

# Гуминовое сырье – альтернатива биомассе

Доктор химических наук

**И. В. Перминова**

*В первом номере этого года мы уже писали о гуминовых веществах. Статья вызвала живой интерес у читателей, поэтому мы решили продолжить эту тему. Тем более что состоялось одно весьма знаменательное событие.*

В сентябре 2008 года на теплоходе Москва—Санкт-Петербург прошла XIV конференция Международного гуминового общества (МГО), в которой приняли участие 180 иностранных и 100 российских ученых. Казалось бы, ничего особенного, мало ли у нас международных конференций. Но эта была необычной: она впервые прошла в России, впервые за всю историю существования МГО ключевой темой конференции стало инновационное применение гуминовых веществ, и опять-таки впервые в рамках конференции состоялась выставка «Гуминовые материалы – ресурсы XXI века».

Между тем именно в Советском Союзе, в Днепрпетровске, удивительно талантливый ученый и организатор науки – Л.А.Христева фактически создала первую научную школу по использованию гуматов в растениеводстве. За 30 лет (с 50-х по 80-е годы) ее группа выпустила девять научных томов «Гуминовые удобрения: теория и практика их применения». Именно благодаря работам Христовой и ее школы в России термин «гуминовые удобрения» знаком практически каждому. В то же время агрономы Америки и Европы только начинают внедрять их в практику своих хозяйств.

Международное гуминовое общество (International Humic Substances Society – IHSS, [www.ihss.gatech.edu](http://www.ihss.gatech.edu)) было образовано в Денвере (США) в 1981 году. Сейчас оно насчитывает уже 950 членов и имеет отделения в 26 странах и регионах, в том числе и в СНГ. Региональное Отделение СНГ-МГО образовано в 2002 году, включает 78 членов, официальный сайт – [www.ihss.humus.ru](http://www.ihss.humus.ru). Раз в два года Международное гуминовое общество проводит международные конференции. Тема последней, XIV конферен-

ции, «От молекулярного понимания – к инновационным применениям гуминовых веществ» обозначила лидирующие позиции России в этой области.

Почему такое внимание к веществам, которые используют как удобрения? Потому что, по сути, это стратегический резерв биогенного сырья, с которым еще не научились обращаться, но у которого большое будущее. XXI век называют веком биоэкономики, в основе которой – биоэнергетика, биотопливо и биоматериалы. И приставка «био» происходит от слова «биомасса». Потому что из нее предполагается производить энергию, топливо и химикаты. Биоэнергетика – это биогаз, топливо – биоэтанол, биобутанол, биодизель, а биоматериалы – биопластики, биорастворители и другие «зеленые химикаты», полученные из биомассы.

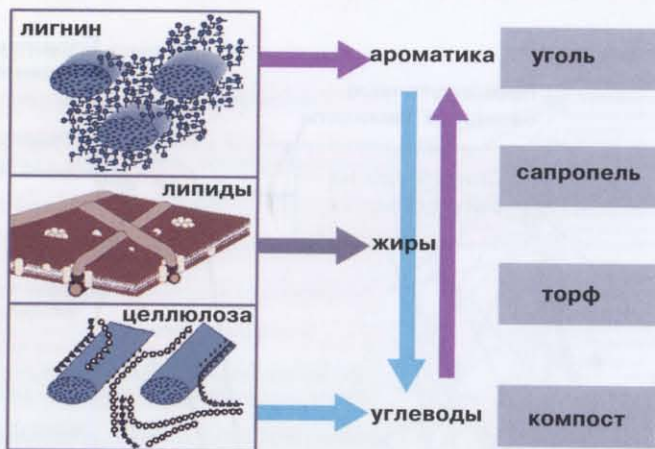
Гумифицированная биомасса занимает промежуточную нишу между сырой зеленой биомассой, на которую сейчас делают ставку, и ископаемым топливом. Основное различие гумифицированной и зеленой биомассы состоит в том, что в гуминовом сырье процесс ферментативного разложения уже завершен, остались только устойчивые к биоразложению структуры. Сколько полезных соединений в компостах, торфах, сапропелях, окисленном буром угле! Но их никто не рассматривает как топливо, из них не предполагают делать исходные вещества для большой химии. Гуминовые вещества известны главным образом как органические удобрения, стимуляторы роста растений, улучшители почв – короче говоря, агрохимикаты. Единственное широкомасштабное применение гуминовых веществ в промышленности – в качестве компонентов бу-

рильных жидкостей при нефтедобыче. Когда-то это были хорошо известные угольно-щелочные реагенты, разработанные технологами Института горючих ископаемых (ИГИ). Но сегодня искусственные ПАВ почти полностью вытеснили их из производственного процесса. Нефть стала настолько дорогой, что теперь оправдано применение ПАВ, хоть и с высокой себестоимостью, но более специфичных.

