

ОБОСНОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ТОРФА

А. М. КУЛИК, П. Ю. КРУПЕНИН

УО «Белорусская государственная орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени сельскохозяйственная академия»,
г. Горки, Республика Беларусь, 213407, e-mail: antonkulik26@gmail.com

(Поступила в редакцию 30.03.2023)

В современных условиях работы отрасли растениеводства одним из сдерживающих факторов роста урожайности сельскохозяйственных культур является несбалансированное применение минеральных удобрений, нивелировать пагубное влияние которого можно применением органических удобрений.

Одним из наиболее перспективных видов органических удобрений являются гуминовые удобрения, которые с успехом могут применяться как в традиционном, так и экологическом земледелии.

При производстве гуминовых веществ используются различные виды природного сырья, к ним относятся: угли (леонардит), горючие сланцы, торф, сапропель. В условиях Республики Беларусь наиболее целесообразным гуматсодержащим сырьем в экономическом и технологическом плане является торф. Способы экстракции гуминовых кислот из него напрямую связаны с химическими свойствами этих веществ и, в частности, с их растворимостью в щелочах. Наиболее доступными реагентами для выщелачивания гуминовых кислот являются гидроксиды натрия и калия.

Целью настоящих исследований является анализ существующих способов получения гуминовых кислот из торфа, которые наиболее применимы в условиях сельского хозяйства с максимальной технико-экономической эффективностью.

Результаты исследований показали, что из всех перечисленных способов наиболее технологически и экономически оправданным способом производства жидких гуминовых веществ является сочетание физических и химических методов экстракции гуминовых кислот.

Из физических способов наиболее перспективным является механогидравлический. Этот метод позволяет сочетать первичную обработку сырья с изменением химических структур и свойств торфа, что позволит производить гуминовые препараты с более высоким содержанием водорастворимых органических веществ. Из химических наиболее перспективным в экономическом плане является последующее выщелачивание полученной суспензии гидроксидом калия.

Ключевые слова: сельское хозяйство, экстракция, гуминовые кислоты, диспергирование, кавитация, гуминовые, удобрения.

In modern conditions of work of the plant growing industry, one of the limiting factors in the growth of crop yields is the unbalanced use of mineral fertilizers, the detrimental effect of which can be leveled by the use of organic fertilizers.

One of the most promising types of organic fertilizers are humic fertilizers, which can be successfully used in both traditional and organic farming.

In the production of humic substances, various types of natural raw materials are used, these include: coal (leonardite), oil shale, peat, sapropel. In the conditions of the Republic of Belarus, the most appropriate humate-containing raw material in economic and technological terms is peat. Methods for extracting humic acids from it are directly related to the chemical properties of these substances and, in particular, to their solubility in alkalis. The most available reagents for leaching humic acids are sodium and potassium hydroxides.

The purpose of this research is to analyze the existing methods for obtaining humic acids from peat, which are most applicable in agricultural conditions with maximum technical and economic efficiency.

The research results showed that of all the above methods, the most technologically and economically justified method for the production of liquid humic substances is a combination of physical and chemical methods for the extraction of humic acids.

Of the physical methods, the most promising is mechanohydraulic. This method allows you to combine the primary processing of raw materials with a change in the chemical structures and properties of peat, which will allow the production of humic preparations with a higher content of water-soluble organic substances. Of the chemicals, the most promising in economic terms is the subsequent leaching of the resulting suspension with potassium hydroxide.

Key words: agriculture, extraction, humic acids, dispersion, cavitation, humic, fertilizers.

Введение

В современных условиях работы отрасли растениеводства одним из сдерживающих факторов роста урожайности сельскохозяйственных культур является несбалансированное применение минеральных удобрений. В связи с чем, в растениеводческой практике одним из приоритетных направлений становится применение инновационных агрохимических препаратов для регуляции роста растений. К ним относятся и препараты на основе гуминовых удобрений.

