



KAPITEL 6 / CHAPTER 6 ⁶

TRADITIONAL AND MODERN APPROACHES TO EXTRACTING LIGNITE-DERIVED HUMIC ACIDS

DOI: 10.30890/2709-2313.2025-41-07-003

Вступ.

Раціональне використання, збереження та відновлення родючості ґрунтів є одним із ключових викликів сучасного аграрного виробництва, особливо в умовах деградації ґрунтів, викликаній інтенсивним застосуванням мінеральних добрив, техногенним навантаженням та порушенням екологічного балансу. В сучасних надскладних соціально-економічних умовах, що склались в Україні, зростає необхідність впровадження ефективних рішень для підтримки продуктивності ґрунтів, зокрема за рахунок використання органічних речовин природного походження. Серед комплексних заходів, спрямованих на вирішення проблеми зниження родючості ґрунтів, важливе місце займає створення нового покоління гуміново-мінеральних добрив, які б компенсували втрати не тільки мінеральних, але й гумінових речовин сільськогосподарських ґрунтів [1].

Гумінові сполуки — біологічно активні компоненти, що утворюються в результаті трансформації органічної речовини у природі. Однією з ключових фракцій гумінових сполук є гумінові кислоти (ГК), які незамінним елементом кругообігу вуглецю і азоту, вони проявляють позитивний морфологічний, фізіологічний та біохімічний вплив на рослини, покращуючи при цьому структуру та властивості ґрунтів. Стимулюючий ефект ГК при вирощуванні сільськогосподарських культур підтверджений багатьма дослідженнями для різних кліматичних умов і типів ґрунтів [2, 3].

Гумінові речовини для добрив як функціональних компонентів відновлення ґрунтів одержують із природних органогенних порід: торф, сапропель, лігноцелюлозні відходи, а також буре вугілля. Останнє є цінним джерелом

⁶**Authors:** Avdieieva Lesia Yuriivna, Makarenko Andrii Anatoliiovych, Turchyna Tetiana Yakivna,
Dekusha Hanna Valeriivna
Number of characters: 19770
Author's sheets: 0,49



гумінових кислот і дозволяє ефективно використовувати побічні продукти вугільної промисловості з метою екологічної рекультивації. Особливої актуальності набуває застосування сучасних технологій вилучення гумінових речовин, які поєднують ефективність, екологічну безпечність та енергоощадність, що є важливим у контексті сталого агровиробництва [4-6].

Метою даного розділу є комплексний огляд фізико-хімічних та біотехнологічних методів екстрагування гумінових кислот із бурого вугілля, а також оцінка їхнього значення для створення біоактивних препаратів для відновлення родючості деградованих ґрунтів.

6.1. Гумінові кислоти як функціональні компоненти для відновлення ґрунтів

Родючість ґрунтів формується під впливом низки факторів — фізичних, хімічних та біологічних. Особливо важливу роль відіграє вміст органічної речовини, до складу якої входять ГК — високомолекулярні сполуки, що виникають у результаті тривалих біохімічних трансформацій рослинних залишків. Їхня роль полягає у забезпеченні доступності поживних речовин, регулюванні вологообміну, покращенні структури ґрунту та стимуляції росту рослин [7].

Гумінові речовини, зокрема ГК, фульвокислоти та гумати, сприяють підвищенню вмісту макро- і мікроелементів, покращують іонно-обмінні властивості ґрунтів та активують ферментативну активність мікрофлори. Вони виконують роль природних зв'язувальних агентів, утримуючи поживні речовини в доступній для рослин формі та запобігаючи їх втратам через вимивання або фіксацію у важкодоступні форми [5, 8].

Основну масу природних гумінових речовин складають ГК та їх солі. Вони є сумішшю аморфних кислот із нерегулярною будовою та молекулярною масою 20–30 тис. Да. ГК містять до 35% кисню, що входить до складу спиртових, фенольних, карбоксильних і хіноїдних груп, які визначають їхню реакційну



здатність і біоактивні властивості. Система подвійних зв'язків у поєднанні з кисневмісними функціональними групами забезпечує здатність до комплексоутворення з катіонами, а також антиоксидантну дію [2, 3].

