

УДК 665.7.032.53+67.08

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТОРФА И ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2020 г. А. А. Макеенко*

ГНУ “Институт природопользования НАН Беларуси”, 220114 Минск, Республика Беларусь

*e-mail: makeenko1507@mail.ru

Поступила в редакцию 18.09.2019 г.

После доработки 18.09.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Рассмотрена актуальная проблема изучения химического состава отходов (твердых остатков) окисления торфа для поиска путей их рационального использования в сельском хозяйстве и промышленности. Изучены физико-химические свойства и химический состав твердых остатков. Обоснована возможность их использования как добавок к минеральным и органо-минеральным удобрениям, мелиорантам почв и субстратам для выращивания вермикультуры, а также в качестве упрочняющих добавок к различным видам формованного топлива.

Ключевые слова: торф, гуминовые препараты, твердый остаток, окислительная деструкция, гуминовые кислоты

DOI: 10.31857/S0023117720020085

Одно из направлений использования торфа — это его химическая переработка с получением гуминовых препаратов, которые используются в качестве регуляторов роста растений, консервантов силосуемых кормов, биологически активных добавок к рационам животных и минеральным удобрениям, а также в лечебных целях в физиотерапии и ветеринарии [1].

В институте природопользования НАН Беларуси (ранее Институт торфа АН БССР) разработаны эффективные способы и технологические основы получения из торфа гуминовых препаратов с использованием методов окислительной деструкции, которая обеспечивает снижение молекулярной массы гуминовых кислот, повышение их биологической активности, а также пополняет целевые продукты широкой гаммой аминокислот, карбоновых кислот, низкомолекулярных фенольных соединений, обладающих антиоксидантными свойствами [2–5]. По санитарно-гигиеническим показателям, данные препараты безопасны для человека и других объектов окружающей среды (IV класс опасности) и разрешены к применению в сельском хозяйстве на всей территории республики, включая зону земледелия с повышенным радиоактивным фоном [6].

В настоящее время производство и применение гуминовых препаратов расширяется, при этом возникает необходимость решения вопросов эффективного использования побочных про-

дуктов, образующихся в производстве, учитывая, что они могут содержать ценные органические компоненты, но до сих пор эти продукты не находят должного применения. Одной из причин их невостребованности является отсутствие сведений об их физико-химических свойствах и химическом составе. В этой связи первоочередной задачей при выполнении настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств и состава упомянутых побочных продуктов.

Объектом исследований служили твердые остатки от производства гуминовых препаратов “Оксидат торфа” (ОТ) и “Оксигумат” (ОГ).

Регулятор роста растений ОТ, согласно технологическому регламенту, получают методом окисления торфа в водно-аммиачной среде в присутствии пероксида водорода при повышенной температуре (110–120°C) и избыточном давлении, на промышленной установке, расположенной в Пуховичском районе Минской области (п. Свислочь). Препарат ОГ производят также путем окисления торфа пероксидом водорода в водно-щелочной среде при избыточном давлении и повышенной температуре (110–120°C) с использованием катализатора (сернокислый кобальт), на промышленной установке, расположенной в Ляховичском районе Брестской области (д. Флержаново). В этих производствах твердые остатки образуются после стадии разделения на центри-

Таблица 1. Физико-химические свойства исходного торфа и твердых остатков от производства гуминовых препаратов

Показатель	Исходный торф		Твердый остаток производства препаратов	
	для производства “Оксигумата”	для производства “Оксидата торфа”	“Оксигумат”	“Оксидат торфа”
Влажность, %	51.8	52.4	80.7	82.5
Зольность, %	7.8	11.2	23.1	28.2
pH водной вытяжки	6.1	5.9	9.8	8.9

Таблица 2. Элементный состав исходных образцов торфа, используемых в производстве гуминовых препаратов “Оксигумат” и “Оксидат торфа”

№	Объект исследования	Степень разложения R, %	Элементный состав, % на горючую массу				
			C	H	N	O	S
1	Низинный тростниковый торф для производства ОГ	40	60.9	5.3	2.1	31.7	—
2	Древесно-осоковый торф для производства ОТ	40	58.3	5.9	2.6	33.2	—

фуге торфо-щелочной и торфо-аммиачной пульпы на жидкую и твердую фазы.

