

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

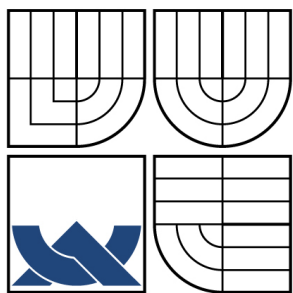
UHELNÉ HUMINOVÉ KYSELINY A JEJICH VYUŽITÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

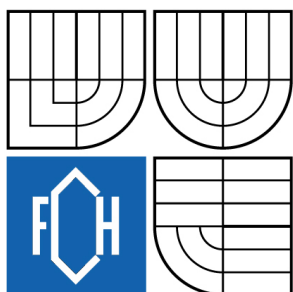
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MAREK HEDVIGY

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

UHELNÉ HUMINOVÉ KYSELINY A JEJICH VYUŽITÍ

COAL HUMIC ACIDS AND THEIR APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MAREK HEDVIGY

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. MILOSLAV PEKAŘ, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0404/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Marek Hedvigy**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce **prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Uhelné huminové kyseliny a jejich využití

Zadání bakalářské práce:

Zpracovat základní rešerši na téma výskyt huminových kyselin v uhlí, jejich izolace a vlastnosti. Provést průzkum výrobců uhelných huminových kyselin a jejich produktů na světovém trhu a zpracovat jejich přehled včetně aplikačních oblastí huminových výrobků. V doplňkové experimentální činnosti izolovat huminové kyseliny z vybraných domácích uhelných zdrojů a stanovit jejich obsah ve výchozí surovině.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Marek Hedvigy
Student(ka)

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Významnou zložkou menej zuhoľnatených uhlí sú tmavofarebné humínové kyseliny. Vďaka svojim vlastnostiam sa používajú v poľnohospodárstve, veterinárnej medicíne, priemysle a pri úpravách pôd v životnom prostredí. V práci je zahrnutý prieskum výrobcov uhoľných humínových kyselín a ich použitie. Na domácej vzorke lignitu bola vykonaná extrakcia humínových kyselín a stanovenie ich obsahu v pôvodnej surovine.

ABSTRACT

The dark-colored humic acids are important parts of less coalified coals. Thanks to their properties, they are used in agriculture, veterinary medicine, industry and in modifications of the soil in the environment. In my work, I included the survey of producers of the coal humic acids and their application. An extraction of these humic acids and a determination of their content in the original raw material has been made on a domestic sample.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Uhlie, humínové kyseliny, extrakcia, popol, vlhkosť

KEYWORDS

Coal, humic acids, extraction, ash, humidity

HEDVIGY, M. *Uhelné huminové kyseliny a jejich využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 47 s. Vedúci bakalárskej práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Chcel by som poďakovať prof. Ing. Miloslavovi Pekařovi, CSc. za cenné rady a pripomienky pri spracovávaní bakalárskej práce a taktiež pani laborantke Leone Kubíkovej za ochotnú pomoc pri riešení experimentálnej časti bakalárskej práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1.	Vznik, klasifikácia a zloženia uhlia	8
2.1.1.	Vznik uhlia	8
2.1.2.	Zuholňovací proces.....	8
2.1.3.	Klasifikácia uhlia.....	9
2.1.4.	Zloženie uhlia	10
2.2.	Extrakcia humínových kyselín z uhlia.....	13
2.2.1.	Priama extrakcia humínových kyselín	13
2.2.2.	Regenerované humínové kyseliny.....	14
2.3.	Vlastnosti humínových kyselín z uhlia.....	15
2.3.1.	Elementárne a funkčné skupinové analýzy	15
2.3.2.	Fyzikálne vlastnosti.....	18
2.3.3.	Deriváty a použitie	22
2.4.	Zloženie uhoľných humínových kyselín	22
2.4.1.	Oxidačná degradácia	23
2.4.2.	Redukčné štúdie	26
3	CIEĽ PRÁCE.....	27
4	Súčasný stav na trhu uhoľných humínových kyselín.....	28
4.1.	Humatex, a.s.	28
4.1.1.	Oxyhumolit.....	28
4.1.2.	Humínové látky	28
4.1.3.	Draselné soli humínových a fulvonových kyselín	28
4.2.	Humin project LTD	30
4.2.1.	Huminit – prírodné humusové granule.....	30
4.2.1.1.	Zloženie	30
4.2.1.2.	Použitie.....	30
4.2.1.3.	Aplikácie	30
4.2.2.	Humus [®] WSG – listový stimulátor a stimulátor rastu pôdnych rastlín.....	31
4.2.2.1.	Zloženie	31
4.2.2.2.	Použitie.....	31
4.2.2.3.	Aplikácie	31
4.2.3.	Humus [®] FW – bioaktívny kvapalný humus s prírodným biostimulačným a komplexotvorným efektom	31
4.2.3.1.	Zloženie	31
4.2.3.2.	Použitie.....	31
4.2.3.3.	Aplikácie	32
4.3.	Arctech, Inc.....	32
4.3.1.	Actosol [®] – humátové hnojivo	32
4.3.1.1.	Komerčné Actosol [®] produkty	32
4.3.1.2.	Benefity Actosolu [®]	32
4.3.1.3.	Použitie.....	32
4.3.2.	Humasorb [®] – viacúčelový adsorbér kontaminantov pre čistenie kontaminovaných vôd	33

