислоту, исключить образование оксидов азота и нитрование компонентов реакционной смеси, а также увеличить выход гуминовых кислот.

#### **3.3.1. Окисление каменного угля**

##### **Реактивы**

1. Каменный уголь, измельчённый до размера частиц 1 мм.
2. Гидроксид калия, кристаллический.
4. Азотная кислота, 60 %-ный раствор ( $\rho = 1,36 \text{ г/см}^3$ ).
3. Серная кислота, концентрированная ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

##### **Оборудование и посуда**

1. Химический стакан на 150 мл.
2. Мерный цилиндр на 50 мл.
3. Пипетки на 5 мл.
4. Технические весы.
5. Водяная баня.
6. Воронка Бюхнера.
7. Колба Бунзена.
8. Термометр.

##### **Методика окисления**

В термостойком стакане готовят смесь азотной и серной кислот. Для этого к 35 мл воды при перемешивании добавляют 5,8 г концентрированной серной кислоты и 4,1 г 60 %-ной азотной кислоты. В полученную

смесь добавляют навеску исходного угля массой 4 г. стакан помещают на водяную баню и нагревают 90 мин при 90 °С, периодически перемешивая реакционную массу. Затем содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры. Осадок отделяют декантацией от раствора кислот, промывают водой и высушивают. Определяют массу и выход окисленного угля. Потеря массы осадка обычно не превышает 2–3 %.

### **3.3.2. Выделение гуминовых кислот из окисленного каменного угля**

#### **Реактивы**

1. Окисленный каменный уголь (см. п. 3.3.1).
2. Гидроксид калия, кристаллический.
3. Соляная кислота, концентрированная
4. Универсальная индикаторная бумага.

#### **Оборудование и посуда**

1. Химические стаканы на 500 мл.
2. Мерные цилиндры на 50 мл, 100 мл.
3. Технические весы.
4. Водяная баня.
5. Воронка Бюхнера.
6. Колба Бунзена.
7. Центрифуга.
8. Выпарная чашка.

#### **Методика выделения гуминовых кислот из окисленного каменного угля**

В термостойком стакане готовят 200 мл 4 %-ного раствора КОН. К полученному раствору добавляют окисленный каменный уголь (см. п. 3.3.1) и нагревают на водяной бане в течение 30 мин. Щелочной раствор гуминовых кислот отфильтровывают на воронке Бюхнера (для полноты извлечения гуминовых кислот осадок дважды промывают водой (2×10 мл)). Фильтрат упаривают до объема примерно 50 мл, охлаждают и нейтрализуют соляной кислотой по универсальному индикатору до pH = 1–2. Выпавшие в осадок гуминовые кислоты отделяют центрифугированием. Осадок промывают водой, снова отделяют центрифугированием и сушат на воздухе. После высушивания осадок взвешивают и рассчитывают выход (%):

$$w = \frac{m_{ГК}}{m_{ИСХ}} \cdot 100, \quad (3.7)$$

где  $m_{ГК}$  — масса выделенных гуминовых кислот, г;  $m_{ИСХ}$  — масса навески окисленного угля, г.

### 3.4. Получение сульфоугля для органоминерального удобрения

Сульфопроизводные гуминовых веществ используют при производстве органоминеральных удобрений. Упрощенный способ их производства основан на обработке веществ гумусовой природы концентрированной серной кислотой при нагревании:



В результате такой обработки углей получают сульфоуголь, обладающий катионообменными свойствами. Способность сульфоуглей к обменным реакциям широко используется для улучшения структуры почв, повышения эффективности фосфорных и микроудобрений удобрений (см. раздел 2.4). Эффективность сульфирования определяется статической обменной ёмкостью.

#### 3.4.1. Сульфирование каменного угля

##### Реактивы

1. Каменный уголь, измельчённый до размера частиц 1 мм.
2. Серная кислота, концентрированная ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).
3. Универсальная индикаторная бумага.

##### Оборудование и посуда

1. Химический стакан на 150 мл.
2. Мерные цилиндры на 25 мл, 50 мл.
3. Технические весы.
4. Воронка Бюхнера.
5. Колба Бунзена.
6. Термометр.
7. Фарфоровая чашка.