Есть причина, по которой сфера применения гуминового сырья практически не расширяется. Дело в том, что до сих пор нет общепринятых критериев его качества. А между тем они нужны, чтобы «узаконить» различия в строении и свойствах гуминовых веществ.

Почему гуминовые вещества из разных источников имеют разные свойства? Это связано со спецификой состава биомассы, из которой они образуются, и условиями гумификации. Так, основные составляющие – это лигнин (сложная смесь ароматических соединений), липиды (алифатические соединения), целлюлоза (полисахарид) и белки. При этом все эти вещества разлагаются с разной скоростью. Быстрее всех белки, потом – липиды, целлюлоза и самым последним – лигнин.

Отсюда ясно, что в различных природных условиях формируются совсем разные гуминовые вещества. Если расположить основные источники в порядке возрастания количества ароматичности (трудноразложимый углерод) и уменьшения алифатичности (более доступный для разложения углерод), то получится следующий ряд: компост < торф < сапропель < уголь (рис. 1). Поэтому гуминовые вещества в компосте – это свежая органика, в которой очень много угле-



1  
Тип биомассы и состава гуминовых ресурсов

водов и липидной алифатики. Самых гуматов там немного – около 20%. По мере движения от компоста к углю в составе все больше ароматики, устойчивой к биоразложению. В угле самая большая степень превращения органики, это практически один конденсированный углерод. Окисленный бурый уголь из коры выветривания (леонардит) – самое благодатное сырье для добычи гуматов, их там до 85%. Да и получать их оттуда очень просто: леонардит растворяется в концентрированной щелочи, как сахар в воде. Остается только высушить полученный раствор, и практически безбалластный гумат готов. Из торфа и сапропеля получать безбалластные гуматы гораздо сложнее и дороже. Во-первых, там гуминовых веществ до 40%. Во-вторых, нужны дополнительные стадии доокисления (для повышения выхода гумата) и декантации (для отделения раствора от обильного твердого остатка).

Поскольку в природном синтезе при образовании гуминовых веществ активно участвует кислород, то неудивительно, что по своему химическому строению они гораздо сложнее нефти! Сейчас нет реального способа разделить содержащиеся в них вещества, нет даже четкого понимания состава гуминовых веществ на молекулярном уровне. Соответственно полупырическими остаются и критерии качества гуминовых веществ.

На самом деле современная ситуация в науке и практике гуминовых веществ весьма похожа на химию нефти в первой половине XIX века – до изобретения способа ее разделения. В то время сырую нефть использовали для освещения в уличных фонарях, а также мазали ей раны. Общая добыча нефти в 1850 году не превышала 300 тонн. Только после появления ректификационной колонны, которая позволила разделить нефть на более узкие фракции, стала очевидной правота Д.И. Менделеева, что это вещество жалко сжигать. Разгонка нефти на фракции превратила ее в стратеги-

ческий ресурс, колоссально расширив сферу применения (см. схему разделения нефти). Нефтью по-прежнему топят, сжигают ее в двигателях внутреннего сгорания, а также получают из нее огромное количество исходных веществ, на которых базируется современная большая химия. Кстати, мы просто сжигаем в котельных и электростанциях 60% нефти, 30% идет на моторное топливо и только 10% – на нужды химической промышленности.

Сейчас на смену нефтяному буму пришел бум биомассы – возобновляемого биогенного сырья. Вполне закономерно, что именно концепция нефтеперерабатывающего завода (oil refinery) стала прообразом для создания биомассосоперерабатывающих заводов (biorefinery). С тем только различием, что в роли ректификационной колонны выступают микроорганизмы и белки-катализаторы, которые «разбирают» биомассу на кирпичики и конвертируют эти составляющие в новые продукты. Это очень сложный и пока еще дорогой процесс, но в этом направлении трудятся лучшие умы человечества, и нет никакого сомнения в том, что скоро произойдет прорыв в этой области. Впечатляющие перспективы освоения химии биомассы наглядно демонстрирует карта потенциальных продуктов – результат труда коллектива авторов из трех Национальных лабораторий Департамента энергетики США (см. схему разделения биомассы).

