

# Интенсификация процессов экстракции гумусовых кислот из биосубстратов под действием электрических разрядов

А. П. Малюшевская<sup>а\*</sup>, А. Н. Ющишина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев, 54018, Украина  
<sup>б</sup>Николаевский государственный университет имени В.А. Сухомлинского, г. Николаев, 54000, Украина  
 \*e-mail: [ninutsa@ukr.net](mailto:ninutsa@ukr.net)

Поступила в редакцию 12.04.2022

После доработки 30.06.2022

Принята к публикации 05.07.2022

Изучены факторы, способствующие экстракции гумусовых кислот из растительных субстратов под действием электроразряда. На примере электроразрядной обработки торфо-водной суспензии показано, что главным фактором, влияющим на интенсивность экстрагирования, является степень измельчения твердой фазы суспензии биосубстрат–вода, которая зависит от амплитуды давления на расстоянии внутреннего радиуса камеры и количества разрядных импульсов. Экспериментальные исследования продемонстрировали, что количество химических реагентов (щелочей), обычно используемых в процессах экстрагирования гумусовых кислот из торфа, может быть снижено многократно за счет возникновения в суспензии торф–вода радикалов и перекисных соединений благодаря действию электрического разряда. Определены перспективы нетермического электроразрядного метода интенсификации экстракции гумусовых кислот из биосубстратов.

*Ключевые слова:* экстракция, электрический разряд, гумусовые кислоты, торф

УДК 66.061.3:53:537.528

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.4.70>

## ВВЕДЕНИЕ

Экстракция ценных компонентов из сырья растительного происхождения является наиболее энергоемким технологическим процессом в пищевой, фармацевтической, химической и других отраслях промышленности. Главным недостатком в традиционных технологиях экстракции целевых компонентов из суспензий сырье–экстрагент является низкая эффективность, обусловленная неполным извлечением, большой энергоемкостью и длительностью процесса, а в некоторых случаях необходимостью использования химических реагентов, требующих дальнейшей утилизации. Известные широко применяемые методы интенсификации весьма энергозатратны и не всегда приемлемы из-за высокотемпературных режимов, использование которых приводит к деструкции извлеченных биохимических веществ. Поэтому усовершенствование ресурсосберегающих нетермических методов интенсификации переработки сырья растительного происхождения с целью более полного и быстрого извлечения целевых веществ является перспективной и актуальной задачей в рамках концепции устойчивого развития. Особое внимание привлекает такая интенсификация за счет воздействия на суспензии сырье растительного происхождения–

экстрагент комплекса явлений, сопровождающих электрический разряд в жидкой рабочей среде. Влияние электрического разряда на малоразмерные частицы биосубстрата, чаще всего пористые и капиллярные, которые погружены в жидкость, позволяет значительно увеличить степень дезинтеграции материала, уменьшить время диспергирования или время продвижения жидкости по капиллярам в несколько раз, значительно уменьшить температуру обработки, что обеспечит ресурсосбережение и повысит экологическую безопасность. Однако недостаточная изученность кинетических закономерностей процессов экстракции под действием комплекса электроразрядных явлений, отсутствие экспериментальных данных по эффективности ускорения массопереноса под таким воздействием требует проведения тщательного исследования многих факторов, влияющих на полноту и качество извлечения целевых веществ, в том числе из биосубстратов. Цель работы – изучение эффективности экстрагирования гумусовых кислот из биосубстрата под действием электрических разрядов.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Неотъемлемой составной частью любого грунта является органическое вещество, то есть

совокупность живой биомассы и органических остатков растений, животных, микроорганизмов, продуктов их метаболизма и специфических новообразованных темноокрашенных гумусовых веществ, равномерно пронизывающих почвенный профиль. В составе органического вещества почвы находятся все химические компоненты растений, бактериальной и грибной плазмы, а также продукты их дальнейшего взаимодействия и трансформации. Источником гумуса являются органические остатки высших растений, микроорганизмов и живущих в почве животных. Остатки зеленых растений поступают в почву посредством наземного осадка и отмершей корневой системы растений. Количество органического вещества, поступающего в почву, разное, зависит от почвенно-растительной зоны, состава, возраста и густоты насаждений, а также от степени развития травянистого укрыва.

Согласно представлениям выдающегося специалиста в области почвоведения академика Д.С. Орлова, гуминовые вещества являются связующим звеном между живой и неодушевленной материей [1]. Они считаются конечным продуктом трансформации компонентов клеточной стенки растений [2] и составляют до 90% органического вещества почв [3], до 50% торфа и до 60% бурых углей [4]. Основной функциональной ролью гуминовых веществ является регуляция устойчивости экосистем. Гуминовые вещества не имеют четких описательных критериев как класс органических соединений; это группа темноокрашенных органических соединений, извлекаемых щелочными растворами из органогенных пород и имеющих близкий химический состав и свойства. Процесс образования гуминовых веществ может быть описан как спонтанно протекающая полимеризация [5]. Хотя четкое понимание строения гуминовых веществ не сформировано, установлено, что они являются биогеполимерами ароматической природы [6]. Одним из важнейших производных гумуса природного происхождения являются гумусовые кислоты – комплекс высокомолекулярных органических соединений, азотсодержащих оксикислот с ароматическим ядром. Экстракт гумусовых кислот, который выделяется из почв, торфов и илистых водных осадков, – гомогенная система коричневого, бурого или желтого оттенка. Гумусовые кислоты в почве и биосфере в целом выполняют большое количество регулирующих, транспортных, физиологических и других функций [7, 8]. Основным критерием разделения гумусовых кислот на гуминовые, гиматомелановые и фульвокислоты считается, в первую очередь, их разная растворимость в воде, кислотах, щелочах и этаноле.