##### Методика получения сульфоугля

В термостойкий стакан вносят 30 г концентрированной серной кислоты. При перемешивании добавляют 10 г измельчённого угля. Реакция сульфирования сопровождается повышением температуры до  $50^\circ\text{C}$ . Экзотермический эффект длится примерно 20–30 мин, а затем затухает. После начала спада температуры реакционную массу выдерживают еще 20 мин при температуре  $120\text{--}130^\circ\text{C}$  (электроплитка, асбестовая сетка).

Полученную сульфомассу осторожно разбавляют 50 мл воды. Смесь фильтруют, осадок промывают на фильтре несколькими порциями воды до нейтральной реакции промывных вод по универсальному индикатору.

Осадок переносят в фарфоровую чашку и сушат при 110 °С до постоянной массы, периодически (через 30 мин) взвешивая охлажденную фарфоровую чашку с осадком. Строят график сушки в координатах «масса осадка – время сушки».

### 3.4.2. Определение статической обменной ёмкости сульфированного угля

Эффективность сульфирования угля определяется числом введенных сульфогрупп. От содержания последних зависит статическая и (или) динамическая обменная ёмкость сульфоугля.

#### Реактивы

1. Сульфоуголь.
2. Гидроксид калия, 0,1 М раствор.
3. Соляная кислота, 0,1 М раствор.
4. Смешанный индикатор, (смесь 3-х частей 0,1 % спиртового раствора бромкрезолового зеленого и 1 части 0,2 % спиртового раствора метилового красного).

#### Оборудование и посуда

1. Конические колбы на 250 мл.
2. Пипетки на 25 мл и 100 мл.
3. Аналитические весы.

#### Методика определения

На аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г взвешивают 1,9–2,1 г сульфоугля (см. п. 3.3.1). Навеску помещают в сухую коническую колбу на 250 мл и приливают пипеткой или из бюретки 100 мл 0,1 М раствора NaOH. Колбу закрывают пробкой и, периодически перемешивая, выдерживают в течение 60 мин. Раствор отфильтровывают в сухую посуду, пипеткой отбирают пробу объемом 25 мл и титруют ее 0,1 М раствором HCl в присутствии 3–5 капель смешанного индикатора до устойчивого перехода окраски от зеленой до красной. Содержание сульфогрупп в навеске рассчитывают по формуле (мэкв/г):

$$x = \frac{(V - a \cdot V_1) \cdot M}{m}, \quad (3.9)$$

где  $V$  – объем 0,1 М раствора NaOH, израсходованный на обработку сульфоугля, мл (100 мл);  $a$  – отношение объема 0,1 М раствора NaOH к объему

аликвотной части пробы, взятой для титрования (100/25);  $V_1$  – объем 0,1 М раствора HCl, пошедшего на титрование, мл;  $M$  – молярность раствора HCl, М;  $m$  – масса навески сульфогля, г.

### 3.5. Получение сбалансированного безбалластного органоминерального удобрения на основе гумата калия

Получают сбалансированное по макроэлементам безбалластное органоминеральное удобрение, соответствующее требованиям ТУ 0390–002–40847870–2000 «Комплексное гуминовое удобрение Теллура–М». При этом содержание микроэлементов не учитывают.

#### Реактивы

1. Торф, воздушно-сухой.
2. Гидроксид калия, кристаллический.
3. Хлорид калия, кристаллический.
4. Аммиачная селитра, кристаллическая.
5. Суперфосфат двойной, гранулированный.
6. Суперфосфат простой, гранулированный.

#### Оборудование и посуда

1. Круглодонная колба на 250 мл.
2. Обратный холодильник.
3. Коническая колба на 250 мл
4. Колба Бунзена.
5. Воронка Бюхнера.
6. Технические весы.
7. Фарфоровая ступка.
8. Мерные колбы на 200 мл и 500 мл.

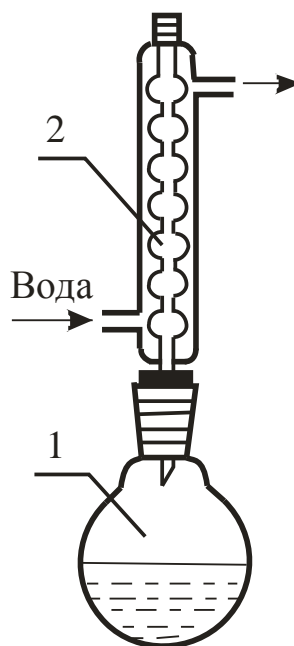


Рис. 3.2. Установка для получения гумата калия:

1 – круглодонная колба, 2 – обратный холодильник

#### Методика получения рабочего раствора гумата калия

В круглодонную колбу на 250 мл помещают 10 г воздушно-сухого торфа, 0,7 г гидроксида калия и 150 мл воды. Содержимое колбы кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. Охлажденную до 40 °С реакционную смесь фильтруют на воронке Бюхнера. Получают около 140 мл рабочего раствора. В 100 мл полученного препарата содержится около 3,3 г гумата калия.

