

**Национальная академия наук Кыргызской Республики
Институт химии и химической технологии**

**Министерство образования и науки Кыргызской Республики
Ошский государственный университет
Ошский технологический университет**

Межведомственный диссертационный совет Д.02.12.004

На правах рукописи
УДК 631.82: 662.642(043.3)

Арзиев Жоромамат
**Создание технологий по использованию попутно
добываемых ресурсов угледобывающей промышленности
Кыргызской Республики**

02.00.03 – органическая химия,

05.17.01 – технология неорганических веществ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Бишкек-2013 г.

Работа выполнена в лаборатории нетопливного использования угольных ресурсов Института природных ресурсов им А.С. Джаманбаева Южного отделения НАН КР и в лаборатории биофизической химии Института химии и химической технологии НАН КР.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор,
академик НАН КР
Жоробекова Шарипа

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Маймеков Зарлык Капарович

доктор химических наук, профессор
Каирбеков Жаксынтай Каирбекович

доктор технических наук, профессор
Маркнренков Юрий Александрович

Ведущая организация: Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева (Республика Казахстан, г. Алматы).

Защита состоится 28 июня 2013 г. в 10:00 часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д. 02.12.004 при Институте химии и химической технологии НАН КР (соучредители: Ошский государственный университет и Ошский технологический университет МОиН КР) по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики (г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а).

Автореферат разослан «_____» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
межведомственного диссертационного совета,
к.х.н., с.н.с.



Ахматова Ж.Т.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Многолетними экспериментальными исследованиями, проведенными в разных странах, показана высокая ценность природно-окисленных углей для получения углегуминовых удобрений, стимуляторов роста растений [Кухаренко Т.А., Пироговская Г.В., 1993; Перминова И.В., 2008; Дудкин Д.В., 2010; Безуглова О.С., 2013.]. В Кыргызстане имеются огромные запасы окисленных бурых углей, которые могут быть использованы для получения вышеуказанных целевых продуктов. Например, в месторождении углей Кара-Кече, по данным агентства «Кыргызгеология», залегает более 20 млн. т запасов окисленного бурого угля. При проведении вскрышных работ на угледобычу наверх поднимаются также бентонито-каолиноподобные глины, крупные запасы которых расположены рядом с угледобывающими предприятиями. Например, вблизи разрезов Кара-Суу и Кара-Тыт АООТ «Таш-Кумыр» расположены огромные запасы каолиноподобных «беложгущихся» глин. Примыкает к разрезу Жатан крупнейшее в нашей республике Ноокатское месторождение бентонитоподобных глин. Эти минеральные сырьевые ресурсы могут быть использованы для производства продуктов технического назначения [Муканбетов К.М., Осмонбетов К.О., Сартбаев М.К., 1991; Трофимов Ф.А., 2007].

Исходя из этого, научно-исследовательские, опытно-экспериментальные, проектно – конструкторские, производственно-практические разработки по технологии получения из окисленных бурых углей, бентонитоподобных и каолиноподобных глин целевых продуктов и их применения актуальны и жизненно важны для развития экономики Кыргызстана.

Связь темы диссертации с крупными научными проектами и основными научно-исследовательскими работами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно- исследовательских работ Института природных ресурсов им. А.С. Джаманбаева Южного отделения и Института химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики в период 1988-2013 гг., а также координационными планами Госагентства КР по науке, интеллектуальной собственности при Правительстве КР (Кыргызпатент) по научному проекту «Разработка технологии получения и производства углещелочного реагента и глинопорошков для геолого - и нефте-газо разведочных работ из сопутствующих нерудных материалов угледобывающей промышленности» (2004-2005 гг.) и координационными планами Управления науки, инноваций и научно-технической информации Министерства образования и науки КР по научному проекту «Разработка оптимальной технологии применения

окисленных (гуминовых) бурых углей Кыргызстана и отходов угледобычи» (2006-2008 гг.).

Цель работы: Создание и внедрение в производстве технологий по переработке бурых окисленных углей и попутно добываемых минерально-сырьевых ресурсов угледобывающей промышленности Кыргызской Республики на целевые продукты, представляющие ценность для развития экономики республики.

Задачи исследования:

- изучение характеристик бурых окисленных углей ряда угольных месторождений КР и их гуминовых кислот современными физико-химическими методами;
- разработка технологий получения безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений (СРР) из окисленных бурых углей. Разработка проекта опытно-промышленной установки (ОПУ) для производства СРР и расчеты экономических аспектов производства СРР;
- разработка технологий получения гуминовых удобрений (ГУ), гуматизированных минеральных удобрений (ГМУ) из окисленных бурых углей. Разработка проекта ОПУ для производства ГУ, ГМУ и расчеты экономических аспектов производства ГУ, ГМУ;
- теоретические исследования кинетики процесса выщелачивания гуматов из окисленных бурых углей;
- изучение влияния ГУ и СРР на физико-химические свойства сероземной почвы: плодородные качества, адсорбционную и водоудерживающую способность, структурно механические свойства, механизм взаимодействия почв с ГУ и СРР;
- изучение и оценка эффективности действия ГУ и СРР на качество и урожайность различных сельскохозяйственных культур;
- разработка технологий получения и применение гуминсодержащих и попутно добываемых продуктов в технических целях: углещелочного реагента (УЩР) и глинопорошков (ГП) для буровых работ при нефти -, газодобыче, связующего вещества при брикетировании мелочи углей, кольматирующего реагента для ирригационных систем, изготовления керамических изделий и добавок для повышения пластичности глинистых масс и качества строительных материалов. Разработка проекта ОПУ для производства УЩР и ГП и расчеты экономических аспектов производства УЩР и ГП.

Научная новизна работы:

- Впервые предложено математическое описание кинетики процесса выщелачивания гуматов из окисленных бурых углей.

-Разработаны технологии получения трех видов гуминовых удобрений и гуматизированного минерального удобрения, а также безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений.

-Представлены новые данные по физико-химическим параметрам и качественной характеристике гуминовых кислот и полученных на их основе материалов.

-Получен гумат - силикатный композит, предлагаемый для применения в качестве кольматирующего реагента в ирригационных системах и связующего вещества для брикетирования углей.

-Изучены пластифицирующие свойства гуматов и бентонитоподобных глин. Показана возможность использования их в технологии производства строительных материалов.

-Разработаны научные основы практического использования попутнодобываемых минерально-сырьевых материалов при разработке угольных месторождений КР.

Практическая значимость и реализация работы. Результаты научных исследований, опытно-экспериментальных и проектно-конструкторских, а также производственно-практических работ были использованы и внедрены в производство:

1. Составлены технические условия (ТУ) на производство гуминовых удобрений из окисленных бурых углей Кыргызской Республики ТУ 2387-001-4588591-87.

2. Разработана проектно-конструкторская документация по созданию опытно-промышленной установки (ОПУ) для выработки гуминовых удобрений производительностью 5200 тонн/год, со сметной стоимостью на капитальные затраты 1525,97 тыс. сом, и гуматизированных минеральных удобрений производительностью 7800 тонн/год со сметной стоимостью на капитальные затраты 2539 тыс. сом.

3. Разработана проектно-конструкторская документация по созданию опытно-промышленной установки (ОПУ) для выработки безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений производительностью 10 кг/час, со сметной стоимостью на капитальные затраты 2621,71 тыс. сом.

4. Гуминовые удобрения и стимуляторы роста растений были использованы: Кыргызской опытной станцией по хлопководству (Карасуйский район); Научно-производственной сельскохозяйственной станцией «Тамеки» (Узгенский район); в сельскохозяйственном кооперативе «Береке» (Карасуйский район); Папанской сельской управе (Карасуйский район); Каракойском опытном участке Института биосферы ЮО НАН КР; Ошском коммунально-зеленом хозяйстве г.Ош и др.

5. Налажен выпуск опытных партий гуминовых удобрений под маркой Береке А, Б, В и стимуляторов роста растений под маркой Береке ГА, ГН и т.д. в Институте природных ресурсов Южного отделения НАН КР.

6. Разработана проектно-конструкторская документация по созданию опытно-промышленной установки (ОПУ) для выработки углещелочного реагента, для буровых растворов при глубоком бурении на нефть и газ. Производительность установки 7800 т/год со сметной стоимостью 2749 тыс. сом.

7. Разработана проектно-конструкторская документация по созданию опытно-промышленной установки (ОПУ) для выработки глинопорошков (ГП) для буровых работ при нефте-, газо - и геологической разведке, из местных бентонитоподобных глин с производительностью 350 тонн/год и сметной стоимостью 607,6 тыс. сом.

8. Углещелочной реагент под маркой УЩР-ИНТ—01 и глинопорошок под маркой ГП-ИНТ-01 был внедрен для применения в Кыргызском управлении буровых работ (КУБР) ОАО «Кыргызнефтегаз», г. Кочкор-Ата.

9. Разработана проектно-конструкторская документация по созданию опытно-промышленного производства (ОПП) облицовочных керамических плиток из каолиноподобных глин Ташкумырского месторождения, с производительностью 400 000 плиток в год и сметной стоимостью 2569 тыс. сом.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Экспериментальные данные по химическому составу и физико-химической характеристике окисленных бурых углей месторождений Кара-Кече, Кызыл-Кия и других угольных разрезов, гуминовых кислот, выделенных из этих углей, а также полученных на их основе гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений.

- Технология получения трех видов гуминовых и гуматизированного минерального удобрения из окисленных бурых углей Кыргызской Республики.

- Технология получения безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений из окисленных бурых углей Кыргызской Республики.

- Результаты вегетационных, полевых и производственных исследований по изучению эффективности действия гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений на различные сельскохозяйственные культуры.

- Результаты опытов по изучению влияния гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений на свойства почв.

-Технологические регламенты по использованию гуматов натрия (аммония) и гумат-силикатного композита в качестве: а) коагулирующего реагента, резко снижающего фильтрационные потери воды в ирригационных

системах; б) углещелочных реагентов для буровых работ при нефте- и газодобыче; в) связующего вещества для брикетирования мелочи углей.

- Способы практического использования попутно добываемых бентонитоподобных глин в качестве глинопорошков и каолиноподобных глин в качестве сырья для выработки керамических изделий.

- Разработки по использованию гуматов и бентонитоподобных глин в качестве пластифицирующего материала.

Личный вклад автора состоит в выборе тематики исследования и проведении основных опытно-экспериментальных, проектно-конструкторских и теоретико-расчетных исследований, связанных с созданием технологии по использованию гуминовых углей и попутно добываемых сырьевых ресурсов угледобычи Республики.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований были доложены на: Международной VII конференции по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ (Москва, 1996г.); Международной научно- теоретической конференции «Ошский оазис на стыке континентов и цивилизаций» (Ош, 1997г.); Международной научной конференции «Современные технологии и управление качеством в образовании, науке и производстве: опыт адаптации и внедрения» (Бишкек, 2001г.); Региональных научно-теоретических конференциях «Современные проблемы науки и техники» (Джалал-Абад, 2002, 2003, 2006, 2008гг.); научно-практической конференции, посвященной 3000 – летию г. Ош (г.Ош, 2000г.); Международной научной конференции «Шестые Петряновские чтения» (Москва, 2007г.); Академических чтениях «Проблемы топливного и водно-энергетического комплексов», посвященных 55–летию образования НАН КР (Бишкек – Ош - Джалал-Абад, 2009г.); II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития научно-инновационной деятельности НАН КР (Бишкек, 2010г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биоразнообразия Памиро-Алая и Тянь-Шаня» (Ош, 2011г).

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. Основные результаты диссертации опубликованы в виде 2 монографий и 64 научных статей, из них 18 – в научных журналах, 24 – в сборниках научных трудов и 2– в сборниках тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 376 наименований и приложений. Общий объем диссертации составляет 332 страницы, в том числе объем основного текста 245 страниц, включает 26 рисунков, 87 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Глава 1. Литературный обзор

В главе представлены данные по месторождениям и общим запасам углей Кыргызской Республики.

Представлен обзор современных данных о составе и строении гуминовых кислот, а также способов получения и технологий производства гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений и других продуктов на основе гуминсодержащих веществ. Обсуждены реальная возможность и экономическая целесообразность создания в нашей республике промышленного производства дешевых, эффективных, экологически чистых гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений, а также гуминсодержащих продуктов из окисленных бурых углей Кыргызской Республики. Рассмотрены возможности использования минерально-сырьевых ресурсов для получения технических продуктов.

Глава 2. Характеристика углей, гуминовых кислот, как базового сырья для получения целевых продуктов

В качестве исходного сырья для получения целевых продуктов использованы окисленные бурые угли ряда месторождений (Кызыл-Кия, Ташкумыр, Жатан, Кожокелен, Сары-Таш, Жиптик и Кара-Кече), но основными объектами исследования являлись угли Кара-Кече и Кызыл-Кия. По петрографическому составу эти угли относятся к фюзенизированным.

Содержание гуминовых кислот (ГК) в основном пласте угля месторождения Кара-Кече колеблется в пределах 38,24-79,44%, усредненное значение составляет 72,2%. Для углей Кызыл-Кия, содержание ГК в которых колеблется в пределах от 36,47% до 82,18%, усредненное значение искомой величины составило 79,5%. Гуминовые кислоты из угля Кара-Кече характеризуются повышенным содержанием углерода по сравнению с ГК из угля Кызыл-Кия. Последние более окислены, об этом свидетельствует повышенное содержание атомов кислорода и функциональных кислородсодержащих групп (таблица 1). Данные химических анализов ГК подтверждаются физическими методами исследования. Инфракрасные спектры ГК регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer System-2000 методом KBr – техники с использованием дифракционной решетки в диапазоне 400-2000 см⁻¹. ИК-спектры ГК (рис.1) характеризуются широкой и интенсивной полосой в области 3600-3100 см⁻¹, которая обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп, связанных межмолекулярными водородными связями.

