

СПОСОБИ ВИЛУЧЕННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ЯК ФУНКЦІОНАЛЬНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ҐРУНТІВ

Декуша Г.В., Авдєєва Л.Ю., Турчина Т.Я., Макаренко А.А.
Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України,
tbds_ittf@ukr.net

Abstract

Promising methods of extracting humic acids from brown coal and peat as sources of humic fertilizers are presented. Besides the basic method of alkaline extraction, various promising methods are described, such as mechanical-chemical extraction, ultrasonic or microwave processing, electrolysis, catalytic oxidation, hydrothermal conversion and hydrodynamic cavitation.

Keywords: *humic acids, methods, extraction, treatment*

Вступ. В сучасних надскладних соціально-економічних умовах, що склались в Україні вкрай важливо раціонально використовувати, зберігати та відновлювати наші унікальні чорноземи – природний дар, частка якого становить близько 60% території країни. Родючість ґрунту залежить від взаємопов’язаних фізичних (кліматичні умови, особливості структури, здатність до утримання води, щільність тощо), хімічних (рН, вміст макро- та мікроелементів та ін.) та, найважливіше, біологічних факторів (органічні речовини, мікроорганізми), які утворюють систему циклічних процесів перетворення неорганічних речовин в органічні.

Серед багатьох агротехнічних способів відтворення родючості ґрунтів, ефективним є внесення гумінових речовин (гумінові кислоти, фульвокислоти, їх солі, гуміни та ін.), які отримують шляхом екстракції з бурого вугілля, торфу та деревної сировини з послідуною їх активацією. В залежності від вихідної сировини, способу вилучення та активації гумінові речовини набувають різних властивостей, тому удосконалення методів одержання добрив на їх основі потребує подальших досліджень [1].

Метою роботи є аналіз існуючих традиційних та інноваційних фізико-хімічних способів вилучення гумінових кислот (ГК).

Матеріали та методи. Аналітичні дослідження стану традиційних та розвитку інноваційних фізико-хімічних способів вилучення гумінових кислот. Для проведення досліджень використовувались провідні наукові видання останніх років.

Результати та обговорення. Основну масу природних гумінових речовин складають ГК та їх солі. ГК представляють собою суміш високомолекулярних (20 – 30 тис. Да) аморфних кислот нерегулярної будови, що містять 25 – 35% кисню, який входить до складу спиртових, фенольних, гідроксильних, карбоксильних та хіноїдних груп і разом з системою подвійних зв’язків вносить основний вклад в механізми біоактивної дії ГК. Система зв’язків, кількість та співвідношення кисневмісних груп в ГК залежить від їх способу отримання та активації, які умовно розділяють в залежності від виду реагенту або технологічних прийомів.

Вибір виду реагенту впливає на те, наскільки вилучені ГК будуть відрізнятися від нативних. Найбільш близькі до нативних ГК отримують екстрагуванням вихідної сировини лужними розчинами. Розрізняють сильні (NaOH, KOH), середні ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, етилендіамінтетраоцтова кислота) та менш ефективні слабкі (ацетилацетон, купферон, тетрагідрофуран тощо), останні потребують змішування з сечовиною у високих концентраціях. При обробці лужного екстракту кислотами відбувається осадження власне ГК. Підвищення температури екстрагування до 100°C в певних випадках дозволяє значно збільшити вихід (на 20 – 30%) ГК; їх вихід залежить також від концентрації лужних реагентів та гідромодулю. В деяких способах виділення застосовують твердофазні реакції при температурах 100 – 400°C , використовуючи те, що для деяких видів сировини характерний високий природний вміст води [2].

Метод екстракції гумінових речовин з використанням NaOH з послідуною обробкою HCl рекомендовано Міжнародним товариством гумінових речовин [3].

Далекі від нативних ГК отримують дією інших окислюючих реагентів (перекис водню, азотна кислота, перманганат калію тощо), отримуючи модифіковані варіанти кислот, для яких також притаманні високі біоактивні властивості [2].

