

УДК 6314: 504.53.062.4

**Новые высокотехнологичные сорбенты и сорбенты-биодеструкторы на основе гуминовых кислот в качестве средств ремедиации и рекультивации загрязнённых почв**

© 2012. Е. М. Загребин<sup>1</sup>, к.т.н., зам. генерального директора, А. В. Соснов<sup>1</sup>, к.х.н., в.н.с., С. В. Садовников<sup>1</sup>, к.х.н., начальник отдела, М. А. Землякова<sup>1</sup>, начальник сектора, Ю. Г. Пуцыкин<sup>2</sup>, д.х.н., директор, А. А. Шаповалов<sup>2</sup>, к.б.н., зам. директора,  
<sup>1</sup>Федеральный научно-технический центр метрологии систем экологического контроля «Инверсия»,  
<sup>2</sup>ООО «Агросинтез»,  
 e-mail: andrey.sosnov@gmail.com

Приведён обзор научных основ и потенциала использования препаратов на основе природных гуминовых кислот (ГК) для задач санации и ремедиации загрязнённых почв. Описаны результаты разработки и исследования препаратов активированных ГК, выполненных авторами. Часть описанных препаратов выпускается ООО «Агросинтез» с использованием собственных оригинальных технологий на основе переработки бурого угля. Обоснована целесообразность масштабирования данных технологий производства препаратов ГК и выпуска продукции объёмом около 100 тыс. т/год на одном из выводимых из эксплуатации объектов уничтожения ХО как для целей завершения выполнения ФЦП «Уничтожение запасов ХО РФ» и ФЦП «Химическая и биологическая безопасность РФ», так и для разнообразного хозяйственного использования в качестве коммерчески доступных продуктов.

An survey is given of the scientific background and potential of using chemicals on the basis of natural humic acids for the purpose of readjustment and remediation of contaminated soil. The results of research and development of complexes of activated humic acids performed by the authors are presented. Some of the products described are produced in the LLC «Agrosintez» with the use of their own original technology based on brown coal processing. The reason of increasing and spreading technologies of producing humic acids complexes and output of about 100 tons per year in one of out-of-service chemical weapons decommission plants is presented for the purposes of the federal program «Decommission of chemical weapons Russia», FTP «Chemical and Biological security of the Russian Federation», and for variousof practical use as a commercially available product.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, санация и ремедиация почв, уничтожение запасов химического оружия, ликвидация последствий чрезвычайных происшествий/ситуаций, переработка бурого угля, продуктов уничтожения химического оружия

Keywords: humic acids, sanitation and remediation of soil, chemical weapons decommission, liquidating consequences of emergency states, brown coal processing, chemical weapons decommission plants conversion

**Введение**

В настоящее время в Российской Федерации приближается к завершению процесс уничтожения химического оружия (ХО). Часть объектов уничтожения ХО (УХО), каждый из которых является современным высокотехнологичным химическим предприятием, выводится из эксплуатации. При передаче объектов УХО (включая места хранения ХО) для хозяйственного использования необходимо провести санацию и ремедиацию почв. Поскольку в подобной ситуации осуществлять вывоз и захоронение поверхностного слоя почвы крайне сложно и дорого, при этом представляется воз-

можным для этих целей применение препаратов на основе гуминовых кислот (ГК).

Данные препараты ГК являются оптимальным средством (по соотношению цена/эффект) и могут быть использованы для обработки почв при выводе из эксплуатации объектов УХО. Препараты пригодны для создания аварийного государственного запаса универсальных недорогих сорбентов на случай чрезвычайных происшествий. В дальнейшем производство препаратов на основе ГК будет обеспечивать коммерчески востребованные потребности в качестве продуктов для сельского хозяйства (растениеводство и животноводство), включая парниковое хозяйство; про-

дуктов для экологических задач (поддержание почв мегаполисов, спортивных сооружений, детоксикация и ликвидация свалок, восстановление почв) в местах техногенной активности, например, строительства зданий и дорог; средств для периодической обработки и вывода из эксплуатации экологически опасных промышленных объектов, а также полигонов, могильников, карьеров и т. д.; средств санации почв, интенсивно загрязнённых нефтепродуктами.

