

Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Dariusz POPLAWSKI<sup>1</sup>, Marta HUCULAK-MĄCZKA<sup>1</sup>  
i Józef HOFFMANN<sup>1</sup>

## WPLYW UZIARNIENIA NA WYDAJNOŚĆ OTRZYMYWANIA KWASÓW HUMINOWYCH Z WĘGLI BRUNATNYCH

### INFLUENCE OF THE FINENESS ON EFFICIENCY OF OBTAINING HUMIC ACIDS FROM LIGNITE

**Abstrakt:** Celem pracy było określenie wydajności ekstrakcji kwasów huminowych z różnych rodzajów węgla brunatnego w zależności od jego uziarnienia. Większe rozdrobnienie surowca gwarantuje wzrost powierzchni aktywnej podlegającej działaniu ekstrahenta oraz zapewnia większą porowatość masy poddawanej ekstrakcji, zatem spodziewany jest wzrost wydajności produkcji kwasu huminowego w miarę zmniejszania uziarnienia węgla brunatnego. Określenie optymalnego sortymentu, będącego kompromisem pomiędzy wydajnością ekstrakcji a kosztami rozdrobnienia surowca, pozwoli na ekonomiczną produkcję środka nawozowego, jakim jest kwas huminowy.

**Słowa kluczowe:** kwasy huminowe, wydajność procesu ekstrakcji, uziarnienie

Substancje organiczne w glebie ulegają ciągłym przemianom. Ich rodzaj oraz intensywność są zależne od roślinności, glebowej fauny, mikroorganizmów oraz innych właściwości fizykochemicznych. Dwa główne kierunki przemian, którym ulega materia organiczna, to mineralizacja i humifikacja. Z nawozowego punktu widzenia najbardziej interesujące są reakcje prowadzące do powstania związków próchnicznych, które pełnią w glebie bardzo ważną rolę, gdyż mają wpływ na wiele jej właściwości, takich jak żyzność i produktywność. Takim przemianom ulega jednak tylko około 20÷25% materii organicznej i są one o wiele bardziej złożone niż proces mineralizacji materii. Humifikacja polega na rozkładzie i syntezie związków organicznych oraz polimeryzacji i kondensacji powstających produktów. Z uwagi na złożoność i skomplikowanie zachodzących reakcji proces ten nie jest do końca poznany. Powstająca w ten sposób próchnica składa się głównie z kwasów huminowych (KH), kwasów fulwowych (KF) oraz humin. Kwasy fulwowe są rozpuszczalne w wodzie niezależnie od odczynu i mają barwę żółtą lub żółtobrazową. Huminy są czarne i zupełnie nierozpuszczalne w wodzie. Jednak najbardziej interesujące z nawozowego punktu widzenia są kwasy huminowe, będące ciemnobrazową lub czarną frakcją próchniczną nierozpuszczalną w środowisku kwaśnym [1, 2].

Kwasy huminowe mają liczne zastosowania, m.in. jako barwniki, utwardzacze do drewna, a także są używane w weterynarii oraz produkcji syntetycznych polimerów [3]. Jednak ze względu na swój koloidalny charakter oraz dużą powierzchnię aktywną, nadające im doskonałe właściwości adsorpcyjne, największe zastosowanie znalazły w rolnictwie [4]. W środowisku naturalnym kwasy huminowe kształtują odpowiednią strukturę gleby ułatwiającą pobieranie oraz gromadzenie wody, a także właściwą porowatość, zapewniającą jej napowietrzenie. Ponadto ciemna barwa kwasów huminowych wpływa na albedo podłoża, dzięki czemu pochłania ono odpowiednią ilość promieniowania słonecznego. Właściwości adsorpcyjne ponadto pozwalają na dostarczenie roślinom

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 30 39, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

niezbędnych mikro- i makroelementów, a także pochłanianie z podłoża jonowych i molekularnych zanieczyszczeń w postaci metali [4-7].