В окремих видах джерел ГК не вдається екстрагувати лужними реагентами. В цьому випадку проводять кислотну активацію сировини розбавленими мінеральними кислотами (1%-ю соляною, азотною, сірчаною, ортофосфорною). Активацію проводять при кімнатній температурі впродовж 20 хв. При цьому найбільша повнота вилучення (80%) досягається після обробки ортофосфорною кислотою. Однак, при кислотній активації можуть спостерігатися побічні ефекти: при активації азотною та сірчаною кислотами відбувається окисно-гідролітична деструкція бурого вугілля, при використанні соляної кислоти – розрив зв'язків карбоксильних груп, для фосфорної кислоти – введення в молекулу гумінових сполук H_2PO_4 -іону. В такому випадку отримані ГК відрізняються від нативних [2].

Для прискорення кінетики реакції, інтенсифікації тепло- та масообмінних процесів, зниження енерговитрат, тривалості екстрагування та підвищення виходу ГК досліджується вплив різних технологічних прийомів отримання та фізико-хімічних способів активації ГК: механічне подрібнення та диспергування, застосування ультразвукового та мікрохвильового випромінювання, каталітичне окислення, кавітаційна обробка, гідротермальна конверсія та ін.

У [4] в результаті експериментальних досліджень встановлено, що механічна активація вивіреного вугілля за допомогою планетарного кульового млину пришвидшує вилучення ГК, оптимізує їх молекулярну структуру та склад. Оптимальними визначеними параметрами були: масове співвідношення матеріалу і сталевих шарів – 9:1 відповідно, швидкість помелу – 200 об/хв, час помелу – 200 хв, співвідношення шарів діаметрами 5:10:15 мм становило 48:42:45 та 56:42:37 відповідно. За цих умов вилучення ГК з активованого

вугілля досягає 82,3%, що на 15% вище, ніж у неактивованого, також збільшився вміст насичених киснем функціональних груп.

Додаткове застосування ультразвукової обробки на стадії лужної екстракції дозволяє підвищити ефективність екстрагування ГК з торфу на 60% [5]. Обробка бурого вугілля з використанням ультразвукового реактора рупорного типу забезпечила вихід ГК на рівні 72% та скорочення традиційного часу реакції обробки до 30 хв [6].

В [7] порівняно ефективність використання мікрохвильової енергії та ультразвукової обробки для прискорення лужної екстракції гумінових речовин, в т.ч. ГК, з морських відкладень. Для цього проводили дві повторні екстракції ГК 0,1М розчином NaOH із зразків, що були попередньо оброблені ультразвуком та кислотою для видалення карбонатної фракції (потужність ультразвуку – 17 кГц, 6М HCl, час обробки – 15 хв). Отриману фракцію ГК відділяли від фульвових кислот додаванням 6М HCl. Автори зазначають, що найбільш значущими факторами, які впливають на вилучення як фульвових кислот, так і ГК були температура та кількість повторних екстракцій. Оптимальними встановлено температуру 150°C та подвійне екстрагування ГК. Однак, при застосуванні мікрохвильової енергії були отримані більш високі концентрації ГК і фульвових кислот з морських відкладень, ніж ті, що були отримані після звичайного перемішування та ультразвукового опромінення.

При направленому каталітичному окисленні ГК (дією O_2 , HNO_3 , H_2O_2 або $KMnO_4$) функціональні групи зазнають значних змін. Механізм окислення бурого вугілля та активації поверхні залишається складним і не повністю вивченим, але вважається, що включення кисню на поверхню бурого вугілля відбувається на початкових стадіях процесу. Окислення індукує утворення заряду на поверхні бурого вугілля, підвищує рухливість катіонів і аніонів, що в свою чергу сприяє утворенню карбоксильних і фенольних груп в гумінових кислотах [8].

Одним з нових методів виробництва ГК є застосування електролізу в розчині NaOH. Цей спосіб дозволяє створити активне окисне середовище та отримати 10 – 40% ГК при кімнатній температурі. При цьому основними факторами впливу для покращення їх виходу та пришвидшення реакції є контроль ступеню окислення, регулювання потенціалу електроду, матеріал електроду (платина, графіт, свинець, нікель), температура та концентрація електроліту, каталізатори (пентоксид ванадію, хлорид кобальту) [8].

