

УДК 661.152.4

Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Войтов И.В., Бышик А.А., Мохорт М.С.

### **Получение органических и органоминеральных удобрений на основе комплексной переработки каустобиолитов**

Дормешкин Олег Борисович – д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии; dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – к.т.н., доцент, проректор.

Войтов Игорь Витальевич – д.т.н., профессор, ректор.

Бышик Александр Александрович - аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии.

Мохорт Марк Сергеевич – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии.

УО «Белорусский государственный технологический университет»,

Республика Беларусь, Минск, 220006, ул. Свердлова, дом 13-а.

*В статье рассмотрен метод получения новых видов органических и органоминеральных удобрений на основе комплексной переработки бурых углей Республики Беларусь. Установлены физико-химические особенности и влияние отдельных параметров на процессы окисления органической массы и щелочной экстракции гуминовых веществ из бурых углей, изучен состав и распределение гуминовых веществ окисленных бурых углей и продуктов щелочной экстракции. Определён оптимальный режим комплексной переработки бурых углей Республики Беларусь, позволяющий достичь выхода 96,4 % гуминовых веществ.*

*Ключевые слова: гуминовые вещества, бурый уголь, органоминеральные удобрения, экстракция, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумат калия.*

### **Current state and prospects of the belarusian phosphorites using in the production of wet process phosphoric acid and complex fertilizers**

Dormeshkin O.B., Hauryliuk A.N., Voitau I.V., Byshyk A.A., Mokhart M.S.

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

*The article examines a method for producing new types of organic and organomineral fertilizers based on the integrated processing of brown coal from the Republic of Belarus. The physicochemical properties and the influence of individual parameters on the oxidation of organic matter and the alkaline extraction of humic substances from brown coal are determined, and the composition and distribution of humic substances in oxidized brown coal and alkaline extraction products are studied. An optimal regime for the integrated processing of brown coal from the Republic of Belarus, enabling a yield of 96.4 % humic substances, is determined.*

*Key words: humic substances, brown coal, organic-mineral fertilizers, extraction, humic acids, fulvic acids, potassium humate.*

#### **Введение**

Одной из глобальных проблем человечества в настоящее время является снижение качества и сокращение площадей сельскохозяйственных угодий, обусловленные интенсивным ростом численности населения и нерациональным землепользованием. С 1950 по 2024 г. мировое население возросло более чем в 3 раза, что привело к снижению площади пахотных земель с 0,45 до 0,18 га на душу населения. По оценкам ООН, два миллиарда человек страдают от недостатка микроэлементов и около трети почв мира уже деградировали – всё это ставит под угрозу как продовольственную систему, так и здоровье человека.

Экологические функции почв, обусловленные их химическими и физико-химическими свойствами, обеспечивают поглотительную способность, деструкцию и минерализацию органических остатков, ресинтез минерального и органического веществ, возврат элементов питания в доступной форме корням растений.

Улучшение экологического состояния и повышение продуктивности земельных ресурсов, при растущей потребности населения в качественных продуктах питания, невозможно без применения органических и органоминеральных удобрений,

обладающих высокой агрохимической эффективностью.

Многообразная роль гуминовых веществ (далее ГВ) в почвообразовательных процессах в значительной мере определяется содержанием в них большого количества функциональных групп, являющихся диагностическим показателем степени гумификации органических веществ почвы. Велика роль ГВ в улучшении физических свойств почв, создании оптимального водно-воздушного режима. Значительное влияние оказывает на тепловой баланс почвы, объемную массу, удельный вес твердой фазы, на формирование физико-химических свойств.

Убыль ГВ обуславливается двумя группами факторов: механическими и биологическими. Основным механическим фактором являются эрозионные процессы, к другим механическим факторам надо отнести разбавление пахотного горизонта почвы менее гумифицированным при увеличении глубины вспашки. Биологический фактор оказывает существенное влияние на дегумификацию почв при сочетании с рядом неблагоприятных условий в интенсивном земледелии, так при внесении минеральных удобрений микрофлора почвы усиленно их потребляет и разрушая при этом

перегнойные вещества почвы. Помимо этого, водорастворимые продукты минерализации органических веществ теряются в результате их вымывания, особенно в условиях промывного водного режима почв [1].