Гуминовые вещества представляют собой группу темных гумусовых кислот, растворимых в щелочах. Их биологическая активность обусловлена сложной молекулярной структурой, включающей азот, фосфор, калий и ряд микроэлементов (цинк, железо молибден, медь). Транспортная, регуляторная и протекторная функции гуминовых кислот обеспечивают их высокую эффективность при использовании в качестве удобрений и стимуляторов роста растений [1].

Сырьем для получения гуминовых удобрений являются органогенные породы, такие как торф, уголь, сапропель и горючие сланцы [2]. По критериям доступности и себестоимости гуматсодержащего сырья для Республики Беларусь наиболее перспективным видом сырья является торф [3]. Бела-

русь занимает второе место по уровню добычи торфа, уступая лишь Финляндии. Общие запасы торфа в республике оцениваются в 4 млрд т, из которых для промышленной разработки пригодны 800 млн т, т. е. порядка 20 % [3].

Способы экстракции гуминовых кислот из сырья напрямую связаны с химическими свойствами этих веществ и, в частности, с их растворимостью в щелочах. Наиболее доступными реагентами для выщелачивания гуминовых кислот являются гидроксиды натрия и калия.

Анализ литературных источников показал, что в данное время существует множество способов получения гуминовых удобрений, однако не существует их четкой классификации, а также не проводился анализ их применимости и эффективности в условиях сельскохозяйственных организаций Республики Беларусь.

Основная часть

Большинство из применяемых в настоящее время технологий экстракции гуминовых кислот из торфа включают в себя следующие операции: первичную обработку сырья, экстрагирование гуминовых веществ и очистку конечного продукта. Эффективность технологий оцениваются полнотой извлечения гуминовых кислот из сырья в сопоставлении с величиной экономических затрат. Полнота извлечения гуминовых кислот зависит от используемого в технологиях метода воздействия на гумат-содержащее сырье.

Выделяют несколько основных методов воздействий на торф для получения из него гуминовых веществ. Они подразделяются на химические, физические и биологические (рис. 1).

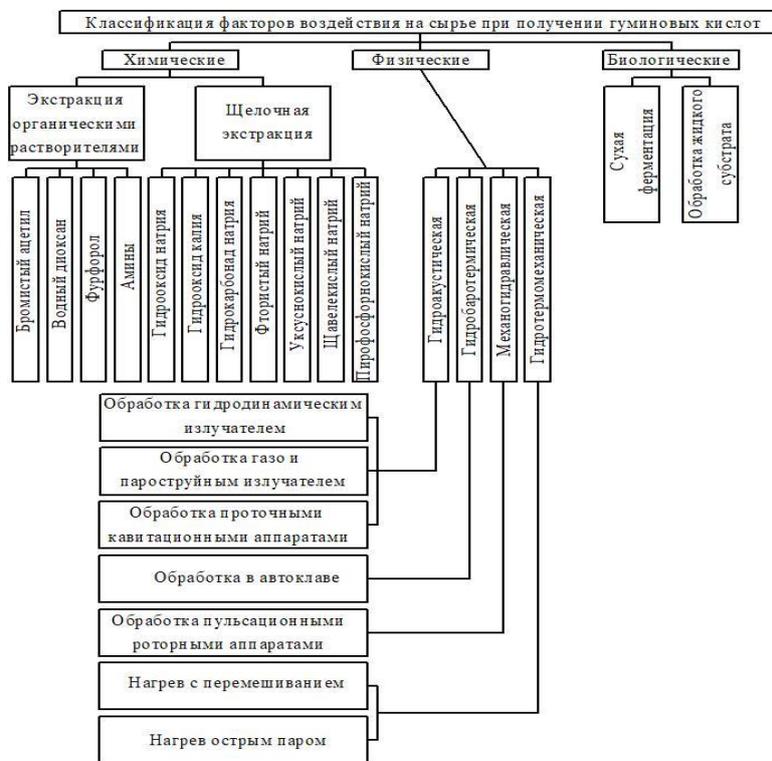


Рис. 1. Классификация факторов воздействия на сырье при получении гуминовых кислот