Согласно [9], фульвокислоты – это группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах; гуминовые кислоты – группа темных гумусовых кислот, растворимых в щелочах и нерастворимых в кислотах; гиматомелановые кислоты – группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле.

Основные сферы применения гумусовых кислот – это агрохимическая, медицинская, фармацевтическая, химическая, текстильная и нефтяная отрасли промышленности. В агрохимической отрасли широко используют препараты на основе легкорастворимых солей гуминовых кислот. Такие препараты действуют на клеточном уровне, изменяют проницаемость клеточных мембран, повышают активность ферментов и скорость физиологических и биохимических процессов, стимулируют процессы дыхания, синтеза белков и углеводов у растений. На основе солей гумусовых кислот разработаны и предложены агропромышленному комплексу новые виды органоминеральных удобрений пролонгированного действия, минеральные гуматосодержащие удобрения, мелиоранты, обеспечивающие высокий уровень усвояемости элементов питания, способствующие повышению урожайности, улучшению качества сельскохозяйственной продукции и экологической безопасности [10–13].

Применение гуматов в качестве добавок к кормам в птицеводстве и животноводстве приводит к ускорению роста массы, понижению заболеваемости, повышению устойчивости к заболеваниям птицы или животных [14–17]. Получены убедительные свидетельства высокой эффективности гуматов в этой сфере применения, причем в качестве сырья для производства гуминовых препаратов могут выступать торф, бурые угли, растительные отходы, биогумус.

Соли гумусовых кислот обладают поверхностно-активными свойствами, способностью стабилизировать коллоидные системы и проявляют хорошую совместимость с полимерами различного молекулярного строения, пригодны для использования в текстильной промышленности. Их включают в смеси для колорирования текстильных материалов, а также используют при шлихтовке пряжи. При введении малых количеств торфяных гуматов в шлихтовальные крахмальные смеси получают повышенную стойкость крахмала к ретроградации и возможность хранения шлихты без расслоения [18–20].

Вместе с поверхностно-активными свойствами производные гумусовых кислот имеют также высокие связующие свойства. Доказана эффективность применения гуминовых реагентов

для минимизации последствий нефтяных загрязнений водных и почвенных сред. Максимальная результативность показана для реагентов на основе гумусовых кислот, так как для них характерно высокое содержание ароматического углерода, гидрофобность и сродство к нефтяным углеводородам [21]. Для лучшей растворимости гидрофобных органических веществ и удаления ароматических углеводородов из загрязненных водоносных горизонтов используют гуминовые кислоты с растворами йода [22].

В последнее время активно обсуждается технология детоксикации отработанных буровых растворов и буровых шламов гумусовыми кислотами с целью использования в дальнейшем в качестве мелиорантов при рекультивации нарушенных земель, приводятся результаты опытно-промышленных испытаний [23]. Комплексный реагент, получаемый на основе водорастворимых солей гумусовых кислот и извести, применяется при обработке глинистых буровых растворов с повышенной минерализацией. Применение подобных растворов приводит к уменьшению показателей фильтрации, улучшению равновесия коагуляции и улучшению смазочных свойств [24–26].

Выделяют несколько основных методов экстрагирования гуминовых веществ из природного сырья, к которым относятся химические (механохимические, биохимическое экстрагирование) и безреагентные методы, основанные на развитии поверхности контактирующих фаз с переменными параметрами температуры, давления, скорости потока (механическое, кавитационное, ультразвуковое воздействие), а также комбинации этих методов [27, 28]. Природные гумусовые кислоты достаточно разнообразны, потому что представляют собой не индивидуальное соединение, а сложную смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения. Их выделение затруднено, а обнаружение и идентификация основываются только на методах выделения. Единственным реальным признаком, активно используемым в практической деятельности, считается способность гуминовых кислот растворяться в щелочах и образовывать осадки при подкислении среды. На сегодня существует большое разнообразие методов выделения гуминовых кислот, из которых наиболее распространенным является экстракция растворами щелочей и щелочных солей. Щелочное экстрагирование из гуматосодержащего сырья основано на растворении гуминовых веществ в водных растворах щелочей с образованием растворимых гуматов и последующем подкислении раствора для осаждения свободных гуминовых кислот.

При этом гуминовые и гиматомелановые кислоты выпадают в осадок, а в растворе остаются фульвокислоты и неспецифические вещества [29].

Для реализации данного метода экстрагирования применяются следующие щелочные реагенты: гидроксиды натрия и калия, аммиак, сода, фтористый натрий, сернокислый, щавелевокислый и пиррофосфорнокислый натрий, щавелевокислый аммоний, а также органические растворители, например, бромистый ацетил. Для получения гуминовых кислот гидроксид натрия может применяться в концентрации до 10%, а количество необходимых последовательных щелочных обработок составляет от одной до десяти. Щелочное экстрагирование производится при температуре от 20 до 100 °С. Применение кипящего щелочного растворителя способствует извлечению гуминовых кислот, которые теряют растворимость при высушивании, но усиливает растворимость битумов и пектинов. Методы выделения гумусовых кислот с использованием химических реагентов имеют существенные недостатки. Применение щелочной экстракции оказывает негативное влияние на структуру гумусовых кислот, снижает их биологическую и химическую активность, разрушает природную структуру гуминовых препаратов, при этом часть гумусовых кислот не переходит в водорастворимую форму.

Механохимические методы получения гумусовых веществ из продуктов растительного происхождения основаны на одновременном диспергировании и щелочном экстрагировании. Развитие поверхностей контактирующих фаз происходит путем механической обработки растительного сырья, а добавление специально подобранных реагентов увеличивает выход целевых веществ. Достоинствами механохимического подхода является некоторое уменьшение количества химических реагентов [30, 31].