Таблица 1 - Характеристика гуминовых кислот

№	Образцы ГК из угля	Влага W ^a , %	Зола A ^a , %	Элементный состав										Функциональные группы, $\frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{г}}\%$			Атомные отношения		Степень окис-ти (восст-ния)
				Массовые %					Атомные %					COOH	OH	CO	H:C	O:C	
				C	H	N	S	O	C	H	N	S	O						
1	Кара-Кече (основной)	9,14	4,86	65,88	4,01	1,02	0,26	28,83	48,25	35,23	0,62	0,07	15,83	$\frac{4,03}{18,14}$	$\frac{2,67}{4,54}$	$\frac{1,39}{3,90}$	0,75	0,33	-0,07
2	Ташкумыр, разрез Кара-Суу	8,96	4,84	65,79	4,10	1,01	0,25	28,85	47,82	35,76	0,62	0,07	15,73	$\frac{4,08}{18,36}$	$\frac{2,72}{4,62}$	$\frac{1,36}{3,81}$	0,75	0,33	-0,09
3	Ташкумыр, разрез Кара-Тыт	9,73	4,90	65,80	4,02	1,04	0,26	28,88	48,19	35,35	0,61	0,07	15,83	$\frac{4,09}{18,41}$	$\frac{2,73}{4,64}$	$\frac{1,38}{3,87}$	0,73	0,33	-0,08
4	Кызыл-Кия (основной)	8,94	5,10	63,93	4,07	1,07	0,30	30,63	46,53	35,85	0,74	0,08	16,79	$\frac{5,00}{22,5}$	$\frac{2,40}{4,08}$	$\frac{1,44}{4,02}$	0,76	0,36	-0,05
5	разрез Жатан	9,10	4,85	63,80	4,10	1,07	0,29	30,74	46,21	36,31	0,73	0,08	16,66	$\frac{5,34}{24,03}$	$\frac{2,76}{4,69}$	$\frac{1,60}{4,48}$	0,79	0,36	-0,06
6	Кызыл-Кия, разрез Абшир		4,00	63,82	4,01	1,04	0,27	30,86	46,90	35,42	0,61	0,07	17,04	$\frac{5,42}{24,39}$	$\frac{2,94}{5,00}$	$\frac{1,48}{4,14}$	0,75	0,36	-0,06

Это поглощение может быть частично вызвано группами NH, также участвующими в образовании водородной связи. При 3034 см^{-1} проявляется поглощение, относящееся к группам $=\text{C}-\text{H}$ ароматических фрагментов. Две полосы поглощения слабой интенсивности в области $2987-2923\text{ см}^{-1}$ и 2850 см^{-1} относятся соответственно к метильной $-\text{CH}_3$ и метиленовой $=\text{CH}_2$ группам алканов. В области $1720-1700\text{ см}^{-1}$ имеется полоса, характерная для карбонильной группы, которая может входить в состав кетонов, альдегидов, карбоксильной группы. Колебания двойных связей в $\text{C}=\text{C}$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $=\text{C}=\text{CH}_2$ обуславливают поглощение при 1667 см^{-1} . Имеет место поглощение при $1650-1640\text{ см}^{-1}$, $1550-1540\text{ см}^{-1}$, которое характерно для амидной группы. В области $1470-1370\text{ см}^{-1}$ имеется несколько слабых полос поглощения, обусловленных деформационными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ и антисимметричными колебаниями CH_3- и $-\text{CH}_2-$ групп.

^{13}C ЯМР спектры (рис.2) были сняты на спектрометре Bruker AC 400 (400 МГц ; $t_{\text{уд}}=0,2\text{ сек}$, $t_{\text{рел}}=7,8\text{ сек}$). ^{13}C ЯМР спектры ГК углей месторождения Кызыл-Кия и Кара-Кече имеют схожий вид. Однако, как следует из данных по фрагментарному составу (таблица 2), ГК из Кара-Кече характеризуются более высоким содержанием незамещенных гетероатомами ароматических ядер. В структуре ГК из Кызыл-Кия выше содержание алкильных групп, а также замещенных гетероатомами ароматических ядер.

^1H ЯМР спектры были сняты на спектрометре Bruker DMX 500 (500 МГц ; $t_{\text{уд}}=4,7\text{ сек}$, $t_{\text{рел}}=15\text{ сек}$). Данные ^1H -ЯМР (рис.3, таблица 3) согласуются с данными ^{13}C ЯМР и показывают более низкое содержание протонов ароматических структурных фрагментов ГК в кызылкийских углях. Это служит свидетельством увеличения числа углерод - замещенных ароматических ядер. Содержание протонов в алифатических группах в α - положении к электроотрицательным группам или к ароматическому кольцу в ГК из кызылкийского угля незначительно выше.

Совместное рассмотрение данных ИК- спектров и спектров ^{13}C и ^1H ЯМР дает возможность с определенной уверенностью представить конкретные данные о структурных фрагментах гуминовых кислот (таблица 4).

Важным проявлением делокализации электронной плотности в макромолекулах ГК является электронный парамагнетизм. Измерения ЭПР проводили на радиоспектрометре BRUKER-ESP300 с двойным резонатором.

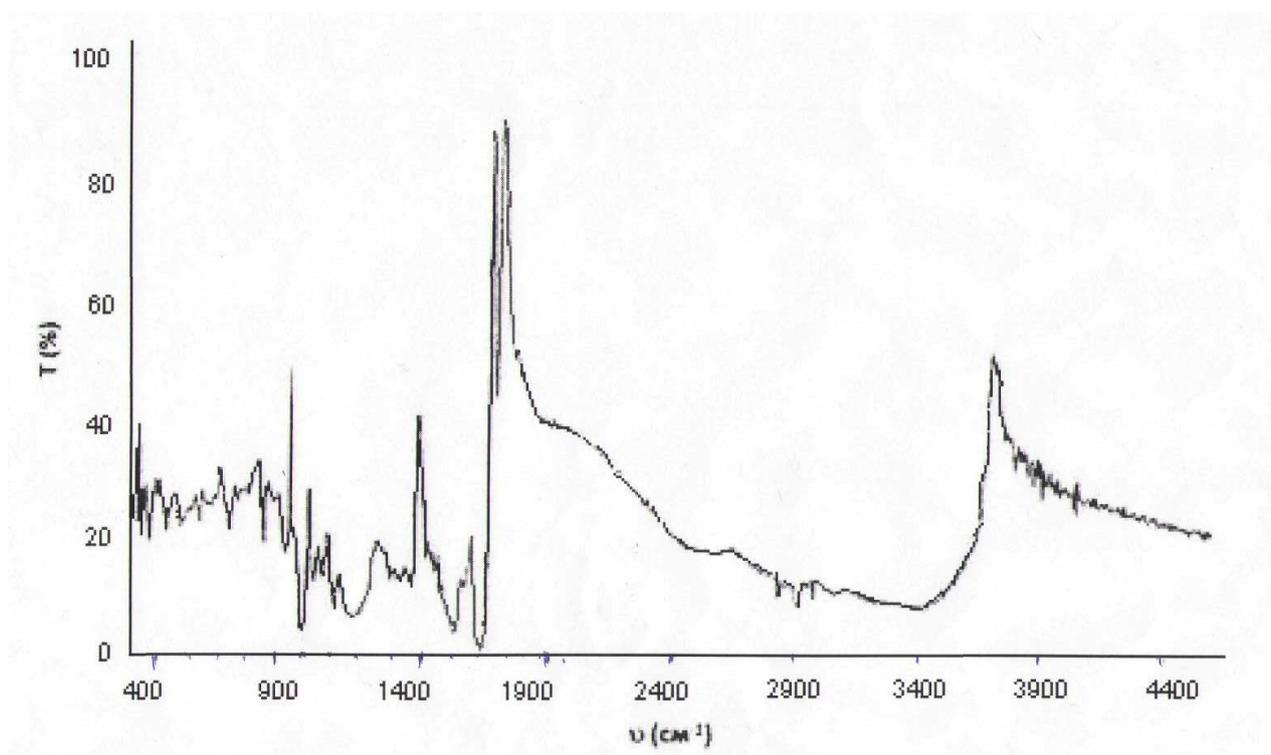


Рис.1. ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из угля Кызыл-Кия.

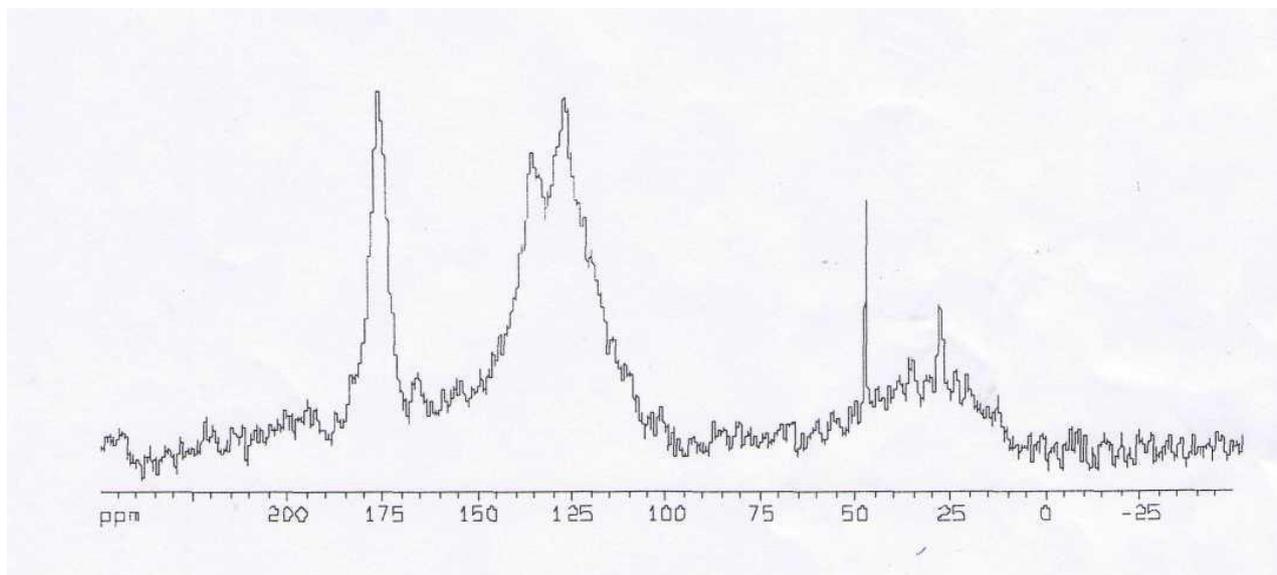


Рис.2. ^{13}C ЯМР спектры ГК (уголь Кызыл-Кия).

Таблица 2 - Фрагментарный состав гуминовых кислот по данным ^{13}C ЯМР спектров

Содержание атомов углерода в структурных фрагментах ГК, %									
Структурные фрагменты	$\text{C}_{\text{алк.}}$	CH_3O	$\text{CH}_2\text{-O,N}$	CH-O,N	OC-O,N	$\text{C}_{\text{ар.}}$	$\text{C}_{\text{ар.-O,N}}$	CO-O,N	C=O
Интервал, м.д.	0-48	48-58	58-64	64-90	90-108	108-145	145-165	165-187	187-220
ГК (Кара-Кече)	7,7	1,1	1,0	5,2	3,9	48,5	8,7	18,3	5,6
ГК (Кызыл-Кия)	9,5	1,5	1,5	4,2	5,5	44,1	12,1	14,7	6,9

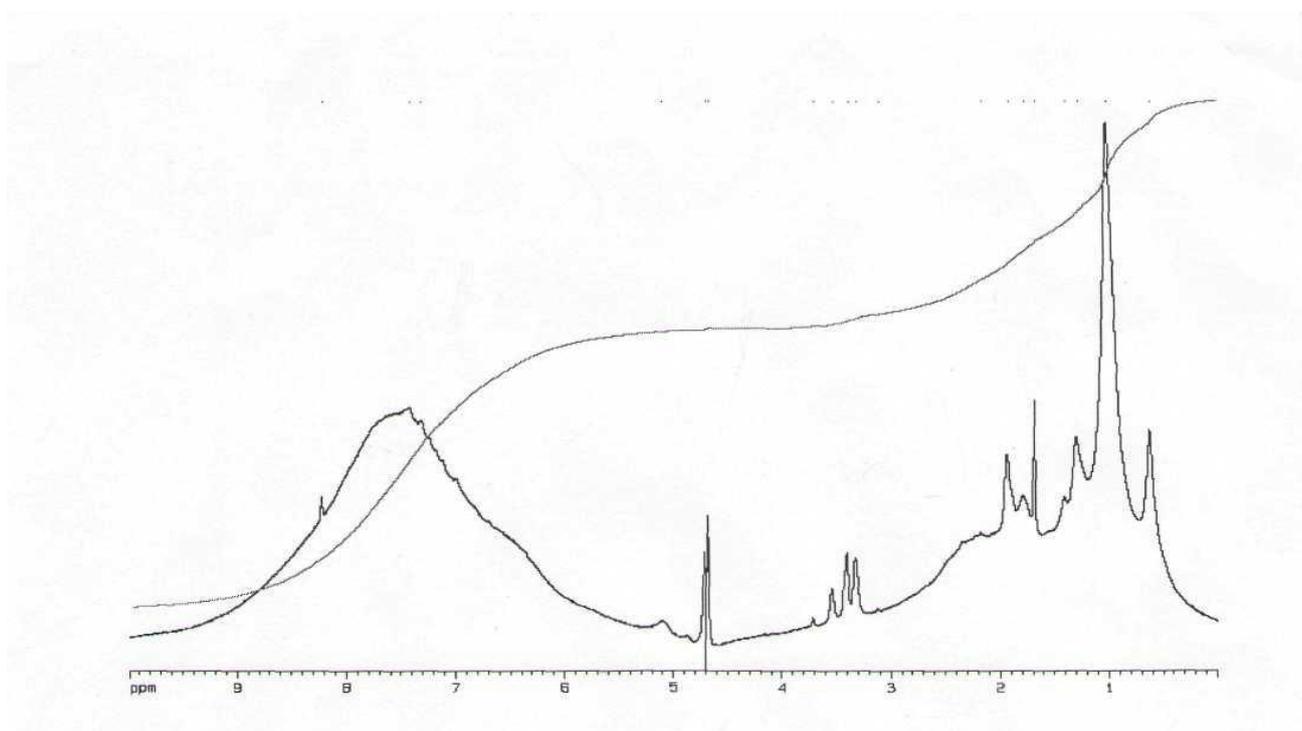


Рис.3. ^1H -ЯМР спектр ГК (уголь Кара-Кече).