Завдяки своїм фізико-хімічним характеристикам ГК розглядаються як перспективні функціональні інгредієнти у виробництві орґано-мінеральних добрив нового покоління. Їхнє внесення в ґрунт сприяє стабілізації орґанічної речовини, посиленню водоутримуючої здатності, поліпшенню аерації та відновленню біологічної активності деґрадованих земель. Окрім того, ГК здатні зв'язувати токсичні елементи та покращувати фітосанітарний стан ґрунту, що робить їх особливо цінними у зонах техногенного навантаження [5].

Особливу ефективність гумінові речовини виявляють при застосуванні на виснажених чорноземах, зрошуваних ґрунтах, еродованих ділянках, а також на землях, забруднених важкими металами. Таким чином, гумінові кислоти є універсальними функціональними агентами, які поєднують агрохімічну ефективність із екологічною безпекою [1, 2, 5].

6.2. Методи екстрагування гумінових речовин із бурого вугілля

6.2.1. Фізико-хімічні підходи

Для екстрагування гумінових кислот з природної сировини, зокрема бурого вугілля, застосовують широкий спектр фізико-хімічних методів. Класичною основою більшості технологій є лужна екстракція, що передбачає використання гідроксидів натрію або калію. Саме цей метод рекомендовано Міжнародним товариством гумінових речовин як стандартний підхід до вилучення ГК [3, 4, 9].

Процес екстракції, як правило, складається з двох стадій: розчинення гумінових речовин лугом і подальше осадження кислот із розчину за допомогою мінеральної кислоти (наприклад, HCl). Вибір лужного реагенту суттєво впливає на якість отриманих кислот. Сильні луґи (NaOH, KOH) забезпечують високу ефективність вилучення, зберігаючи наближеність ГК до їхньої нативної форми.

Підвищення температури екстрагування до 100 °C, оптимізація гідромодуля



та концентрації реагентів дозволяють збільшити вихід ГК на 20–30%. У випадках, коли лужна екстракція є недостатньо ефективною, використовують кислотну активацію бурого вугілля (наприклад, ортофосфорною, сірчаною або азотною кислотами), що дозволяє вивільнити фіксовані органічні речовини, але іноді призводить до структурної модифікації кінцевого продукту [2].

З метою інтенсифікації екстрагування застосовуються фізичні методи впливу, які активують тепло- та масообмінні процеси:

- ультразвукова обробка підвищує вихід ГК до 60–72%, скорочуючи тривалість процесу до 30 хв [10];

- мікрохвильова обробка забезпечує більш повне вилучення як гумінових, так і фульвокислот, особливо при дворазовій екстракції [11];

- каталітичне окислення (O_2 , HNO_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$) сприяє утворенню додаткових функціональних груп у структурі ГК [12];

- електроліз у розчинах NaOH дозволяє отримати до 40% ГК при кімнатній температурі шляхом створення активного окисного середовища [12];

- гідротермальна конверсія при високих температурах і тиску забезпечує розчинення органічних речовин у надкритичній воді, підвищуючи чистоту та вихід кінцевого продукту [13];

- кавітаційна екстракція є перспективним енергоощадним методом, що дозволяє суттєво знизити енерговитрати в порівнянні з ударними апаратами [14].

Таким чином, фізико-хімічні методи забезпечують високу ефективність вилучення ГК, проте потребують використання реагентів, джерел енергії та спеціального обладнання, що обумовлює актуальність розвитку альтернативних – зокрема біотехнологічних – підходів.

6.2.2 Біотехнологічні методи

На відміну від хімічних, термохімічних та механо-хімічних способів, біотехнологічні підходи до вилучення гумінових кислот із бурого вугілля є більш екологічними, м'якими та перспективними. Вони ґрунтуються на здатності мікроорганізмів до біотрансформації складних органічних сполук — зокрема



лігнінів, гумінів та бітуму — в менш складні, водорозчинні форми, включаючи гумінові та фульвові кислоти [8].