Биохимические технологии основаны на щелочной экстракции гуминовых веществ из почвы с последующей очисткой микроорганизмами. Концентрация щелочей в таком случае снижена по сравнению с чисто химическими методами в несколько раз [32, 33].

Безреагентные методы экстрагирования интересны за счет простого аппаратного оформления процесса и высокой экологичности получаемого продукта. Однако и эти методы реализуют экстрагирование при повышенной температуре среды, высоких давлениях и скорости обтекания твердых частиц экстрагентов [34, 35]. Для роста эффективности безреагентного экстрагирования в первую очередь необходимо предварительное измельчение частиц сырья. Наиболее

эффективным безреагентным методом является кавитационное воздействие на обрабатываемые суспензии, которое обеспечивает высокую степень измельчения частиц, а также приводит к активному переходу водорастворимых органических веществ в экстрагент. Вещества, переходящие в экстракт, обладают физиологической активностью и обеспечивают высокую скорость протекания реакций гидротермального синтеза [28]. Для реализации кавитационного экстрагирования используют роторные импульсные аппараты, кавитаторы, ультразвуковые устройства, в которых происходят процессы диспергирования и экстрагирования, интенсифицируется выход гумусовых веществ из внутренних структур обрабатываемого материала [36–39]. При кавитационном экстрагировании увеличивается физиологическая активность гуминовых препаратов, сохраняется нейтральный уровень водородного показателя pH получаемого раствора (в условиях водной экстракции).

Особое внимание привлекает интенсификация экстрагирования гумусовых кислот за счет воздействия на суспензии сырье–экстрагент комплекса явлений, сопровождающих электрический разряд в жидкой рабочей среде. Электрический разряд в жидкости, кроме прочего, известен как инструмент для создания мощной нелинейной объемной кавитации, и в качестве такого инструмента он нашел применение при воздействии на малоразмерные объекты. Его использование позволяет значительно увеличить степень переработки материала, уменьшить время диспергирования или время продвижения жидкости по капиллярам в несколько раз, значительно уменьшить температуру обработки и снизить количество необходимых химических реагентов [40–44]. Однако процессы экстрагирования целевых веществ из биосубстратов под комплексным электроразрядным воздействием изучены пока недостаточно, хотя арсенал явлений, сопровождающих электрический разряд, весьма многообещающ для повышения эффективности и экологической безопасности экстрагирования.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве биосубстрата использовали торф верховой натуральный производства ООО «Житомирторф». Производитель заявил следующие характеристики данной партии торфа: влажность – 52,66%, pH – 3,64, зольность – 28,76%, органическое вещество – 35,62%, степень разложения – 41%, содержание гумусовых кислот – 32,44%, кальций – 0,98%, азот общий (в сухом веществе) – 1,56%, фосфор общий

(в сухом веществе) – 0,06%, калий общий (в сухом веществе) – 0,04%, азот легкогидролизуемый – 660,8 мг/кг, фосфор подвижный – 490 мг/кг, калий подвижный – 465 мг/кг, медь – 1,16 мг/кг, свинец – 2,19 мг/кг, кадмий – 0,22 мг/кг, марганец – 41,2 мг/кг, бор – 5,43 мг/кг, кобальт – 0,68 мг/кг, молибден – 0,148 мг/кг, цинк – 1,54 мг/кг. Ботанический состав торфа – кора сосны, пушица, шейхцерия болотная, сфагнум магелланикум, сфагнум фускум.

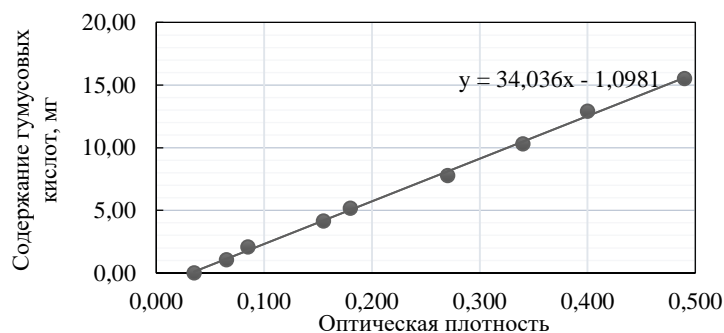
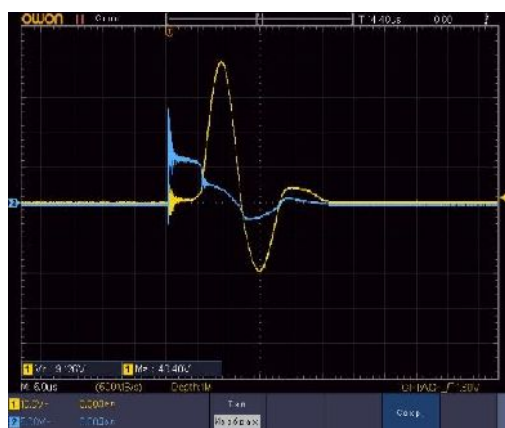
Торфо–водную суспензию готовили, добавляя в воду торф в весовой пропорции торф:вода – 1:4, то есть к 1,2 кг технической (водопроводной) воды добавляли 0,3 кг исходного сырья и перемешивали перед загрузкой в технологический реактор. Выбор такого соотношения твердой и жидкой фаз обосновывался удельной электропроводностью жидкой составляющей (фильтрата) суспензии после ее отстаивания в течение 10 минут и фильтрации на стандартных бумажных фильтрах типа Ф. В данных условиях удельная электропроводность фильтрата суспензии составляла от 350 до 410 мкСм/см. Как известно из [45], такая электропроводность жидкости не является препятствием для возникновения в ней электрического разряда со всем комплексом сопровождающих явлений. Температура исходной суспензии составляла 20 °С.

