

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ОКИСЛЕННОГО БУРОГО УГЛЯ

Ермагамбет Б.Т.¹, Нургалиев Н.У.², Сыздыкова А.А.³, Маслов Н.А.⁴

Email: Yermagambet1155@scientifictext.ru

¹Ермагамбет Болат Толеуханулы – доктор химических наук, профессор, директор;

²Нургалиев Нуркен Утеуович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

³Сыздыкова Акбота Амангельдыкызы – младший научный сотрудник;

⁴Маслов Николай Александрович – главный специалист по энергетике и автоматизации,
ТОО «Институт химии угля и технологии»,
г. Астана, Республика Казахстан

Аннотация: в статье описаны практическое применение и эффективность гуминовых веществ (гуминовых и фульвовых кислот), которые нашли широкое использование в различных отраслях промышленности, особенно в растениеводстве, животноводстве, химии, металлургии, нефтедобывающей промышленности. Также в работе получены гуминовые удобрения (гумат калия) с применением электрофизического воздействия и исследован их химический состав методом электронной микроскопии, описан способ извлечения из гумата калия гуминовых и фульвовых кислот.

Ключевые слова: гумат калия, гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвовые кислоты.

PROSPECTS OF THE APPLICATION OF HUMIC SUBSTANCES AND THEIR RECEIVING FROM OXIDATED DRILLED COAL

Yermagambet B.T.¹, Nurgaliyev N.U.², Syzdykova A.A.³, Maslov N.A.⁴

¹Yermagambet Bolat Toleukhanuly – Doctor of Chemical Science, Professor;

²Nurgaliyev Nurken Uteuovich – Candidate of Chemical Science, Leading Researcher;

³Syzdykova Akbota Amangeldykyzy – Junior Researcher;

⁴Maslov Nikolay Alexandrovich – Chief Specialist for Energy and Automation,
LLP "INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY",
ASTANA, REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Abstract: the article describes the practical application and effectiveness of humic substances (humic and fulvic acids), which are widely used in various industries, especially in crop production, animal husbandry, chemistry, metallurgy, and the oil industry. Also, humic fertilizers (potassium humate) were obtained using electrophysical effects and their chemical composition was studied by electron microscopy; a method for extracting humic and fulvic acids from potassium humate was described.

Keywords: potassium humate, humic substances, humic acids, fulvic acids.

УДК 665.7.032.54

Гуминовые вещества входят в состав органического вещества почв, торфов, ископаемых углей, некоторых сланцев и сапропелей. Образование гуминовых веществ или гумификация — это второй по масштабности процесс превращения органического вещества после фотосинтеза. Часть отмерших остатков минерализуется до CO₂ и H₂O, остальное превращается в гуминовые вещества. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается 0,6-2,5•10⁹ т углерода [1].

В отличие от синтеза в живом организме, образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу естественного отбора — остаются самые устойчивые к биоразложению структуры. В результате получается стохастическая, вероятностная смесь молекул, в которой ни одно из соединений не тождественно другому. Таким образом, гуминовые вещества — это очень сложная смесь природных соединений. Их основными компонентами являются:

- ароматические и гетероциклические группировки — различные азотсодержащие гетероциклы, фенолы, ароматические альдегиды и ароматические карбоновые кислоты;
- алифатические и алициклические группы — аминокислотные и углеводные;
- функциональные группы, в которые входят прежде всего карбоксильные и фенолгидроксильные, обуславливающие кислотные свойства, а также, по-видимому, спиртовые гидроксилы, кетонные и альдегидные группы и метоксилы [2].

У гуминовой кислоты есть подкомпонент, который имеет схожую молекулярную структуру, но уникален в своих преимуществах и химическом составе — фульвовая кислота. Фульвокислоты — группа гумусовых кислот (гуминовых и фульвовых), растворимых в воде, щелочах и кислотах. В структуре фульвокислот было установлено наличие ароматических и алифатических частей. Ароматическая часть в

их молекулах выражена менее ярко, и преобладающее значение имеют боковые цепи, т.е. алифатические (углеводные и аминокислотные) компоненты молекулы, несущие кислые функциональные группы. Благодаря этому фульвокислоты хорошо растворимы в воде и весьма подвижны. Их водные растворы имеют кислую реакцию (рН 2,6-2,8) и оказывают разрушающее действие на минералы. Наличие большого числа карбоксильных и фенолгидроксильных групп обуславливает высокую способность связывать катионы, которая у фульвокислот достигает 200-670 мг•экв на 100 г кислоты.