4.3.2.1.	Humasorb [®] je efektívny na tieto zložky.....	33
4.3.3.	Actodemil [®] technológia – roztok na likvidáciu muničných odpadov.....	33
4.3.3.1.	Popis a použiteľnosť Actodemil [®] technológie.....	33
5	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	34
5.1.	Použitý materiál.....	34
5.2.	Chemikálie.....	34
5.3.	Metódy.....	34
5.3.1.	Medzinárodná norma ČSN ISO 5073	34
5.3.1.1.	Chemikálie	34
5.3.1.2.	Zariadenie.....	35
5.3.1.3.	Vzorka	35
5.3.1.4.	Postup	35
5.3.1.5.	Vyjadrenie výsledkov.....	36
5.3.2.	Jednoduchá extrakcia humínových kyselín.....	37
5.3.2.1.	Navážka	37
5.3.2.2.	Extrakčný roztok	37
5.3.2.3.	Postup	37
5.3.3.	Opakovaná extrakcia humínových kyselín.....	37
5.3.3.1.	Navážka	37
5.3.3.2.	Extrakčný roztok	38
5.3.3.3.	Postup	38
5.3.4.	Stanovenie obsahu vlhkosti a popola	38
5.3.4.1.	Stanovenie obsahu vlhkosti v humínových kyselinách.....	38
5.3.4.2.	Stanovenie obsahu popola v humínových kyselinách.....	39
6	VÝSLEDKY A DISKUSIA	40
6.1.	Jednoduchá extrakcia.....	40
6.2.	Opakovaná extrakcia	41
6.3.	Výpočet percentuálneho obsahu humínových kyselín v pôvodnej surovine.....	42
6.4.	Volumetrické stanovenie humínových kyselín.....	43
6.5.	Porovnanie výsledkov.....	44
7	ZÁVER	45

1 ÚVOD

Táto práca je venovaná uhlíu ako prírodnému materiálu, ktorý nemusí slúžiť len ako palivo, ale taktiež ako zdroj hodnotných látok, napr. humínových kyselín.

Aj keď bol humus pomenovaný v roku 1761 a extrakcia humínových kyselín bola zaznamenaná v roku 1786, štruktúra humínových kyselín a ich pôvod boli zistené len nedávno [1]. Takéto časové rozpätie od objavu látky po objasnenie jeho pôvodu a štruktúry je naozaj jedinečné. Napriek tomu humínové kyseliny sú mimoriadne rozšírené a sú prekursori pre dôležité prírodné zdroje ako uhlie a ropa. Tlak na zlepšenie poľnohospodárstva v 18. a 19. storočí bol impulzom pre porozumenie chémii humínových kyselín, čomu nasvedčoval rastúci význam uhlia a ropy v 20. storočí. Bolo vynaložené veľké úsilie, pri ktorom vzniklo asi 10 000 správ v odbornej literatúre i tak práca bola konfliktná a zmätená. Existujú dva hlavné dôvody, prečo bol pokrok tak pomalý. Po prvé, chémiu humínových kyselín bolo ťažké zosúladiť s technológiou, ktorá bola k dispozícii pred druhou svetovou vojnou. Po druhé, v dôsledku tohto, výskumníci sa tvrdohlavo rozchádzali v interpretácii dát a odmietali uznať platné výsledky, ktoré boli odlišné od ich vlastných. Až do momentu, pokiaľ neboli vhodné technológie na štúdium humínových kyselín, výskumy obsahovali závažné a neustále sa opakujúce chyby. Neskoršie odhalenia humínových kyselín dávali vhodné predpoklady na dôveryhodné výsledky a rýchlejší vývoj.