Как любое нововведение, замена нефти на биомассу имеет сторонников и противников. Сторонники упирают на то, что биомасса – возобновляемый ресурс и можно тратить его сколько угодно. А противники отвечают, что для выращивания биомассы нужны плодородные земли, и если вместо продуктов питания «растить» бензин, то это неминуемо приведет к подорожанию пищи.

В спорах о биомассе мы совсем забыли про гуминовые вещества. А где же их место? В том-то и дело, что пока нигде. Несмотря на гигантские ресурсы этой не зеленой, а «коричневой»

## ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

биомассы, о ней никто не вспоминает. Потому что гуминовые вещества еще сложнее, чем биомасса, – и химическая наука только-только делает первые шаги в их изучении (см. «Химию и жизнь», 2008, № 1).

Действительно, если в нефти содержится порядка тысячи соединений, то новейшие исследования гуминовых веществ методом масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса показали, что в составе гуминовых веществ – более ста тысяч соединений. Правда, определить мы можем пока не более десяти тысяч из них. Тем интереснее распутывать эту химическую загадку. На практике это означает, что если мы научимся фракционировать гуминовые вещества так же, как нефть, то получим обширную палитру органических соединений, причем кислородсодержащих.

Дело в том, что основное отличие гуминовых веществ от нефти – высокое содержание в них кислорода (30–40% по массе). А это означает, что химические превращения, с помощью которых сейчас получают кислоты и фенолы из нефти, окажутся лишними. Например, появится возможность получать в огромном количестве готовые ароматические оксикислоты, которые пока еще синтезируют путем карбонизации фенолов.

Единственный на сегодня промышленный продукт – гумат – это полупродукт, модификация которого может положить начало новой «малой» химии. А когда гуминовые вещества научатся фракционировать, для них начнется большая химия: можно будет получать нетоксичные и биосовместимые биопластики, фенолы или специальные химикаты – хелаты, дисперсанты, флокулянты, а также многое другое.

Вернемся к XIV конференции. Впервые в программу вошли темы «Молекулярный дизайн», «Промышленное производство» и «Инновационное применение». Предыдущие конференции (за исключением конференции в 1990 году, темой которой были гуминовые вещества в сельском хозяйстве и медицине) были посвящены гуминовым веществам в окружающей среде, а также их роли в биосфере. Российская конференция впервые отважилась на технологии. И