Восполнение гуминовых веществ в условиях интенсивного землепользования невозможно без применения органических и органоминеральных удобрений. Как показал анализ литературы, в качестве источников ГВ наиболее широко используются каустобиолиты – полезные ископаемые, представляющие продукты преобразования остатков растительных и животных организмов под действием геохимических факторов. Наибольший интерес с точки зрения возможности использования для получения органических и органоминеральных удобрений представляют каустобиолиты, относящиеся к категории сингенетичных пород угольного (гумусового) ряда – сапропелиты (содержание ГВ от органической массы 15–36 %), торф (25–40 %), лигнин (20–30 %), бурые угли (50–85 %). [2]. Основными проблемами применения указанных видов сырья в чистом виде являются нахождение основной части ГВ в неусвояемой форме, а также значительное содержание балластной массы (неорганических примесей, негумифицированных органических остатков). Для этих целей проводят их обработку химическими реагентами или физико-химическими методами. Трудность изучения механизмов воздействия на органическую массу заключается в сложности и неоднозначности состава и структуры исходного сырья, что влечет за собой сложность и

неоднозначность химических реакций и физико-химических превращений, а способы изучения данного процесса приобретает экспериментально-статистический характер с выделением общих закономерностей.

В Республике Беларусь накоплен значительный опыт исследований по получению органических и органоминеральных удобрений на основе торфа и сапропеля. Исследованиями в этом направлении в настоящее время занимается Институт природопользования НАН Беларуси, а также отдельные научно-исследовательские лаборатории. Запасы бурого угля в Республике Беларусь оцениваются в 1,5 млрд т: в том числе разведанные – более 160 млн т. Высокая степень гумификации бурых углей Бриневского, Житковичского и Тонежского и других месторождений, а также высокая естественная влажность и зольность делают нецелесообразным применение их для энергетических нужд. В то же время представляется перспективным и целесообразным изучение возможности его использования для получения ГВ и продуктов на их основе (органоминеральных удобрений, биостимуляторов, кормовых добавок).

#### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы обогащённого бурого угля Бриневского месторождения, полученные путём мокрого гравитационного обогащения измельчённого исходного угля в воде. Результаты химического анализа образцов исходного и обогащённого бурого угля приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав образцов бурого угля Бриневского месторождения

Компоненты исходного бурого угля, %								
1. Органическая масса угля – 72,518, в том числе:								
Гуминовые кислоты			Фульвокислоты			Гумин		
55,543			3,017			13,958		
2. Неорганическая масса угля – 27,482, в том числе:								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
16,551	3,268	2,904	2,362	0,952	0,399	0,195	0,097	0,086
Компоненты обогащённого бурого угля, %								
1. Органическая масса угля – 90,999, в том числе:								
Гуминовые кислоты			Фульвокислоты			Гумин		
69,698			3,786			17,515		
2. Неорганическая масса угля – 9,001, в том числе:								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2,776	1,898	1,689	1,131	0,744	0,172	0,102	0,122	0,108

Окисление бурых углей проводилось с использованием в качестве окислителей пероксида водорода, азотной и серной кислот, обеспечивающих наибольшее возрастание содержания ГВ при обработке бурых углей согласно работам ряда авторов [3–5]. На основании литературных данных выбраны условия проведения процесса: температура – 20 °С, соотношение раствор окислителя:бурый уголь – 10:1, продолжительность процесса – 1 час.

На первом этапе исследований было изучено влияние окислителей на состав органической массы

бурых углей Бриневского месторождения. Как показали результаты исследования зависимости состава бурых углей (содержания гуминовых и фульвокислот) от вида и концентрации окислителя (Таблица 2) для всех окислителей характерно наличие экстремума (максимума) по содержанию гуминовых и гумусовых кислот (далее ГК). Не значительное увеличение количества получаемых ГВ (до 8,32 % от исходного значения), обусловлено процессами вторичного окисления гуминовых кислот (далее ГК) до фульвокислот (ФК), а также имеет место потеря

органической массы бурого угля за счет перехода части углерода в углекислый газ.

Исследование процесса щелочной экстракции проводили в термостатируемом реакторе, оснащённом перемешивающим устройством. Полученная суспензия разделялась

центрифугированием на жидкую фазу (гумат калия) и неэкстрагируемый остаток. Параметром оптимизации процесса экстракции являлся выход ГВ, рассчитываемый как отношение водорастворимых ГВ, к их общему количеству.