Таблица 3 - Фрагментарный состав гуминовых кислот по данным ^1H ЯМР спектров

Содержание атомов углерода в структурных фрагментах ГК, %					
Структурные фрагменты	$\text{H}_{\text{ар}}$	O-CH-O,N	CH-O,N	α -CH*	Алк.
Интервал, м.д.	10,0-6,0	6,0-4,8	4,8-3,2	3,2-2,05	2,05-0,0
ГК (Кара-Кече)	52,7	1,8	2,7	8,0	33,6
ГК (Кызыл-Кия)	51,4	3,1	1,8	8,2	33,6

* α -CH – протоны алифатических групп в α -положении к электроотрицательным группам или ароматическим кольцам.

Измерение g- фактора ГК проводили относительно эталона ТЭМПО ($g=2.005$). Гуминовые кислоты углей месторождения Кызыл-Кия и Кара-Кече дают синглетные сигналы ЭПР шириной 5 гаусс с g- фактором, близким с g- фактору свободного электрона, что свидетельствует об одинаковой природе их парамагнитных центров. Сигнал ЭПР имеет лоренцову форму, переходящую на крыльях в кривую гауссовского распределения. Это свидетельствует о том, что электрон наряду со спин и спин-решеточным взаимодействием имеет степени свободы для спин-спиновых контактов, обуславливающих своеобразное перераспределение электронной плотности в молекулярных π орбиталях. Как следует из данных, представленных в таблице 5, содержание сопряженных C=C связей, характерных для ароматических структур, которые в основном и определяют количество парамагнитных центров, в молекулах ГК из угля Кызыл-Кия меньше по сравнению с ГК из угля Кара-Кече (таблица 5).

Полученные экспериментальные данные по составу, структурным фрагментам ГК свидетельствуют о возможности проявления ими высокой реакционной способности и обусловленной этим биологической активности.

Таблица 4 - Структурные фрагменты гуминовых кислот

Структурные фрагменты	Идентификация	
	ИК- спектры поглощения	Спектры ЯМР
ОН – (или частично - NH) группы, образующие водородные связи	3270-3152 см ⁻¹	
=С-Н ароматических соединений	3034 см ⁻¹	¹³ С-ЯМР 108-165 м.д.
Алифатические =CH ₂ и – CH ₃	2984-2923 см ⁻¹	¹ H – ЯМР 6,0-10,0 ¹ H-ЯМР 3,2-6,0
=CH ₂ – терминальные или концевые	2850 см ⁻¹	
С=C; -СН=СН ₂ ; =С=СН ₂	1667 см ⁻¹	48-108 м.д. ¹³ С ЯМР
=NH	1640,1550-1540 см ⁻¹	
-COO	1590-1580 см ⁻¹ 1400 см ⁻¹	
С-COOH	1720-1700 см ⁻¹	187-220 м.д. ¹³ С ЯМР
-CH ₃	1473-1470 см ⁻¹	¹ H – ЯМР 2,05-0,00
С-Н,-СН ₂	1380-1370 см ⁻¹	
-ОН спиртовые	1298-1270 см ⁻¹	
С-О в спиртах	1100-1000 см ⁻¹	
Эфирные группировки	1175 см ⁻¹	165-187 м.д. ¹³ С ЯМР

Таблица 5 - Парамагнитные свойства гуминовых кислот, выделенных из угля

№	Образец ГК	Масса образца, мг	Кол-во спинов в образце	Концентрация спинов в образце, спин/ мг	g- факторы сигналов образцов
1	ГК из угля Кызыл-Кия	3,8	$3,92 \cdot 10^{14}$	$1,03 \cdot 10^{14}$	2,0040
2	ГК из угля Кара-Кече	4,9	$9,64 \cdot 10^{14}$	$1,96 \cdot 10^{14}$	2,0048

Глава 3. Разработка технологий получения целевых продуктов из окисленных бурых углей

3.1. Получение безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений (СРР). В качестве безбалластных гуминовых СРР, рассмотрены гуматы натрия и аммония. Изучено влияние следующих факторов на процесс

выщелачивания гуматов из окисленных углей: концентрации водного раствора гидроксидов, температуры, длительности процесса, дисперсности угольного порошка и свойств углей конкретных месторождений.

Технология получения безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений – гуматов включает в себя следующие операции: приготовление окисленных бурых углей дисперсностью 0–5 мм; приготовление водного раствора аммиака, оксида натрия или калия или силиката натрия с определенной концентрацией; проведение процесса экстракции гуминовых углей в этих растворах; отделение экстракта от непрореагировавших частиц угля; сушка экстракта с получением порошкообразных стимуляторов роста гуматов.

Установлено, что гуматы с достаточно высоким выходом (до 73%) могут быть получены при невысоких температурах (30–40)°С, при концентрации гидроксидов натрия и аммиака, равной 1-2%, и дисперсности угольного порошка 0–5мм.

Представлено теоретическое описание кинетики процесса выщелачивания гуматов из окисленного бурого угля и предложено математическое уравнение, позволяющее рассчитать выход продуктов (m) с учетом всех факторов, оказывающих влияние на рассматриваемый процесс:

$$m = 100 \cdot \left[1 - \frac{\left(R - \sqrt{2nD_0 e^{-q/kT} \cdot t} \right)^3}{R^3} \right] \quad (1),$$

где n – концентрация экстрагента; T – температура; t – длительность процесса; R – дисперсность угольного порошка. $D_0 \sim 10^{-10}$ м. или $\sim 10^{-8}$ см; k – константа Больцмана; q – энергия активации, которую предлагается определять с использованием уравнения (2).

$$K_1 = \frac{2D \cdot n}{R} = \frac{2D_0 e^{-q/kT}}{R^2} \quad (2),$$

где K_1 – экспериментальная скорость экстрагирования; D – коэффициент диффузии.

Выход продуктов, рассчитанный с использованием этого уравнения, согласуется с экспериментальными данными.

Безбалластные гуминовые стимуляторы были исследованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимались на спектрометре PERKIN-ELMER SYSTEM-2000. Как показали наши исследования, в ИК-спектрах всех видов гуминовых материалов имеются полосы в области 3500-3300 см⁻¹, относящиеся к поглощению гидроксильных групп, связанных водородными связями. Характеристическая полоса с максимумом 1720-1700 см⁻¹ относится к карбоксильной группе.

В ИК-спектрах гумата натрия и гумата аммония эта полоса исчезает, и появляются две полосы в области $1590-1580\text{см}^{-1}$ и 1400см^{-1} , относящиеся к ионизированной форме карбоксильной группы, т.е. к карбоксилат-аниону. В области $1470-1370\text{см}^{-1}$ имеются несколько полос. Эти полосы обусловлены деформационными колебаниями С-Н, О-Н и С-О групп. Карбоксильной группой обусловлено поглощение в области $1230-1250\text{см}^{-1}$. Характерно наличие во всех спектрах интенсивной полосы поглощения при 1585см^{-1} , которая является сложной и обусловлена колебаниями сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей в конденсированных ароматических ядрах и, как упомянуто выше, карбоксилат-иона COO^- . В спектрах всех препаратов имеется умеренная полоса поглощения средней интенсивности при 1400см^{-1} , также относящаяся к карбоксилат-иону.

Таким образом, можно отметить, что состав и молекулярное строение ГК при получении СРР сохраняется. Исключение составляет лишь ионизированная форма кислотных функциональных групп.

Разработан технический проект опытно-промышленной установки (ОПУ) по получению порошкообразных безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений из окисленных бурых углей. Рассчитаны капитальные и эксплуатационные затраты по созданию опытно-промышленной установки по выработке безбалластных гуминовых стимуляторов роста растений из окисленных бурых углей. Как показали расчеты, при капитальных затратах 2621,7 тыс. сомов и эксплуатационных затратах 1559,8 тыс. сомов в год, себестоимость 1 кг стимулятора роста растений составляет всего 54,99 сома.

3.2. Получение порошкообразных гуминовых удобрений (ГУ) (углеаммиачных, гумофоса, гумоаммофоса), гуматизированных минеральных удобрений (ГМУ).

Технологии получения ГУ (углеаммиачных, гумофоса, гумоаммофоса) включают в себя следующие операции: приготовление окисленных бурых углей определенной дисперсности, приготовление водного раствора аммиака с концентрацией от 10% до 25%, насыщение окисленных углей путем распыления водного раствора аммиака и увлажнение шихты водой до определенной влажности при непрерывном перемешивании в смесителе. В данном случае продуктом является углеаммиачное удобрение. При приготовлении гумоаммофоса к шихте добавляется в виде минеральной добавки аммофос (по ГОСТ 18518-85Б), в случае гумофоса – суперфосфат (ГОСТ 5956-78 или ГОСТ 16306-85б). Качественная характеристика удобрений зависит от различных факторов (таблица 6). Технологическая схема приведена в диссертации.

Составлены технические условия (ТУ) на получение гуминовых удобрений из окисленных бурых углей Кыргызской Республики под названием

«Гуминовые удобрения Береке» с модификациями «Береке А» (углеаммиачное удобрение), «Береке Б» (гумофос) и «Береке В» (гумоаммофос). Гуминовые удобрения «Береке» с модификациями А, Б, В были зарегистрированы Государственной инспекцией по стандартизации и метрологии при Правительстве Кыргызской Республики «Кыргызстандарт» от 09.04.1997 г., как технические условия ТУ 2387-001-4588591-97. Основные физико-химические и качественные параметры этих удобрений представлены в таблице 7. Разработан технический проект опытно-промышленной установки (ОПУ) по получению порошкообразных гуминовых удобрений из окисленных бурых углей с производительностью 5200 тонн/год.

Аналитические расчеты показали высокую рентабельность производства гуминовых удобрений из окисленных бурых углей Кыргызской Республики. Как показали расчеты, производственная себестоимость гуминового удобрения составляет 1715,97 сомов за тонну. При капитальных затратах 1525,975 тыс. сомов, срок окупаемости ОПУ по выработке гуминовых удобрений с годовой производительностью 5200 тонн/год составляет 1,6 года.

Таблица 6 - Зависимость качественных характеристик гумофоса от различных факторов. Угли месторождения Кызыл-Кия (Абшир). Размер частиц угля $d=0-5$ мм. Минеральная добавка - суперфосфат.

№ опыта	Соотношение суперфосф. к углю	12,7% водный раст. аммиака, мл	Вода для увлажнения, мл	Свежепригот. гумофос		Готовый продукт						
				рН	W ^p , %	A ^p , %	S _{общ.} , %	Азот, % на абс.сух массу	P ₂ O ₅ , % на абс.сух массу	W ^a , % на абс.сух. массу	V, % летучие в-ва	рН
I	0,3:10	7	60	6,0	46,5	44,66	-	1,36	0,97	12,52	25,55	5,4
II	0,7:10	7	60	5,6	44,3	46,7	-	1,27	1,42	10,52	26,48	5,1
	0,7:10	20	70	7,8	44,2	43,81	-	2,5	1,63	15,26	-	7,5
III	1:10	10	60	5,6	45,4	45,28	-	1,5	1,85	15,84	-	5,2
	1:10	14	60	6,1	47,4	45,21	-	1,86	1,83	17,59	-	5,9
	1:10	20	70	7,7	48,0	44,75	2,5	2,69	2,0	13,11	-	7,4
Исходный уголь	-	-	-	5,4	18,6	30,52	1,07	0,66	0,12	-	-	5,4

Технология получения гуматизированных минеральных удобрений (ГМУ) заключается в смешивании стандартных минеральных удобрений (аммиачная

селитра, мочевины и др.) с гуматами в определенной пропорции. Установлено что оптимальный состав ГМУ: 70-80% стандартного минерального удобрения и 20-30% порошкообразного гумата натрия.