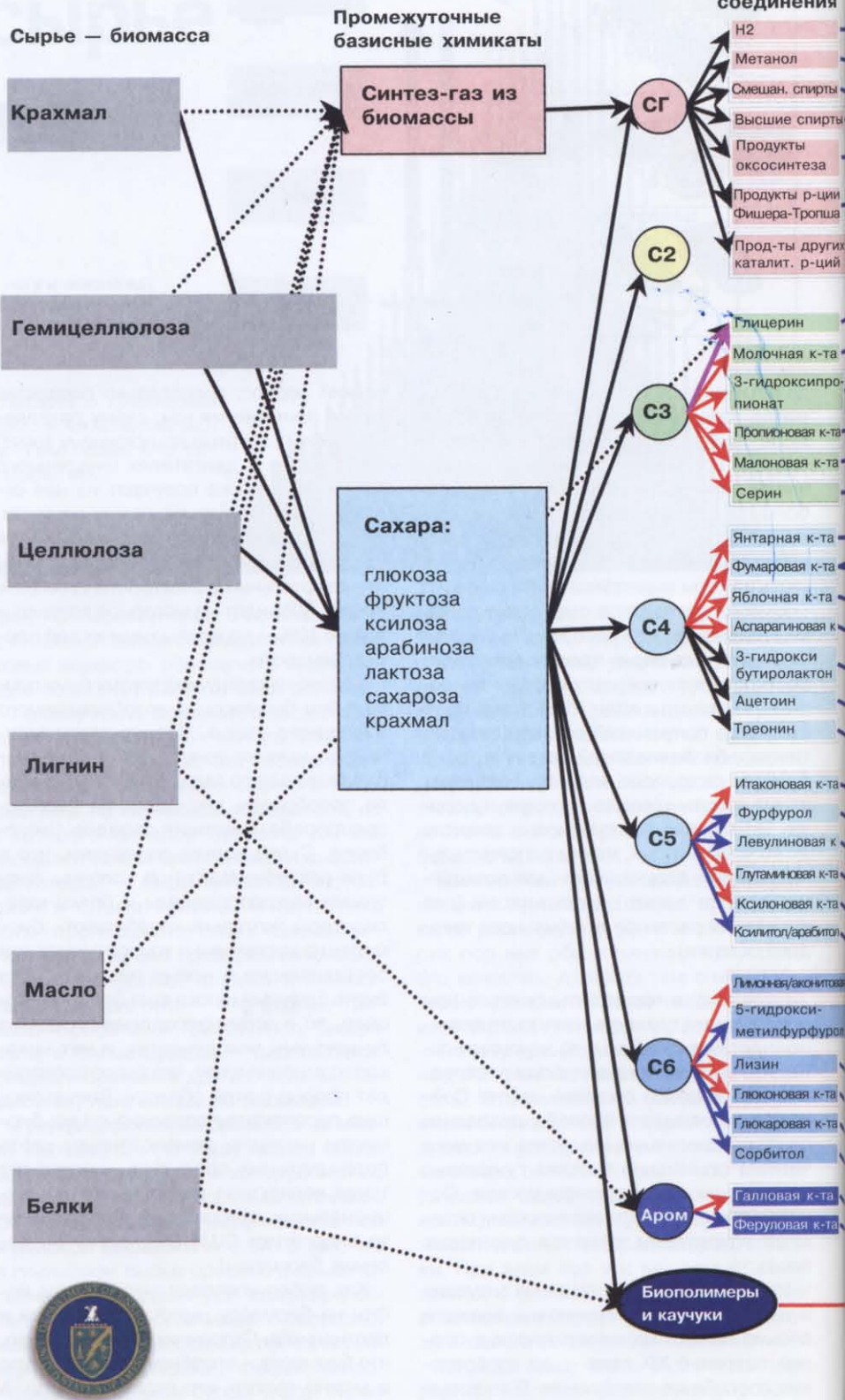
всем сразу стало понятно, что наука нужна производству не менее, чем производство – науке. Без науки гуматы навсегда останутся в сфере сельского хозяйства, а без заказа от бизнеса гуминовая наука навсегда останется кабинетной, оторванной от практических нужд.

Какие же направления должны дать прорыв к гуминовым технологиям? В первую очередь, как уже упоминалось, это разработка методов фракционирования гуминового сырья. Пока готовой технологии нет, но есть разные предложения. Например, в качестве растворителя подошел бы сверхкритический аммиак или ионные жидкости. Потому что разделять гуминовые вещества надо не по температуре кипения, как нефть, а по градиенту полярности. Есть и другая идея: перерабатывать гумусосодержащие материалы с помощью пиролиза, не переводя в жидкую фазу. Получается, мы их декарбоксилируем,  $\text{CO}_2$  улетает, остается фенольная компонента. Один из самых перспективных способов – механохимия. Все гуминовое сырье твердое, поэтому можно попробовать его измельчить и физически отделить одни частицы от других – например, лигнин от целлюлозы.

Еще одно направление – то, чем занимается наша группа на химфаке МГУ. Это не фракционирование, а направленная модификация гуминовых веществ. Если ввести в каркас молекулы нужную группу, то матрица даст биосовместимость и нетоксичность, а группа – необходимые свойства. Так можно уйти от структурной гетерогенности гуматов – синтезировать гуминовые производные с заданными свойствами.

Практическому применению на конференции уделили очень много внимания (рис. 2). Собственно, до конференции даже было ощущение, что пора уже повернуть науку о гуминовых веществах в практическую плоскость. Однако на проверку оказалось, что, с одной стороны, у нас есть широчайший спектр потенциальных областей применения, а с другой – разработки новых технологий находятся на зачаточном уровне. Чтобы расширить область практического применения гуминовых веществ, надо сделать еще очень многое. И что именно – наконец-то сформулировали в резолюции конференции, которую приняли впервые за всю историю общества (подробнее ее можно посмотреть на сайте XIV конференции МГО [www.ihss-14.humus.ru](http://www.ihss-14.humus.ru)).