Таблица 2. Состав органической массы окисленных бурых углей

Образец бурого угля	Содержание, %			Потеря органической массы при окислении, %	Выход растворимых ГВ при экстракции (на 100 г исходного угля)		
	ГК	ФК	Гумин		В количественном выражении, г	От содержания ГВ в исходном угле, %	
Окисленный в HNO <sub>3</sub> , с концентрацией, %	3	71,15	4,86	14,21	0,87	74,59	101,50
	5	73,65	6,26	10,05	1,15	77,57	105,56
	10	67,51	10,82	9,09	3,94	75,24	102,39
	15	54,28	17,54	8,69	11,54	68,85	93,69
Окисленный в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , с концентрацией, %	3	70,74	3,98	16,13	0,18	74,59	101,50
	5	72,21	5,26	12,40	1,25	76,08	103,53
	10	68,87	8,81	10,56	3,04	75,32	102,49
	15	61,29	13,55	10,35	6,39	72,30	98,39
Окисленный в H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , с концентрацией, %	1	73,44	5,86	11,06	0,71	78,73	107,14
	1,5	72,92	7,81	9,38	0,99	79,13	107,68
	2	69,25	13,36	8,44	1,05	79,60	108,32
	3	53,01	24,86	8,18	3,25	74,77	101,76

Результаты исследования влияние основных технологических параметров на процесс щелочной экстракции ГВ из бурого угля (рис. 1) показали, что с увеличением концентрации гидроксида калия возрастает скорость экстракции, при этом максимальный выход гуминовых веществ 99,2–99,6 % наблюдается для 1–2,5 % КОН при продолжительности процесса более 20 ч. Однако делать вывод об оптимальной концентрации гидроксида калия, исходя только из данных зависимости выхода ГВ от концентрации раствора КОН и продолжительности экстракции нельзя, поскольку температура и соотношение реагентов также оказывают существенное влияние как на выход ГВ, так и на скорости процессов экстракции и разрушения ГВ.

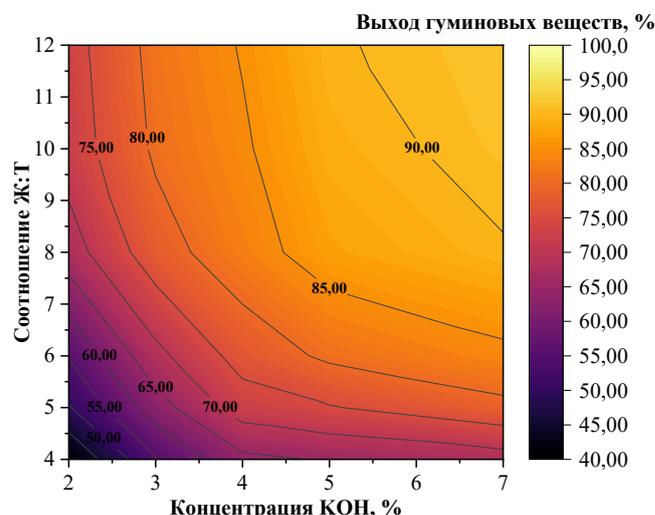
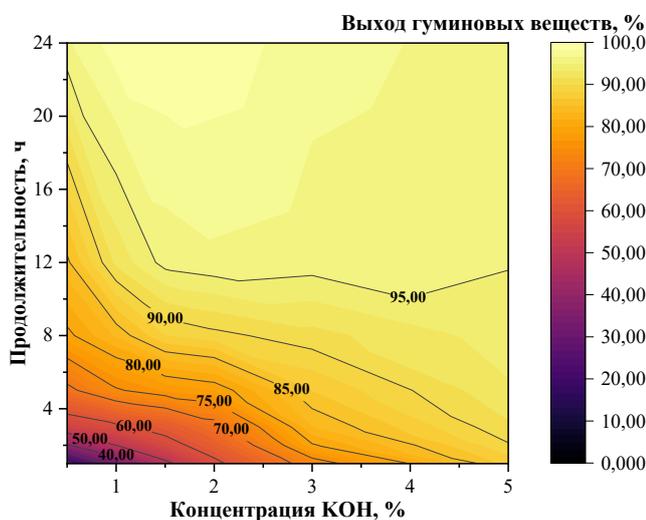
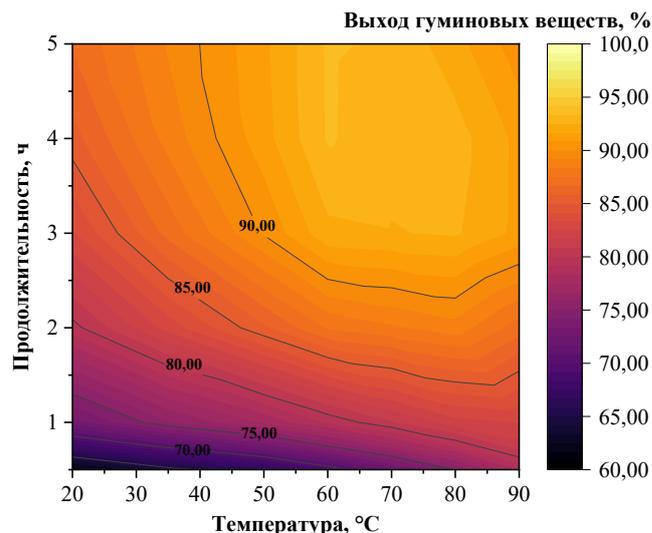