Powyższe właściwości są niezmiernie atrakcyjne dla przemysłu nawozowego, gdyż proces tworzenia się próchnicy w glebie trwa niezwykle długo, a jej wpływ na żyzność jest nieoceniony. Dlatego też poszukuje się rozmaitych źródeł kwasów huminowych. Wykorzystuje się na przykład węgiel brunatny, torf, biomasę, niektóre rodzaje gleb, a nawet osady morskie [8]. Jednym z bogatszych źródeł swoistych związków próchnicznych są leonardyty, będące formą pośrednią między torfem a węglem brunatnym. Jednak dostęp do ich złóż jest dość ograniczony, w związku z czym najczęściej wykorzystuje się inne surowce. Istnieje wiele metod pozyskiwania kwasów huminowych. Niektóre polegają na podziemnej ekstrakcji kwasów huminowych za pomocą odpowiednich mikroorganizmów, lecz znaczna większość zakłada wydobycie surowca i przemysłową ekstrakcję. Perspektywnym kierunkiem postępowania może być wykorzystywanie do tego celu węgla brunatnego, który ze względu na swoją wilgotność oraz zawartość części lotnych i związków siarki wpływa bardzo niekorzystnie na atmosferę podczas jego spalania, tym bardziej, iż w wielu krajach surowiec ten wykorzystuje się prawie w całości do celów energetycznych. Co prawda struktura związków humusowych zależy jest od warunków bioklimatycznych, w których one powstają, jednak mimo to nie ma znaczących różnic pomiędzy próchnicą powstającą w glebie a tą w węglu [4].

### **Wpływ czynników chemicznych i fizycznych na ekstrakcję kwasów huminowych**

Uzyskanie kwasów huminowych z węgla brunatnego lub innych źródeł możliwe jest dzięki specyficznym właściwościom związków próchnicznych, a mianowicie ich rozpuszczalności. Huminy są nierozpuszczalne w całym zakresie pH rozpuszczalnika. Zadając zatem surowiec alkalicznym ekstrahentem, otrzymuje się mieszaninę kwasów fulwowych i huminowych. Wykorzystując natomiast nierozpuszczalność kwasów huminowych w środowisku kwaśnym, można wytrącić je, obniżając odczyn mieszaniny. Do pozyskiwania kwasów huminowych stosuje się różne ekstrahenty, zaczynając od tych najbardziej agresywnych, jak wodorotlenek sodu lub potasu, po łagodniejsze związki, do których zalicza się pirofosforan sodu czy trójpolifosforan sodu. NaOH oraz KOH gwarantują większą wydajność procesu ekstrakcji, jednak podejrzewa się, że jednocześnie powodują one częściową destrukcję struktury pozyskiwanych związków oraz przyczyniają się do zanieczyszczenia produktu innymi związkami [9, 10]. Mniej destrukcyjne związki, jak  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  lub  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , zapewniają natomiast większą czystość otrzymanego produktu kosztem wydajności procesu [8, 11, 12]. Przebieg ekstrakcji jest ponadto zależny od temperatury prowadzenia procesu oraz czasu i czynników dodatkowych, jak na przykład przyspieszanie ekstrakcji za pomocą fal ultradźwiękowych [2, 13].

Wiele metod, patentów oraz norm dotyczących ekstrakcji kwasów huminowych z węgla brunatnego ściśle określa uziarnienie użytego surowca, co wyraźnie sugeruje, że ma ono wpływ na przebieg i wydajność procesu [6]. O produkcji kwasów huminowych w skali przemysłowej decydują ponadto czynniki ekonomiczne. Istotne jest zatem określenie optymalnego sortymentu węgla, przy którym wydajność ekstrakcji oraz koszty związane z obróbką surowca, w tym mielenie, będą gwarantować jak największy zysk.

## Materiały i metody

Celem prowadzonych badań było określenie wydajności ekstrakcji kwasów huminowych z węgla brunatnego w zależności od uziarnienia użytego surowca. Analizie poddano węgiel brunatny pochodzący z Zagłębia Konińskiego i Bełchatowskiego.

W badaniach użyto czterech różnych ekstrahentów: wodorotlenku sodu, wodorotlenku potasu, pirofosforanu sodowego oraz trójpolifosforanu sodowego (TPS), którymi zadawano próbki węgla o czterech odmiennych uziarnieniach: 0,2 mm; 0,63 mm; 1,0 mm oraz 2,0 mm. Po przeprowadzeniu ekstrakcji oznaczono zawartość węgla w wyciągu bezpośrednim zawierającym kwasy huminowe i fulwowe oraz w samych kwasach huminowych. Oznaczenie węgla wykonano zmodyfikowaną metodą Altena.