При этом будет решена задача вовлечения огромных, но пока не востребованных природных ресурсов РФ (бурый уголь) в хозяйственную деятельность, а также создания новых рабочих мест и уникальных производств с получением высокотехнологичных продуктов. Россия лидирует в мире по запасам этого ценного, но пока не востребованного промышленностью сырья. Высокотехнологичные продукты на основе ГК могут быть востребованы не только в РФ, но и в Западной Европе и на Ближнем Востоке.

Предварительные работы в данной области проведены авторами в рамках выполнения ФЦП «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации». В настоящее время ООО «Агросинтез» выпускает небольшие партии препаратов очищенных активированных ГК (на основе собственной оригинальной технологии переработки бурого угля) для коммерческого использования (растениеводство, ликвидация свалок, поддержание и восстановление почв мегаполисов и спортивных сооружений). Данные оригинальные технологии производства могут быть масштабированы и внедрены на одном из объектов УХО, а ассортимент производимых продуктов может быть расширен в зависимости от задач и технологий приме-

нения препаратов. Следует отметить, что для массового хозяйственного применения препаратов на основе ГК может быть использована стандартная сельскохозяйственная техника для внесения твёрдых и жидких удобрений, а для задач митигации и ликвидации последствий чрезвычайных происшествий стандартная техника, применяемая пожарными и подразделениями МЧС.

**Роль ГК в природе и принципы их использования для восстановления почв**

Гумусовые вещества (ГВ) являются одним из наиболее распространённых в природе типов органических соединений. Классификация ГВ основана на различии в растворимости в воде и щелочах. ГВ (стабильные органические вещества почвы) подразделяют на три основные составляющие: фульвокислоты (ФК), гуминовые кислоты (ГК) и гумин. Содержание солей гуминовых кислот – гуматов в морских водах составляет 0,1–3,0 мг/л, в речных водах – до 20 мг/л, в водах болот – до 200 мг/л. В почвах содержится от 1 до 10% гумусовых веществ, при этом их больше всего в чернозёмах [1 – 3]. Структура органического вещества почвы представлена на рисунке 1. ГК в нормальных условиях являются одними из наиболее устойчивых органических соединений в условиях окружающей среды [1, 2].

Основным природным источником для промышленного производства ГК (наиболее ценными технологичным для создания многоцелевых промышленных продуктов) является разновидность бурого угля – леонардит (содержит до 70% ГК), иногда используется торф (15–25% гуматов), реже сапропель (15–25% гуматов).