За последние 20 лет интерес к гуминовым веществам значительно расширился и в настоящее время гуминовые вещества наибольшее применение нашли в следующих областях промышленности:

- в растениеводстве как стимулятор роста для повышения урожайности различных сельскохозяйственных культур (зерновых, овощных, плодовых, бахчевых, технических культур, корнеплодов и др.), улучшения качества получаемой продукции и снижения её себестоимости;
- в животноводстве для повышения продуктивности и сохранности сельскохозяйственных животных, в том числе птицы и рыбы;
- в экологии при проведении природоохранных мероприятий: рекультивации техногенно-загрязнённых почв, очистке сточных вод, уходе за лесозащитными насаждениями и т.д.;
- в нефте- и газодобыче на всех этапах: от буровых работ, где препараты помогают укреплять стенки скважин и разжижать растворы, до восстановления экологических параметров почвы и воды в местах бурения и нефтедобычи;
- в химии, в металлургии для изготовления составов для точного литья, в нефтедобывающей промышленности в качестве буровых растворов и т.д.

Активное использование гуминовых веществ в агрономии обуславливается их положительным влиянием состояние почвы, а также на рост и развитие растений. Это объясняется тем, что гуминовая кислота является источником поступления в почву макро- и микроэлементов, необходимых для роста и развития растений. Экспериментально было показано, что в присутствии гуминовых веществ проницаемость клеточных мембран выше [3], что способствует увеличению поступления в неё азота, фосфора, калия, железа, и устойчивости растений к широкому спектру неблагоприятных факторов (пестициды, заморозки, засухи, повышенное содержание солей в почве) [4]. Также доказано, что гуминовые вещества повышают интенсивность фотосинтеза и дыхания, усиливают белковый и фосфорный обмен в растениях [5].

Фульвовая кислота играет ключевую биологическую роль, перенося микроэлементы и все необходимые питательные вещества из почвы в растения. Ее уникальная способность взаимодействовать с минералами приводит к образованию комплексов, обладающих поистине целительными свойствами. В результате присоединения минеральные вещества растворяются и становятся легкоусвояемыми для растений и живых организмов.

Кроме того, фульвокислота способствует улучшению растворимости минералов в воде, а невысокий молекулярный вес позволяет ей свободно проникать сквозь клеточную мембрану. Таким образом, она способствует всасыванию питательных веществ и микроэлементов из почвы, легко попадая внутрь каждой клеточки растения.

Фульвовая кислота улучшает обменные процессы, восстанавливает энергетические запасы в клетках, обладая антиоксидантными свойствами, нейтрализует тяжелые и ядовитые металлы, способствует выведению токсинов из живого организма.

Результаты исследования влияния фульвовых кислот на рост растений, качество плодов и урожайность томатов показало, что внекорневое внесение фульвокислоты в количестве около 0,8 г/л может быть использовано для стимулирования роста растений и увеличения товарного урожая при выращивании томатов [6].

Широкое применение гумусовые кислоты нашли в химии. Гуминовые кислоты активно используются в качестве модификаторов в процессах окисления [7]. Результаты исследований могут служить основой для разработки эффективных каталитических систем для новых «бесхлорных» экологически безопасных каталитических способов получения ценных органических и неорганических фосфорсодержащих соединений.

Было исследовано каталитическое влияние гуминовых кислот на гидролиз атразина [8]. Установлено, что атразин при смешивании с гуминовыми кислотами разлагается гораздо быстрее, чем в кислом растворе без гуминовых кислот. Зависимость скорости гидролиза и периода полураспада (τ^{12}) атразина от концентрации гуминовых кислот показывает, что степень гидролиза этого токсиканта возрастает с увеличением содержания гуминовых кислот в реакционной системе.

Гуминовые кислоты также используются в качестве сырья для получения катализатора на основе циркония в реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея для восстановления альдегидов и кетонов в спирты [9]. Результаты показали, что катализаторы Zr-ГК (гуминовая кислота) оказались эффективными в процессах конверсии фурфурола с высоким выходом фурфурилового спирта (до 97%) и конверсии других карбонильных соединений с различной структурой в мягких условиях. Данный метод

конструирования катализаторов с использованием гуминовой кислоты в качестве сырья позволит утилизировать низкосортный уголь. Установлено, что гуминовая кислота способствует повышению активности катализатора на основе железа для сжижения угля [10]. Хелатное соединение железа с гуминовой кислотой, радиусы макромолекул которой могут составлять от 6 до 50 нм, находится в высокодисперсном состоянии. Fe^{2+} или Fe^{3+} были тонко диспергированы в матрице гуминовой кислоты посредством ионного обмена с группами $-\text{COOH}$ или хелат с карбонильной группой в макромолекулах гуминовых кислот. В результате был получен сжиженный уголь с высокой степенью конверсии и выходом угольного масла.