Próbki o danym uziarnieniu zadano w proporcji 1:20 odpowiednim ekstrahentem: 0,1M NaOH; 0,1M KOH; 0,1M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  oraz 0,1M TPS. Następnie mieszaniny dokładnie wymieszano, zatkało korkiem, umieszczono w wytrząsarce na 2 godz. i pozostawiono do następnego dnia. Otrzymane wyciągi odwirowano i przesączono do kolb, z których pobrano próbki do oznaczenia węgla organicznego ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) w wyciągu bezpośrednim (KH+KF), natomiast pozostałe w kolbie roztwory zadano 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i pozostawiono na 24 godz. w celu wytrącenia kwasów huminowych, które następnie odsączono. Po rozpuszczeniu żelu kwasów huminowych na sączkach 2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pobrano próbki do oznaczenia węgla organicznego w kwasach huminowych (KH).

Zawartość węgla w próbkach oznaczono metodą Altena, w której prowadzi się utlenianie węgla organicznego 0,34 M dichromianem(VI) potasu w obecności kwasu siarkowego(VI) podczas 3 godz. ogrzewania we wrzącej łaźni wodnej. Modyfikacja metody polega na zastosowaniu soli Mohra i siarczanu ferroiny jako wskaźnika do odmiareczkowania nadmiaru dichromianu potasu, natomiast w metodzie oryginalnej wykorzystuje się do tego celu jodometrię.

## Omówienie wyników badań

Po wykonaniu oznaczeń oraz odpowiednich obliczeń otrzymane wyniki podano w tabelach 1 i 2. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że zarówno dla węgla brunatnego pochodzącego z Zagłębia Konińskiego, jak i z Bełchatowskiego oraz niezależnie od rodzaju zastosowanego ekstrahenta, wydajność procesu, wyrażona poprzez zawartość węgla organicznego w wyciągu bezpośrednim oraz w kwasach huminowych, maleje wraz ze wzrostem uziarnienia surowca. Większe rozdrobnienie węgla powoduje prawdopodobnie wzrost powierzchni aktywnej reagenta i skutkuje zwiększeniem wydajności ekstrakcji kwasów huminowych. Wyciąg bezpośredni charakteryzuje się większą zawartością węgla organicznego, co wynika z faktu, że oprócz kwasów huminowych zawiera także kwasy fulwowe, będące dodatkowym źródłem węgla organicznego. Stosunek kwasów huminowych do fulwowych jest z reguły podobny przy różnym stopniu uziarnienia materiału wyjściowego i w obu przypadkach można zaobserwować analogiczną tendencję spadkową wraz ze wzrostem uziarnienia. Ponadto można stwierdzić, iż najwięcej kwasów huminowych otrzymuje się, zgodnie z przewidywaniami, przy ekstrakcji wodorotlenkiem sodu, nieco mniej stosując wodorotlenek potasu, zaś najmniej używając pirofosforanu sodu oraz trójpolifosforanu sodu. Pamiętać jednak należy o wcześniej wspomnianej destrukcyjności NaOH i KOH.

Należy również podkreślić, że węgiel brunatny z Konina charakteryzuje się większą zawartością kwasów huminowych niż węgiel z Bełchatowa.

Tabela 1

Zawartość węgla organicznego w wyciągu bezpośrednim oraz kwasach huminowych otrzymanych z węgla brunatnego (Zagłębie Konińskie) w zależności od uziarnienia

Table 1

Organic carbon content in direct extract and humic acids obtained from lignite (Konin Basin) depending on fineness

Rodzaj ekstrahenta	Uziarnienie węgla brunatnego [mm]	Zawartość C <sub>org</sub> w wyciągu bezpośrednim (KH+KF) [%]	Zawartość C <sub>org</sub> w kwasach huminowych (KH) [%]
NaOH	0,2	56,2	41,9
	0,63	55,6	34,6
	1,0	48,5	32,0
	2,0	49,1	30,7
KOH	0,2	45,6	36,3
	0,63	41,0	27,3
	1,0	40,4	30,4
	2,0	39,7	19,4
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2	37,9	22,1
	0,63	36,5	17,9
	1,0	37,1	13,1
	2,0	37,2	15,5
TPS	0,2	31,5	19,3
	0,63	24,6	17,8
	1,0	26,2	13,2
	2,0	29,6	7,5

Tabela 2

Zawartość węgla organicznego w wyciągu bezpośrednim oraz kwasach huminowych otrzymanych z węgla brunatnego (Zagłębie Bełchatowskie) w zależności od uziarnienia

Table 2

Organic carbon content in direct extract and humic acids obtained from lignite (Bełchatów Basin) depending on fineness