Для проведения электроразрядной обработки учитывали материалы, изложенные в [46], в частности, использовали реактор, корпус которого выполнен в форме вертикально расположенного стального толстостенного цилиндра с полусферическим днищем и оснащен плоской стальной крышкой со стаканом, в котором вертикально закреплен положительный высоковольтный электрод в полиэтиленовом изоляторе. Днище реактора выполняло функцию противоэлектрода и присоединялось к индивидуальному контуру заземления. Рабочий объем реактора равен 1,5 дм<sup>3</sup>, крышка, герметично закрепленная на корпусе, оборудована устройством для отвода газов, образующихся в значительном количестве при воздействии электрических разрядов на суспензию. Длину рабочего промежутка (расстояние между оконечностью высоковольтного электрода и днищем реактора) и диаметр реактора выбирали, учитывая условие создания расширяющимся каналом электрического разряда амплитуды давления на расстоянии внутреннего радиуса камеры, приблизительно равной механической прочности на раздавливание (кубики с ребром 1 см) угля из хвойных и мягких лиственных пород. Такое условие было принято нами как достаточное для приблизительной оценки, поскольку для самого торфа такой показатель механической прочности

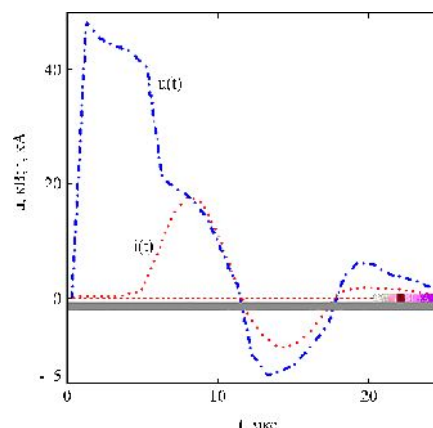


**Таблица 1.** Соотношение компонентов растворов сравнения для построения калибровочного графика

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем воды, мл	40	38	36	32	30	25	20	15	10
Объем раствора восстановителя (0,1 н соль Мора)	0	2	4	8	10	15	20	25	30
Масса гумуса, соответствующая количеству восстановителя в растворе сравнения, мг	0	1,03	2,07	4,14	5,17	7,76	10,30	12,90	15,50

**Рис. 1.** Калибровочный график для определения массы гумусовых кислот в торфе методом И.В. Тюрина.

(а)



(б)

**Рис. 2.** Характерная осциллограмма (а) и электрические характеристики (б) электроразрядной обработки торфо-водной суспензии.**Таблица 2.** Изменение амплитуд разрядных токов и времени формирования канала в ходе серии электроразрядных импульсов в суспензии торф–вода

	Порядковый номер разряда									
	2	20	30	50	70	100	120	150	170	180
$I_m, \text{ кА}$	17,1	18,0	18,4	16,2	18,0	18,6	19,3	18,0	18,3	18,3
$\Delta t, \text{ мкс}$	3,0	7,5	4,0	9,0	5,0	3,5	7,5	7,0	5,0	3,0

не является стабильным. Электрическая схема экспериментального стенда была построена по классическому принципу, стенд обеспечивал рабочее напряжение на разрядном промежутке до 50 кВ, емкость блока накопителей варьировали от 1 до 4 мкФ. Предварительные расчеты показали, что эффективным в части создания необходимых для диспергирования торфа амплитуд давления на периферии камеры будет такое сочетание энергетических параметров: энергия в единичном импульсе – 1250 Дж, напряженность электрического поля в разрядном промежутке –  $48,6 \times 10^5 \text{ В/м}$ , именно в таких условиях проводили электроразрядную обработку суспензии,

преследуя цель диспергирования твердой фазы и одновременной интенсификации экстракции гумусовых кислот из нее. Режимы обработки суспензии торф–вода варьировались также в части количества импульсов и их частоты. Несколько образцов было получено из суспензии, в жидкую фазу которой вводили предварительно химические реагенты – гидроксид натрия, аммиак, бикарбонат натрия в концентрации 1% мас. относительно массы жидкой фазы.

Фракционный состав исходного торфа и материала после обработки исследовали методом седиментационного анализа (седиментометр Вигнера).

Концентрацию гумусовых кислот в растворе до и после обработки определяли методом И.В. Тюрина (вариант ЦИНАО). Метод основан на окислении гумуса почвы раствором бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  в  $H_2SO_4$  с последующим фотоколориметрическим определением трехвалентного содержания хрома, эквивалентного содержанию гумуса. Реакция протекает по схеме:  $3C + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 3CO_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 8H_2O$ , по количеству израсходованного бихромата калия, пошедшего на окисление гумуса, судят о его количестве. Предварительно был получен калибровочный график, связывающий наличие гумусовых кислот в экстрагенте и его оптическую плотность. Для построения калибровочного графика к 9 пробиркам, содержащим по 10 мл хромовой смеси, добавляли воду и восстановитель в определенных соотношениях (табл. 1).

Определение оптической плотности ( $\lambda = 590$  нм) подготовленных растворов сравнения осуществляли с использованием фотоколориметра КФК-2. На основе полученных данных построен калибровочный график в координатах масса гумуса, мг – оптическая плотность (рис. 1). Для определения массы гумусовых кислот в исходном и обработанных образцах взвешивали 0,7 г твердого вещества. Сильно спрессованные после обработки образцы предварительно измельчали до гомогенности в ступке, в пробирки с образцами добавляли по 10 мл хромовой смеси, помещали их на кипящую водяную баню и выдерживали 1 час с момента закипания для полного протекания реакции окисления. После охлаждения в пробирки добавляли по 40 мл дистиллированной воды и фотоколориметрировали при  $\lambda = 590$  нм. Процентное содержание гумусовых кислот в образцах вычисляли по формуле:  $G = M \times K \times 100 / m$ , где  $M$  – масса гумусовых кислот в анализируемой почве, найденная по калибровочному графику;  $K$  – поправка на концентрацию восстановителя; 100 – коэффициент пересчета в %;  $m$  – масса пробы почвы, мг. Степень извлечения гумусовых кислот определяли как разность между их содержанием в исходном и обработанном образце соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осциллографирование напряжения и разрядного тока в межэлектродном промежутке проводили в ходе серии из 200 последовательных разрядных импульсов через каждые 1–30 импульсов. Характерная осциллограмма процесса электроразрядной обработки суспензии торф–

вода и результаты ее обработки с переводением величин в реальные масштабы после цифровой компенсации индуктивности измерительной системы и устранения шумов приведены на рис. 2.