Химические методы подразделяются на щелочную экстракцию и экстракцию органическими растворителями [4]. Щелочная экстракция основана на растворении гуминовых веществ в водных растворах щелочей с образованием растворимых гуматов и последующем подкислении раствора для осаждения свободных гуминовых кислот. При этом гуминовые кислоты выпадают в осадок [5]. В качестве реагентов для данного метода получения гуминовых кислот могут применяться гидроксиды натрия и калия, сода, фтористый натрий, уксуснокислый, щавелевокислый и пирофосфорнокислый натрий, щавелевокислый аммоний. Экстракция органическими растворителями основана на растворении гуминовых веществ гуматомелановой группы. В качестве растворителей используют бромистый ацетил, водный диоксан, фурфурол и амины [6].

Методы, предусматривающие применение органических растворителей, противоречат химическим свойствам гуминовых кислот, имеющих лучшую растворимость в щелочах, а также являются наиболее затратными по причине высокой стоимости используемых реагентов. Таким образом, из химических воздействий на торф при экстракции гуминовых кислот более перспективным является

метод выщелачивания с использованием гидроксидов калия или натрия, как наиболее доступных и дешевых реагентов. Недостатком химических методов является нарушение природной структуры гуминовых кислот и снижение их биологической активности из-за того, что их некоторая часть не переводится в водорастворимую форму [4].

К *биологическим методам* относят способы производства жидких гуминовых удобрений путем бактериализации сырья штаммами микроорганизмов, способных видоизменять органическое вещество и разрушать внутреннюю оболочку органической структуры торфа или биогумуса [7]. К минусам биологических методов можно отнести сложность контроля и поддержания активности микроорганизмов, низкую производительность и, как следствие, высокую себестоимость получаемого продукта.

Физические методы подразделяются по роду воздействия на сырье на гидроакустическую, гидробаротермическую, механогидравлическую и гидротермомеханическую обработки. Гидробаротермический способ обработки торфа способствует интенсификации выхода из него гуминовых веществ за счет воздействия высокой температуры и давления в автоклаве. Он предполагает окисление торфа в водном растворе NaOH пероксидом водорода при 100...150 °C [8]. Способ имеет существенные технологические недостатки: сложность и длительность процесса (до 12 часов), высокие энергетические затраты, относительно низкий выход гуминовых веществ при значительном расходе окислителя, щелочи и воды [9]. Гидротермомеханические методы экстракции гуминовых веществ подразделяются на конвективный нагрев с перемешиванием и нагрев «острым» паром.

Одним из факторов, позволяющих интенсифицировать процесс экстракции гуминовых кислот, является температура. Известно, что, нагрев торфощелочной суспензии до температуры 80...100 °C позволяет значительно увеличить скорость образования и растворения гуматов [10].

Метод конвективного нагрева с перемешиванием осуществляется в емкостях с механической мешалкой. Опыты показали, что если при холодном экстрагировании в течение 30 минут выход гуминовых кислот из торфа составляет всего 5,73 %, то при нагреве смеси до 50 °C выход гуминовых кислот увеличивается до 12,74 %, а при кипячении – до 29,72 % за тот же интервал времени [11].

При нагревании «острым» паром в обрабатываемый материал неизбежно вводится большое количество воды, образующейся при конденсации пара. Поэтому такой способ нагрева можно применять только в тех случаях, когда разбавление жидкости водой не имеет существенного значения, а нагреваемая жидкость не реагирует с водой. По этой причине «острый» пар обычно применяют для нагревания воды и водных растворов [12].

Разогрев водо-торфяной суспензии острым паром возможен, однако из-за ее разбавления конденсатом концентрация гуминовых кислот будет снижаться, а расход химических реагентов увеличится. Сложность применения данного способа в условиях сельскохозяйственных организаций заключается в регистрации и сертифицированном обслуживании парогенерирующего оборудования.

Гидротермомеханические методы требуют предварительной подготовки (измельчения) сырья и обеспечивают малый процентный выход гуминовых веществ, в связи с чем обычно комбинируются с химическими. К их достоинствам можно отнести, что полученные с их использованием гуминовые вещества обладают наиболее высокой биологической активностью, поскольку содержат водорастворимые кислоты, не подвергшиеся химической модификации.