Rodzaj ekstrahenta	Uziarnienie węgla brunatnego [mm]	Zawartość C <sub>org</sub> w wyciągu bezpośrednim (KH+KF) [%]	Zawartość C <sub>org</sub> w kwasach huminowych (KH) [%]
NaOH	0,2	45,4	19,2
	0,63	42,9	15,3
	1,0	37,2	14,5
	2,0	13,1	12,8
KOH	0,2	37,4	17,4
	0,63	36,6	14,5
	1,0	40,9	12,3
	2,0	26,4	12,2
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2	26,6	12,9
	0,63	15,9	12,3
	1,0	15,5	12,2
	2,0	9,4	8,0
TPS	0,2	28,8	14,2
	0,63	16,7	12,5
	1,0	15,7	12,0
	2,0	18,4	11,0

## Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że mniejsze uziarnienie surowca, którym w tym przypadku był węgiel brunatny, powoduje wzrost wydajności procesu ekstrakcji kwasów huminowych. Różnice są najbardziej widoczne w przypadku węgla z Konina, dla którego można zaobserwować wzrost wydajności nawet o 20% przy rozdrobnieniu surowca z 0,63 do 0,2 mm. Zatem znając koszty obróbki surowca, indywidualne dla każdego zakładu przemysłowego, i porównując je z wartością otrzymanego produktu, można ocenić opłacalność rozdrabniania węgla brunatnego do określonego sortymentu.

## Literatura

- [1] Proidakov A.G.: *Humic acids from mechanically treated coals: a review*. Solid Fuel Chem., 2009, **43**(1), 9-14.
- [2] Romaris-Hortas V., Moreda-Pineiro A. i Bermejo-Barrera P.: *Application of microwave energy to speed up the alkaline extraction of humic and fulvic acids from marine sediments*. Anal. Chim. Acta, 2007, **602**, 202-210.
- [3] Semenova S.A., Patrakov Yu.F. i Batina M.V.: *Ozonization of humic acids in brown coal oxidized in situ*. Solid Fuel Chem., 2008, **42**(5), 268-273.
- [4] Skybova M., Turcaniova L., Cuvanova S., Zubrik A., Hredzak S. i Hudymacova L.: *Mechanochemical activation of humic acids in the brown coal*. J. Alloys Comp., 2007, **434**, 842-845.
- [5] Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M. i Drozd J.: *EPR investigations of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake*. Appl. Magnetic Resonance, 2000, **18**, 127-128.
- [6] Martyniuk H. i Więckowska J.: *Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals*. Fuel Process. Technol., 2003, **84**, 23-36.
- [7] Abramov E.G. i Bezzubov A.A.: *Electrosorptive separation of humic substances*. J. Water Chem. Technol., 2007, **29**(3), 125-130.
- [8] Shirshova L.T., Ghabbour E.A. i Davies G.: *Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures*. Geoderma, 2006, **133**, 204-216.
- [9] Tonelli D., Seeber R., Ciavatta C. i Gessa C.: *Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration*. Fresenius J. Anal. Chem., 1997, **359**, 555-560.
- [10] Head M.J. i Zhou W.J.: *Evaluation of NaOH leaching techniques to extract humic acids from palaeosols*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2000, **172**, 434-439.
- [11] Francioso O., Ciavatta C., Tugnoli V., Sanchez-Cortes S. i Gessa C.: *Spectroscopic characterization of pyrophosphate incorporation during extraction of peat humic acids*. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1998, **62**, 181-187.
- [12] Zaccone C., Coccozza C., D'Orazio V., Plaza C., Cheburkin A. i Mianoa T.M.: *Influence of extractant on quality and trace elements content of peat humic acids*. Talanta, 2007, **73**, 820-830.
- [13] Jackson W.R., Bongers G.D., Redlich P.J., Favas G., Fei Y., Patti A.F. i Johns R.B.: *Characterisation of brown coal humic acids using pyrolysis gems and other techniques*. Int. J. Coal Geol., 1996, **32**, 229-240.

## INFLUENCE OF THE FINENESS ON EFFICIENCY OF OBTAINING HUMIC ACIDS FROM LIGNITE

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

**Abstract:** The aim of the research was to determine efficiency of humic acids extraction process, using different kinds and fineness of lignite. Stronger fines size reduction provides growth of active surface subjected to extractant treatment and better porosity of mass subjected to extraction, so as the lignite fineness decreasing the increase of efficiency of humic acid production is expected. Finding optimum fineness, which is a compromise between extraction efficiency and raw material grinding costs, will enable economical production of humic acid fertilizer agents.

**Keywords:** humic acids, extraction process efficiency, fineness