Характерной такую осциллограмму авторы полагают по двум причинам. Во-первых, как видно из табл. 2, отсутствует определенная тенденция к уменьшению амплитуды разрядного тока ( $I_m$ ), значения которого колеблются в пределах 10% от среднего, не наблюдается также значительных различий во времени формирования разрядного канала ( $\Delta t$ ) в ходе обработки суспензии серией разрядов. Во-вторых, по значениям амплитуд разрядного тока и мощности, выделяющейся в канале разряда, такой разряд максимально приближается к средним значениям этих величин.

При обработке суспензии за счет комплекса явлений, которые сопровождают электроразряд, твердые частицы измельчаются, это приводит к увеличению поверхности фазового контакта, открытию пор, механической активации частиц. Движение потоков жидкости в разрядной камере вызывает пульсации давления и скоростей потоков, интенсивную турбулентность и развитую кавитацию. Кумулятивные струи, возникающие при схлопывании кавитационных пузырей, передают ударное действие на твердые частицы. Акустическое воздействие включает в себя макропульсации давления в потоках жидкости и ударные сферические волны при пульсациях кавитационных пузырей. Такое интенсивное многофакторное воздействие на суспензию позволяет получить тонкую дисперсию. Хаотичные турбулентные флуктуации скоростей разных слоев суспензии создают большие усилия сдвига на поверхности каждой твердой частицы, это способствует уменьшению величины диффузионного слоя, увеличивает его подвижность, обеспечивает поступление свежей жидкости к поверхности частицы. Происходят также нагрев суспензии в локальном объеме и перераспределение тепловых потоков в результате смешивания ее слоев, однако нагревание суспензии при электроразрядной обработке в объеме  $1,5 \text{ дм}^3$  не превышало  $5^\circ\text{C}$ , то есть потенциально такое нагревание позволит сохранять ферменты и витамины гумусовых веществ неизменными. Дискретное, сконцентрированное и локализованное многофакторное воздействие существенно интенсифицирует процесс массопереноса биоактивных веществ из твердых частиц в жидкость за счет большой удельной диссипации энергии в малом объеме за короткий промежуток времени.

Подробное описание условий получения образцов электроразрядным методом из суспензии торф–вода приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Условия получения образцов электроразрядным методом

Наименование образца	Напряжение источника тока, кВ	Количество импульсов	Частота источника тока, Гц	Энергия, введенная в суспензию, кДж	Химические реагенты, растворенные в жидкой фазе суспензии
1	50	200	3	250	NaOH 1% мас.
2	50	200	3	250	NH <sub>3</sub> 1% мас.
3	50	200	3	250	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1% мас.
4	50	200	3	250	–
5	50	10	3	12,5	–
6	50	30	3	37,5	–
7	50	30	6	37,5	–
8	50	150	3	187,5	–
9	50	100	3	125	–
10	50	50	3	62,5	–

**Таблица 4.** Преобладающие эквивалентные радиусы частиц торфа в суспензии после электроразрядной обработки

№ серии	Количество разрядов	Диапазон радиусов частиц, преобладающих в суспензии	Доля частиц, преобладающих в суспензии, %
1	0	более 300	39
2	10	более 300	29
3	30	от 250 до 300	21
4	50	от 100 до 150	22
5	100	от 100 до 150	26
6	150	от 50 до 150	38
7	200	от 10 до 50	30

**Таблица 5.** Содержание гумусовых кислот в образцах торфа, прошедших электроразрядную обработку (параметры обработки образцов торфа соответствуют табл. 3)

Наименование образца	Оптическая плотность, отн. ед.	Масса гумусовых кислот, мг	Содержание гумусовых кислот, %	Степень извлечения гумусовых кислот, %
Контрольный	0,72	234,08	33,44	–
1	0,36	111,55	15,94	52,33
2	0,41	128,57	18,37	45,07
3	0,39	121,76	17,39	48,00
4	0,44	138,78	19,83	40,70
5	0,45	142,18	20,31	39,26
6	0,44	138,78	19,83	40,70
7	0,44	138,78	19,83	40,70
8	0,46	145,59	20,80	37,80
9	0,4	125,16	17,88	46,53
10	0,45	142,18	20,31	39,26

Электроразрядная обработка торфо-водной суспензии подтвердила широкие возможности использования комплекса явлений, сопровождающих электрический разряд, для диспергирования твердой фазы. Полученные результаты в части преобладающих размеров частиц торфа изложены в табл. 4.

Необходимо отметить, что седиментационный анализ суспензии торфа, полученной в ходе электроразрядной обработки с добавлением гидроксида натрия 200 электроразрядными импульсами (образец 1, табл. 3), продемонстрировал бимодальное распределение диапазонов радиусов частиц. Этот факт, очевидно, обусловлен тем, что в результате взаимодействия

гумусовых веществ с сильными щелочами, меняется способность частиц образовывать агломераты. Гумусовые кислоты и щелочи вступают в реакцию нейтрализации, в результате которой образуются соли гумусовых кислот. Поверхностная активация частиц торфа в присутствии солей приводит затем к слипанию частиц между собой за счет существенного увеличения их удельной поверхности и одновременного образования электролита (раствора солей) и быстрого увеличения его концентрации. Бимодальный вид также имеет распределение размера частиц твердой фазы суспензии торфа, полученной обработкой 200 электроразрядными импульсами с добавлением аммиака (образец 2, табл. 3).