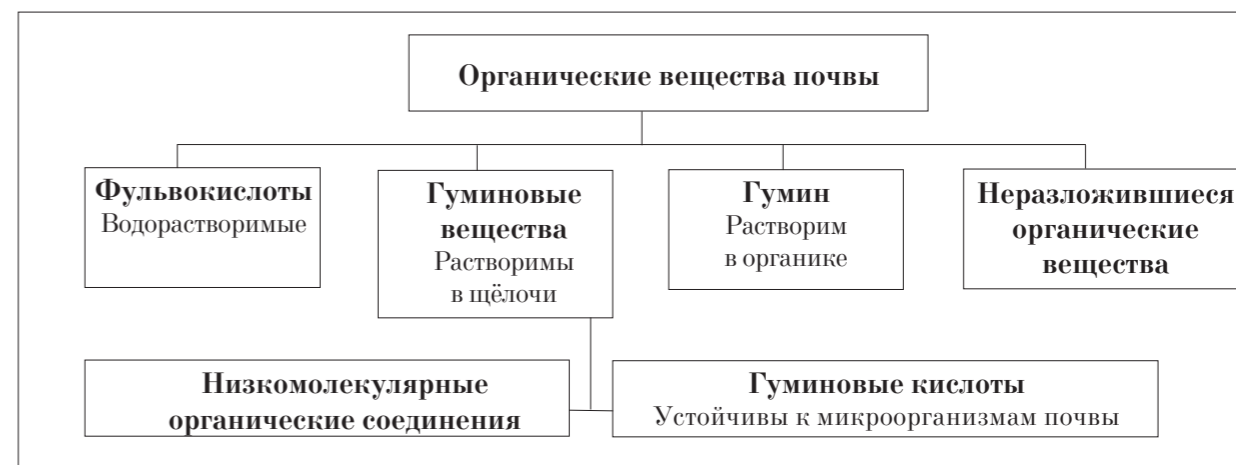


Рис. 1. Структура органического вещества почвы

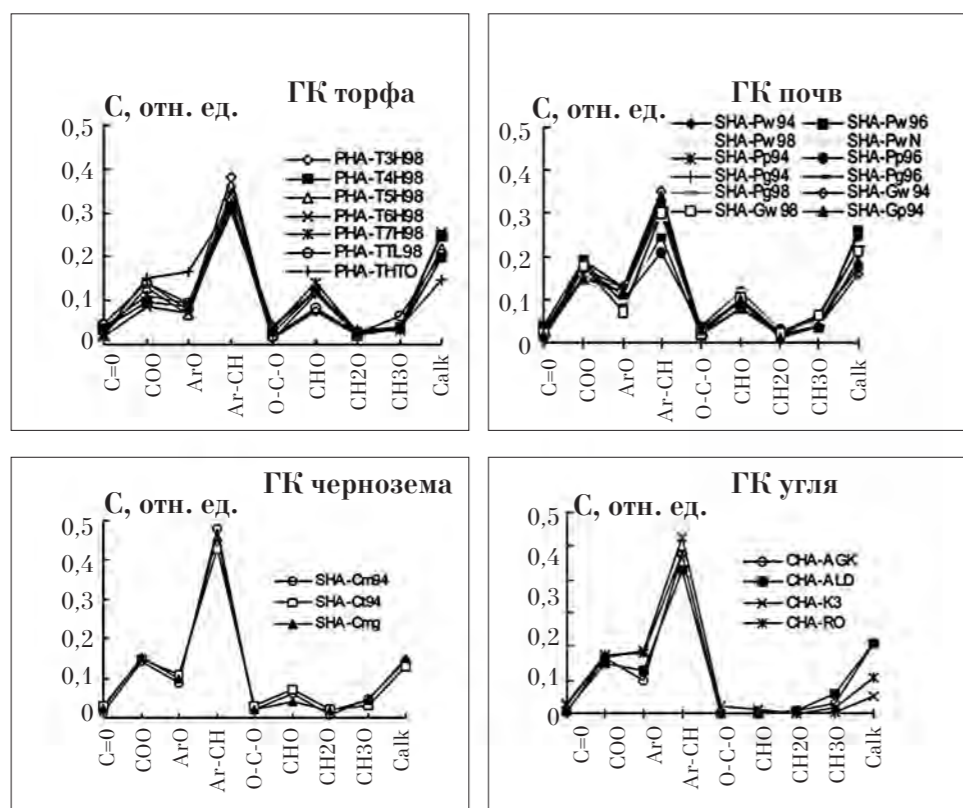


Рис. 2. Относительное содержание функциональных групп в ГК различного происхождения

Несмотря на присвоение ГК номера CAS (свободная кислота – 1415-93-6, натриевая соль ГК – 68131-04-4), сложная химическая структура ГК полностью не идентифицирована. Описаны органические фрагменты молекулы ГК, отмечено, что неотъемлемой частью очищенных ГК является неорганический компонент, в основном – монтмориллонит. Идентификация структуры гуминовых кислот усложнена её способностью к изменению молекулярного веса в зависимости от pH среды, а также наличием в очищенных ГК неорганической составляющей монтмориллонита – минерала, который служит матрицей обратимой полимеризации [4]. Поэтому ГК характеризуются по относительному содержанию функциональных химических групп, элементному составу и некоторым свойствам (не относящимся к структурным). На рисунке 2 представлено содержание функциональных групп в ГК различного происхождения.

Основной гипотезой образования гумусовых веществ в целом и их составной части гуминовых кислот (рис. 3) является трансформация растительных остатков почвенными микроорганизмами, в результате чего образуются близкие по составу ГК с высоким содержанием ароматических фрагментов, карбоксильных

и карбонильных групп. Структурообразующая роль ГК доказана [4], но особенности их влияния на образование ГК изучены недостаточно.

ГК представляют практический интерес, поскольку, обладая способностью к обратимой pH-зависимой полимеризации, обеспечивают универсальный механизм образования биосовместимых плёнок на неорганических материалах с различными полезными свойствами.