Таблица 7 - Основные физико-химические и качественные параметры гуминовых удобрений «Береке» с модификациями А, Б, В

Наименование показателя	Норма для модификации «Береке»		
	А	Б	В
А) внешний вид	Порошок темно-бурого цвета		
Б) влажность, %	До 14	До 16	7-12
В) массовая доля гуминовых кислот в пересчете на сухое вещество, %	28,6	29,1	53,4
Г) массовая доля зольных веществ, % в пересчете на сухое вещество	13-40	43-45,3	13-44
Д) массовая доля общего азота, % в пересчете на сухое вещество	2,0-2,4	1,5-2,7	3,6-4,96
Е) массовая доля общего фосфора, % в пересчете на сухое вещество	-	1,65-2	3,6-4,8
З) водородный показатель	7,2-7,4	6,0-7,4	7,6-7,8
И) пестициды	отсутствуют		
К) радиоактивность	отсутствует		

Разработан технический проект опытно-промышленной установки (ОПУ) по получению порошкообразных гуматизированных минеральных удобрений производительностью 7800 т/г. С использованием разработанной технологии проведены работы по опытно-промышленному выпуску гуматизированных минеральных удобрений (ГМУ). Экономические расчеты показали, что производственная себестоимость ГМУ составляет 8224 сомов за тонну. При капитальных затратах 2539 тыс. сомов срок окупаемости ОПУ по выработке ГМУ с годовой производительностью 7800 тонн/год составляет 11 месяцев.

Гуминовые удобрения исследованы методом ИК-спектроскопии. Методика описана в главе 2.

В ИК – спектрах всех видов рассматриваемых удобрений (рис. 4) сохраняются имеющиеся в спектрах ГК полосы в области $3500-3300\text{ см}^{-1}$, относящиеся к поглощению гидроксильных групп, связанных водородными связями. Характеристическая полоса с максимумом $1720-1700\text{ см}^{-1}$ относится к карбоксильной группе. В области $1470-1370\text{ см}^{-1}$ имеются несколько полос. Эти полосы обусловлены деформационными колебаниями С-Н, О-Н и С-О групп. Карбоксильной группой обусловлено также поглощение в области $1230-1250\text{ см}^{-1}$. Характерно наличие во всех спектрах интенсивной полосы поглощения

при 1585 см^{-1} , которая является сложной и обусловлена колебаниями сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей в конденсированных ароматических ядрах.

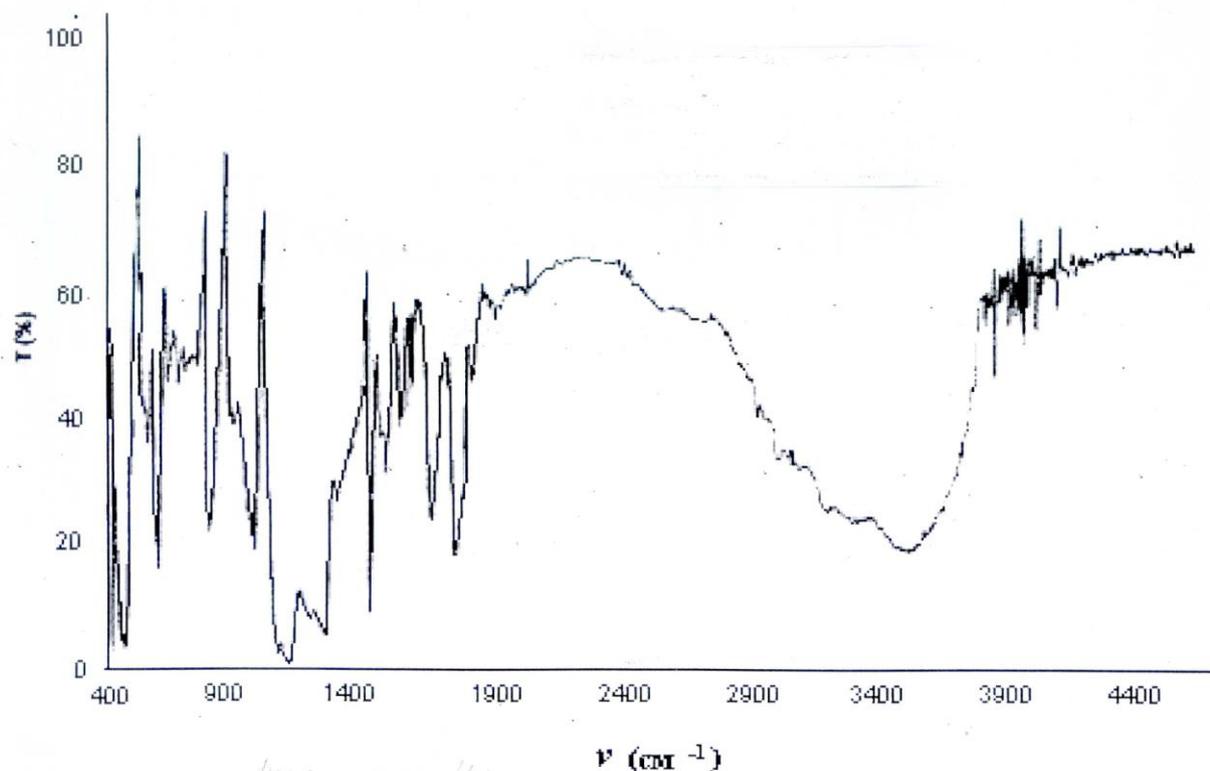


Рис.4. Инфракрасные спектры гуминовых удобрений (гумофос).

Неорганические ортофосфаты, поглощающие при 1050 см^{-1} в комплексе с ГК дают сильную полосу с максимумом при 1100 см^{-1} . В ИК - спектрах гумофоса и гумоаммофоса имеется полоса при $925\text{-}920 \text{ см}^{-1}$, возможно, относящаяся к поглощению фосфор - содержащих групп. Полосы поглощения при 690 см^{-1} , $620\text{-}640 \text{ см}^{-1}$ также подтверждают присутствие сульфатных соединений в составе гумофоса. Вероятно, их можно отнести к поглощению иона SO_4^{2-} , связанному с катионом кальция.

3.3. Гумат - силикатный композит (ГСК).

Жидкое стекло является метасиликатом натрия или калия. Водные растворы его имеют щелочную реакцию из-за гидролиза по аниону.



Поэтому при смешивании с жидким стеклом гуминовые кислоты окисленных бурых углей переходят в форму гумата натрия и сорбируются на гидрозоле $\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ (силикагеле).

Полученный продукт назван гумат - силикатным композитом. Гумат-силикатный композит (ГСК) был исследован методами ИК - спектроскопии (рис.5) и термогравиметрического анализа (рис.6, 7.).

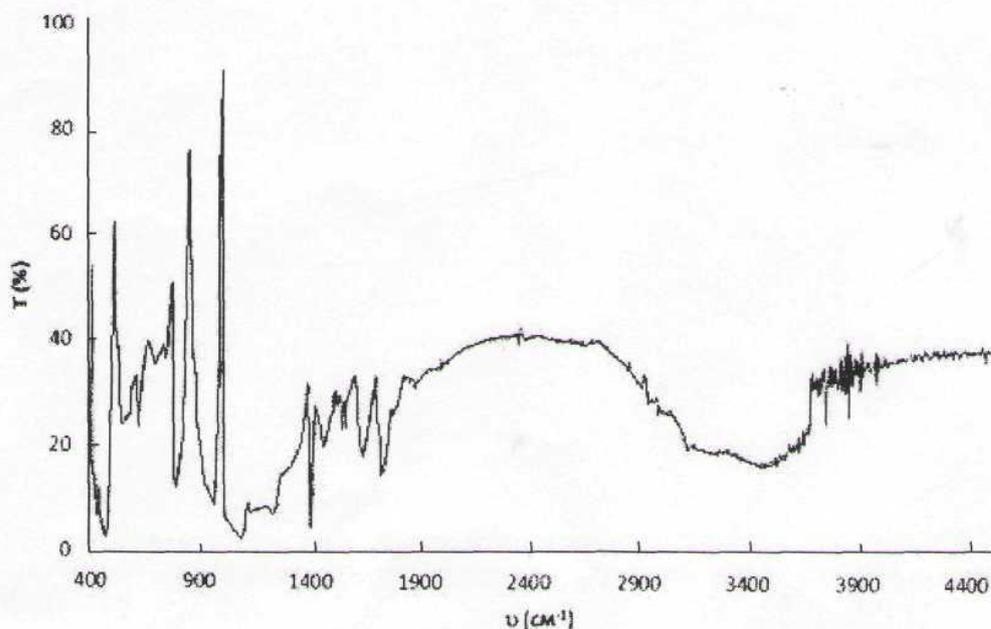


Рис.5. ИК - спектры гумат – силикатного композита.

Как известно, к характерным полосам поглощения силикагеля относятся: широкая полоса при 1090 см^{-1} , которая соответствует антисимметричному колебанию связи Si-O в Si-O-Si в тетраэдре; полоса 803 см^{-1} , отвечающая за симметричные колебания тетраэдра SiO_4 . К колебаниям связи Si-O в Si-OH относится полоса 803 см^{-1} . Обертоны колебания остова выявляются при 1870 и 1970 см^{-1} . Помимо типичных пиков силиката в ИК спектре присутствуют полосы поглощения воды. Пик при 1630 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей в молекуле воды. В диапазоне $3200\text{-}3700\text{ см}^{-1}$ обычно наблюдается широкое поглощение в результате наложения валентных колебаний гидроксильных групп и валентных колебаний адсорбированных молекул воды. Свободные силанольные группы поглощают излучение при 3743 см^{-1} . В спектрах гумат - силикатного композита этот пик, все эти полосы поглощения проявляются, а также имеется ряд других полос поглощения, характерных для гуминовых веществ. В частности, полоса при 1600 см^{-1} , которая относится к ароматическому кольцу и обусловлена колебаниями $\text{C}=\text{C}$. Полосы при $2965\text{-}2890\text{ см}^{-1}$ показывают присутствие в структуре композита алифатических CH_2 и CH_3 групп. Наблюдаемые пики в области $3000\text{-}3150\text{ см}^{-1}$ обусловлены C-H связями ароматических структурных фрагментов.

Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе 1500Д (Венгрия). На термограммах (TG) силикагеля и гумат-силикатного композита наблюдается два этапа потери массы. При нагревании до 150⁰С происходит удаление физически адсорбированной воды. Соответственно, на кривых ДТА в указанном интервале температур наблюдается пик, соответствующий эндотермическому эффекту. Потеря массы кремнезема при этом составляет 4,5%. При дальнейшем повышении температуры до 700⁰С термограмма силикагеля приобретает вид плато, а потеря массы доходит до 6%. На данном этапе происходит дегидроксилирование поверхности силикагеля с образованием силоксановых мостиков и выделением воды. При нагревании гумат-силикатного композита потеря массы на первом этапе нагревания (25⁰-150⁰С) составляет 15,2% что повышает потерю массы при нагревании силикагеля.

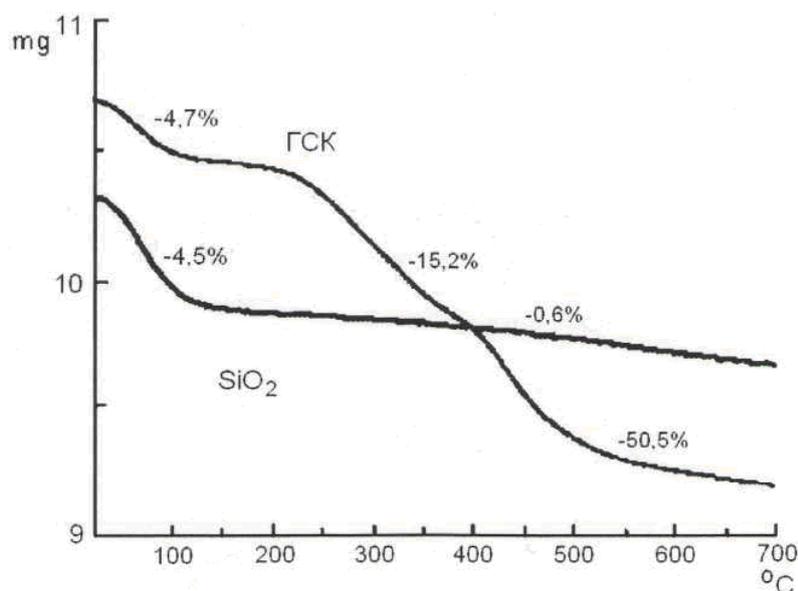


Рис.6. TG кривые для SiO₂ и ГСК (атмосфера O₂).

На ДТА эндотермический эффект выражен уширенным пиком. Это может быть объяснено тем, что при нагревании гумат-силикатного композита, помимо потери гигроскопической влаги, происходит частичная деструкция гуминового компонента, предполагающая разложение поверхностных – COOH и – OH групп. При этом на кривой ДТА при повышении температуры до 500⁰С наблюдается непрерывный экзотермический эффект с двумя пиками в интервалах 400–500⁰С и 500–600⁰С. Первый пик соответствует окислению алифатических групп, а второй указывает на деструкцию ароматических фрагментов структуры. Кривая потери массы (TG) показывает, что в указанном температурном интервале композит теряет 55-60% массы.