Это может быть обусловлено повышенной склонностью к образованию агрегатов частиц торфа при условии активного увеличения их удельной поверхности в среде водного раствора гидроксида аммония и образования большого количества растворимых солей гумусовых кислот (электролита). В то же время для суспензии, полученной электроразрядной обработкой с добавлением бикарбоната натрия (образец 3, табл. 3), распределение размеров частиц оказалось нормальным, то есть частицы торфа не склонны к слипанию. Известно, что в водных растворах бикарбонат натрия имеет слабощелочную реакцию и образование солей гумусовых кислот замедлено по сравнению с предыдущими случаями, таким образом, концентрация образующегося электролита довольно низкая. Интересно, что доля частиц, радиус которых лежит в диапазоне от 10 до 50 мкм, почти такая же, как для образца, полученного такой же обработкой, но без добавления химических реагентов.

Обработанные электроразрядами образцы торфа после высушивания до постоянной массы подвергались дальнейшему извлечению гумусовых кислот из них. Полученные данные по содержанию гумусовых кислот в образцах после обработки сравнивали с содержанием гумусовых кислот в контрольном образце торфа в исходном состоянии (табл. 5).

Из приведенных данных следует, что сочетание электроразрядного воздействия с использованием химического реагента – гидроксида натрия (образец 1) позволяет достичь максимального извлечения гумусовых кислот – 52,33%. При этом в отличие от традиционной технологии концентрация реагента снижена в 10 раз, время обработки составляет минуты, процесс не требует дополнительного нагревания. Близкое значение степени извлечения гумусовых кислот – 48,0% получено и при использовании экологически более нейтрального реагента – бикарбоната натрия.

Безреагентная электроразрядная обработка торфо-водной суспензии позволяет достичь максимальной степени извлечения гумусовых кислот – 46,53% при следующих параметрах: напряжение 50 кВ, количество импульсов – 100, частота следования импульсов – 3 Гц, энергия, введенная в суспензию – 125 кДж. Этот результат свидетельствует о возможности полного отказа от использования химических реагентов при сохранении близких значений степени извлечения целевого продукта.

В то же время полученные данные однозначно иллюстрируют эффективность перевода гумусовых кислот в жидкую фазу суспензии при

условии добавления щелочи. Следует отметить, что традиционная технология извлечения гумусовых кислот из растительных субстратов (в том числе торфа) предусматривает использование щелочей, например, того же гидроксида натрия, обычно в концентрации 10% мас. при нагревании суспензии до 90 °С на протяжении 2–3 часов. Наш результат – переход в жидкую фазу суспензии 17,5% мас. гумусовых кислот из 33,44% мас. исходных был получен при температуре рабочего раствора 20 °С без дополнительного нагревания, обработка заняла около 70 с, а концентрация гидроксида натрия в суспензии составила только 1% мас., то есть имеет место очевидное преимущество рассматриваемого способа обработки с точки зрения экологичности и энергосбережения. Неплохой результат показало также использование в составе суспензии бикарбоната натрия (1% мас.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) – экологически более безопасного вещества. Также без дополнительного нагревания после электроразрядной обработки в течение 70 с 16,05% мас. гумусовых кислот перешло в жидкую фазу суспензии. Стремление интенсифицировать электрическим разрядом процесс извлечения гумусовых кислот в жидкую фазу суспензии без использования химических реагентов дали результат, который можно сравнить с предыдущим: в случае обработки суспензии 100 электроразрядными импульсами в жидкую фазу перешло 15,56% мас. гумусовых кислот. Отметим, что в этой суспензии после обработки преобладали не самые мелкие частицы (эквивалентным радиусом от 100 до 150 мкм). Известно, что чем больше площадь поверхности раздела фаз, тем больше частиц может прореагировать за единицу времени и тем быстрее протекает химический процесс. Если сопоставить полученные данные по электроразрядному диспергированию торфа с результатами экстракции гумусовых кислот в жидкую фазу, то очевидным станет наличие максимума эффективности экстракции не в случае наиболее тонко измельченной твердой фазы (200 электроразрядных импульсов, 30% частиц радиусом от 10 до 50 мкм). Этот результат свидетельствует о процессах ресорбции гумусовых кислот твердой фазой суспензии в ходе электроразрядной обработки такого пористого материала, как торф. Как известно, сорбция – сложный процесс, основанный на физическом и химическом взаимодействии сорбата и сорбента, при этом физическая сорбция носит обратимый характер с сохранением индивидуальности сорбента и сорбата, так как обусловлена силами молекулярного взаимодействия. Такие силы возникают при сближении



молекул материала сорбента и сорбата и проявляются в упорядоченном движении частиц вследствие взаимного тяготения. Дисперсионные взаимодействия неспецифичны, присущи всем веществам и различаются в конкретных случаях лишь количественно. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов равна  $U' = b/r'^n - C_n/r'^6$ , где  $r'$  – расстояние между центрами атомов;  $b$  – эмпирическая константа;  $C_n$  – константа поляризации. Выражение показывает, что сорбционное взаимодействие возникает только на очень малых расстояниях. Теоретически, если взаимное притяжение атомов максимально на расстоянии  $r'$ , то при увеличении его всего в 1,5 раза взаимодействие ослабится в 4–5 раз. Напротив, при  $r' < 0,5r'_0$  преобладают отталкивающие силы. Процессы реадсорбции гумусовых кислот из жидкой фазы суспензии в поры торфа после достижения его частицами эквивалентного радиуса от 10 до 50 мкм можно отнести на счет дисперсионных сил, возникающих при взаимодействии атомов и молекул за счет их дипольных моментов, собственных или взаимоиндуцированных, но эта гипотеза требует подробной проверки. Кроме того, сорбция из жидких растворов значительно сложнее, чем из парогазовой смеси, так как включает взаимодействие сорбента с сорбатом и растворителем (например, водой); также при этом следует учитывать и взаимодействие растворителя с сорбатом.