В таблице 1 приведены молекулярные массы ( $M_w$ ) гуминовых кислот, выделенных из различных источников.

Неорганические частицы почвы, покрытые слоем ГК, обеспечивают среду для жизнедеятельности микроорганизмов и растений, что является обязательным условием превращения грунтов в плодородную почву. Структура частицы почвы, иллюстрирующая её способность к биодegradации, приведена на рисунке 4.

Увеличение содержания ГК улучшает структуру и плодородие почв, что в симбиозе с жизнедеятельностью высших растений вызывает ускоренный рост почвенных микроорганизмов, что в свою очередь способствует эффективной биодegradации органических загрязнителей. Процесс протекает в два этапа. Сначала происходит сорбция гидрофиль-

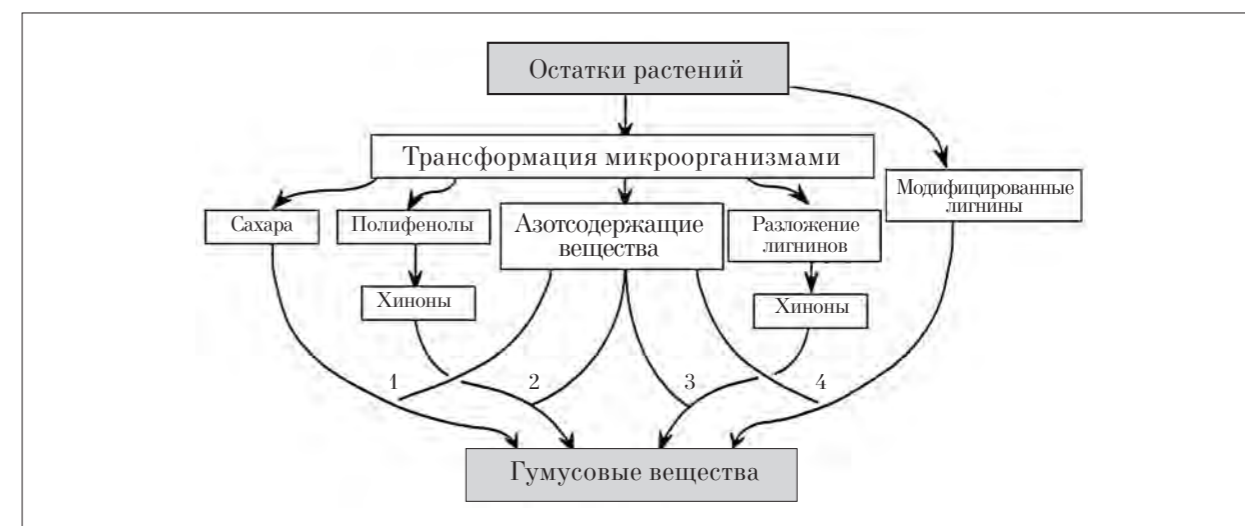


Рис. 3. Гипотеза образования стабильных органических веществ почвы [3]

Молекулярные массы ГК различного происхождения [5]

Таблица 1

Образцы	Диапазон $M_w$ , кДа
ГК из природных вод	1–30
ГК из углей	4–7
ГК из торфа	4–22
ГК из дерново-подзолистых почв	100–700

ных и гидрофобных загрязнителей на покрытой слоем ГК поверхности частиц почвы. Далее сообщества почвенных микроорганизмов (также локализованные на поверхности) могут эффективно перерабатывать самые стойкие органические загрязнители вплоть до их минерализации.

Относительно небольшое повышение содержания в почве ГК, с включёнными в их состав полезными почвенными микроорганизмами и в симбиозе с высшими растениями, способствует ремедиации загрязнённых почв в течение одного-двух сезонов [6, 7]. Экспе-

риментально подтверждённый расход препаратов ГК колеблется в зависимости от задач и характера объекта от 100 до 1000 кг на гектар обрабатываемой площади [5]. Существуют модификации препаратов для ликвидации нефтяных пятен на поверхности водоёмов. Препараты на основе природных гуматов полностью безопасны для окружающей среды и животных, поэтому могут применяться во многих отраслях хозяйственной деятельности [2].