Uhoľné humínové kyseliny môžu byť definované ako tmavofarebné látky odvodené z uhlia, ktoré sú rozpustné vo vodných alkalických roztokoch, ale nerozpustné v kyselinách [2]. Prírodné sa vyskytujú v niektorých lignitoch a hnedom uhlí, ale v čiernom uhlí je malé alebo nie je žiadne množstvo materiálu rozpustného v alkalickom prostredí. Len málo oxidované zrelšie uhlia viedli ku vzniku "regenerovaných" humínových kyselín alebo "ulminov", ktoré spadajú do vyššie uvedenej definície. Teda stupeň zrelosti uhlia má značný vplyv na množstvo a na chemické zloženie humínových kyselín. Humínové látky prítomné v nezrelom uhlí sa musia podieľať na procese tvorby uhlia, zatiaľ čo humínové kyseliny zo zrelšieho uhlia budú prostredníctvom oxidácie súvisieť so štruktúrou materského uhlia. Preto je dôležité vziať do úvahy pôvod uhlia a charakter zuhoľňovacieho procesu.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1. Vznik, klasifikácia a zloženie uhlia

2.1.1. Vznik uhlia

Uhlie vzniklo nahromadením obrovského množstva rastlinných zvyškov a ich následným rozkladom a stvrdnutím [2]. Prvá fáza rozkladu zahŕňa mikrobiálnu aktivitu a vznik rašeliny v podmáčaných prostrediach. V druhej fáze je rašelina prekrytá sedimentmi, podrobená miernej teplote (pravdepodobne až do 200 °C) a veľmi vysokému tektonickému tlaku. Počas týchto geologického časových období nasledoval vznik lignitu, hnedého uhlia, čierneho uhlia, a zvyšovaním zrelosti nakoniec antracitu. Vek zrelého uhlia je v rozmedzí od $2 \cdot 10^6$ do $250 \cdot 10^6$ rokov, kde antracit je najzrejší a všeobecne najstarší, a hnedé uhlie najmladšie [2]. Existujú rozdielne názory procesov, pri ktorých bolo potrebné určité množstvo nahromadenia rastlinných zvyškov, ale panuje všeobecná dohoda, pokiaľ ide o celkový proces zuhoľnatenia.

2.1.2. Zuholňovací proces

Súčasťou uhoľných ložísk sú rôzne množstvá anorganických minerálnych surovín, ktoré vedú ku vzniku popola po spálení uhlia. Avšak, uhlie je v podstate organického pôvodu, aj keď s malým množstvom nehorľavého materiálu, pravdepodobne vyplývajúceho z kovových zlúčenín prítomných v pôvodných rastlinách. Neexistujú žiadne dôkazy o tom, že tieto nehorľavé látky tvoria významnú časť organických štruktúr uhlia.

Zrenia uhlia je sprevádzané zmenami v zložení a vlastnosti. Najdôležitejšie zmeny v zložení zahŕňajú postupné zvýšenie obsahu uhlíka zo zhruba 70 % (uhlie s nižšou kvalitou) na viac ako 95 % (antracity) a zodpovedajú za zníženie obsahu kyslíka. Obsah vodíka zostáva na úrovni približne 5 % pre uhlie s 89 % uhlíka a potom klesá na približne 3 % v antracitoch. Dusík a síra sú zvyčajne menšie prvky (1-2 %), hoci niektoré uhlie, najmä v Ázii, môžu obsahovať značné množstvo (až 10 %) organickej síry. Obsah spomínaných prvkov sa môže meniť v závislosti od typu rastlinných zvyškov, z ktorých uhlie vzniklo. Chemická reaktivita uhlia sa vo všeobecnosti znižuje so zvyšujúcou sa triedou, čo je tiež spôsobené vlastnou vlhkosťou, zatiaľ čo intenzita farby a tvrdosť sa zvyšujú. Niektoré vlastnosti dosahujú minimum a maximum, napr. špecifická hmotnosť dosahuje minimum a poréznosť dosahuje maximum približne pri 89 % obsahu uhlíka. Špecifická energia (výhrevnosť) dosahuje najvyššie hodnoty v čiernom uhlí, kým antracit a nízko klasifikované uhlie poskytuje menej tepla ako čierne uhlie na spaľovanie.