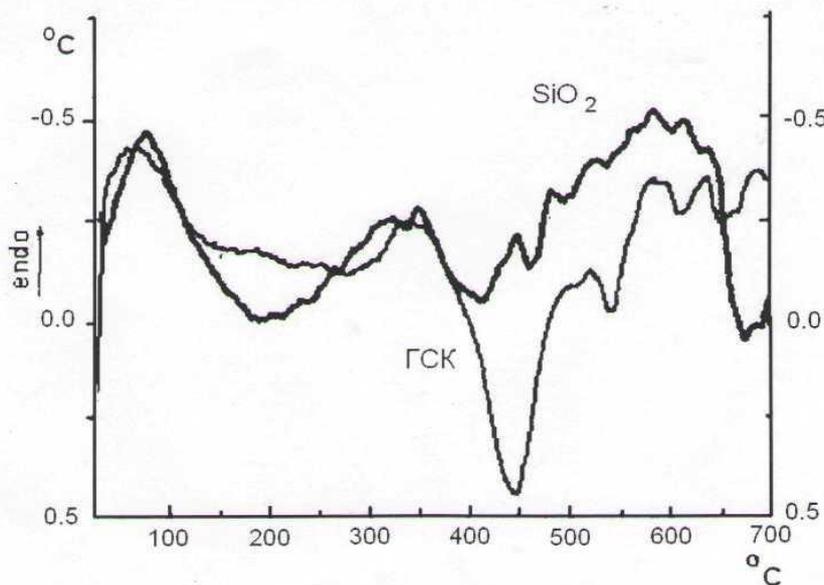


Рис.7. DTA кривые для SiO_2 и ГСК (атмосфера O_2).

Глава 4. Влияние гуминовых удобрений и стимулятора роста растений на физико-химические свойства сероземной почвы

4.1. Влияние ГУ и СРР на качество почв.

Гуминовые удобрения и стимуляторы роста растений оказывают на почву положительное воздействие. При их внесении почва обогащается гумусом, возрастает содержание подвижных форм фосфора и калия (таблица 8).

Определенные представления об изменениях в характеристике почвы под воздействием внесенных в нее удобрений можно получить на основе спектроскопических исследований. Исходя из этого, для выяснения природы связи ГУ, СРР и почвы нами были изучены инфракрасные спектры исходной сероземной почвы и почвенной смеси с ГУ и СРР. ИК-спектры исследуемых образцов исходной почвы и почвенных смесей сняты в интервале волновых чисел $600\text{-}3600\text{см}^{-1}$ на спектрометре ИКС 29 (таблица 9).

Почва является сложным органо-минеральным образованием и это затрудняет расшифровку ИК - спектров. Тем не менее, имеется ряд характерных полос поглощения, позволяющих делать определенные заключения. В частности, полоса поглощения при $1360\text{-}1440\text{ см}^{-1}$, обусловленная деформационными колебаниями входящих в состав почвы глинистых минералов гидроксильных группировок, при введении гуминовых удобрений сужается и приобретает максимум в интервале частот $1365\text{-}1420\text{ см}^{-1}$. При внесении в почву гумата аммония этот максимум

смещается в низкочастотную область (1350-1390 см⁻¹), что можно объяснить возможным обменом Ca²⁺ почвенных карбонатов с ионами аммония.

Таблица 8 - Химический анализ почвенных образцов (среднее за 2007-2009 гг.) под действием гуматизированных минеральных удобрений (ГМУ) и гумат натрия. Доза гуматов во всех вариантах опыта 5л/га.

Варианты опытов	До посева			После внесения			После уборки		
	Гумус, %	Подвижный фосфор, мг/к	Обменный калий, мг/кг	Гумус, %	Подвижный фосфор, мг/к	Обменный калий, мг/кг	Гумус, %	Подвижный фосфор, мг/к	Обменный калий, мг/кг
N ₁₀₀ P ₈₀ K ₃₀ (контроль)	1,14	11	105	1,51	13,0	135	0,85	8,5	120
300кг/га г.у.	1,26	11	110	1,96	12,5	110	0,80	10,2	100
400кг/га г.у.	1,13	10	100	1,56	11,5	115	0,87	8,2	100
N ₁₀₀ P ₈₀ K ₃₀ + +300кг/га г.у.	1,28	11	110	1,99	13,5	150	0,70	11,0	120
N ₁₀₀ P ₈₀ K ₃₀ + +400кг/га г.у.	0,89	9,5	100	1,61	10,0	145	0,76	7,2	120

В спектрах исходной почвы, в области 1545-1608 см⁻¹ в виде четко выраженного плеча отмечается полоса поглощения деформационных колебаний ОН – групп адсорбированной воды. При введении гуминовых удобрений это плечо превращается в полосу поглощения и смещается в высокочастотную область (1630-1660 см⁻¹), что, вероятно, связано с наложением поглощения колебаний С = С связей ароматических фрагментов структуры гуминовых кислот. В случае гуматов аммония и гумоаммофоса наблюдается смещение этой полосы в область 1530-1590 см⁻¹ и 1515-1575 см⁻¹, соответственно. Вероятно, это обусловлено образованием водородных связей между адсорбированными молекулами воды и ионами NH₄⁺.

Таким образом, на основании этих данных следует сделать заключение, что вводимые в почву гуминовые удобрения вступают в образование водородных связей с глинистыми минералами, а также участвуют в обменных реакциях с почвенными карбонатами.

Таблица 9 - Данные ИК – спектров почвы и почвенных смесей

Образцы	Основные частоты ν , см^{-1}			
	3600–2800	1800–1400	1200–1000	900–600
Исходная почва	Пл.ср.3540–3420, широк. с.п. 3360–3390 2850 сл., 2910 сл.	Пл. ср.1770 – с. 1545–1605 шир.с.п. 1365–1440	Широкая с.п. 1050–950	875 с. 785 ср. 710 ср. 690 ср. 620–640
Исх. почва +удобрение Береке А	Пл.3510–3560, широк.с.п. 3390–3450 2870 сл.	1795 ср. 1560–1620 шир.с.п. 1395–1425	Широкая с.п. 1160–940	880 с. 780 ср., 795 пл., 720ср., 695ср, 620–640сл.
Исх. почва +удобрение Береке Б	Пл.3510–3560, широк.с.п. 3415–3420	1785 ср., с. 1560–1620 с. 1380–1410	Широкая с.п. 1120–950	880 с. 800 ср., 780 с. 715ср., 695ср.
Исх. почва +удобрение Береке В	Пл.3450–3480, 3330–3390с. 2870 сл.	Пл. 1770–1710 1515–1575 с. 1365–1400	Широкая с.п. 1060–980	875 с., 795 ср. 775 ср., 710ср. 690ср., 620сл.
Исх. почва +гумат натрия	Сл. уступ. 3495, 3390–3450 с.	Пл. 1800–1760 1570–1640 1410–1455 с.	Широкая с.п. 1080–970	875 с., 795 ср. 775 ср., 710ср. 688ср., 630сл.
Исх. почва +гумат аммония	Пл. сл. 3495–3510, 3360, 3420, пл. сл. 2840	Пл. ср. 1765–1710 1590, 1530, с. 1350–1395	Широкая с.п. 1100–980	870 с., 790 ср. 775 пл., 705ср. 685ср., 620–640 сл.
Исх. почва +гумат силикатный композит	Сл. уступ. 3495, 3360, 3420 с., пл. сл. 2860	Пл. 1780–1740 1545–1605 с. 1380–1425	Широкая с.п. 1050–970	875 с., 795 ср. 778 ср., 710ср. 690 ср., 620–640 сл.

4.2. Влияние гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений на адсорбционную и водоудерживающую способность сероземных почв

Проведены исследования по изучению влияния добавок гуминовых удобрений и СРР на адсорбционную и водоудерживающую способность сероземной почвы и устойчивость почвенных агрегатов против размывающего действия воды (водоупорную прочность). Опыты проводились в статических условиях расположением опытных образцов над растворами серной кислоты при температуре 20⁰С. Результаты исследований обрабатывались в виде зависимости α (максимально сорбированной влаги) от относительного давления P/P_s (P – давление паров над растворами серной кислоты, P_s – давление насыщенных паров воды). Установлено, что изотермы адсорбции паров воды имеют S – образный вид, характерный для неоднородно пористых сорбентов. Наибольшей адсорбционной способностью обладают гуматы натрия (рис.8).

Количество максимально сорбированной воды α исходной почвой при относительном давлении $P/P_s=1$ составляет 2,60 моль/кг. При введении в почву добавок гуминовых удобрений величина α несколько возрастает в пределах 2,65- 2,90 моль/кг в зависимости от вида удобрения. Отсюда следует, что гуминовые удобрения и стимуляторы роста растений улучшают водный режим почвы: адсорбционная (водопоглотительная) способность сероземных почв по сравнению с исходной увеличивается от 1,5% до 11,5%.

Проведены также исследования по изучению испарения (десорбции) поглощенной влаги из образцов сероземных почв, удобренных гуминовыми удобрениями и стимуляторами роста. Одновременно проводились исследования по изучению десорбции поглощенной влаги из образцов самих гуминовых удобрений и стимуляторов роста. Опыты по десорбции (водоупорная прочность) проводились над безводным гипсом. Водоупорную прочность почвенных агрегатов определяли по методу Виленского [Шатемиров К.Ш., 1995].

В образцах почвы с добавками гумата аммония и углеаммиачного удобрения процесс испарения влаги приостанавливается на более высоком уровне увлажнения, чем в исходной почве (рис.9.).

По способности удерживать влагу гуминовые удобрения и СРР можно расположить следующим образом: гуматы натрия > гуматы аммония > углеаммиачное удобрение (Береке А) > ГСК > гумофос (Береке Б) > гумоаммофос (Береке В).

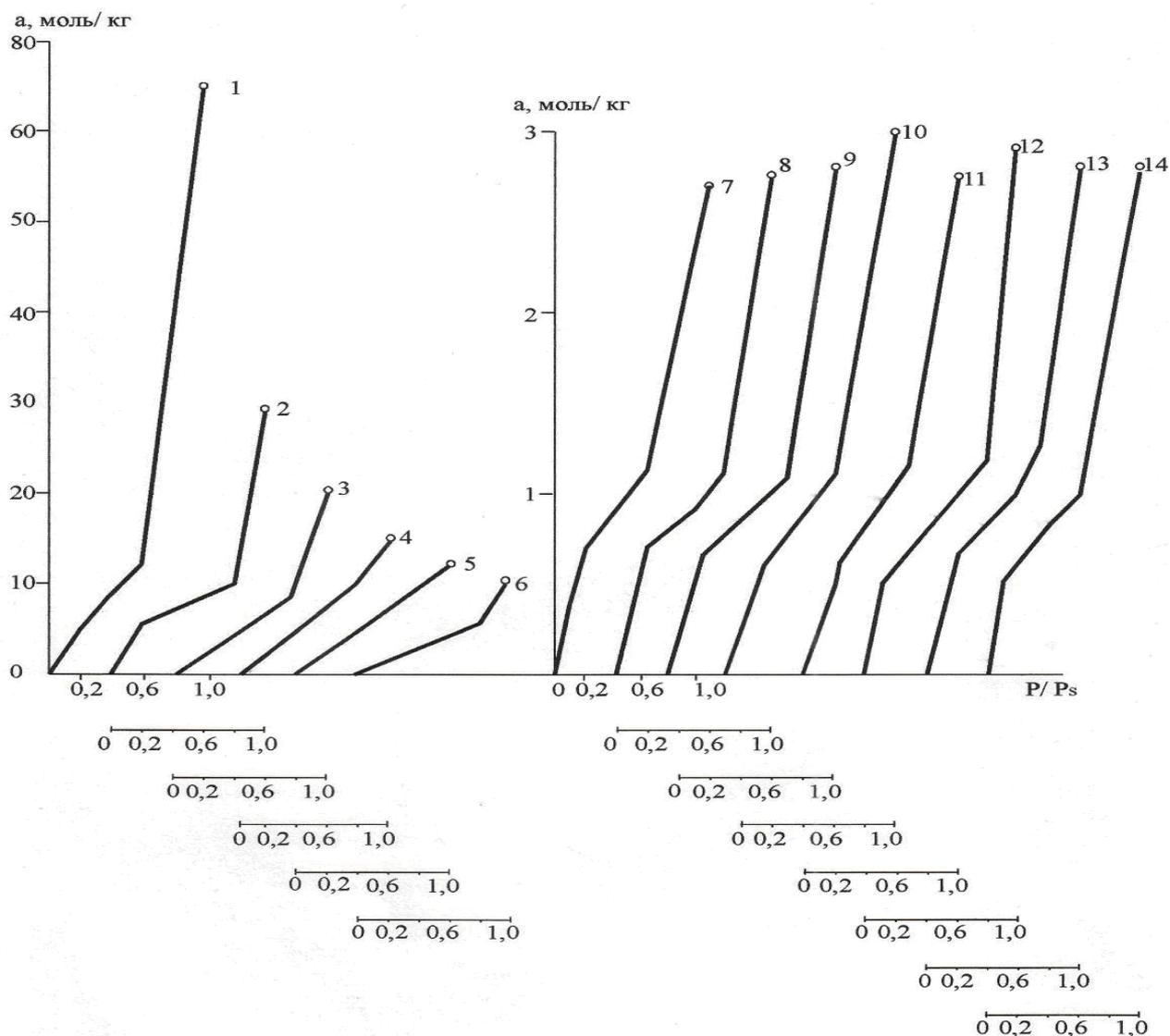


Рис.8 Изотермы адсорбции паров воды гуминовыми удобрениями, стимуляторами роста растений и типичными сероземами с добавками гуминовых удобрений и стимуляторами роста растений: 1–6 – гумат натрия, гумат-силикатный композит (ГСК), гумат аммония, углеаммиачное удобрение – Береке А, гумофос – Береке Б. гумоаммофос – Береке В соответственно; 7–типичный серозем; 8– типичный серозем + 0,05% гумат силикатный композит; 9– типичный серозем + 0,5%, ГСК; 10 – типичный серозем + 0,5% гумат аммония; 11 – типичный серозем +0,5% гумат натрия; 12– типичный серозем + 0,5% углеаммиачного удобрения – Береке А; 13 – типичный серозем +0,5% гумофос – Береке Б; 14 – типичный серозем +0,5% гумоаммофос – Береке В.