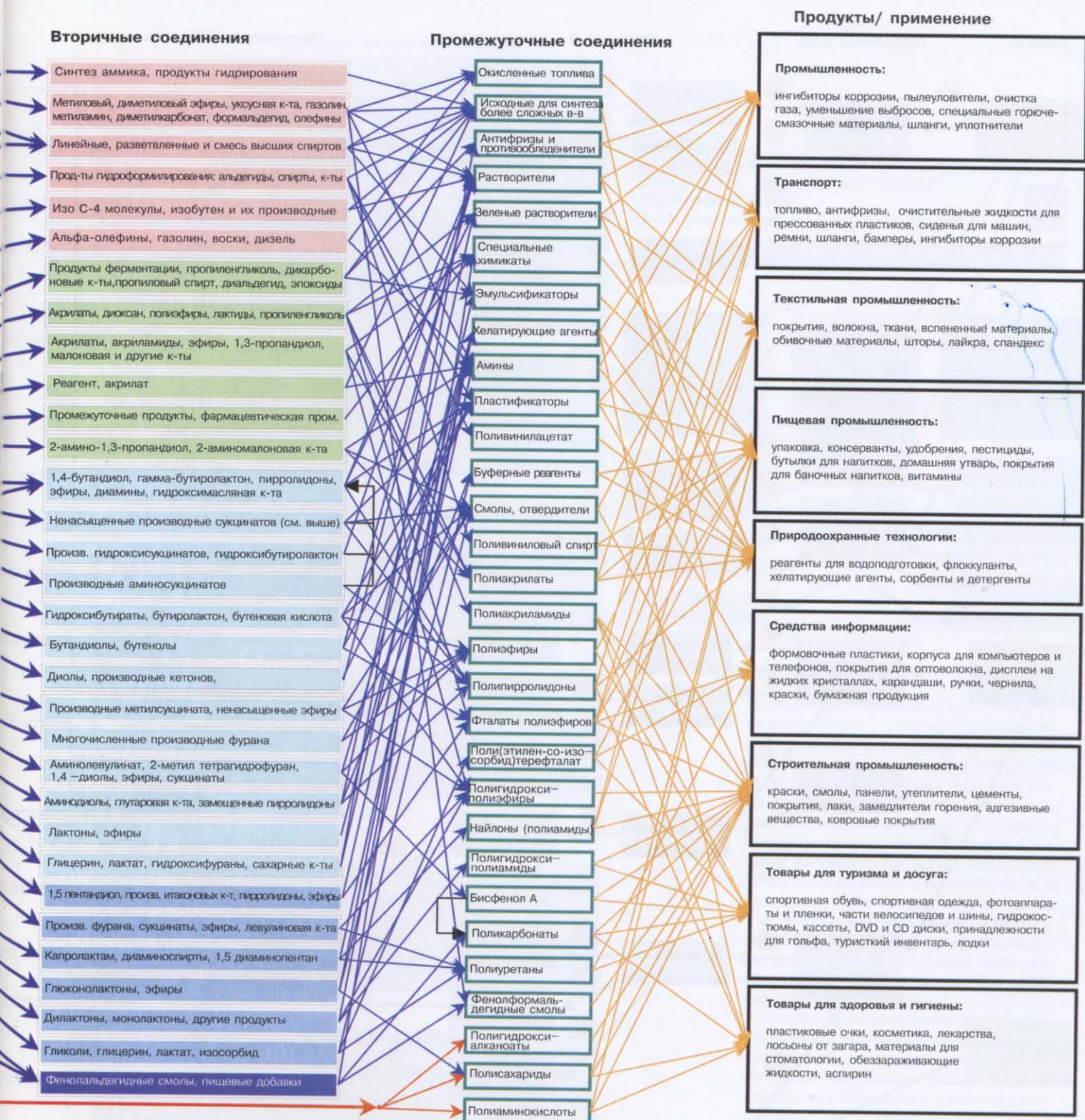
Резолюция подчеркнула, что во-первых, недостаточно изучен структурный состав гуминовых веществ – ведь это сотни тысяч компонентов. А потому нет критериев качества и унифицированных методик анализа.



Во-вторых, нет даже данных о запасе гуминового сырья, мы только приблизительно знаем, сколько его. А его еще надо классифицировать. Ведь гуматы имеют совсем разные свойства в зависимости от того, откуда получены. Нельзя сказать, что гуматы из торфа лучше, чем гуматы из угля. Они не лучше и не хуже – они другие, и у них должны быть разные области применения.