Schopnosť uhlia sformovať sa na koks po zahriatí v neprítomnosti vzduchu je dôležitá pre priemyselné aplikácie. Táto vlastnosť je plne rozvinutá na malom rozsahu (od cca 80 až 90 % obsahu uhlíka) čierneho uhlia, a je sprevádzaná zmäkčením a napuchnutím. Ďalšou dôležitou vlastnosťou uhlia je, že pri zahriatí na vysokú teplotu bez prítomnosti vzduchu časť látky vyprchá a časť zostane zachovaná ako neprchavý uhlíkatý zvyšok. Zistenie obsahu prchavých látok je jednoduché a rýchle, často je používané ako index zuhoľnatenia [2].

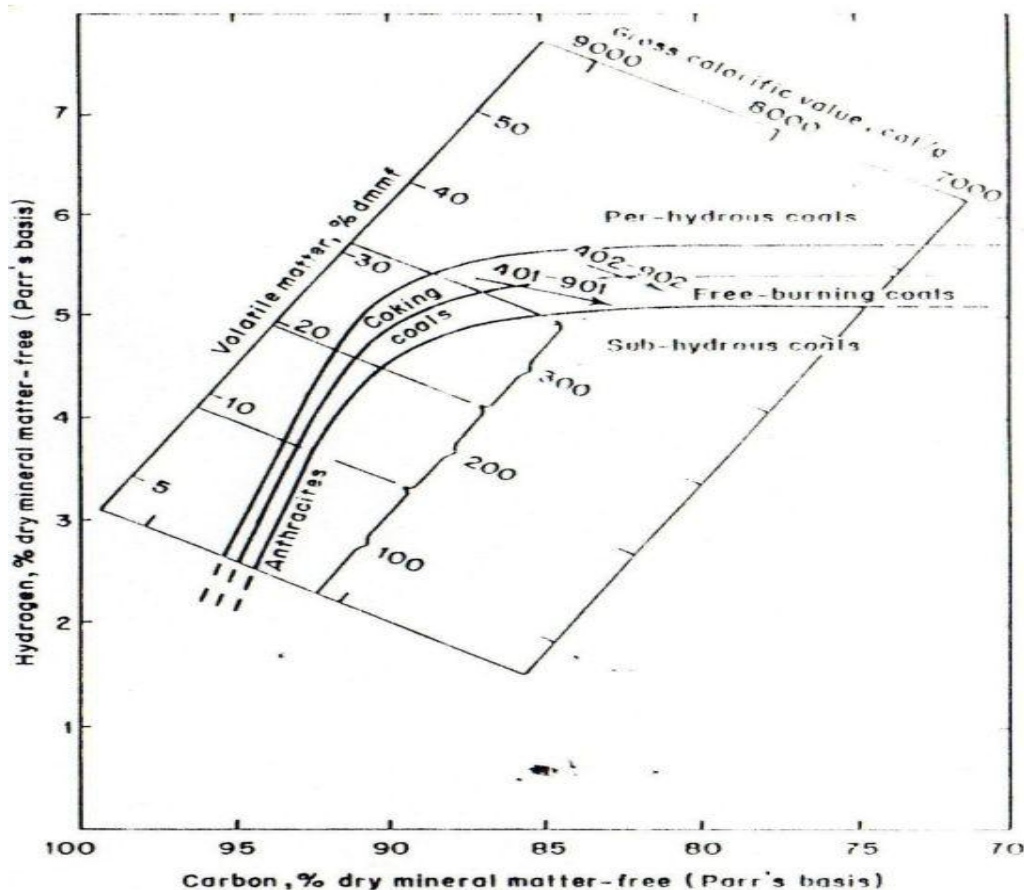
Matné uhlie sú ťažšie ako zodpovedajúce svetlé uhlie a majú mierne vyšší obsah uhlíka. Matné uhlie a drevené uhlie zvyčajne obsahujú viac anorganického (vytvárajúceho popol) materiálu ako svetlé uhlie a drevenému uhliu vždy chýbajú koksovateľné schopnosti.

2.1.3. Klasifikácia uhlia

Systém klasifikácie uhlia poskytuje označenie pripísané určitej triede uhlia a tiež umožňuje prognózu vlastností uhlia z malého počtu nameraných parametrov. Veľa dôležitých vlastností je vzájomne previazaných, napr. obsah prchavých látok a kyslíka sa zníži, a zároveň so vzrastajúcou triedou sa obsah uhlíka zvýši. Najúplnejšia akademická klasifikácia bola popísaná Seylerom [2]. Popis je založený na grafe závislosti obsahu uhlíka na obsahu vodíka, v ktorom sú obe zložky vypočítané ako suché voľné minerálne látky. Toto sú základy na výpočet rozsahu anorganických minerálnych látok a vlhkosti prítomnej v analyzovanej vzorke. Minerálne látky nemožno jednoducho oddeliť od uhlia a určujeme ich podľa množstva popola vyprodukovaného pri spaľovaní pomocou Parrovej rovnice:

$$\text{minerálne látky} = 1,08 \times \text{obsah popola} + 0,55 \times \text{obsah síry} \quad (1)$$