### Расчет рецептуры безбалластного органоминерального удобрения на основе гумата калия

Данные по содержанию гумата калия и макроэлементов в препарате «Комплексное гуминовое удобрение Теллура – М» (ТУ 0390–002–40847870–2000) приведены в табл. 3.1. Необходимые для расчёта рецептуры данные по содержанию макроэлементов в выпускаемых промышленностью минеральных удобрениях: хлорида калия, аммиачной селитры, простого и двойного суперфосфата содержатся в табл. 3.2.

**Таблица 3.1**

Органолептические и физико-химические показатели удобрения Теллура–М

№	Наименование показателя	Норма
1	Массовая концентрация общего азота, г/л, не менее	12
2	Массовая концентрация фосфорного ангидрида ( $P_2O_5$ ), г/л, не менее	11,4
3	Массовая концентрация оксида калия ( $K_2O$ ), г/л, не менее	3,6
4	Массовая концентрация гумата калия, г/л, не менее	8
5	Внешний вид	Жидкость коричневого цвета

Расчет количества макроэлементов обычно ведут на основное действующее вещество; азот рассчитывается на элементный азот – N, фосфор на фосфорный ангидрид –  $P_2O_5$ , а калий на оксид калия –  $K_2O$ . При употреблении минеральных удобрений другого состава используют данные, приведённые на упаковке.

Расчет рецептуры удобрения ведут на 500 мл (0,5 л) готового продукта по приведенной ниже схеме. В расчете учитывают, что калий уже частично был внесен в удобрение при получении гумата калия, а двойной суперфосфат наряду с фосфором содержит азот.

#### **Расчет количества гумата калия:**

По данным табл. 3.1 определяют объём рабочего раствора гумата калия  $V_{ГК}$  необходимого для получения 0,5 л удобрения с концентрацией 8 г/л гумата калия (л):

$$V_{ГК} = \frac{C_1 \cdot V}{m} \cdot V_{ПРОД.}, \quad (3.10)$$

где  $m$  – масса гумата калия в исходном растворе, г;  $C_1$  – массовая концентрация гумата калия в продукте, г/л (по табл. 3.1);  $V$  – объём исходного раствора гумата калия, л;  $V_{ПРОД.}$  – объём готового продукта, л (0,5 л).

Таблица 3.2

Содержание макроэлементов в минеральных удобрениях,  
выпускаемых промышленностью

№	Источники макроэлементов	Массовая доля, не менее, %		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K
1	Хлорид калия (по ГОСТ 4234-77)	-	-	52
2	Аммиачная селитра (по ТУ 2189–014–16715043–2002)	34	-	-
3	Суперфосфат двойной (по ТУ 2189–014–16715043–2002)	18	38	-
4	Суперфосфат простой (по ТУ 2189–014–16715043–2002)	19	20	-

**Расчет количества хлорида калия:**

1. Рассчитывают массу K<sub>2</sub>O, которая должна содержаться в 0,5 л органо-минерального удобрения (г):

$$m_{K_2O} = C_2 \cdot V_{\text{ПРОД.}}, \quad (3.11)$$

где  $C_2$  – массовая концентрация оксида калия в продукте, г/л (по табл.3.1);  $V_{\text{ПРОД.}}$  – объём готового продукта, л.

2. Определяют количество гидроксида калия, уже присутствующего в составе рассчитанного по уравнению (3.10) объёма гумата калия (моль):

$$n_{\text{КОН}} = \frac{0,7 \cdot V_{\text{ГК}}}{150 \cdot 56}, \quad (3.12)$$

где  $V_{\text{ГК}}$  – объём рабочего раствора гумата калия, л; 150 – объём раствора гидроксида калия, взятого для обработки торфа, мл; 0,7 – масса гидроксида калия, г; 56 – молярная масса гидроксида калия, г/моль.

3. Определяют массу оксида калия, содержащегося в составе рассчитанного объёма рабочего раствора гумата калия (г):

$$m_{K_2O}^* = \frac{n_{\text{КОН}}}{2} \cdot 94, \quad (3.13)$$

где 94 – молярная масса оксида калия, г/моль; 2 – число атомов калия в молекуле оксида калия.