Также для исследований были отобраны образцы исходных торфов, используемых при изготовлении данных гуминовых препаратов. Физико-химическая характеристика этих торфов и остатков от производства гуминовых препаратов представлена в табл. 1, из которой видно, что торф, используемый в производстве как одного, так и другого препарата, имеет близкие значения по содержанию влаги и золы. Твердые остатки отличаются от исходного торфа высоким содержанием влаги (81–82%) и повышенным содержанием золы, что происходит за счет перехода в целевой продукт значительной части органических компонентов и накопления минеральных веществ. Оба твердых остатка характеризуются щелочной реакцией среды (pH 8.9–9.8), что связано с применением щелочных реагентов при производстве препаратов.

Одна из важных химических характеристик органической части как самого торфа, так и продуктов его переработки – это элементный состав горючей массы.

Значительный научный интерес представляло сравнение элементного состава исходных образ-

цов торфа с элементным составом твердых остатков – побочных продуктов гуминового производства. Анализы по элементному составу выполнены с использованием *Chnos*-анализатора *Varioel* фирмы *Elementar* в ЦАСИ Института физики НАН Беларуси. Элементный состав горючей массы исходных торфов, используемых в производстве ОГ и ОТ, а также образующихся твердых остатков, приведен в табл. 2 и 3.

Анализ экспериментальных данных по элементному составу твердых остатков показывает, что по содержанию отдельных элементов горючей массы они существенно различаются между собой. Так, в твердом остатке, образующемся при получении ОГ, содержится больше углерода (54.5%) в сравнении с его показателем в аналогичном остатке ОТ (50.6%). Это обусловлено более глубокой деструкцией органических составляющих торфа при его окислении в среде раствора гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода и катализатора, когда в жидкую фазу кроме гуминовых веществ переходят другие лабильные кислородсодержащие соединения, в первую очередь углеводы, что повышает относительное содержание углерода в твердом остатке ОГ. Незначительные изменения наблюдаются в

Таблица 3. Элементный состав твердых остатков окислительной деструкции торфа в щелочной и аммиачной среде

№	Объект исследования	Элементный состав, % на горючую массу				
		C	H	N	O	S
1	Твердый остаток ОГ	54.5	3.9	2.4	39.2	—
2	Твердый остаток ОТ	50.6	4.5	3.8	41.1	—

Таблица 4. Групповой состав торфа, используемого в качестве исходного сырья для производства “Оксигумата” (ОГ) и “Оксидата торфа” (ОТ)

Объект исследования	Ботанический вид торфа	Степень разложения R , %	Содержание компонентов в органической массе, % на ОМ						
			Б	ЛГ	ГВ			ТГ	“Л”
					сумма	ГК	ФК		
Торф для производства ОГ	Тростниковый	40	3.4	18.9	56.8	38.1	18.7	8.0	12.9
Торф для производства ОТ	Древесно-осоковый	40	3.5	19.1	53.2	36.0	17.2	10.4	14.8

содержанию водорода, когда в твердом остатке ОГ обнаруживается 3.9% водорода, а в остатке ОТ – 4.5% в расчете на горючую массу.

В сравнении с образцами исходного торфа, в твердых остатках содержание углерода значительно меньше. Так, образец торфа, используемый в производстве ОГ, содержит в горючей массе 60.9% углерода, а в твердом остатке его содержание находится на уровне 54.5%. В образце торфа для производства ОТ содержание углерода составляет 58.3%, а в твердом остатке от его производства – 50% (в расчете на горючую массу).

В процессе окислительной деструкции торфа твердые остатки обогащаются кислородом. Если в исходном торфе, используемом в производстве ОГ, обнаружено 31.7% кислорода, то в твердом остатке ОТ уровень содержания кислорода достигает 39.2% в его горючей массе. Аналогичная тенденция наблюдается и для твердого остатка ОТ: если в исходном торфе содержалось 33.2% кислорода, то в отделяемом твердом остатке его уровень возрастает до 41.1%. Следовательно, окислительная деструкция торфа приводит к снижению содержания углерода и увеличению количества кислорода в твердых остатках, что представляется закономерным.