Рассмотренные гуминовые удобрения и стимуляторы роста, благодаря своим высоким адсорбционным и гидрофильным свойствам, способствуют накоплению влаги в пахотном горизонте почвы и улучшают ее водный режим в засушливые периоды.

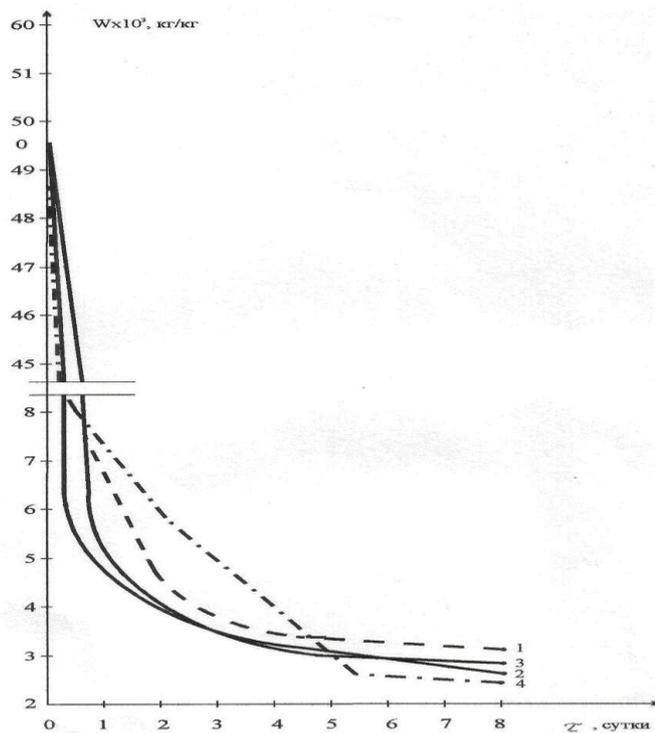


Рис.9. Изменение содержания влаги в образцах типичного серозема с добавками гуминовых удобрений и стимулятора роста растений при высушивании над безводным гипсом: 1– исходная почва +5% гуматов аммония; 2– исходная почва +0,5% гумата натрия; 3– исходная почва +0,5% гумат – силикатный композит; 4– исходная почва.

4.3. Влияние гуминовых удобрений и СРР на структурно-механические свойства типичного серозема.

Структурно-механические свойства водных дисперсий исследуемой почвы без добавок и с добавками ГУ и СРР определяли методом физико-химической механики, на приборе конструкции Толстого с параллельно смещающейся пластиной. По результатам проведенных исследований, исходная почва при влажности $W=12\%$ характеризуется высокими значениями прочностных параметров коагуляционной структуры, формирующейся в водных дисперсиях – модулей сдвига быстрой E_1 и медленной E_2 эластических деформаций, равновесного модуля упругости E , соответствующего полному развитию эластических деформаций (таблица 10).

На основании данных структурно-механического анализа в целом можно отметить, что при 0,5%-ных добавках гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений происходит некоторое упрочнение коагуляционной структуры водной дисперсии исследуемой почвы без самопроизвольного диспергирования частиц дисперсной фазы. Наблюдается тенденция и к пластифицированию системы, способствующей уменьшению ее вязкости и увеличению пластичности.

Таблица 10 - Структурно-механические свойства типичных сероземов с добавками гуминовых удобрений и стимуляторов роста (гуматов)

Образец	Влажность, W, %	$E_1 \cdot 10^{-5}$, Па	$E_2 \cdot 10^{-5}$, Па	$E \cdot 10^{-5}$, Па	$P_{KI} \cdot 10^{-3}$, Па	$\eta_1 \cdot 10^{-7}$, Па · с	λ	$P_{KI} / \eta_1 \cdot 10^6$, с ⁻¹	Θ_1 , с	$E_c \cdot 10^{-4}$ Дж/м ³
Исходный типичный серозем (исх. почва)	12,1	3318	5250	2210	12,0	7142	0,42	0,17	323	5714
	14,1	2235	3166	1310	9,0	5714	0,41	0,16	436	4166
	17,0	1294	1294	647	6,0	2500	0,50	0,24	386	1851
Исх. п. + 0,5% гумата натрия	12,3	3000	7000	2100	14,0	12000	0,30	0,12	571	7692
	13,4	2714	4750	1727	9,0	7000	0,36	0,13	405	5263
Исх. п. + 0,5% гумата аммония	12,0	3000	4200	1750	13,0	10000	0,42	0,13	571	6451
	14,5	2625	3818	1555	8,0	6666	0,41	0,12	429	4761
Исх. п. + 0,5% ГСК	12,0	6000	6000	3000	13,0	12500	0,50	0,10	417	9523
	14,7	4182	4600	2190	10,0	9090	0,47	0,11	415	6666
Исх. п. + 0,5% углеаммиачн. удоб.	11,9	5666	6800	3090	12,0	6250	0,45	0,19	202	5405
	14,7	3000	3750	1666	9,0	6666	0,44	0,13	400	4878
Исх. п. + 0,5% гумофоса	12,0	4500	5142	2399	12,0	7500	0,47	0,16	313	6250
	14,5	3500	4200	1909	9,0	6250	0,45	0,14	327	4761
Исх. п. + 0,5% гумоаммофоса	11,5	7000	7000	3500	12,0	10000	0,50	0,12	286	8000
	14,9	3000	3000	1500	9,0	7500	0,50	0,12	500	5128
Северный обыкновенный серозем	12,0	6333	6333	3166	16,0	6154	0,50	0,26	194	5555
	15,6	454	357	200	4,5	714	0,56	0,63	357	557

Глава 5. Практическое использование гуминсодержащих продуктов и попутнодобываемых ресурсов угледобычи

5.1. Оценка эффективности действия гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений на качество и урожайность сельскохозяйственных продуктов

Приведены результаты вегетационных, полевых и производственных испытаний эффективности действия гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений на различные сельскохозяйственные культуры. Опыты проводились на базе Государственных опытно-испытательных станций; на опытно-экспериментальных участках НИИ и хозяйствующих субъектов сельскохозяйственного назначения. Вегетационные опыты, проведенные с гуминовыми удобрениями и стимуляторами роста растений – гуматами под различные сельскохозяйственные культуры, дали положительные результаты. При оптимальной дозе внесения (300 кг/га) гуминовое удобрение Береке В (гумоаммофос) по своей эффективности равноценно или даже превышает эффективность минеральных удобрений в дозе N₁₀₀ P₈₀ K₆₀. Увеличение дозы выше оптимальной приводит к уменьшению эффективности гуминовых удобрений.

В вегетационных опытах с гуматом натрия и аммония было установлено, что для семян пшеницы, независимо от вида гумата, наибольший стимулирующий эффект достигается при концентрациях от 0,003 % до 0,0003%. Изменение концентрации выше тысячных долей процента и ниже десяти тысячных долей процента снижает действенность гуматов. В случае семян овощных культур оптимальной является концентрация в интервале от 0,001% до 0,003%. Под действием гуматов аммония и натрия параметры пророста пшеницы – длина корней первого порядка и стебля, число корней второго порядка – превышают аналогичные параметры контрольных опытов (водопроводная или дистиллированная вода) примерно на 15-30%.

Опыты по испытанию гуминовых стимуляторов роста растений (СРР) на рост и развитие табачных рассады проводились в солнечных парниках. В опытах использовались гумат натрия и гумат аммония в виде водных растворов с определенной концентрацией.

Установлено, что оптимальным является вариант с применением 1,5% водных растворов гуматов. Влияние гуминовых удобрений на физиологические характеристики и урожай табака изучалось на типичных сероземах юга Кыргызстана. Гуминовые удобрения Береке В (гумоаммофос) оказывают положительное воздействие на следующие характеристики табака: приживаемость рассады; динамику роста в высоту; число убранных листьев и размер листьев; интенсивность цветения; урожай сырой и сухой массы; товарные качества. Урожай сухой массы табака в вариантах опытов с гуминовыми удобрениями колеблется в пределах 34,5-37,3 ц/га, против контрольного варианта (без удобрений) - 30,6 ц/га (таблица 11).

Таблица 11 - Обобщенные данные по изучению урожая сухой массы табака в зависимости от внесения гуминовых удобрений. Данные опытных исследований, проведенных в период 1998-2000 годов.

№ вар.	Схема опыта и нормы удобрений, кг/га на д.в.				Урожайность по повторениям, ц/га				Средняя урожайность, ц/га	Отклонение от контроля	
	N	P	K	гумин. удобр.	I	II	III	IV		ц/га	%
1.	0	0	0	0	30,5	32,1	29,1	30,8	30,6	-	-
2.	120	90	60	0	39,1	35,8	36,1	38,6	37,4	+6,8	22,2
3.	0	0	0	500	33,4	35,9	36,0	32,8	34,5	+3,9	12,7
4.	0	0	0	1000	38,4	38,0	35,9	36,9	37,3	+6,7	21,8
5.	90	0	0	500	37,8	37,9	34,4	34,2	36,1	+5,5	18,0

Выявлено также положительное влияние ГУ на товарное качество сырья табака.

В опытах с хлопчатником (сорт Кыргызский-5) использовались гумат натрия и ГМУ. Установлено, что гуматизированные минеральные удобрения и стимуляторы роста растений положительно влияют на рост и развитие хлопчатника, урожайность, а также на технологические свойства волокна. Урожайность хлопка сырца по сравнению с контрольным вариантом увеличивается с 0,9 до 3,8 ц/га или от 4,0% до 17 %. По технологическим свойствам хлопок – сырец, полученный с применением ГМУ и СРР, соответствует отборному сорту.

5.2. Применение гуминсодержащих и попутнодобываемых продуктов в технических целях

Разработана технология получения порошкообразного углещелочного реагента (ПУЦР) из окисленных бурых углей месторождений Жатан и Абшир (Кызыл-Кия), а также представлен технический проект опытно-промышленной установки по получению этого продукта с производительностью 7800 т/год. Технические характеристики порошкообразных углещелочных реагентов, изготовленных по предложенной технологии, отвечают всем требованиям, предъявляемым к аналогичным продуктам (ТУ 39-1229-87).

Производственная себестоимость одной тонны порошкообразного углещелочного реагента составляет 2940 сом. Отпускная цена ПУЦР с учетом 20% НДС составляет всего 3880 сом. При производительности опытно-промышленной установки 7800 т/год чистая прибыль за год составит 1422000 сом. Каждая тонна производимой продукции будет давать 182 сом. прибыли.

Опытные партии ПУЩР прошли лабораторные и производственные испытания с положительным эффектом в Кыргызском управлении буровых работ (КУБР) ОАО «Кыргызнефтегаз». Приказом по ОАО «Кыргызнефтегаз» ПУЩР был принят для внедрения и практического использования.

Установлена возможность использования гуматов натрия и аммония, а также гумат-силикатного композита при брикетировании мелочи бурых углей. Опыты по брикетированию проводили с мелочью углей месторождения Алмалык. Экспериментально показано, что при использовании водного раствора гуматов и гумат – силикатного композита в концентрациях от 0,1% до 10% в составе угольной мелочи прочность брикетов повышается в пределах $2,70 \div 3,10$ МПа.

Проведены исследования по изучению кольматирующих (антифильтрационных) свойств гумата натрия и аммония, гумат - силикатного композита и бентонитоподобных глин. Изучение кольматирующих свойств гуматов и бентонитоподобных глин проводилось методом фильтрации водных растворов гуматов и водных суспензий бентонитоподобных глин через рабочий материал. В качестве рабочего материала был использован обыкновенный серозем или его смесь с песком в определенном соотношении. Выявлено, что с увеличением концентрации и длительности фильтрации кольматирующий эффект гумата натрия, гумат – силикатного композита и бентонитоподобных глин возрастает. Для гумата натрия при увеличении концентрации с 0,01 % до 2,0 %, скорость фильтрации на вторые сутки уменьшается в 42,5 раза. При аналогичных условиях скорость фильтрации гумат – силикатного композита уменьшается в 8 раз. Кольматирующий слой, образовавшийся в грунте после фильтрации, сохраняет свои антифильтрационные свойства после высыхания или длительного перерыва до его повторного применения.

Разработана технология приготовления глинопорошков (ГП) из бентонитоподобных глин месторождений Ноокат и Сузак (Чангырташ), в основу которой положен процесс раздробления и очистки глин от различных нежелательных ингредиентов (песка). Как видно из таблицы 12, глинопорошки из глин месторождений Ноокат и Сузак по значению всех параметров соответствуют всем требованиям, предъявляемым к аналогичным продуктам (ТУ 39-043-74) и других нормативных документов.

Разработанные глинопорошки прошли лабораторные и производственные испытания с положительным эффектом в Кыргызском управлении буровых работ (КУБР) ОАО «Кыргызнефтегаз». Приказом по ОАО «Кыргызнефтегаз» разработанный глинопорошок был принят для внедрения и практического использования.

Разработан технический проект опытно-промышленной установки (ОПУ) по получению глинопорошков из местных глин, с производительностью

350 т/год.

В техническом проекте приведены экономические расчеты, которые показали высокую рентабельность производства глинопорошков. Производственная себестоимость одной тонны глинопорошка составляет 3491 сом. При производительности ОПУ 350 т/год чистая прибыль за год составит 140,4 тыс. сом. Каждая тонна производимой продукции будет давать 401 сом прибыли.