Способность ГК к эффективной сорбции органических загрязнителей (как гидрофобных, так и гидрофильных) и практически необратимой сорбции катионов большинства тяжёлых металлов, включая радионуклиды, имеет важное практическое значение для создания технологий ремедиации и рекультивации почв [1, 4, 8].

**Области массового применения препаратов ГК**

Способность ГК эффективно связывать катионы металлов и органические соединения позволяет использовать их при производстве микроудобрений, кормовых и пищевых добавок, содержащих микроэлементы; в качестве энтеросорбентов, применяемых в ветеринарии и медицине; сорбентов для очистки воды; мо-



Рис. 4. Схема строения частицы почвы, иллюстрирующая процесс биодegradации загрязнителей

ющих средств для технологических ёмкостей и оборудования, для детоксикации земель от проливов ГСМ, нефтепродуктов и газоконденсата при уровне загрязнения до 4–5% от массы почвы; ликвидации нефтяных плёнок; детоксикации земель, загрязнённых полихлорбифенилами, бензапиренами, диоксинами и т. д. в результате промышленной деятельности, включая аварийные ситуации на предприятиях. Исследуется возможность использования препаратов ГК для митигации воздействия загрязняющих веществ и дезактивации местности, обработки оборудования, санитарной обработки животных и людей, в том числе и при ликвидации последствий аварий на АЭС.

Поверхностно-активные свойства ГВ делают их пригодными для использования: в качестве компонентов буровых растворов; в целях снижения концентрации крахмала и повышения эффективности шликтования хлопчатобумажных тканей; в виде добавок к растворам йода, используемым в качестве альтернативы цианистым растворителям при выщелачивании тонкодисперсного золотосодержащего сырья; для удаления ароматических углеводородов нефтей из загрязнённых водоносных горизонтов.

Взаимодействие ГВ с минеральными частицами грунта с образованием органо-минеральных комплексов обуславливает их использование в качестве структурообразователей и мелиорантов почв.

Биологическая активность отдельных компонентов ГВ позволяет использовать их в качестве стимуляторов роста растений и др.

Проводятся исследования как по получению высокочистых препаратов ГК (что принципиально расширяет спектр их применения), так и по химической модификации ГК для получения материалов с заданными свойствами (рис. 5) [8].

Степень очистки ГК определяет широту практического применения препаратов и материалов на их основе. Рынок простых продуктов с повышенным содержанием ГВ относительно насыщен. Наиболее активными производителями низкотехнологичных препаратов являются китайские компании, которые осваивают как собственные, так и наиболее ценные российские месторождения бурых углей. Китайские организации и частные лица зарегистрировали сотни патентов на способы применения препаратов ГК с целью монополизации рынка. Однако высокотехнологичные продукты на основе активированных ГК на рынке практически отсутствуют.

В рамках задач химической и биологической безопасности РФ препараты ГК могут быть использованы для: проведения митигации и последующей ликвидации последствий стихийных бедствий и происшествий различного происхождения на промышленных предприятиях, в местах хранения опасных материалов, в мегаполисах и т. д.; плановой обработки почв в зоне объектов – потенциальных