Общим признаком гидроакустических и механогидравлических методов является использование кавитации в качестве фактора интенсификации процесса экстракции гуминовых кислот из торфа. В то же время эти методы используют разные принципы для генерации этого воздействия. В устройствах для гидроакустической обработки кавитация генерируется посредством протекания непрерывного потока жидкости, газа или пара через излучатель. Аппараты для механогидравлической обработки создают кавитацию за счет импульсного движения потока жидкости в рабочих органах. Наблюдать кавитацию в потоке жидкости можно в том случае, когда происходит быстрое изменение скорости жидкости в потоке. По мере роста скорости потока, статическое давление в жидкости уменьшается, что, в конечном счете, приводит к росту пузырьков газа или, как их еще называют, кавитационных зародышей. В момент схлопывания пузырька газ подвергается сильному сжатию, а его давление и температура достигают значительных величин (до 100 МПа и 1000 °C), что позволяет получить высокую концентрацию (кумуляцию) энергии в очень небольшом объеме [13].

Торф, подвергнутый кавитационной обработке в различных средах, изменяет свой химический состав, что приводит к его активации. На сегодняшний день не вызывает сомнений, что кавитационное воздействие на гетерогенные системы с несущей жидкой фазой – это эффективный подход к решению различных технологических задач современных производств [14].

Уникальность кавитационного воздействия обусловлена образованием кавитационных парогазовых пузырьков, накапливающих энергию при их расширении и порождающих при захлопывании большое количество различных физических эффектов, позволяющих изменять структуру и свойства веществ и материалов, увеличивать межфазную поверхность взаимодействия, ускорять процессы массо- и теплопереноса и т. д. [15]. В ряде случаев кавитация является основным фактором, обеспечивающим интенсификацию технологических процессов.

Гидроакустические методы экстракции гуминовых веществ подразделяются на обработку гидродинамическими и многостержневыми излучателями, обработку газо- и пароструйными излучателями, а также гидродинамическую кавитационную обработку.

В резонансных гидродинамических генераторах используется возбуждение колебаний резонирующих элементов в виде пластин, стержней или мембран набегающей струей жидкости. Основным их недостатком является довольно быстрый выход из строя резонирующих элементов в результате действия динамических нагрузок, соизмеримых с пределом усталостной прочности материала.

Газоструйные излучатели – генераторы акустических колебаний, источником энергии которых служит высокоскоростная газовая струя. Данный эффект основан на создании в струе пульсирующего режима течения; возникающие при этом периодические сжатия и разрежения газа излучаются в пространство в виде акустических волн. Пульсации потока являются следствием возникновения автоколебаний при взаимодействии струи с твёрдым препятствием в виде резонатора, клина или мембраны. Аналогичный принцип работы имеют пароструйные излучатели, в которых источником энергии служит пар под давлением. Газоструйные излучатели являются мощными источниками акустической энергии для газовых сред, где из-за малого волнового сопротивления высокие уровни мощности могут быть получены только при больших амплитудах колебательных смещений частиц, не достижимых при использовании твердотельных излучателей. Основным достоинством гидродинамических и газоструйных генераторов является отсутствие движущихся частей, поэтому они удобны и надёжны при использовании в промышленных ультразвуковых устройствах. Их основной недостаток – зависимость излучаемой мощности от частоты. Мощность растёт с увеличением расхода газа, а значит, и размеров резонансных элементов. При этом их собственная частота снижается, что затрудняет генерацию ультразвука большой мощности на высоких частотах [16]. Гидродинамическая кавитация – явление создания в жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью. Эти полости получили название кавитационных пузырьков.

Примером устройств, генерирующим гидродинамическую кавитацию, является сопло Лавала. Поскольку в реальной жидкости всегда присутствуют мелкие пузырьки газа или пара, то двигаясь с потоком жидкости и попадая в область с пониженным давлением в узкой части устройства, они приобретают способность к неограниченному росту, то есть к увеличению своего объема. Далее, после переноса их жидкостью в область с повышенным давлением, рост пузырьков останавливается, и они начинают стремительно уменьшаться в объеме. Таким образом, в сопле Лавала создается статичная зона, в которой происходит образование и коллапс кавитационных пузырьков [17].