Гуматы торфа обогащены углеводами, поэтому они гидрофильны и очень хороши для всего, что связано с медицинской. Напротив, гуматы из углей можно использовать как угольно-щелочные реагенты для бурильных жидкостей. В то же время те и другие хороши как улучшители почв.

В-третьих, надо подробнее исследовать состав и структуру этих веществ с



C2-C6 — количество атомов углерода в молекуле

использованием новейших методов, их реакционную способность.

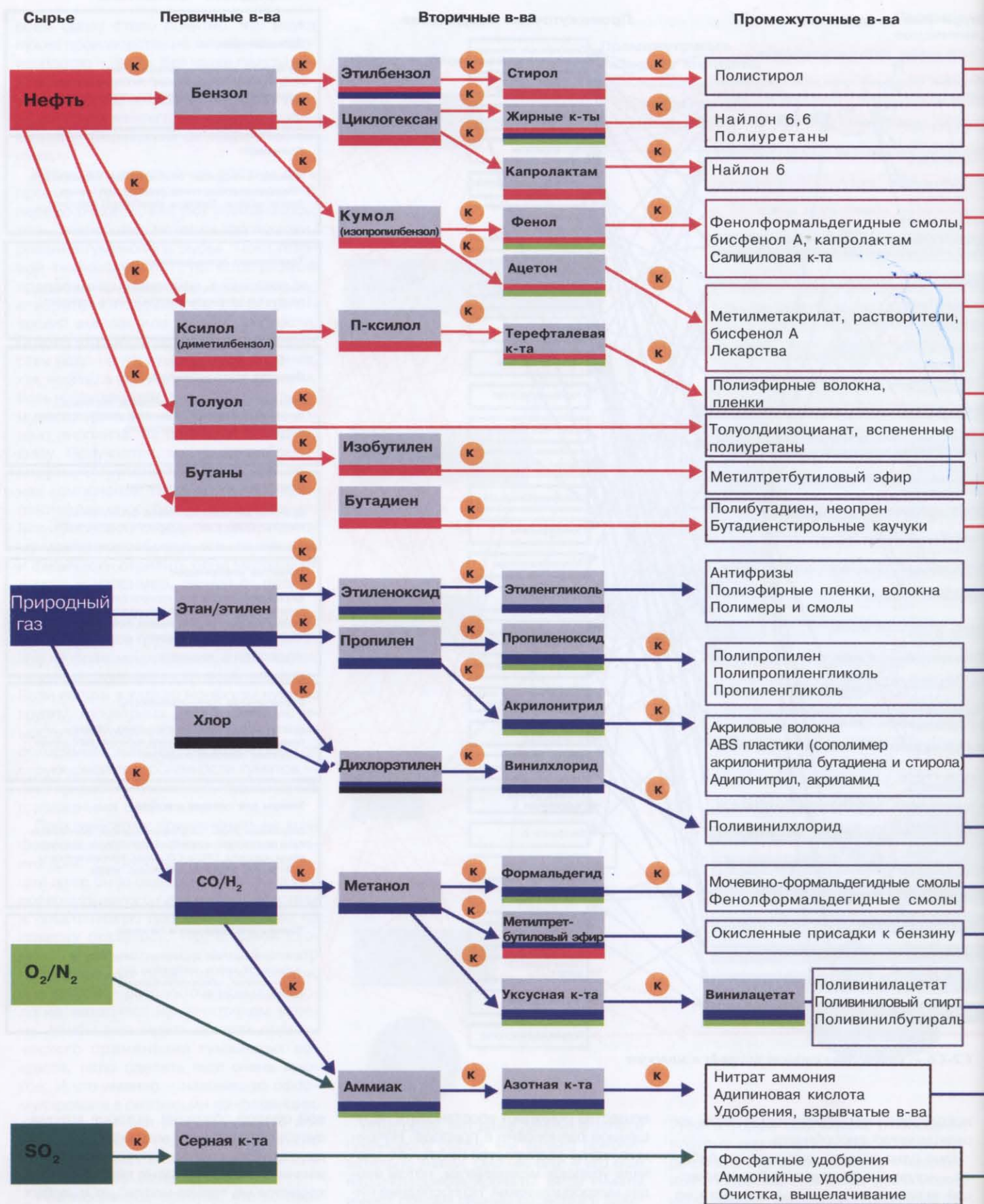
Еще одно важное направление работы — изучение механизмов биологической активности гуминовых веществ на молекулярном уровне. Защитное действие этих соединений доказано для растений, а воздействие на другие живые организмы мало исследовано.