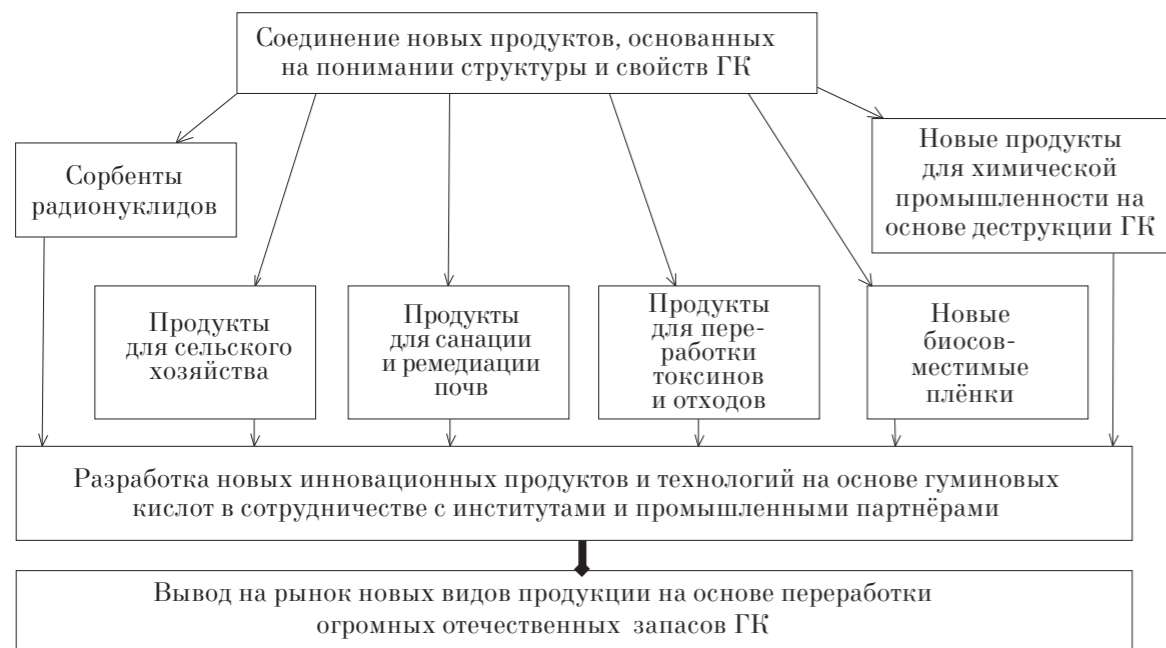


Рис. 5. Основные направления разработок новых продуктов на основе ГК

загрязнителей (базы, полигоны, могильники, карьеры и т. д.); восстановления почв в местах техногенной активности, массового строительства, пролива горюче-смазочных материалов на населённых территориях и других аналогичных задач; ремедиации и рекультивации почв сельскохозяйственного назначения. В рамках ФЦП «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» уже производятся препараты очищенных ГК могут быть использованы для обработки демонтируемых заражённых зданий и сооружений, почв, грунтов, строительного мусора, полигонов с отходами, свалок и т. д.

Данные препараты представляют интерес в качестве потенциальных средств санитарной обработки людей и сельскохозяйственных животных.

Расчётная потребность в очищенных препаратах ГК в России составляет от 100 тыс. т/год.

#### Разработка препаратов гуминовых кислот

Разработки в области препаратов ГК можно разделить на три категории: разработка новых препаратов, разработка технологий получения препаратов активированных ГК и разработка технологий применения данных препаратов. Сущность процесса активации ГК заключается в удалении сорбированных бесполезных органических и неорганических примесей при сохранении химической структуры природной ГК, включая её неотъемлемую неорганическую матрицу, которая участвует в процессе обратимой полимеризации ГК при изменении pH среды.

Авторами данной статьи разрабатываются сорбенты для локализации в почве тяжёлых металлов, включая радионуклиды, а также сорбенты-деструкторы для очистки почвы от стойких органических загрязнителей, включая высокоокислительные вещества и продукты их частичной деградации [5]. Совместно с коллегами из других организаций проводятся работы по получению высокоочищенных препаратов ГК [7, 9 – 12] и исследованию их структуры и свойств, модификации структуры ГК, созданию биосовместимых покрытий, разработке на их основе полупродуктов для химической промышленности.

В качестве примера можно привести недорогие универсальные сорбенты-деструкторы на основе активированных ГК в виде порошка, геля и концентрата водного раствора:

– порошок, содержащий не менее 45% свободно извлекаемых ГК, содержание функциональных групп у гуминовых кислот: карбоксильных – не менее 4,0 мг-экв/г, гидроксильных – не менее 2,0 мг-экв/г, сорбционная способность в пересчёте на гуминовые кислоты от 2,3 до 6,2 мг-экв/г для различных катионов тяжёлых металлов;

– водный гель, pH раствора 7,0±0,2, содержащий не менее 10% вододиспергируемых гуминовых кислот, сорбционная способность в пересчёте на гуминовые кислоты: от 2,4 до 6,0 мг-экв/г для различных катионов тяжёлых металлов.

– водный раствор, pH 9,5±0,2, содержащий не менее 10% калиевых солей гуминовых кислот, сорбционная способность в пересчёте на гуминовые кислоты: от 2,4 до 6,0 мг-экв/г для различных катионов тяжёлых металлов.