Механогидравлический способ получения гуминовых веществ предполагает кавитационное диспергирование водо-торфяной смеси. Этот способ обеспечивает многофакторное воздействие на материал, что позволяет отнести его к ряду перспективных методов обработки торфа при получении гуминовых веществ [18]. Для механогидравлической обработки используют пульсационные аппараты роторного типа (ПАРТ), обеспечивающие механическое гидроимпульсное и кавитационное воздействия на частицы твердой фазы суспензии. Механическое воздействие на частицы заключается в ударных, срезающих и истирающих нагрузках при контактах с рабочими частями роторного аппарата. Гидроимпульсное воздействие на обрабатываемый материал возникает за счет пульсаций расхода жидкости в каналах ротора и статора. Кавитационное воздействие представлено ударными волнами и кумулятивными струйками, возникающими при схлопывании кавитационных пузырьков [19]. Положительной стороной гидромеханической обработки является то, что в процессе диспергирования происходит механическое измельчение частиц торфа, а следовательно она может производиться без предварительной подготовки сырья [20].

Использование ПАРТ для обработки водо-торфяной смеси является наиболее перспективным, так как в ходе одной операции реализуются ударно-сдвиговые, срезающие и кавитационные виды воздействия на частицы, сопровождаемые измельчением и изменением структуры обрабатываемого материала, что значительно облегчает выход целевых веществ из сырья.

Кавитационная обработка суспензии в безреагентных технологиях получения гуминовых препаратов обеспечивает высокую степень измельчения частиц торфа до 0,2 мм, что интенсифицирует выход гуминовых веществ из внутренних структур обрабатываемого материала, а также повышает содержа-

ние водорастворимых органических веществ в экстрагенте до 70...80 % [21]. Экспериментально установлено, что кавитационное диспергирование торфа в роторно-импульсном аппарате с последующей обработкой 2%-ным раствором щелочи обеспечивает извлечение до 85 % гуминовых кислот от их изначального содержания в сырье [22].

В результате систематизации и анализа способов получения гуминовых веществ из торфа можно сделать вывод, что при производстве гуминовых удобрений в условиях сельскохозяйственных организаций наиболее предпочтительной технологической схемой является совмещение механогидравлической обработки водоторфяной смеси с последующим выщелачиванием при конвективном нагреве. К основным преимуществам такой схемы можно отнести высокую технологическую эффективность, меньшую номенклатуру применяемого оборудования и простоту реализации производства, меньшие затраты энергоносителей и труда.

Заключение

Предложенная в статье классификация способов получения гуминовых веществ позволяет систематизировать их по следующим признакам: природа основного воздействия на сырье, тип химического реагента, вид используемого для интенсификации процесса технического средства.