Зато хорошо известно, что гуминовые

вещества помогают восстановить нарушенное равновесие в природе. Например, когда разливается нефть, ее сначала убирают механически, потом вводят микроорганизмы. Но последние никогда не «доедают» нефть дочиства — всегда остается загрязнение, которое уже ничем не снимается. Вот там и нужны гуминовые вещества. После их внесения загрязненная зона становится жи-

вой средой обитания, которая колонизируется естественной микрофлорой. Везде, где нужно сделать последний шаг к жизни, нужны гуминовые вещества. Это касается не только нефти, но и любых загрязнений. Однако эта ниша пока совсем не занята.

Ну и наконец, раздел по химии гуминовых веществ отсутствует в современных учебниках органической химии. А



ведь с обучения специалистов начинается любая отрасль.

Вот такое обширное поле деятельности открывается в этой области.

Нужно только признать, что гуминовые вещества — важнейший потенциальный источник биогенного сырья для химической индустрии. Тогда потен-

циал гуминового сырья будет реализован.

При этом нельзя не сказать, что решение проблемы гуминового сырья — это

## Конечные продукты и товары

### Текстильная промышленность:

покрытия, волокна, ткани, тканевые покрытия (гортекс), вспененные материалы, обивочные материалы, шторы, лайкра, спандекс

### Пищевая промышленность:

упаковка, консерванты, удобрения, пестициды, бутылки для напитков, домашняя утварь, витамины

### Транспорт:

покрытия, антифризы, формовочные пластики, присадки к бензину, сиденья автомобилей, ремни и шланги, стеклоочистители, бамперы

### Строительная промышленность:

краски, смолы, панели, утеплители, цементы, покрытия, лаки, замедлители горения, адгезивы, ковровые покрытия

### Товары для туризма и досуга:

спортивная обувь, спортивная одежда, фотоаппараты и пленки, части велосипедов и шины, гидрокостюмы, кассеты, DVD и CD диски, принадлежности для гольфа, туристский инвентарь, лодки

### Средства информации:

формовочные пластики, корпуса для компьютеров и телефонов, покрытия для оптоволоконна, дисплеи на жидких кристаллах, ручки, карандаши, чернила и краски, бумажные изделия

### Товары для здоровья и гигиены:

пластиковые очки, косметика, детергенты, лекарства, лосьоны от загара, материалы для стоматологии, обеззараживающие жидкости, аспирин

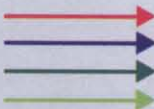
Продукты из нефти

Продукты из натурального газа

Продукты из SO<sub>2</sub>

Воздух

Каталитический процесс



Схемы взяты из обзора «Top Value Added Chemicals from Biomass», сделанного по заказу U.S. Department of Energy ([www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf](http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf))



## ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ



2  
Возможные применения гуминового сырья

истине неисчерпаемый источник, поскольку лигнин — крупнотоннажный отход целлюлозно-бумажных комбинатов, всех гидролизных заводов и заводов по производству биотоплива. А сегодня всего два основных способа утилизации лигнина: это его сжигание или окисление до гуминоподобных продуктов. Сжигание лигнина не намного отличается от топки ассигнациями, а вывозить на поля гуминоподобные продукты — то же самое, что использовать для этой цели гумат. Вот и получается, что круг замкнулся: реализовать безотходное производство биотоплива невозможно без решения проблемы лигнина.

Только научившись разделять и модифицировать целлюлозо-лигнинный и гуминовый комплексы и получать из них продукты, мы сможем сказать, что наступила эра биомассы в химической индустрии.

### Что еще можно почитать:

T. Wery, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, Amy Manheim, Top Value Added Chemicals from Biomass. т.1, 2004, [www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf](http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf).

A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney и др. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. Science, 2006, 311, 484-489.

и решение другой вековой проблемы — куда девать лигнин. Ведь продукт окисления лигнина так и называется — «гуминоподобные вещества». Следовательно

но, всю химию, разработанную для гуминовых веществ, можно будет применить для утилизации лигнина и продуктов его окисления лигногуматов. Это по-