Рис. 1. Зависимость выхода ГВ от основных технологических параметров

Увеличение температуры процесса экстракции приводит к возрастанию скорости и соответственно выходу ГВ, однако одновременно сопровождается увеличением скорости разрушения ГВ и при температуре более 70 °С и продолжительности экстракции свыше 3 часов количество разрушаемых ГК в единицу времени превышает количество экстрагируемых ГВ, что приводит к снижению выхода. При уменьшении соотношения Ж:Т меньше 8 наблюдается резкое снижение скорости экстракции и выхода ГВ, что обусловлено резким возрастанием вязкости смеси и снижением избытка гидроксида калия. Установлено, что изменение концентрации гидроксида калия

оказывает большее влияние на скорость процесса и выход ГВ, чем соотношение Ж:Т, при одинаковом избытке гидроксида калия. Результаты исследования позволили установить оптимальный режим стадии экстракции ГВ из бурых углей. Основные показатели гумата калия и неэкстрагируемого остатка, получаемых при оптимальных параметрах с разделением центрифугированием, представлены в таблице 3. Распределение ГВ после центрифугирования: гумат калия – 85,18 % от исходного количества в БУ; НЭО – 14,82 %, из них 11,22 % свободные ГВ. Суммарный выход свободных гуминовых веществ составил 96,4 %, выход гуминовых кислот – 96,2 %.

Таблица 3. Характеристики продуктов щелочной экстракции гуминовых веществ

Параметр	Гумат калия	Неэкстрагируемый остаток	
		После разделения	После отмывки
Содержание на сухое вещество, %			
1. Гуминовые вещества, в т.ч.:	94,280	32,527	11,498
Гуминовые кислоты	69,154	23,858	8,348
Фульвокислоты	3,756	1,296	–
Калий (в виде гумата и фульвата калия)	21,370	7,373	3,150
2. Азот (органический)	2,287	0,737	0,534
3. Гумин	–	40,451	55,208
4. Неорганический нерастворимый остаток	–	20,788	28,371
5. Гидроксид калия в расчёте на К <sub>2</sub> O, в т.ч.:	4,002	3,277	2,570
Водорастворимый	4,002	1,395	–
Не усвояемый	–	1,883	2,570
Растворимость (по ГОСТ Р 54221–2010), %	100	34,01	11,42
pH (по ГОСТ 27979-88)	10,95	10,24	8,25

Было установлено, что гидроксид калия реагирует не только с ГК и ФК, но и с гумином, в следствии чего часть калия из водорастворимой формы переходит в усвояемую. Неэкстрагируемый остаток после центрифугирования содержит значительное количество жидкой фазы (до 70 %), что обуславливает высокое остаточное содержание ГВ в нем (до 32,5 %), усложняет процесс отмывки и приводит к потере части ГВ. В связи с чем был выполнен дополнительный комплекс исследований по изучению возможности повышения содержания ГВ в НЭО с последующим использованием его в производстве органоминеральных удобрений. В частности, была изучена возможность перевода гумина в ГК и ФК с применением окислителя.

Анализ полученных данных показал, что с увеличением соотношения Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/НЭО происходит увеличение содержания ГВ, при чём как растворимых, так и связанных, достигая максимума при соотношении Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/НЭО = 0,3. Дальнейшее увеличение количества окислителя приводит к преобладанию процессов вторичного окисления, при этом содержание связанных ГВ снижается в результате вторичного окисления нерастворимых ГК и за счет их растворения в результате высвобождения ионов калия в ходе окислительного разрушения гуматов и фульватов.

Увеличение температуры позволяет существенно повысить содержание как свободных (до 57 %), так и связанных ГВ (до 10 %) в неэкстрагируемом остатке.