Стоимость данных препаратов при большом объёме производства не должна превышать стоимость исходного сырья – леонардита более чем на порядок.

Более сложные формы препаратов, предназначенные для быстрой и надёжной биодеструкции стойких органических загрязнителей, содержат концентрат экологически безопасных почвенных микроорганизмов-деструкторов – экотоксикантов, титр микробных клеток 1,2x10<sup>11</sup>кл/мл [5].

Одним из направлений исследований является создание образцов высокочистых ГК, получаемых при последовательном использовании технологии химической и микробиологической очистки [7, 9]. Образцы высокочистых ГК из различных природных источников образуют частицы по форме напоминающие кубические кристаллы, нити и иглы, но при этом они не являются кристаллическими структурами. Проводятся исследования морфологии данных образцов ГК, образования плёнок на неорганических поверхностях и исследования размеров частиц ГК в водных растворах, что представляет теоретический и практический интерес при создании новых биосовместимых материалов [10 – 12]. Результаты некоторых исследований представлены на рисунке 6.

Интересно отметить, что приведённая на фотографии микроструктура частицы ГК в форме спирали хорошо иллюстрирует наиболее сложную для исследователей задачу изучения механизмов самоструктурирования ГК. Феномен самоструктурирования очищенных ГК ак-

тивно обсуждается в литературе [7–9] в связи с возможностью создания материалов с заданными свойствами.

Также обсуждается целесообразность химической модификации природных ГК, что может привести, с одной стороны, к появлению новых полезных свойств, с другой стороны – к потере исходных полезных свойств и появлению побочных эффектов воздействия на биологические системы.

Разработка технологий применения препаратов включает как эксперименты на местности (в тёплое время года), так и исследования в условиях лаборатории – фитотрона (круглогодично).

Препараты ГК способны поглощать более 10% катионов (тяжёлые металлы и радионуклиды) от веса действующего начала – активированной ГК [10 – 12]. Рисунок 7 иллюстрирует влияние гуминового препарата-сорбента на рост растений семейства бобовых в присутствии токсичных концентраций ионов хрома, свинца и ртути.

Добавление препарата ГК резко снижает ингибирование роста растений и накопление в них ионов металлов.

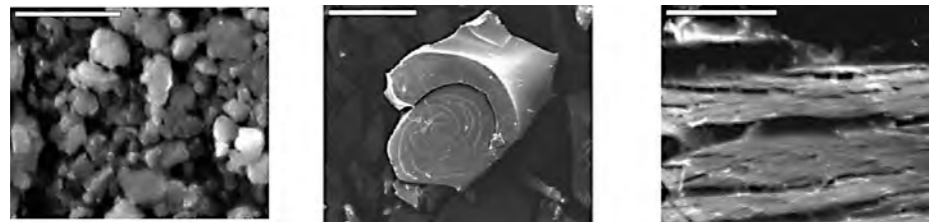


Рис. 6. Морфология частиц и плёнок, образуемых очищенными ГК. Слева – направо: формы частиц ГК, микроструктура частицы ГК, микроструктура плёнки ГК на поверхности неорганического материала



Рис. 7. Влияние гуминового препарата (сорбент-деструктор жидкий), 1,5 % от веса перлита (заменитель почвы) на рост растений семейства бобовых в присутствии токсичных концентраций ионов хрома, свинца и ртути. 1 – Cr<sup>3+</sup> 50 мг/кг, 2 – Pb<sup>2+</sup> 50 мг/кг, 3 – Hg<sup>2+</sup> 50 мг/кг, 4 – Cr<sup>3+</sup> 50 мг/кг + ГП/СД/Ж 1,5% вес, 5 – Pb<sup>2+</sup> 50 мг/кг + ГП/СД/Ж 1,5% вес, 6 – Hg<sup>2+</sup> 50 мг/кг + ГП/СД/Ж 1,5% вес, 7 – ГП/СД/Ж 1,5 % вес, 8 – контроль.

На рисунке 8 показано влияние препарата на рост растений в почве, загрязнённой дихлорбензолами (ДХБ) – компонентами ранее широко использовавшихся трансформаторных масел.