Сировиною для таких процесів є відходи бурого вугілля (ВБВ) — продукт з низькою теплотворною здатністю, який містить до 77% вуглецю та інші поживні елементи (азот, фосфор тощо), що потенційно можуть бути корисними для ґрунтового середовища. Основними біоактивними речовинами в такій сировині є фульвокислоти, гумінові кислоти та гуміни, проте в їх природному вигляді вони погано розчинні та малодоступні для рослин [5, 6].

Мікроорганізми здатні здійснювати глибоку трансформацію лігніноподібних полімерів бурого вугілля за рахунок ферментативного гідролізу. Для цього використовують бактерії, гриби або їх комбінації, які виробляють оксидазні ферменти (наприклад, лігнінази, лаккази, пероксидази). Здатність певних грибів руйнувати лігнін у природних умовах зумовила їхнє активне застосування у біоконверсії вугілля [15 - 17].

Технологічно процес біоекстракції організовують так:

1. буре вугілля подрібнюють до розміру ≤ 100 мкм;
2. змішують з водою до утворення суспензії;
3. проводять анаеробну або аеробну біообробку мікроорганізмами в умовах рН 5–7 за присутності кисню;
4. після ферментативного розкладу органічних полімерів проводять ультрафільтрацію з виділенням фракцій гумінових та фульвових кислот.

Ультрафільтраційне розділення дозволяє отримати біологічно активні фракції з молекулярною масою в межах 2500–12500 Да, тобто у формі, доступній для фізіологічного засвоєння. Для цього використовують ультра- або нанофільтраційне обладнання, що дозволяє відокремити високофункціональні компоненти з більшою ефективністю, ніж традиційна фільтрація [16].

Дослідження показують, що біологічно вилучені гумінові кислоти мають вищу біоактивність порівняно з тими, що отримані за допомогою кислотнолужної обробки. Це пояснюється кращою збереженістю функціональних груп і відсутністю шкідливих залишків реагентів [5, 15].



Водночас біометод має певні недоліки:

- повільна швидкість процесів;
- необхідність попередньої активації вугілля для підвищення біодоступності (наприклад, обробка HNO_3 або H_2O_2);
- вимоги до підтримання стерильності та контроль за біомасою мікроорганізмів.

Хоча біотехнологічні методи мають низку переваг, їх практичне застосування обмежується певними технологічними бар'єрами. З метою підвищення ефективності вилучення гумінових кислот та збереження їхньої біоактивності все більшого поширення набувають комбіновані технології, що поєднують попередню хімічну активацію бурого вугілля з подальшою мікробіологічною ферментацією. Такий підхід дозволяє не лише значно підвищити вихід ГК (до 40%), а й покращити якісний склад кінцевого продукту — зокрема збільшити вміст азоту, що є особливо важливим з точки зору застосування добрив у сільському господарстві.

6.2.3 Порівняльна характеристика методів

Фізико-хімічні та біотехнологічні методи екстрагування гумінових речовин з бурого вугілля мають суттєві відмінності за принципом дії, енергетичними затратами, екологічною безпечністю та якісними характеристиками кінцевих продуктів.

Фізико-хімічні методи (лужна екстракція, кислотна активація, ультразвук, мікрохвильове нагрівання, каталітичне окислення, гідротермальна конверсія тощо) забезпечують високу ефективність вилучення гумінових кислот — у деяких випадках понад 70–80%. Їх перевага полягає в швидкості реакції, можливості масштабування та повторюваності результатів, що робить ці методи зручними для промислового виробництва. Водночас, до недоліків належить використання агресивних хімічних реагентів, висока енергоємність процесів та необхідність подальшого очищення від домішок.

Біотехнологічні методи, базовані на ферментативній дії бактерій або грибів,



дозволяють отримати продукти з вищою біологічною активністю, оскільки в таких умовах краще зберігається природна структура гумінових кислот. Крім того, вони не потребують використання шкідливих реагентів, що знижує екологічне навантаження. Важливою перевагою є можливість використання низькосортної сировини, що інакше потребувала б утилізації. Проте, біотехнологічні процеси є повільнішими, вимагають ретельного контролю умов середовища, а ефективність часто залежить від початкової хімічної обробки вугілля, яка покращує біодоступність субстрату.