Відомі способи екстрагування ГК із застосуванням гідротермальної конверсії, під час якої вода знаходиться в надкритичному стані, тобто при високих температурах (вище 230°C) та тиску (2 – 10 МПа), і діє як реакційне рідке середовище, в якому розчиняються органічні неполярні речовини за рахунок зменшеної в'язкості та діелектричної проникності води, послаблених водневих зв'язків та збільшеної константи іонізації. Досліджено вилучення ГК та фульвових кислот з вивіреного вугілля з гідротермальним окисленням з допомогою нанooksиду міді як каталізатору, $Fe_2O_3 - V_2O_5$ як бінарного твердого кислотного каталізатору та H_2O_2 як окислювача [9]. Як альтернативний метод,

що забезпечує високий вихід ГК високої чистоти та низький вміст важких металів є двоступеневий процес, який включає обробку сировини азотною кислотою з наступною гідротермальною екстракцією розчином гідроксидом калію (200°C впродовж 6 год). У даному методі попередня кислотна обробка знижує вміст золи у вихідному вугіллі, тоді як лужна гідротермальна обробка збільшує вихід ГК. Перевагами методу є висока швидкість реакції, високий вихід та ефективне розділення продуктів, однак він потребує спеціального обладнання та енерговитрат [9].

В [10] розроблено енергоощадний спосіб вилучення ГК з торфу за допомогою кавітаційних механізмів, реалізованих в кавітаційному екстракторі. Питомі енерговитрати при проведенні екстрагування в ньому знижуються в 2 – 8 разів (в залежності від структури сировини) у порівнянні з апаратом ударного типу. Відомі також методи мікробної активації гумінових речовин та кислот [11], однак вони стикаються з такими проблемами, як технологія незрілого штаму, тривалість обробки, низький вихід і низька розчинність ГК.

Висновки. Аналіз різних існуючих фізико-хімічних методів вилучення ГК показав великий потенціал та перспективність розробок нових енергоощадних технологій виробництва гумінових добрив, розвиток яких сприятиме прогресу у відновленні та збереженні родючості ґрунтів.

Список використаної літератури:

1. Зубкова Ю. Н., Ін. Природні гумінові речовини: взаємозв'язок природи, способів виділення, фізико-хімічних і біоактивних властивостей: монографія. Донецьк : Дон. нац. ун-т, 2010.
2. Корнієнко Я. М., Степанюк А. Р. Процес одержання мінерально-гумінових твердих композитів: монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2013.
3. Extraction of humic acids from different origins: a review / H. Quiroz-Urzola та ін. *IOP conference series: materials science and engineering*. 2021. С. 012044. URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1154/1/012044>.
4. Preparation of humic acid from weathered coal by mechanical energy activation and its properties / X. Feng та ін. *Minerals*. 2024. Т. 14, № 7. С. 648. URL: <https://doi.org/10.3390/min14070648>.
5. Application of a modified method of humic acids extraction as an efficient process in the production of formulations for agricultural purposes / D. Nieweś та ін. *Polish journal of chemical technology*. 2023. Т. 25, № 3. С. 31–39. URL: <https://doi.org/10.2478/pjct-2023-0022>.
6. Al-Akbari R., Manasrah A. D., Nassar N. N. Production of humic and fulvic acid analogs through the ultrasonification of low-rank lignite coals. *Reaction chemistry and engineering*. 2023. Т. 9, № 3. URL: <https://doi.org/10.1039/D3RE00422H>.
7. Romarís-Hortas V., Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera P. Application of microwave energy to speed up the alkaline extraction of humic and fulvic acids from marine sediments. *Analytica chimica acta*. 2007. Т. 602, № 2. С. 202–210. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.022>.
8. Advances and challenges in humic acid production technologies from natural carbonaceous material wastes / E. Sarlaki та ін. *Chemical engineering journal*. 2024. Т. 498. С. 155521. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155521>.
9. Zhang X. Y., Zhen W. J., Sun M. G. Green preparation process of fulvic acid from qitai weathered coal based on hydrothermal method. *Modern chemical industry*. 2017. Т. 37, № 2. С. 116–119.
10. Гоженко Л. П. Інтенсифікація тепломасообмінних та гідродинамічних процесів при екстрагуванні рослинної сировини із застосуванням методу дискретно-імпульсного введення енергії : Кандидатська дисертація. Київ, Україна, 2016.
11. Biodegradation of organic compounds in the coal gangue by *Bacillus* sp. into humic acid / C. Liu та ін. *Biodegradation*. 2023. Т. 34. С. 125–138.