Фульвовая кислота в химии известна своими окислительными свойствами, она способствует увеличению скорости реакции Фентона (окисление железа II перекисью водорода), что указывает на образование комплексов Fe (II)-фульвата, которые реагируют с перекисью водорода более быстро, чем комплексы Fe (II)-аква [11].

В ТОО «Институт химии угля и технологии» (г. Астана) разработана инновационная технология получения высококачественного гуминового органоминерального удобрения «Казуглегумус» (гумат калия) (рис. 1) из отечественного окисленного бурого угля (высококонцентрированный жидкий раствор). Данная технология основанна на кавитационном диспергировании гуматсодержащих веществ (угля) путем воздействия мощным электрофизическим воздействием.

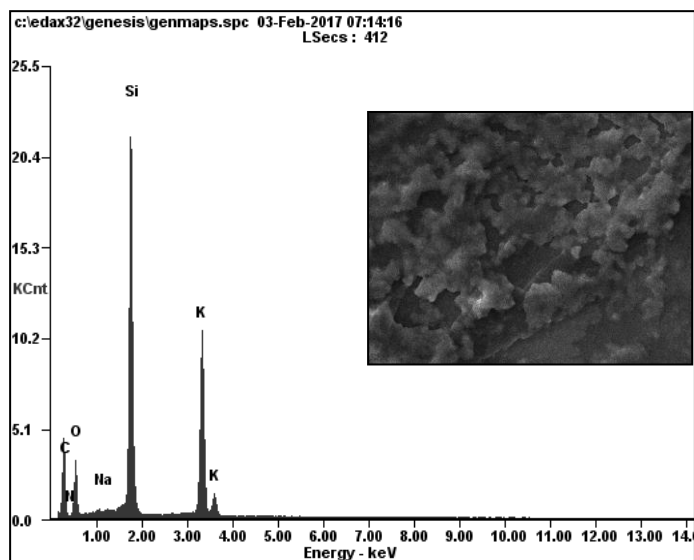


Рис. 1. Гуминовое удобрение «Казуглегумус»

Исследование элементного состава, структуры и размерности гумата калия проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем растровом электронном микроскопе SEM (Quanta 3D 200i) с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDAX). Образцы закрепляли на медном держателе с помощью проводящей клейкой бумаги. Предварительно на поверхность образцов в специальной вакуумной установке наносили тонкий проводящий слой углерода для лучшего прохождения зарядов. Энергия возбуждающего пучка электронов при анализе была 15кэВ, рабочее расстояние 15 мм.

На рисунке 2 приведен элементный состав гумата калия, где видно, что основными элементами являются атомы углерода, кремния, калия и кислорода, и в малом количестве – атомы азота и натрия.

Электронно-микроскопические снимки образцов зола гумата калия, приведенные на рисунке 3, демонстрируют морфологические особенности образцов, откуда видно, что поверхность частиц гумата калия представляет собой вид лепестков с заостренными краями. Большинство частиц имеют неправильную форму и различные размеры.



Element	Wt%	At%
CK	33.00	52.0
NK	0.82	1.11
OK	14.00	16.5
NaK	0.18	0.15
SiK	26.12	17.6
KK	25.88	12.5
Matrix	Correction	ZAF