Сравнительная характеристика содержания водорода в горючей массе исходных образцов торфа и исследуемых твердых остатков показала, что эти значения имеют небольшие различия. Так, содержание водорода в горючей массе исходного торфа для производства ОГ и ОТ составляет 5.3 и 5.9%, а его количество в горючей массе твердых остатков несколько ниже – 4.0 и 4.1% соответственно.

По содержанию азота исходные образцы торфа практически не отличаются. Доля азота в их горючей массе находится на уровне 2.1 и 2.6% соответственно. Последующая химическая переработка торфа приводит к существенным различиям по содержанию азота в этих твердых остатках. Если в остатке от ОГ присутствует 2.4% азота в горючей массе, то в аналогичном твердом остатке ОТ этот показатель возрастает до 3.8%, что связано с использованием водного аммиака в его производстве.

Таким образом, химическая переработка торфа, базирующаяся на окислительной деструкции, приводит к образованию побочных продуктов, существенно отличающихся по элементному составу. При этом твердые остатки обогащаются кислородом при одновременном снижении углерода в их горючей массе, а при использовании в качестве реагента окисления аммиака – азотом.

Химическая характеристика торфа и твердых остатков предусматривала определение их группового состава по методу Инсторфа, который позволяет установить содержание основных компонентов в органическом веществе: битумов (Б), легкогидролизуемых веществ (ЛГ), гуминовых веществ (ГВ), в том числе гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), а также трудногидролизуемых веществ (ТВ) и “лигнина” (Л) [7].

Следует отметить, что в стандартный ход анализов по определению выхода отдельных компонентов в твердых остатках в сравнении с методикой, рекомендуемой для изучения группового анализа самого исходного торфа, внесены необходимые изменения в последовательности определения компонентов. Учитывая щелочную реакцию этих побочных продуктов, в их составе первоначально определяли содержание гуминовых веществ, а в отмытом водой остатке после его сушки на воздухе – битумы. Определение остающихся компонентов проводили в такой же последовательности, как и при анализе самого торфа. Так, после удаления гемицеллюлоз и битумов определяли содержание трудногидролизуемых веществ (целлюлозы) и неокислившегося остатка, принимаемого за “лигнин”.

Результаты определения группового состава образцов торфа, используемого в производстве гуминовых препаратов, приведены в табл. 4.

Как показывают экспериментальные данные, исследуемые образцы торфа имеют близкие показатели по выходу отдельных компонентов в их групповом составе. Как в одном, так и в другом случае практически одинаковое содержание в их групповом составе битумов (3.4 и 3.5% соответственно) и легкогидролизуемых веществ (18.9 и 19.1% соответственно). Также близки показатели в этом сырье по выходу гуминовых кислот (38.1 и

Таблица 5. Групповой состав твердых остатков, образующихся в производстве “Оксигумата” (ОГ) и “Оксидата торфа” (ОТ)

№	Объект исследования	Содержание компонентов в органической массе, % на ОМ						
		Б	ЛГ	ГВ			ТГ	“Л”
				сумма	ГК	ФК		
1	Остаток ОГ	4.2	9.5	30.4	20.3	10.1	25.2	30.7
2	Остаток ОТ	3.0	12.6	33.9	22.6	11.3	20.4	30.1

36.0%) и фульвокислот (18.7 и 17.2%). Характерно, что древесно-осоковый торф содержит несколько больше трудногидролизуемых веществ и “лигнина”, чем тростниковый, что можно объяснить присутствием в ботаническом составе древесных включений.

Результаты, полученные при исследовании группового состава остатков ОГ и ОТ, приведены в табл. 5. Анализ материалов показывает, что групповой состав побочных продуктов гуминового производства имеет свои особенности, что связано с различными технологическими параметрами переработки исходного сырья и, в меньшей мере, – с геоботанической природой исходного торфа. Установлено, что в исследуемых твердых остатках содержится от 3 до 4% битумов, что свидетельствует об их относительной устойчивости к воздействию химических реагентов, используемых при окислении торфа.

Отмечены различия в содержании легкогидролизуемых веществ в этих побочных продуктах. Так, в твердом остатке, отделяемом от ОГ, где торф окисляют в присутствии водного раствора NaOH, сохраняется лишь 9.5% легкогидролизуемых веществ в ОМ, в то время как в остатке от производства ОТ, где окисление торфа проводят в среде водного аммиака, сохраняется 12.6% гемицеллюлоз.