При этом дальнейшее увеличение температуры свыше 50 °С приводит к снижению суммарного содержания ГВ, что обусловлено процессами вторичного окисления и потерей органической массы в связи с переходом части углерода в СО<sub>2</sub>. Таким образом, для неэкстрагируемого остатка, как и для исходного бурого угля, характерно протекание вторичного окисления ГК до ФК, о чём свидетельствует резкое снижение содержания свободных ГК и возрастание количества ФК.

Установлено, что процесс окисления неэкстрагируемого остатка пероксидом водорода сопровождается образованием гумата калия, за счет взаимодействия молекул ГК с содержащимся в нем КОН. Данное явление оказывает положительный эффект, за счет конверсии твердого продукта (ГК) в растворимую форму (гумат калия), с последующим его отводом из зоны реакции, способствуя диффузии молекул пероксида водорода к поверхности гумина.

Наличие связанных ГВ (нерастворимых ГК и гуматов) обуславливает необходимость введения дополнительного количества гидроксида калия на стадии получения ОМУ из НЭО для перевода их в растворимую форму.

Характеристики целевых продуктов – гумата калия и комплексных органоминеральных удобрений, полученных на основе бурых углей при оптимальных параметрах стадии щелочной экстракции гуминовых веществ и окисления неэкстрагируемого остатка, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Характеристики комплексных органоминеральных удобрений

Параметр	Гумат калия	Жидкое ОМУ	Твердое ОМУ
Массовая доля гуминовых веществ, %	84,120	24,964	24,852
Гуминовых кислот	80,588	22,312	15,778
Фульвокислот	3,532	2,652	9,074
Массовая доля азота, %	2,892	6,965	6,015
Массовая доля фосфора в пересчёте на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	–	4,870	23,104
Массовая доля калия в пересчёте на K <sub>2</sub> O, %	14,880	7,145	22,878
Массовая доля натрия в пересчёте на Na <sub>2</sub> O, %	0,046	0,012	0,072
Массовая доля кальция в пересчёте на CaO, %	0,128	0,087	0,525
Массовая доля магния в пересчёте на MgO, %	0,195	0,132	0,798
Массовая доля нерастворимого остатка, %	–	–	7,085
Растворимость (по ГОСТ Р 54221–2010), %	100	100	92,915
pH (по ГОСТ 27979-88)	9,07	7,55	8,10

### Заключение

Результаты выполненного комплекса исследований позволили сделать вывод о возможности использования бурых углей Бринёвского месторождения для получения органических и органоминеральных удобрений. Установлен оптимальный режим экстракции гуминовых веществ из бурых углей Республики Беларусь, позволяющий достичь выхода 96,4 % гуминовых веществ. Показана возможность переработки неэкстрагируемого остатка щелочной экстракции гуминовых веществ с получением на его основе комплексные органоминеральные удобрения. Установлено преобладание процессов вторичного окисления гуминовых кислот до фульвокислот, над процессами перехода гумина в гумусовые кислоты для бурого угля Бринёвского месторождения и неэкстрагируемого остатка щелочной экстракции. Полученные по результатам исследования органические и органоминеральные удобрения по содержанию макроэлементов и гуминовых веществ отвечают требованиям регламента Европейского парламента № 2019/1009 для размещения удобрений, органических улучшителей почв и немикробных биостимуляторов (НБУ) на рынке ЕС.

### Список литературы

1. Ли Синьюй и др. Влияние длительного применения различных удобрений на популяции микроорганизмов и ферментативную активность почвы // *Агронаука*, 2023. - Т. 1. - № 1. - С.134-141.
2. Минеральные ресурсы [Электронный ресурс]. – URL: <https://old.bigenc.ru/geology/text/3039231> (дата обращения 25.08.2025).
3. Москаленко Т. В. и др. Деминерализация бурого угля Харанорского месторождения // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. - 2021. - № 12-1. - С. 148-158.
4. Карипова Г. Ж. и др. Изучение влияния модифицирующего воздействия на экстракционный выход битуминозных веществ бурого угля // *Успехи химии и химической технологии*. - 2016. - Том XXX. - № 9. - С. 95-96.
5. Усанбаев Н. Х. и др. Влияние на растворимость трикальцийфосфата гуминовых кислот окисленного ангреноского угля азотной кислотой в присутствии уксусной кислоты [Электронный ресурс] // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – 2017. – № 3 (36). – URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/4501> (дата обращения 25.08.2025).