Таблица 12 - Качественные характеристики глин и глинопорошков

Характеристика	Глины месторождений			Глинопорошок ТУ 39-043-74	Бентонитовые глины ГОСТ 25796.1-83, каолинит-гидрослюдистые глины ГОСТ 25796.2-83
	Наукат I	Наукат II	Сузак		
Влажность, %	6,3	5,4	2,0	6-10	-
Содержание песка, %	0,15	0,5	2,3	6-8	Для бентонитовых глин марки от Б-1 до Б-2 (6-10) Для каолинит-гидрокситных глин марки от КГ-1 до КГ-3 (8-10)
Удельный вес (плотность) при вязкости 25 с, г/см ³	1,18	1,18	1,30	Для IV-сорта больше 1,1	-
Водоотдача при вязкости 25 с, см ³	14	22	16	-	Для бентонитовых глин марки (Б-1)-15
Выход глинистого раствора при вязкости 25 с, м ³ /т	3,5	3,4	2,1	Для IV-сорта меньше 6	Для бентонитовых глин марки (Б-1)-4,5. Для каолинита – гидрослюдистых глин марки (КГ-3) составляет менее 3,5

Разработана технология изготовления керамических изделий из каолиноподобных глин месторождения Ташкумыр. Разработан технический проект опытно-промышленного производства (ОПП) для производства облицовочных плит из каолиноподобных глин участка Белдеме, с производительностью 400 тыс.шт/год

В техническом проекте ОПП проводились экономические расчеты, которые показали высокую рентабельность производства керамических изделий из каолиноподобных глин. Годовая себестоимость производства 400

тыс. облицовочных плиток составляет 544,63 тыс. сом., т.е. 21,2% капитальных вложений. Отпускная цена одной плиты составляет 1,87 сомов.

В КР для производства стеновых керамических материалов (кирпича) широко используют лессовидные суглинки, которые при обжиге дают низкие по качеству изделия. Для улучшения качества глинистых масс из суглинков предложены местные добавки. В качестве местных добавок были применены бентонитоподобные глины Ноокатского месторождения и натриевые соли гуминовых кислот (гуматы натрия). Были использованы местные суглинки Ошского (Тюлейкенского) месторождения. Добавки к суглинкам гумата и бентонитоподобных глин в незначительном количестве резко повышают качественные характеристики керамических изделий (таблица 13). Добавки гумата и бентонитоподобных глин (4-5% от веса лессовидных суглинков) обеспечивают выработку строительного кирпича марки 125 (в отличие от марки 100, где используются лессовидные суглинки без таких добавок).

Уменьшение водопоглощения керамических изделий под действием добавок в среднем составляет 6,0%.

Таблица 13 - Качественные характеристики керамических изделий из глинистых материалов, полученных путем добавки гуматов и бентонитоподобных глин к лессовидным суглинкам

№ образца	Вес образца, г	Плотность образца, г/см ³	Разрушит. нагрузка, мПа	Марка по ГОСТ 530	Водопоглощение, %
Без добавок					
1	65,23	1,64	10,33		19,49
2	64,57	1,51	8,74	марка 100	18,83
3	66,14	1,59	9,18		19,41
4	65,78	1,64	12,56		18,95
5	64,87	<u>1,58</u> ср.1,59	<u>11,26</u> ср.10,41		<u>15,98</u> ср.18,53
С добавкой					
1	65,12	1,59	11,56		10,59
2	64,03	1,74	13,49		13,57
3	66,01	1,77	14,27	марка 125	9,60
4	60,68	1,61	14,47		17,20
5	64389	<u>1,48</u> ср.1,63	<u>9,38</u> ср.12,63		<u>13,66</u> ср.12,91

ВЫВОДЫ

1. Представлены новые экспериментальные данные по химическому составу и физико-химическим свойствам окисленных бурых углей Кыргызстана, а также выделенных из них гуминовых продуктов.

2. Предложено математическое описание процесса выщелачивания гуматов из окисленных бурых углей, основанное на теории растворения и законах диффузии.

3. Разработана технология получения трех видов порошкообразных гуминовых удобрений (ГУ): модификации «Береке А,Б,В»; гуматизированных минеральных удобрений (ГМУ), стимуляторов роста растений (СРР), гумат-силикатного композита.

4. Разработана проектно-конструкторская документация по созданию опытно-промышленной установки (ОПУ) для выработки: гуминовых удобрений производительностью 5200 тонн/год, гуматизированных минеральных удобрений производительностью 7800 тонн/год, безбалластных - гуминовых стимуляторов роста растений производительностью 10 кг/час, порошкообразного углещелочного реагента, производительностью 7800 т/год, глинопорошков из бентонитоподобных глин производительностью 350 т/год.

5. Установлено, что предлагаемые гуминовые удобрения (ГУ) и стимуляторы роста растений (СРР) оказывают положительное воздействие на почву: улучшают водный режим почвы, повышают ее адсорбционную (водопоглотительную) и влагоудерживающую способность; вызывают упрочнение коагуляционной структуры водной дисперсии почвы без самопроизвольного диспергирования частиц; способствуют повышению содержания в почве подвижных форм фосфора и калия; обогащают почву питательными элементами.

6. В результате проведенных многолетних испытаний на различных сельскохозяйственных культурах была установлена эффективность использования ГУ и СРР в условиях Кыргызской Республики. На основе этих исследований выработаны и предложены конкретные рекомендации по их применению.

7. Установлена целесообразность использования попутно добываемых каолиноподобных глин угледобывающей промышленности в качестве сырья для выработки керамических изделий. Разработана проектно-конструкторская документация по созданию опытно-промышленного производства (ОПП) облицовочных керамических плиток из каолиноподобных глин с производительностью 400 000 плиток в год.

8. Получены акты производственных испытаний на: гуминовые удобрения, гуматизированные минеральные удобрения, стимуляторы роста растений, углещелочных реагентов и глинопорошков. Гуматизированные

минеральные удобрения и стимуляторы роста растения официально рекомендованы для применения под хлопчатник и табак по всей территории Кыргызской Республики. Углекислотной реагент и глинопорошки внедрены в ОАО «Кыргызнефтегаз» и заключен протокол намерения о поставке ПУЩР и ГП в данное объединение.

**Основные результаты диссертационной работы отражены
в следующих публикациях:**

1. **Арзиев Ж.А.** Гуминовые удобрения и стимуляторы роста из окисленных углей Кыргызской Республики [Текст] / Арзиев Ж.А., Жоробекова Ш.Ж. // Бишкек: «Илим», 2008 - 184с.

2. **Арзиев Ж.А.** Использование гуминовых углей и попутнодобываемых ресурсов угледобывающей промышленности Кыргызской Республики [Текст] / Арзиев Ж.А. // Бишкек: «Илим», 2009.- 146 с.

3. **Арзиев Ж.А.** К вопросу комплексной переработки кыргызских углей [Текст] / Арзиев Ж.А., Джапарова Ш.Ж., Джолдошева Т. Текенов Ж.Т. // VII конференция по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ: Тез.докл.- М., 1996.- С.87.

4. **Арзиев Ж.А.** Гуминовые удобрения из окисленных бурых углей Кыргызской Республики и их применение [Текст] / Арзиев Ж.А., Жоробекова Ш.Ж., Текенов Ж.Т. // VII Конференция по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ: Тез.докл.-М., 1996.- С. 96.

5. **Турдуев А.** Влияние гуминовых удобрений на качество плодов томата [Текст] / Турдуев А., Арзиев Ж.А., Исмаилов К., Нурбаев Р. // Сб. научн.трудов Жалалабатского гос.университета.- Жалалабат, 1997.- С. 94-95.

6. **Ch. A. Usupbaeva** Coal huminic fertilizers influence on the physical properties of grey soil [Текст] / Ch.A.Usupbaeva, N. A. Chursina, J. Arziev, V.F.Zutikova, Ch. D. Kozhekova // Abstract collection of transactions. – Bishkek: “Ilim”, 1997. - P. 47.

7. Органо-минеральное гуминовое удобрение «Береке А.Б.В». Техническое условие (ТУ) ТУ 2387-001-0458891-97. Зарегистрирован. Гос.регистрация №146/490104 от 9.04.97 / Кыргызстандарт.- Бишкек, 1997.

8. **Усупбаева Ч.А.** Физико-химические свойства гуминовых удобрений и сероземных почв [Текст] / Усупбаева Ч.А., Чурсина Н.А., Арзиев Ж.А., Зутикова В.Ф., Жоробекова Ш. Ж. // Сборник науч.тр Ин-та химии и хим.технол. НАН КР.-Бишкек: «Илим», 1998. - Часть I. - С.3-8.

9. **Усупбаева Ч.А.** Инфракрасные спектры гуминовых удобрений и сероземной почвы [Текст] / Усупбаева Ч.А., Чурсина Н.А., Арзиев Ж.А., Зутикова В.Ф., Жоробекова Ш. Ж. Усубакунова З. // Сб. науч.тр. Ин-та химии и хим.технол. НАН КР.- Бишкек: «Илим», 1998. - Часть I. - С.9-14.

10. **Аматов И.К.** Исследования влияния гуматов на рост и развитие ели колючей (*пicea pungtns engelm*) [Текст] /Аматов И.К., Токторалиев Б.А., Арзиев Ж.А.// Экология, химия и технология: Сб науч.тр.- Ош: 1999. - Вып №2. - Часть I.– С.161-165.

11. **Арзиев Ж.А.** Влияние гуминовых удобрений на структурно-механические свойства типичного серозема [Текст] /Арзиев Ж.А., Усупбаева Ч.А., Чурсина Н.А., Жоробекова Ш.Ж., Морозов А.А. // Природное сырье. Промышленные отходы и продукты их переработки и утилизации. Биологическая активность некоторых препаратов: Сб. науч. трудов Института химии и химической технологии НАН КР.- Бишкек: «Илим», 2000. - Часть 1. – С.32-34.

12. **Арзиев Ж.А.** Экономические аспекты производства гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений из окисленных углей [Текст] / Арзиев Ж.А., Текенов Ж.Т., Ким А.В.// К природно-сырьевым ресурсам через высокие технологии: Сб. научн. трудов ЮО НАН КР.- Бишкек:«Илим», 2001.- Вып.№2. - С. 99-102.

13. **Арзиев Ж.А.** Исследование процесса получения гуминовых стимуляторов роста растений из окисленных бурых углей [Текст] /Арзиев Ж.А., Жоробекова Ш.Ж., Текенов Ж.Т., Алехина Л.И. // Современные технологии и управление качеством в образовании, науке и производстве: опыт, адаптации и внедрения: Материалы международной научной конф.– Бишкек: 2001. - Часть III. – С. 23-26.

14. **Арзиев Ж.А.** Эффективность действия гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений для технических культур (табака) [Текст] / Арзиев Ж.А., Эсенов М., Текенов Ж.Т. // К природно-сырьевым ресурсам – через высокие технологии: Сб. научн.тр. ЮО НАН КР.- Бишкек: «Илим», 2001.- Вып. 2.- С. 95-99.

15. **Арзиев Ж.А.** Исследование эффективности действия гуминовых удобрений на рост и урожай табака [Текст] /Арзиев Ж.А., Эсенов М., Текенов Ж.Т. // Научные труды ЮО НАН КР.- Ош: «Илим», 2003. - Вып.№3.– С. 70-79.

16. **Арзиев Ж.А.** Изучение стимулирующего действия гуматов из окисленных бурых углей [Текст] /Арзиев Ж.А., Кочкорбаев Б.Ш., Текенов Ж.Т.// Научн. труды ЮО НАН КР.- Ош: «Илим». 2003. - Вып. 3.– С. 79-87.

17. **Арзиев Ж.А.** Использование окисленных бурых углей Кыргызской Республики для получения гуминовых стимуляторов роста растений [Текст]/ Арзиев Ж.А.// Вестник ОшГУ. - Ош, 2005.- №3- С.75-78.

18. **Арзиев Ж.А.** Технология переработки бурых углей Кыргызской Республики с целью получения из них органоминеральных гуминовых удобрений [Текст] / Арзиев Ж.А. // Вестник ОшГУ.- Ош, 2005.-№3.-С.192-195.

19. **Арзиев Ж.А.** Порошкообразный углещелочной реагент из окисленных бурых углей Кыргызской Республики [Текст] /Арзиев Ж.А. // Известия ВУЗов. - Бишкек, 2005. –№6. – С. 140–144.

20. **Арзиев Ж.А.** Глинопорошки для буровых растворов при бурении, нефте-, газоразведке из местных глин Кыргызской Республики [Текст] / Арзиев Ж.А. // Известия ВУЗов. – Бишкек, 2005. – №6. – С. 202–206.

21. **Арзиев Ж.А.** Влияние гуминовых стимуляторов роста растений на рост и развитие табачной рассады в солнечных парниках [Текст]/ Арзиев Ж.А. // Вестник ОшГУ. - Ош, 2006.- № 1-2.- С. 267-271.

22. **Арзиев Ж.А.** Изучение возможности использования гуматов как кольматирующих реагентов в ирригационных системах [Текст] /Арзиев Ж.А. // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2006. – №2. – С. 168–171.

23. **Арзиев Ж.А.** Гумат силиката из окисленных (гуминовых) углей Кыргызской Республики [Текст] /Арзиев Ж.А. // Известия Ош ТУ.- Ош, 2006,- №2.- С. 43–48.

24. **Арзиев Ж.А.** Исследование каолиноподобных глин месторождения Таш-Кумыр с целью использования их в качестве сырья для получения керамических изделий [Текст] /Арзиев Ж.А., Кравченко Т.В., Исманжанова А.К.// Наука, образование, техника / Кырг.-Узб. ун-т. – 2006. – №4. – С. 78–82.