В результате анализа способов получения гуминовых веществ установлено, что механогидравлический способ обработки торфа, обеспечивающий извлечение до 85 % гуминовых кислот от их изначального содержания в сырье, является наиболее оптимальным для реализации в условиях сельскохозяйственных организаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулик, А. М. Совершенствование технологий переработки гуматсодержащего сырья / А. М. Кулик // Перспективная техника и технологии в АПК: материалы Международной научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов (Минск, 25–26 марта 2021 года) / редкол.: В. П. Чеботарев [и др.]. – Минск: БГАТУ, 2021. – 388 с.
2. Дудкин, Д. В. Основы теории и технологии механохимической переработки древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы: дис. ... док. техн. наук: 05.21.03 / Д. В. Дудкин. – Красноярск, 2020. – 294 л.
3. Кулик, А. М. Анализ источников сырья для получения гуминовых веществ в Республике Беларусь / А. М. Кулик // Актуальные вопросы механизации сельскохозяйственного производства: материалы науч. конф. / – Горки, 2021. – Вып. 6. – 275 с.
4. Наумова, Г. В. Гуминовые препараты и технологические приёмы их получения / Г. В. Наумова // Гуминовые вещества в биосфере. – Москва, 1993. – С. 178–188.
5. Stevenson, E. J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition / E. J. Stevenson. – New York, 1994. – 496 p.
6. Лиштван, И. И. Физико-химические свойства торфа. Химическая и термическая его переработка / И. И. Лиштван // Химия твердого топлива. – 1996. – № 3. – С. 3–23.
7. Порываева, О. В. Биодобрение на основе микробиологически обработанного торфа / О. В. Порываева, Н. Н. Терещенко // Труды регион. научн. практич. конф. – Томск. – 1994. – С. 32–34.
8. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. – Минск: Наука и техника, 1987. – 158 с.
9. Ефанов, М. В. Эффективность новых оксигуминовых стимуляторов роста на основе торфа / М. В. Ефанов [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2008. – № 3. – С. 7–16.
10. Смольянинова, Н. М. Исследование процесса получения гуминовых кислот из торфа / Н. М. Смольянинова, А. Н. Москальчук // Изв. ТПИ. – 1970. – Т. 163. – С. 58–64.
11. Красноберская, О. Г. Сравнительная оценка биологической активности гуминовых веществ торфа, выделенных разными способами / О. Г. Красноберская, Г. А. Соколов, И. В. Симакина, Е. Н. Сосновская, Е. С. Стельмах // Природопользование: сб. науч. тр. / Ин-т природопользования НАН Беларуси. – Минск, 2012. – Вып. 21. – С. 249–254
12. Смородов, Е. А. Физика и химия кавитации / Е. А. Смородов, Р. Н. Галиахметов, М. А. Ильгаметов. – Москва, 2008. – 228 с.
13. Хмелев, В. Н. Применение ультразвуковых колебаний для ускорения процессов при производстве полимерных материалов [Текст] / В. Н. Хмелев [и др.] // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер-2009): материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2009. – С. 151–153.
14. Магсумова, А. Ф. Влияние ультразвуковой обработки на технологические свойства эпоксидного олигомера [Текст] / А. Ф. Магсумова, Л. М. Амирова, М. М. Ганиев // Вестник КГТУ им. Туполева. – 2005. – № 2.
15. Розенберг, Л. Д. Физические основы ультразвуковой технологии [Текст] / Под ред. Л. Д. Розенберга. – М., 1969. – 689 с.
16. Газоструйные излучатели [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://bourabai.kz/physics/0653.html>. – Дата доступа: 29.09.2021.
17. Ысламидинов, А. Ы., Абдалиев У. К., Ташполотов Ы. Образование кавитационных пузырьков при прохождении водяной струи через сопло лавала / А. Ы. Ысламидинов, У. К. Абдалиев, Ы. Ташполотов // Межд. журн. прикл. и фундамент. исслед. – 2016. – № 7–5. – С. 776–778.
18. Способ получения органоминеральных удобрений и технологическая линия для его осуществления: пат. РФ 2296731 / А. Д. Петраков, С. М. Радченко, О. П. Яковлев, А. И. Галочкин, М. В. Ефанов, П. Р. Шотт, В. В. Высоцкая // Опубл. 10.04.2007.
19. Маргулис, М. А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) / М. А. Маргулис. – М., 1984. – 272 с.
20. Голых, Р. Н. Повышение эффективности ультразвукового кавитационного воздействия на химикотехнологические процессы в гетерогенных системах с несущей высоковязкой или неньютоновской жидкой фазой: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Р. Н. Голых. – Бийск, 2014. – 190 л.
21. Получение оксигуминовых препаратов из торфа кавитационным методом / М. В. Ефанов [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 2. – С. 39.
22. Кулик, А. М. Результаты отсеивающего эксперимента по обработке торфа кавитационным диспергатором при получении гуминовых кислот / А. М. Кулик, П. Ю. Крупенин, С. В. Курзенков // Вестн. Белорус. гос. с.-х. акад. – 2021. – № 3. – С. 151–157.