Рядом авторов показана эффективность санации почв загрязнённых фосфорорганическими отравляющими веществами (ФОВ) и продуктами их деструкции с использованием препаратов ГК [13 – 15]. Отмечено, что стоимость санации почв с препаратами ГК в десятки раз ниже стоимости с использованием других препаратов, при этом нет необходимости замены почв [13].

Известно, что некоторые соединения с Р–С связью, например, производные алкилфосфоновых кислот (включая метилфосфоновую кислоту – основной продукт деструкции ФОВ) [14, 16, 17], производные фосфомуравьиной кислоты [18] и др., а также пиррофосфаты [15], в отличие от большинства фосфатов обладают выраженной гербицидной активностью. Это снижает естественную биodeградацию продуктов деструкции ФОВ. Установлено, что препарат на основе гуминовых



Рис. 8. Влияние гуминового сорбента-деструктора на рост растений в почве, загрязнённой ДХБ. В левой кювете растения мятлика и клевера, растущие на почве, загрязнённой ДХБ, в правой – растущие на почве, загрязнённой ДХБ и обработанной сорбентом-деструктором

соединений – Лигногумат снижает фитотоксичность фосфорсодержащих соединений – метилфосфоновой кислоты и пиррофосфата натрия [14, 15]. Поэтому при загрязнении почв метилфосфонатами и другими загрязнителями, подавляющими рост растений, целесообразно использование препаратов ГК.

Следует отметить, что при внедрении препаратов на основе ГК, являющихся безопасными продуктами природного происхождения (в отличие от известных синтетических сорбентов), не требуется проведение дорогостоящих и длительных исследований их безопасности в процессе получения разрешения на их использование для санитарной обработки людей и животных в случае различных чрезвычайных происшествий.

### Выводы

Показана целесообразность и эффективность использования препаратов ГК и микробиологических препаратов на их основе для связывания токсичных катионов (включая катионы радионуклидов) и биodeградации органических токсикантов, вследствие чего происходит интенсивное восстановление загрязнённых почв. Добавление предлагаемых авторами препаратов ГК в почву приводит к связыванию катионов токсичных металлов и к усилению биodeградации органических токсикантов, включая наиболее стойкие экотоксиканты. В отличие от дегазирующих средств, практически полностью подавляющих детоксицирующую способность почвенных микроорганизмов и фактически консервирующих экотоксиканты в почве, добавление препаратов

активированных ГК (особенно микробиологических) резко ускоряет биodeградацию загрязнителей. Искусственное введение препаратов натуральных ГК в почву в любых практически значимых количествах не вызывает загрязнения окружающей среды. Различными авторами показана эффективность препаратов на основе ГК для санации почв, загрязнённых ФОВ и продуктами их деструкции.

Разработанная и используемая ООО «Агросинтез» технология производства активированных ГК позволяет получить удобные для применения жидкие и твёрдые формы препаратов. Данная технология может быть масштабирована и внедрена на одном из выводимых из эксплуатации объектов УХО. На первом этапе получаемые препараты предполагается использовать для санации почв при выведении из эксплуатации всех имеющихся объектов УХО, различных полигонов, а также для отработки технологий применения препаратов в промышленных масштабах для хозяйственных задач. В результате первого этапа должен быть достигнут объём производства концентрированных форм препаратов активированных ГК на уровне ~100 тыс. т/год. На втором этапе реализации проекта предполагается расширение ассортимента препаратов и областей их коммерческого применения, а также развитие экспортного потенциала данных продуктов.

### Литература

1. NATO Advanced Research Workshop. Use of humates to remediate polluted environments: From theory to practice. Zvenigorod. Russia. 2002.
2. Орлов Д.С. Химия почв. М.:Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
3. Biopolymers, Lignin, Humic Substances and Coal // Ed. by M.Hofrichter, Steinbuechel. Wiley-VCH. 2001. 523 p.
4. Putsykin Y.G., Shapovalov A.A. Humic acid as a specific class of organomineral polymers // Phytopedon. 2004. V. 3. P. 63–66.
5. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2477–2481.
6. Putsykin Y.G., Shapovalov A.A., Sosnov A.V., Alekseev S.G. «R&D Commercial Products Based on Humic Acids and Humic Substances for Field Detoxification and Recultivation». Technical Workshop on Response to Chemical, Biological and Radiological/Nuclear Terrorist Attacks. Ottawa. Canada. 2009.