25. **Арзиев Ж.А.** Изучение влияния гуминовых удобрений на развитие и урожайность зерновых культур [Текст] /Арзиев Ж.А. //Вестн. ОшГУ.- 2006. №1-2. - С. 272-275.

26. **Арзиев Ж. А.** О некоторых аспектах рационального использования угольной мелочи и попутно добываемых минерально-сырьевых ресурсов угледобычи для повышения рентабельности угледобывающей промышленности Кыргызской Республики [Текст] /Арзиев Ж.А. // Известия Ош ГУ.- Ош, 2007,- №2.- С. 74–78.

27. **Арзиев Ж.А.** О совместном применении гуминовых удобрений и гуминовых стимуляторов роста растений – гуматов для хлопчатника [Текст] /Арзиев Ж.А., Айдарбеков Ш.А., Борубаев С.А., Жолдошев Б.С. // Известия ОшГУ. - Ош, 2007.- №2.- С. 70–74.

28. **Арзиев Ж.А.** Гуматы как связующие для брикетирования мелочи углей Кыргызской Республики [Текст] /Арзиев Ж.А., Текенов Ж.Т. // Изв. вузов. – 2007. – №3-4. – С. 289-291.

29. **Арзиев Ж.А.** Изучение эффективности действия гумино-минеральных удобрений и гуматов под хлопчатник [Текст] /Арзиев Ж.А. // Известия НАН КР. - Бишкек, 2009. - № 4.– С.194–199.

30. **Арзиев Ж.А.** Использование стимуляторов роста растений для выращивания табачной рассады в солнечных парниках [Текст] /Арзиев Ж.А. // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2011. – №2. – С.187–192.

31. **Арзиев Ж.А.** Изучение возможности использования гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений для повышения плодородных качеств сероземных почв [Текст] /Арзиев Ж.А. // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2011.– №4. - С. 160–166.

32. **Жоробекова Ш.Ж.** Теоретические основы процесса экстрагирования (выщелачивания) гуминовых веществ из окисленных бурых углей [Текст] /Жоробекова Ш.Ж., Арзиев Ж.А. // Вестник ЮО НАН КР. – 2011. - №1.- С.44-51.

33. **Арзиев Ж.А.** Применение гумата силиката и бентонитоподобных глин как коагулирующие (антифильтрационные) реагенты в ирригационных системах [Текст] /Арзиев Ж.А. //Химическая технология. - М., 2012. - №2 – С.83–88.

34. **Ташыбеков Ы.А.** Пахтанын «Кыргыз-5» сортун өстүрүүдө гумин жер семирткичтерин жана гуматты колдонуу боюнча колдонмо [Текст]/Ташыбеков Ы.А. , Айдарбеков Ш.А., Арзиев Ж., Борубаев С.А., Жолдошев Б.С. - Ош, 2012.– 8 б.

35. **Арзиев Ж.А.** Использование попутнодобываемых каолиноподобных глин в угледобывающей промышленности [Текст] /Арзиев Ж.А. // Химический журнал Казахстана, 2012.- №4- С.168-173.

36. **Арзиев Ж.А.** Использование добавок гуминовых веществ (гуматов) и бентонитоподобных глин для повышения пластичности глинистых масс и качества керамических изделий [Текст] /Арзиев Ж.А. //Химический журнал Казахстана, 2012.- №4 - С. 191-197.

Арзиев Жоромаматтын «Кыргыз Республикасындагы көмүр өндүрүшүндө көмүр менен кошо казылып алынуучу ресурстарды пайдалануунун технологияларын түзүү» деген темадагы 02.00.03 – органикалык химия жана 05.17.01 – органикалык эмес заттардын технологиясы адистиктери боюнча техника илимдеринин доктору окумуштуулук даражасына көрсөтүлгөн диссертациялык жумуштан
КОРУТУНДУ

Негизги сөздөр: кычкылданган күрөң көмүр, гумин кислотасы, шакарлоо, гумин жер семирткичтери жана өсүмдүктүн өсүүсүн стимулдаштыргычтар. Курамында гумин кармаган продуктулар - гуматтар, көмүр өндүрүшүндө кошо казып алынуучу ресурстар.

Изилдөө объектилери: кычкылданган күрөң көмүр, кычкылданган күрөң көмүрлөрдүн гумин кислоталары, боз топурактуу жер кыртыштары, көмүр өндүрүшүндө көмүр менен кошо казып алынуучу бентонит жана каолин сымал чополор.

Иштин максаты: кычкылданган күрөң көмүрлөрдү жана көмүр өндүрүшүндө көмүр менен кошо казылып алынуучу минералдык - сырье ресурстарын пайдалануу боюнча технологияларды түзүү.

Изилдөөнүн ыкмалары: химиялык анализдер, ИК-, ^{13}C ЯМР жана ^1H ЯМР спектроскопиясы, ЭПР ыкмалары, термогравиметриялык анализ, вегетациялык жана талаа тажрыйбалары, долборлоо - конструктордук эсептөөлөр, экономикалык анализ.

Чыгарылган жыйынтыктар жана алардын жаңылыгы: Эригичтик теориясын жана диффузия закондорун колдонуунун негизинде, кычкылданган күрөң көмүрдөн гуматтарды шакарлоо жолу менен алуу процессине таасир этүүчү бардык факторлорду эске алуу менен ушул процесстин кинетикасын чагылдыруучу математикалык теңдеме сунушталды.

Заманбап изилдөөлөрдүн ыкмаларын пайдалануу менен гумин кислотасынын жана анын продуктуларынын курамы, структуралык фрагменттери, физико-химиялык касиеттери боюнча жаңы маалыматтар алынды.

Кычкылданган күрөң көмүрдүн ар түрдүү модификациядагы гумин жер семирткичтерин (ГЖС), гуматташтырылган минералдык жер семирткичтерин (ГМЖС), жана өсүмдүктөрдүн өсүүсүн стимулдаштыруучу стимуляторлорду (ӨӨСС) алуунун технологиясы, алардын ичинде гумат - силикаттык композит биринчи жолу сунушталган. ГЖС, ГМЖС жана ӨӨСС эффективдүү колдонуу боюнча сунуштар берилген. ГЖС, ГМЖС жана ӨӨСС алуунун өндүрүшүн түзүү боюнча технологиялык документациялар сунушталды.

Гуминдүү продукцияларды - гуматтарды: ирригациялык системаларда кольматирлөөчү реагент катары, көмүрлөрдү кесектөөлөрдө бириктиргич зат

катары, керамикалык массанын пластикалык касиетин жогорулатуу үчүн кошумча катары жана бургулоо иштеринде колдонуучу көмүр жегич реагент катары колдонуу боюнча технологиялык сунуштар берилген.

Көмүр өндүрүүдө көмүр менен кошо казып алынуучу бентонит сымал жана каолин сымал чополордон бургулоо жумуштарында колдонулууга мүмкүн болгон чопо порошогун жана керамикалык буюмдарды жасоо мүмкүндүгү көрсөтүлдү.

Практикалык мааниси: Көмүр казуу процессинде көмүр менен кошо казылып алынуучу кычкылданган күрөң көмүрлөрдөн жана минералдык – сырьё ресурстарынан КР экономикасынын өнүгүшүнө шарт түзүүчү айыл – чарба жана техникалык багыттагы баалуу, керектүү продукцияларды алуунун технологиялары иштелип чыкты жана алар өндүрүшкө киргизилди.

Экономикалык эффективдүүлүгү жана колдонулушу: Гумин жер семирткичтерин, гуматташтырылган минералдык жер семирткичтерин, өсүмдүктүн өсүүсүн стимулдаштыруучу стимуляторлорду, көмүр жегич реагенттерин жана башка продукцияларды тажрыйбалык түрдө чакан партияда иштеп чыгуу жөнгө салынды жана алар керектөөчүлөр тарабынан колдонулуп жатат.

Колдонуу областары: Айыл чарбасы, нефть-газ өндүрүү, керамикалык өндүрүш, курулуш материалдар өндүрүшү ж.б.

РЕЗЮМЕ

диссертационной работы Арзиева Жоромамата на тему: «Создание технологий по использованию попутно добываемых ресурсов угледобывающей промышленности Кыргызской Республики», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия, и 05.17.01 -технология неорганических веществ

Ключевые слова: окисленный бурый уголь, гуминовые кислоты, выщелачивание, гуминовые удобрения и стимуляторы роста растений; гуминсодержащие продукты - гуматы, ресурсы угледобычи.

Объекты исследования: окисленные бурые угли, гуминовые кислоты окисленных бурых углей, сероземные почвы, бентонитоподобные и каолиноподобные глины как попутные ресурсы угледобывающей промышленности.

Цель работы: создание технологий по применению окисленных бурых углей и других попутнодобываемых минерально-сырьевых ресурсов угледобывающей промышленности.

Методы исследований: химические анализы, ИК-спектроскопия, ^{13}C ЯМР и ^1H ЯМР спектроскопия, методы ЭПР, термогравиметрический анализ, вегетационные и полевые опыты, проектно-конструкторские расчеты, экономический анализ.

Полученные результаты и их новизна. На основе применения теории растворения и законов диффузии было предложено уравнение для математического описания кинетики процесса выщелачивания гуматов из окисленных бурых углей, учитывающее все факторы, влияющие на данный процесс.

С использованием современных методов исследования получены новые данные о составе, структурных фрагментах, физико-химических свойствах гуминовых кислот и их производных.

Разработаны технологии получения порошкообразных гуминовых удобрений (ГУ), гуматизированных минеральных удобрений (ГМУ) и стимуляторов роста растений (СРР) различной модификации из окисленных бурых углей, гумат – силикатного композита. Даны рекомендации по эффективному применению ГУ, ГМУ и СРР. Предложена техническая документация по созданию производства ГУ, ГМУ и СРР.

Предложены рекомендации по использованию гуминсодержащих продуктов - гуматов в качестве: кольматирующего реагента для ирригационных систем; связующего вещества при брикетировании углей; пластифицирующих добавок к керамическим массам и углещелочного реагента для буровых работ.

Установлена возможность выработки глинопорошков для буровых работ и керамических изделий из попутнодобываемых бентонитоподобных и каолиноподобных глин угледобычи.

Практическая значимость. Разработаны и внедрены в производство технологии получения из попутнодобываемых окисленных бурых углей и минерально-сырьевых ресурсов угледобычи ценных продуктов сельскохозяйственного и технического назначения, способствующих развитию экономики КР.

Степень внедрения и экономическая эффективность.

Налажены выпуск опытных партий гуминовых удобрений, гуматизированных минеральных удобрений, стимуляторов роста растений, углещелочных реагентов и др. и они реализуются потребителям малыми партиями.

Область применения: сельское хозяйство, нефте-газодобыча, производство керамических изделий, производство строительных материалов и др.



SUMMARY

of dissertation work of Arziyev Zhoromamat on the theme: "Creation of technologies on the use of produced resources of coal mining industry in the Kyrgyz Republic," presented for the degree of Doctor of Technical Sciences on specialties 02.00.03 - organic chemistry and 05.17.01. - technology of inorganic substances.

Keywords: the oxidized brown coal, humus acid, leaching, humus fertilizers and plant growth stimulants. Humus contained products- humate products, resources of coal mining.

Research objects: the oxidized brown coal, humus acid of oxidized coal, grey soils, bentonite and caolin like clays of coal output industry.

The purpose of work: creation of technologies on the use of oxidized brown coals and other produced mineral resources of the coal mining industry.

Research methods: chemical analysis, infrared spectroscopy, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy, methods of ESR, thermo gravimetric analysis, vegetation and field experiments, design calculations, the economic analysis.

Results and their novelty. On the bases of the application of the theory of dissolution and diffusion laws an equation for the mathematical description of the kinetic processes of humate leaching from oxidized brown coals was proposed, taking into account all factors that affect this process. With the use of modern research methods new experimental data on the composition, structural fragments, physical and chemical properties of humus acids and their derivatives were presented.

The technologies of reception of powdered humus fertilizer (HF), humatized mineral fertilizers (HMF) and plant growth stimulants (PGS) of various modifications from oxidized brown coal, humate-silicate composite were developed. The recommendations on the effective implementation of HF, the HMF and the PGS were given. Technical documentation on productions of HF, HMF and PGS were offered. The recommendations for the use of humus contained products-humate as the: sedimentation reagent for irrigation systems; binding substances at briquetting coals; plasticizers to ceramic masses, and lignin-alkaline reagent for drilling were suggested.

The possibility of production of mud powder for drilling and ceramic products from produced coal mining bentonite and caolin clay was established.

Practical importance: The technology of production of valuable products for agricultural and industrial use from produced oxidized brown coal and mineral resources of coal production was developed and implemented. It will contribute into the economy of the Kyrgyz Republic.

The degree of implementation and economic efficiency. The pilot batch of humus fertilizers, humatized fertilizers, plant growth stimulants and other lignin-alkaline reagents were established and they are realized among consumers by small batches.

Area of application: agriculture, oil and gas production, production of ceramic products, production of building materials and others.



Арзиев Жоромамат

**Создание технологий по использованию попутно добываемых
ресурсов угледобывающей промышленности Кыргызской
Республики**

Подписано к печати 18.05.13 г. Формат бумаги 60x84¹/₁₆.

Бумага офс. Печать офс. Тираж 150 экз.

Бишкек, ул. Сухомлинова, 20. ИЦ “Текник” КГТУ им. И.Раззакова, т.: 54-29-43

e-mail: beknur@mail.ru