Комбіновані підходи, що поєднують попередню хімічну активацію з подальшою мікробною обробкою, дозволяють поєднати переваги обох напрямів: підвищити вихід гумінових кислот, зберегти їх функціональність та знизити екологічне навантаження.

Таким чином, вибір методу вилучення гумінових речовин залежить від пріоритетів: максимальної ефективності, екологічної безпеки або якості кінцевого продукту. З точки зору сталого виробництва та агроєкології, саме комбіновані або біотехнологічні підходи мають найбільший потенціал для розвитку.

6.3. Екологічні та технологічні переваги застосування сучасних методів

Проблеми деградації ґрунтів, зниження врожайності та антропогенного навантаження на агроєкосистеми вимагають впровадження таких підходів до відновлення родючості, які були б ефективними, безпечними для довкілля та енергоощадними. В цьому контексті технології вилучення гумінових кислот з бурого вугілля стають важливим інструментом як у переробці відходів вугільної промисловості, так і у виробництві високоефективних біоактивних добрив.

Однією з ключових переваг сучасних методів екстрагування є утилізація низькосортної сировини, яка зазвичай має обмежене промислове застосування. Таким чином, здійснюється перехід від відходів до ресурсів, що відповідає принципам циркулярної економіки.



Фізико-хімічні методи дозволяють швидко і в промислових масштабах одержувати гумінові кислоти високої концентрації. Водночас, використання реагентів та енергоємних процесів створює додаткове навантаження на довкілля, особливо в разі відсутності належних систем утилізації хімічних залишків. Застосування мікрохвильового та ультразвукового методу, гідротермальної екстракції чи кавітаційної обробки дозволяє значно підвищити коефіцієнт корисної дії процесів, скоротити тривалість вилучення та оптимізувати витрати енергії.

Біотехнологічні методи мають особливу екологічну цінність, оскільки не потребують шкідливих реагентів та проводяться за відносно низьких температур. Вони забезпечують отримання гумінових кислот із кращими біологічними характеристиками, знижуючи ризик забруднення води, ґрунтів і атмосферного повітря. За таких умов гумінові препарати можуть застосовуватися в чутливих екосистемах, зокрема в зонах охоронюваної природи або поблизу джерел водопостачання.

Застосування комбінованих технологій (хімічна активація + ферментативна біообробка) дозволяє досягти оптимального балансу між високим виходом ГК та екологічною безпекою. Такі підходи є найбільш придатними для створення органо-мінеральних добрив нового покоління з регульованими властивостями, які можуть використовуватися у точному землеробстві та адаптивних агросистемах.



Висновки

Аналіз сучасних підходів до вилучення і використання гумінових кислот із бурого вугілля підтверджує їхню високу потенційну цінність як функціональних речовин для відновлення родючості ґрунтів та екологічної рекультивації.

Фізико-хімічні методи екстрагування забезпечують високий вихід і швидкість процесу, однак супроводжуються застосуванням реагентів, що потребують контролю й утилізації. Використання таких методів доцільне в умовах налагодженого промислового виробництва та за наявності відповідних очисних систем.

Біотехнологічні підходи вирізняються екологічною безпечністю, можливістю отримання високоякісного продукту з кращими біоактивними характеристиками, але потребують більше часу й технологічної гнучкості. Найперспективнішими є комбіновані технології, які поєднують переваги обох підходів, дозволяючи отримати екологічно чисті гуміновмісні препарати з високим рівнем ефективності.

Подальші дослідження у цій сфері повинні бути спрямовані на оптимізацію біотехнологічних процесів, пошук нових штамів мікроорганізмів із лігнінолітичною активністю, а також на вдосконалення низькотемпературних методів активації бурого вугілля для підвищення доступності органічної речовини.