Рис. 2. Результаты элементного SEM-анализа гумата калия

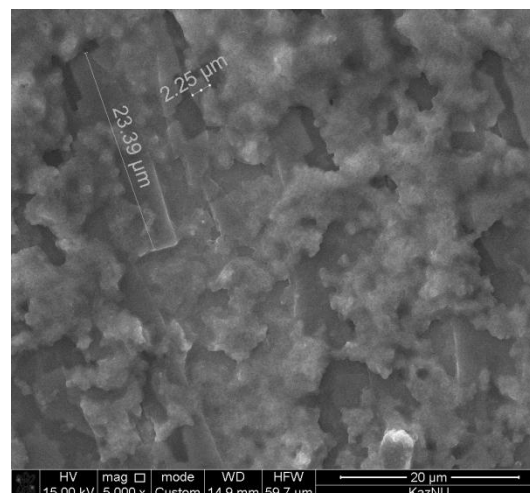
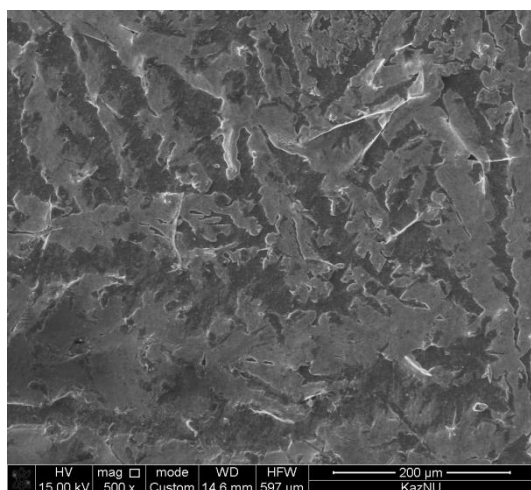


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки золы Майкубенского угля месторождений

Особый практический интерес представляет извлечение из гумата калия гуминовых и фульвовых кислот. Для этого гумат калия нейтрализовали раствором кислоты. В результате реакции нейтрализации гуминовая кислота выпадала в виде аморфных бурых осадков. Полученный раствор разделяли на гуминовую и фульвовую кислоты с помощью лабораторной центрифуги LISTON C 2204. На дне пробирки (под действием центробежной силы) в виде плотного слоя собирался осадок – концентрат гуминовой кислоты, а над ним оставался центрифугат в виде светлоокрашенной специфической аморфной жидкости – раствор фульвовой кислоты. В результате были получены фильтраты гуминовых и фульвовых кислот.

Далее гумусовые кислоты выпаривали от лишней влаги на роторном испарителе IKA R8 до сухого состояния (рис. 4). За счет вакуумного насоса температура кипения воды понижается, что дает возможность выпарить влагу из гумусовых кислот без применения высоких температур.



Рис. 4. Гумусовые кислоты в сухом виде, выделенные из удобрения (слева и справа – соответственно концентраты гуминовой и фульвовоой кислот)

Список литературы / References

1. Перминова И.В. Химия и жизнь, 2008. № 1. С. 50.
2. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал, 1997. № 2. С. 56-63.
3. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества, 1995. С. 304.
4. Грехова И.В., Матвеева Н.В. Применение гуминового препарата в баковой смеси при протравливании семян яровой пшеницы // Проблемы и перспективы биологического земледелия: матер. междунар. науч. конф. Рассвет, 2014. С. 121-127.
5. Фокин А.Д., Синха М. К. Исследование подвижности фосфатов, связанных с гумусовыми веществами почв, методом радиоактивных индикаторов // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной медицины, 1970. Вып. 2. С. 149-153.
6. Hye Young Suh, Kil Sun Yoo, Sang Gon Su. Effect of foliar application of fulvic acid on plant growth and fruit quality of tomato // Horticulture, Environment, and Biotechnology, 2014. V. 55. P. 455-461.
7. Жайкенова А.Т., Уйткыбаева С.Н., Шенсизбаева А.Б., Бажанова М.А., Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Акбаева Д.Н., Полимбетова Г.С. Гуминовые кислоты как модификаторы в реакциях жидкофазного окисления жёлтого фосфора // Вестник Кемеровского государственного университета, 2013. Т. 3. С. 70-77.
8. Ли С.П., Серикова Л.В., Худайбергенова Э.М., Прохоренко В.А. Каталитическое воздействие гуминовых кислот на гидролиз атразина // Universum: химия и биология, 2016. № 3. С. 21-27.
9. Yufei Sha, Zhenhuan Xiao, Huacong Zhou, Keli Yang, Yinmin Song, Na Li, a Runxia He, Keduan Zhia, Quansheng Liu. Direct use of humic acid mixtures to construct efficient Zr-containing catalysts for Meerwein–Ponndorf–Verley reactions // Green Chemistry, 2017. V. 20. P.11.
10. Qindao Wang, Haoping Wang, Jun Jin. Humic acid-Fe as catalyst for coal liquefaction // Catalysis in Industry, 2013. V. 5. P. 181-189.
11. Voelker B.M., Sulzberger B. Effects of Fulvic Acid on Fe(II) Oxidation by Hydrogen Peroxide // Environ. Sci. Technol., 1996.V. 4. P. 1106-1114.