### ВЫВОДЫ

Изучены процессы экстракции гумусовых кислот из торфа электроразрядной обработкой суспензий торф–вода с использованием химических реагентов и без них.

Показано, что максимальное извлечение гумусовых кислот достигается при одновременном воздействии электрического разряда и применении 1% раствора гидроксида натрия. При этом значительно сокращается время процесса, концентрация реагента и температура обработки по сравнению с традиционной технологией экстрагирования.

Электроразрядный способ водной экстракции гумусовых кислот без применения химических реагентов и искусственного нагревания позволяет достичь степени извлечения гумусовых кислот в раствор, практически близкой к традиционному химическому способу.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов, Д.С., *Гуминовые вещества в биосфере*, М.: Наука, 1993. 237 с.
2. Steelink, C., What is humic acid? A Perspective of the past forty years. *Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications*, Ghabbour, E.A., Davies, G. (Eds.). Boston: Royal Society of Chemistry, 1999, p. 1.
3. Александрова, Л.Н., *Органическое вещество почвы и процессы его трансформации*. Л.: Наука, 1980. 288 с.
4. Раковский, В.Е., Пигулевская, Л.В., *Химия и генезис торфа*. М.: Недра, 1978. 231 с.
5. Tombacz, E. and Rice J.A., Changes of colloidal state in aqueous systems of humic acids, *Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications*, Ghabbour, E.A., Davies, G. (Eds.). Boston: Royal Society of Chemistry, 1999, p. 69.
6. Cook, R.L. and Langford, C.H., A biogeopolymeric view of humic substances with application to paramagnetic metal effects on  $^{13}\text{C}$  NMR, *Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications*, Ghabbour, E.A., Davies, G. (Eds.). Boston: Society of Chemistry, 1999, p. 31.
7. Ghabbour, E.A. and Davies, G., *Humic substances: structures, model and functions*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001. 388 p.
8. Горвая, А.И., Орлов, Д.С., Щербенко, О.В., *Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль*. Киев: Наукова думка, 1995. 304 с.
9. Орлов, Д.С., Гришина, Л.А., *Практикум по химии гумуса*, М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
10. Кадыров, С.В., Коновалов Н.Н., Изучение новых препаратов для обработки семян из растений, *Агробиохимический вестник*, 2008, № 5, с. 38.
11. Иванов, А.А., Юдина, Н.В., Мальцева, Е.В., Матис Е.Я., Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы, *Химия растительного сырья*, 2007, № 1, с. 99.
12. Блудова, Л.Н., Детоксицирующая способность гуминовых препаратов по отношению к нефтяному загрязнению почв, *Природообустройство*, 2009, № 5, с. 39.
13. Пушкина, Е.Г., К вопросу о биологической очистке загрязненных сельскохозяйственных земель, *Естественные науки*, 2015, № 3, с. 32.
14. Шарова, Л.Г., Показатели неспецифической резистентности бычков при введении в рацион гумата натрия, *Аграрная наука*, 2003, № 3, с. 25.
15. Kucukersan, S., Kucukersan, K., Colpan, I. and Goncuoglu, E., The effects of humic acid on egg production and egg traits of laying hen, *Vet. Med. Czech*, 2005, vol. 50, № 9, p. 406.