Как в одном, так и другом остатке накапливается более 20% трудногидролизуемых веществ. Разумеется, что это накопление относительное – за счет деструкции других лабильных компонентов, переходящих после окисления торфа в жидкую фазу – целевой продукт.

Окисление торфа приводит также к обогащению твердых остатков “лигнином”, доля которого в обоих случаях составляет более 30% от органической массы.

Обращает на себя внимание тот факт, что оба остатка включают значительное количество гуминовых веществ, в связи с тем, что технология производства препаратов не предусматривает промывку твердых остатков водой после отделения на центрифуге. Содержание гуминовых веществ в остатке ОГ составляет 30%, а в остатке ОТ – до 34%.

Гуминовые кислоты – природные ионообменники, способны регулировать механические свойства дисперсных систем, образуя типичные коагуляционные структуры со всеми присущими им упругопластичными вязкими свойствами и способностью к тиксотропному упрочнению разрушенных композиций.

В [8] установлено, что в природных условиях, например в почвах и торфяной залежи, гуминовые кислоты связаны Ca, Mg, Fe и другими элементами в труднорастворимые соли, поэтому менее способны к структурообразованию, в то время как окислительная деструкция торфа в щелочной среде способствует их переходу в растворимое состояние, активизации функциональных кислородсодержащих групп, а также повышению биологической активности. В этой связи, значительный интерес представляло определение кислородсодержащих функциональных групп окисленных гуминовых кислот в исследуемых твердых остатках в сравнении с гуминовыми кислотами исходного торфа. Известными методами из исходного торфа и твердых остатков были выделены гуминовые кислоты и определено содержание в них кислородсодержащих функциональных групп сорбционным способом по методу Кухаренко [9]. Физико-химическая характеристика исходных и окисленных гуминовых кислот (ГК) представлена в табл. 6.

Результаты определения оптической плотности показывают зависимость ее величины от степени окисленности исследуемого продукта и содержания в нем полярных функциональных групп. Наиболее высокое значение оптической плотности соответствует препарату гуминовых кислот, выделенному из твердого остатка ОГ.

Из данных табл. 6 видно, что ГК различаются по оптической плотности, которая для исходных ГК составляет 0.41, в то время как у ГК окисленных в водно-аммиачной среде этот показатель возрастает до 0.52. Наибольшее значение по оптической плотности имеют гуминовые кислоты, окисленные в щелочной среде (0.59).

Модифицированные ГК характеризуются более высоким содержанием функциональных групп по сравнению с гуминовыми кислотами исходного торфа. Так, количество карбоксильных

Таблица 6. Физико-химическая характеристика исходных и окисленных гуминовых кислот (ГК) твердых остатков

Образец ГК	D ₄₆₅	Функциональная группа, мг-экв/г		
		–COOH	–ОН (фен.)	–C=O (хин.)
Исходный торф	0.41	2.6	3.0	0.5
Твердый остаток ОТ	0.52	3.1	2.8	0.7
Твердый остаток ОГ	0.59	3.9	2.5	0.9

групп возрастает в 1.2 и 1.5 раза, а хиноидных групп – в 1.4 и 1.8 раза, содержание фенольных гидроксиллов для гуминовых кислот, модифицированных при окислении аммиаком, снижается на 7%, а при щелочном окислении – на 17%.

Таким образом, окислительная деструкция гуминовых кислот торфа затрагивает в первую очередь периферические фрагменты макромолекулы, что приводит к возрастанию степени его ароматизации, образованию по месту разрыва связей активных функциональных групп и повышению их биологической активности в целом, что показывает практика их эффективного применения в растениеводстве и животноводстве [10].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что побочные продукты окислительной деструкции торфа обогащены активизированными гуминовыми кислотами. Учитывая предыдущие исследования, подтверждающие в поисковых опытах высокую эффективность как самих гуминовых препаратов, так и побочных продуктов при использовании в составе минеральных и органо-минеральных удобрений, субстратов для выращивания вермикультуры, а также в качестве кормовых добавок для рыбы [11–13], в рамках ГНТП “Природопользование и экологические риски” (2018–2020 гг.) разработана схема и начаты производственные испытания указанных побочных продуктов как средства расширения естественной кормовой базы рыбы и повышения ее продуктивности совместно с РУП “Институт рыбного хозяйства”. Кроме того, учитывая высокое содержание функциональных групп в гуминовой части остатков и их связующие свойства, совместно с Белорусским государственным технологическим университетом были проведены с положительными результатами опыты по их использованию в качестве упрочняющих добавок к формованному топливу на основе целлюлозосодержащих отходов [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследован химический состав исходного торфа и твердых остатков от производства гуминовых препаратов “Оксигумат” и “Оксидат торфа”, образующихся в виде побочных продуктов при разделении после реакционной пульпы на