4. Рассчитывают массу оксида калия, которую необходимо внести дополнительно (г):

$$m_{\text{ДОБ.}} = m_{K_2O} - m_{K_2O}^*, \quad (3.14)$$

5. Массу хлорида калия, содержащую  $m_{\text{ДОБ.}}$  K<sub>2</sub>O, рассчитывают по формуле (г):



$$m_{KCl} = \frac{m_{ДОБ.}}{\omega_K}, \quad (3.15)$$

где  $\omega_K$  – массовая доля калия в хлориде калия, ед. (см. табл. 3.2).

**Расчет количества суперфосфата:**

1. Массу двойного (или простого) суперфосфата ( $m_{CФ}$ ), который необходимо внести в органоминеральное удобрение, рассчитывают по формуле (г)

$$m_{CФ} = \frac{C_3 \cdot V_{ПРОД.}}{\omega_{P_2O_5}}, \quad (3.16)$$

где  $C_3$  – массовая концентрация фосфорного ангидрида в продукте, г/л;  $\omega_{P_2O_5}$  – массовая доля фосфорного ангидрида в двойном (простом) суперфосфате, ед. (по табл. 3.2);  $V_{ПРОД.}$  – объём готового продукта, л.

**Расчет количества аммиачной селитры:**

1. Рассчитывают массу азота, необходимого для приготовления 0,5 л органоминерального удобрения (г):

$$m_N = C_4 \cdot V_{ПРОД.}, \quad (3.17)$$

где  $C_4$  – массовая концентрация азота в органоминеральном удобрении, г/л (по табл. 3.1);  $V_{ПРОД.}$  – объём готового продукта, л.

2. Массу азота, уже внесенного с двойным (простым) суперфосфатом, рассчитывают по формуле (г):

$$m_N^* = m_{CФ} \cdot \omega_N^*, \quad (3.18)$$

где  $\omega_N^*$  – массовая доля азота в двойном (простом) суперфосфате, ед. (по табл. 3.2).

3. Рассчитывают количество азота ( $m_{ДОБ.}^*$ ), который необходимо внести дополнительно (г):

$$m_{ДОБ.}^* = m_N - m_N^*, \quad (3.19)$$

4. Массу аммиачной селитры, которую необходимо внести дополнительно, рассчитывают по формуле (г):

$$m_{АМ.С.} = \frac{m_{ДОБ.}^*}{\omega_N}, \quad (3.20)$$

где  $\omega_N$  – массовая доля азота в аммиачной селитре, ед. (по табл. 3.2).

**Методика приготовления сбалансированного органоминерального удобрения**

В мерную колбу на 500 мл вносят рассчитанные количества аммиачной селитры, хлорида калия и предварительно растёртого в фарфоровой ступке двойного (простого) суперфосфата. Добавляют рассчитанное количество рабочего раствора гумата калия. Смесь перемешивают 10-15 мин.

Затем объём содержимого колбы доводят до метки водой. В готовом органоминеральном удобрении производят контроль содержания общего азота по методу Деварда (см. п 3.1.3). Для этой цели используют 10 мл готового органоминерального удобрения. Поскольку содержание азота в гумате калия не превышает 1,3 % от суммарного содержания азота, то стадию минерализации можно опустить. Массовую долю азота вычисляют по формуле (%):

$$\omega_N = \frac{(V - V_I) \cdot 0,014 \cdot 1000}{C_4 \cdot 10} \cdot 100, \quad (3.21)$$

где  $V$  – объём 1,0 М раствора NaOH, пошедшего на контрольное титрование, мл;  $V_I$  – объём 1,0 М раствора NaOH, пошедшего на титрование содержимого приёмной колбы, мл; 0,014 – масса азота, соответствующая 1 мл 1,0 М раствора NaOH;  $C_4$  – массовая концентрация азота в органоминеральном удобрении, г/л; 10 – объём раствора удобрения взятого на анализ, мл.

#### 4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении лабораторных работ следует соблюдать общие правила работы в химической лаборатории. Особое внимание уделить следующим моментам:

- все операции с концентрированными кислотами (особенно при проведении минерализации, окисления и сульфирования гуминовых веществ) проводить в вытяжном шкафу. Не допускать попадания кислот на кожу, не вдыхать пары кислот;
- при работе со щелочами и их концентрированными растворами не допускать попадания на кожу;
- работу с водными растворами аммиака проводить в вытяжном шкафу.