16. Сухих, О.Н., Пронина, Н.В., Кокорина, А.Е., Беспятых, О.Ю., Повышение качества шкурки молодняка пушных зверей, *Пермский аграрный вестник*, 2015, т. 4, № 12, с. 78.
17. Безуглова, О.С., Зинченко, В.Е., Применение гуминовых препаратов в животноводстве, *Достижения науки и техники АПК*, 2016, т. 30, № 2, с. 89.
18. Шарова, Н.Е., Вашурина, И.Ю., Калинин, Ю.А., Оценка возможности применения гуминовых кислот для повышения эффективности шлихтования хлопчатобумажной пряжи, *Текстильная химия*, 2000, т. 17, № 1, с. 30.
19. Вашурина, И.Ю., Кочкина, Н.Е., Калинин, Ю.А., Особенности влияния торфяных гумусовых кислот на структуру крахмальных шлихтующих гелей, *Журнал прикладной химии*, 2006, т. 79, вып. 2, с. 322.
20. Калинин, Ю.А., Вашурина, И.Ю., Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов, *Российский химический журнал*, 2002, № 1, с. 77.
21. Гречищева, Н.Ю., Щукин, В.А., Оценка способности гуминово-глинистых комплексов стабилизировать эмульсии нефти в воде, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 2014, № 9, с. 51.
22. Lesage, S., Novakowski, K.S., Brown, S. and Millar, K., Humic acids enhanced removal of aromatic hydrocarbons from contaminated aquifers: developing a sustainable technology, *J. Environ. Sci. Health*, 2001, vol. 36, № 8, p. 1515.
23. Мадякин, В.Ф., Лукашина, Е.В., Детоксикация отработанных буровых растворов и буровых шламов с целью их использования в качестве мелiorантов при рекультивации нарушенных земель, *Химия растительного сырья*, 2007, № 1, с. 99.
24. Cha Ma, Long Li, Gang Wang and Xu Bo Yuan, Synthesis and characterization of substituted-ammonium humic acid fluid loss additive for oil-based drilling fluids, *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 1004, p. 623.
25. Cha Ma, Long Li, Hu Lu, Xu Bo Yuan, et al., Study on the effect of humic acid acetamide on the rheological properties of diesel oil-based drilling fluids, *Appl. Mechan. Materials*, 2014, vol. 620, p. 449.
26. Long Li, Xu Bo Yuan, Cha Ma, Rong Chao Cheng, et al., Study on the effect of humic acid acetamide on the rheological properties of gas-to-liquid based drilling fluids, *Appl. Mechan. Materials*, 2014, vol. 620, p. 468.
27. Наумова, Г.В., Косообокова, Р.В., Косоногова, Л.В., Райцина, Г.И., Жмакова, Н.А., Овчинникова, Т.Ф., Гуминовые препараты и технологические приемы их получения, *Гуминовые вещества. М.: Изд-во МГУ*, 1993, с. 178.
28. Денисюк, Е.А., Кузнецова, И.А., Митрофанов, Р.А., Технологии получения гуминовых веществ, *Вестник Нижегородского гос. инженерно-экономического ун-ва.*, 2014, № 2, с. 66.
29. Stevenson, E.J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York, 1994. 496 p.
30. Кашинская, Т.Я., Гаврильчик, А.П., Шевченко, Н.В., Механохимические превращения гуминовых веществ торфа, *Химия твердого топлива*, 2003, № 1, с. 21.
31. Юдина, Н.В., Зверева, А.В., Ломовский О.И., Механохимические превращения торфа различных типов, *Химия твердого топлива*, 2002, № 5, с. 3.
32. Андреев, Е.И., Антипчук, А.Ф., Рангелова, В.Н., Тащоренко, Е.В., Биоторфяное удобрение – новый комплексный бактериальный препарат, *Микробиол. журнал*, 1999, т. 61, № 2, с. 45.
33. Wershaw, R.L., *Evaluation of Conceptual Models of Natural Organic Matter (Humus) from a Consideration of the Chemical and Biochemical Processes of Humification*, Reston, U.S. Geological Survey, 2004. 49 p.
34. Хоняк, В.П., Мазина, О.П., Влияние диспергирования на свойства торфа и активных углей, *Химия твердого топлива*, 1987, № 3, с. 86.
35. Rocha, J.C., Rosa, A.H. and Furlan, M., An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, vol. 9, no. 1, p. 51.
36. Ефанов, М.В., Латкин, А.А., Черненко, П.П., Галочкин, А.И., Получение оксигуминовых препаратов из торфа кавитационным методом, *Современные наукоемкие технологии*, 2008, № 2, с. 39.
37. Ефанов, М.В., Новоженков, В.А., Франкивский, В.Н., Окислительный аммонолиз торфа в условиях кавитационной обработки, *Химия растительного сырья*, 2010, № 1, с. 165.
38. Москаленко, Т.В., Михеев, В.А., Данилов, О.С., Структурные превращения гуминовых кислот торфов при экстрагировании под действием магнитного и ультразвуковых полей, *Химия растительного сырья*, 2011, № 4, с. 283.
39. Dudkin, D.V. and Zmanovskaya, A.S., Formation of humic acids under cavitation impact on peat in aqueous alkaline media, *Chem. Sustain. Development*, 2014, vol. 22, p. 119.
40. Малюшевская, А.П., Малюшевский, П.П., Левда, В.И., Электровзрывная нелинейная объемная кавитация в технологических реакторах. Часть 1. Электроразрядное генерирование газовой фазы – зародышей кавитации, *ЭОМ*, 2004, № 1, с. 46.
41. Малюшевская, А.П., Малюшевский, П.П., Левда, В.И., Электровзрывная нелинейная объемная кавитация в технологических реакторах. Часть 2. Анализ структуры кавитационных областей, *ЭОМ*, 2004, № 2, с. 40.
42. Malyushevskaya, A.P. and Malyushevskii, P.P., To the mechanism of electrodischarge enhancement of processes for the purification of plant fibers from noncellulose substances: Part 1. The processing

medium, task setting, and research procedure, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 3, p. 263.

43. Malyushevskii, P.P., Malyushevskaya, A.P. and Yushchishina, A.N., On the mechanism of electric discharge enhancement of processes for purifying plant fibers from noncellulose substances: Part 2. Chemical and electrophysical influence of electric discharge on an aqueous medium – experimental investigations, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, p. 383.
44. Malyushevskaya, A., Yushchishina, A., Mitryasova, O., Pohrebennyk, V., et al., Optimization of extraction processes of water-soluble polysaccharides under electric field action, *Przegląd Elektrotechniczny*, 2021, vol. 97, no. 12, p. 73.
45. Poklonov, S.G., Determination of the breakdown voltage of an aqueous interelectrode gap, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 1, p. 64.
46. Malyushevskaya, A.P. and Malyushevskii, P.P., Optimization of the process of fine electric discharge dispersion, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 3, p. 400.

## Summary

The article deals with the study of factors participating in the extraction of humic acids from plant substrates under the action of electric discharges. Using the example of the electric discharge treatment of the peat-water suspension, it was demonstrated that the main factor affecting the intensity of extraction is the degree of the solid phase of the biosubstrate-water suspension grinding, which depends on the pressure amplitude at a distance of the inner radius of the chamber and the number of discharge pulses. Experimental studies have shown that the amount of chemical reagents (alkalis) commonly used in the extraction of humic acids from peat can be significantly reduced due to the appearance of radicals and peroxide compounds in the peat-water suspension during the action of an electric discharge. The perspectives of a non-thermal electric discharge method for intensifying the extraction of humic acids from biosubstrates are determined.

*Keywords:* extraction, electric discharge, humic acids, peat