центрифуге. Выявлены существенные различия в их групповом составе в зависимости от технологических параметров получения препаратов. Учитывая, что исходные образцы торфа имели схожую геоботаническую характеристику, они не могли существенно влиять на различия в составе исследуемых остатков.

2. Выявлено, что окисление торфа в среде гидроксида натрия приводит к его более глубокой деструкции и снижению содержания гемицеллюлоз в твердом остатке, при одновременном обогащении целлюлозой и “лигнином”, по сравнению с твердым остатком, образующимся при окислении торфа в присутствии аммиака. Установлено, что значительная часть остатков представлена гуминовыми веществами (порядка 30% в расчете на органическую массу), так как их промывка водой после разделения послереакционной суспензии на центрифуге не предусмотрена.

3. Исследование физико-химических свойств гуминовых кислот этих остатков показало, что они обогащены кислородсодержащими функциональными группами, благодаря чему их можно рассматривать как гуматсодержащие продукты, обладающие ионообменными, тиксотропными и биологически активными свойствами. Это позволяет определить направления их использования в качестве биологически активных добавок к минеральным и органо-минеральным удобрениям, мелиорантам почв и субстратам для выращивания вермикультуры, а также в виде биологически активных добавок для прудового рыбоводства.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научно-технической программы “Природопользование и экологические риски”, подпрограмма 01 “Рациональное природопользование и инновационные технологии глубокой переработки природных ресурсов”, задание П.1.8. Научный руководитель программы – акад. НАНБ, д.т.н., проф. И.И. Лиштван. Научный руководитель задания – главный научный сотрудник, д.т.н., проф. Г.В. Наумова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларуская навука, 2009. 328 с.

2. *Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф., Макарова Н.Л.* // Материалы международной конференции “Торф в решении проблем энергетики, сельского хозяйства и экологии”. Минск, 2006. С. 132.
3. *Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф., Макарова Н.Л.* // Природопользование. 2001. № 7. С. 123.
4. *Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф., Хрипович А.А., Макарова Н.Д.* // Природопользование. 2002. № 8. С. 144.
5. *Жмакова Н.А., Горбунов А.К., Овчинникова Т.Ф., Макарова Н.Л.* // Природопользование. 2006. № 12. С. 128.
6. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь. Министерство сельского хозяйства и продовольствия РБ. Минск, 2017. 543 с.
7. *Лиштван И.И., Король Н.Т.* Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1975. 320 с.
8. *Белькевич П.И., Чистова Л.Р.* // Тр. Института торфа. 1957. Т. 6. С. 130.
9. *Сысков К.М., Кухаренко Т.А.* // Заводская лаборатория. 1947. Т. 13. № 3. С. 25.
10. *Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф., Макарова Н.Л.* // Природопользование. 1996. № 1. С. 99.
11. *Пироговская Г.В.* Агроэкологическая роль медленнодействующих удобрений с добавками регуляторов роста растений на почвах Беларуси: Автореф. ... дис. докт. сельхоз. наук. Минск: Институт почвоведения и агрохимии, 2001. 45 с.
12. *Наумова Г.В., Линник В.Я., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф., Макарова Н.Л.* // Сельское хозяйство: проблемы и перспективы, сборник трудов. 2003. Т. 1. Ч. 2. С. 205.
13. *Наумова Г.В., Тишкович А.В., Вирясов Г.П., Райцина Г.И., Лях В.В., Шахитина Т.А.* Способ получения органоминерального удобрения. А.с. 1266845 // Институт торфа АН БССР, 1986. 6 с.
14. *Макеев А.А., Наумова Г.В., Хмызов И.А., Соловьева Т.В.* // Труды БГТУ. 2018. № 2. С. 51.