#### 5. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Записи при выполнении лабораторных работ ведут в лабораторном журнале (тетрадь 18 листов). Лабораторный журнал заполняется каждым магистрантом и содержит учётный лист по прилагаемой ниже форме, а также отчёты по выполнению лабораторных работ.

Форма учетного листа

№	Наименование лабораторной работы	Допуск к работе	Сдача продукта		Защита работы
			Преподаватель	Инженер	
1					
2					

После получения от преподавателя задания на выполнение лабораторной работы магистрант изучает методические указания и оформляет часть отчёта по следующей форме:

Форма отчёта

### **Наименование лабораторной работы**

1. Сущность метода.
2. Уравнения реакций (если имеются).
3. Главные этапы работы (перечисляются основные этапы работы с указанием условий проведения процесса таких, как температура, продолжительность и др.; приводятся необходимые предварительные расчёты).
4. Меры по технике безопасности при выполнении данной работы.

После получения допуска к лабораторной работе с получением соответствующей отметки в учётном листе магистрант приступает к её выполнению. После выполнения экспериментальной части, оформление отчёта завершают по схеме:

5. Описание хода синтеза (подробное описание операций, наблюдения, объяснения).
6. Результаты работы, выполнение расчётов, построение графиков.
7. Вывод по полученным результатам.

## **6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какие питательные вещества вносят в почву для поддержания её плодородия на высоком уровне?
2. Что собой представляют органоминеральные удобрения?
3. Чем органоминеральные удобрения отличаются от минеральных удобрений с точки зрения экологической безопасности?
4. Какие органические составляющие органоминеральных удобрений используют в агрохимии, их свойства и экологическая безопасность?
5. Как образуются гуминовые вещества в природе?
6. Источники гуминовых веществ в природе.
7. Строение и классификация гуминовых веществ.
8. Как выделяют гуминовые вещества из природных носителей и где их используют?
9. Какие процессы лежат в основе модификации гуминовых веществ?
10. Какие окислители используют в производстве органоминеральных удобрений при окислении гуминовых веществ, в каких условиях проводят процесс?
11. Реакции, протекающие при окислении гуминовых веществ?

12. С какой целью проводят сульфирование гуминовых веществ? Какие сульфлирующие агенты для этого используют?
13. Каким образом протекает ретроградация фосфора в почве и как на этот процесс влияют сульфопроизводные гуминовых веществ?
14. Какие реакции протекают при гидролизе гуминовых веществ? Какие свойства приобретают гуминовые вещества в результате гидролиза?
15. Балластные и безбалластные органоминеральные удобрения: чем они отличаются друг от друга, основные принципы их получения?
16. Что такое гидролитическая кислотность и методы её определения?
17. На чём основан метод определения общего азота по Деварду?

## **7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мельников, Л. Ф. Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 304 с.
2. Кидин, В. В. Практикум по агрохимии: учеб. пособие для вузов / В. В. Кидин [и др.]; под ред. В. В. Кидина. – М.: КолосС, 2008. – 600 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ	2
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	2
2.1. Понятие об органоминеральных удобрениях	2
2.2. Гуминовые вещества: происхождение, состав и значение для плодородия почвы	3
2.3. Методы модификации гуминовых веществ	6
2.4. Основные принципы создания органоминеральных удобрений	8
3. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	10
3.1. Получение органоминерального удобрения окислением и аммонификацией торфа и каменного угля	10
3.1.1. Получение балластного органоминерального удобрения на основе торфа	10
3.1.2. Получение органоминерального удобрения на основе каменного угля	11
3.1.3. Определение содержания общего азота в органоминеральном удобрении	11
3.2. Получение гумата калия из торфа	14
3.2.1. Определение гидролитической кислотности торфа	15
3.2.2. Получение гумата калия	16
3.3. Получение гуминовых кислот для безбалластных органоминеральных удобрений из окисленного каменного угля	17
3.3.1. Окисление каменного угля	17
3.3.2. Выделение гуминовых кислот из окисленного каменного угля	18
3.4. Получение сульфоугля для органоминерального удобрения	19
3.4.1. Сульфирование каменного угля	19
3.4.2. Определение статической обменной ёмкости сульфированного угля	20
3.5. Получение сбалансированного органоминерального удобрения на основе гуминовых веществ	21
4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ	25
5. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА	25
6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	26
7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	27