Na Seylerovom diagrame (Obrázok 1) väčšina uhlí patrí do relatívne úzkej skupiny, často nazývanej "palivová skupina". Podstatná spojitosť sérií uhlia s rastlinnými zvyškami je vysvetlená faktom, že tieto skupiny aj s nižším obsahom uhlíka obsahujú drevo a iné rastlinné materiály. Seylerova klasifikácia zahŕňa uhlia, ktoré ležia mimo skupinu s neobvykle nízkym alebo vysokým obsahom vodíka a vo svojej konečnej podobe použité súbory prekrývajú os vo vzťahu k iným vlastnostiam uhlia, ako sú prchavé látky a výhrevnosť.



Obrázok 1: Zjednodušený diagram Seylerovho systému klasifikácie uhlia. Os prchavých látok a výhrevnosti sa prekrývajú, a taktiež skupina čísel klasifikácie „NCB Coal Rank Code“ [2]

ASTM (American Society for Testing and Materials) systém, používaný vo veľkej časti USA, je založený na blízkosti (stanovenie vlhkosti, obsahu popola, prchavých látok, a pevného uhlíka) prvotných analýz. Uhlia strednej alebo vysokej triedy sú klasifikované podľa ich prchavých látok na základe suchých voľných minerálnych látok (dmmf) pomocou Parrovej rovnice (Rovnica 1), zatiaľ čo nižšie triedy uhlia s viac ako 31 % prchavých látok sa líšia v závislosti od výhrevnosti. Systém NCB bol prvý, ktorý používal číselné indexy uhoľných tried (od 100 pre antracitu do 900 pre najnižšiu triedu uhlia nájdeného v Británii) a vytvoril veľmi jednoduchý prenos informácií.

"Medzinárodná" klasifikácia zavedená Európskym spoločenstvom je najnovšia a je podobná systému NCB. Táto klasifikácia používa hodnoty prchavých látok (PL) (prepočítaných na suchú vzorku bez popola) ako prvého parametru a pre nižšiu triedu uhlí s hodnotami PL vyššími ako 33 % používa kalorické hodnoty ako v systéme ASTM. Uhlia sú poskytované referenčné čísla od 100 do 900 ako v systéme NCB, ale všetky tri číslice sa používajú na vyjadrenie výsledkov skúšok. Numerický systém má nesporné výhody nad "opisnými" systémami; to poskytuje samo o sebe počítačové ukladanie a vyhľadávanie informácií a je nezávislé na preklade problémov medzi jazykmi z rôznych krajín.

2.1.4. Zloženie uhlia

Humínové kyseliny môžu byť získané z uhlia alkalickou extrakciou a to buď priamo alebo po miernej oxidácii. Bol vykonaný rozsiahly výskum na základe chemickej štruktúry uhlia a na spôsobe, akým sa mení zrelosť.

Série analýz uhlí študoval Bailey a Lawson, ktoré sú uvedené v tabuľke 1 [2]. Uhoľné štruktúry sú popísané vo vzťahu k aromatickým (benzenoid) jednotkám, ktoré sú spojené alifatickými uhlíkovými reťazcami.

Riadená degradácia je zložitá, pretože uhlie nejaví obsah "slabých spojení" (ako glykozidické väzby v škrobe) a nie je možné identifikovať "opakujúce sa jednotky". Oxidačná degradácia bola najčastejšie použitá na štiepenie uhoľnej štruktúry a produkovala zložitú zmes produktov, ktoré boli väčšinou alifatické a aromatické karboxylové kyseliny. Bola oxidovaná séria čiernych uhlí s vraciacim alkalickým manganistanom a izolovali sa z reakčnej zmesi všetky benzénkarboxylové kyseliny s výnimkou kyseliny benzoovej, čím sa preukázala prítomnosť benzenoidových štruktúr v uhlí. Predtým bolo uhlie považované za vysoko kondenzovaný aromatický materiál a za nedostatky separačných techník sa podpísala absencia produktov obsahujúcich naftalén alebo väčšie jadrá. Hoci oxidačné produkty s kondenzovanými aromatickými jadrami boli izolované v posledných rokoch, ale experimentálne podmienky použité pri experimentoch boli intenzívne (teplota ≥ 200 °C).

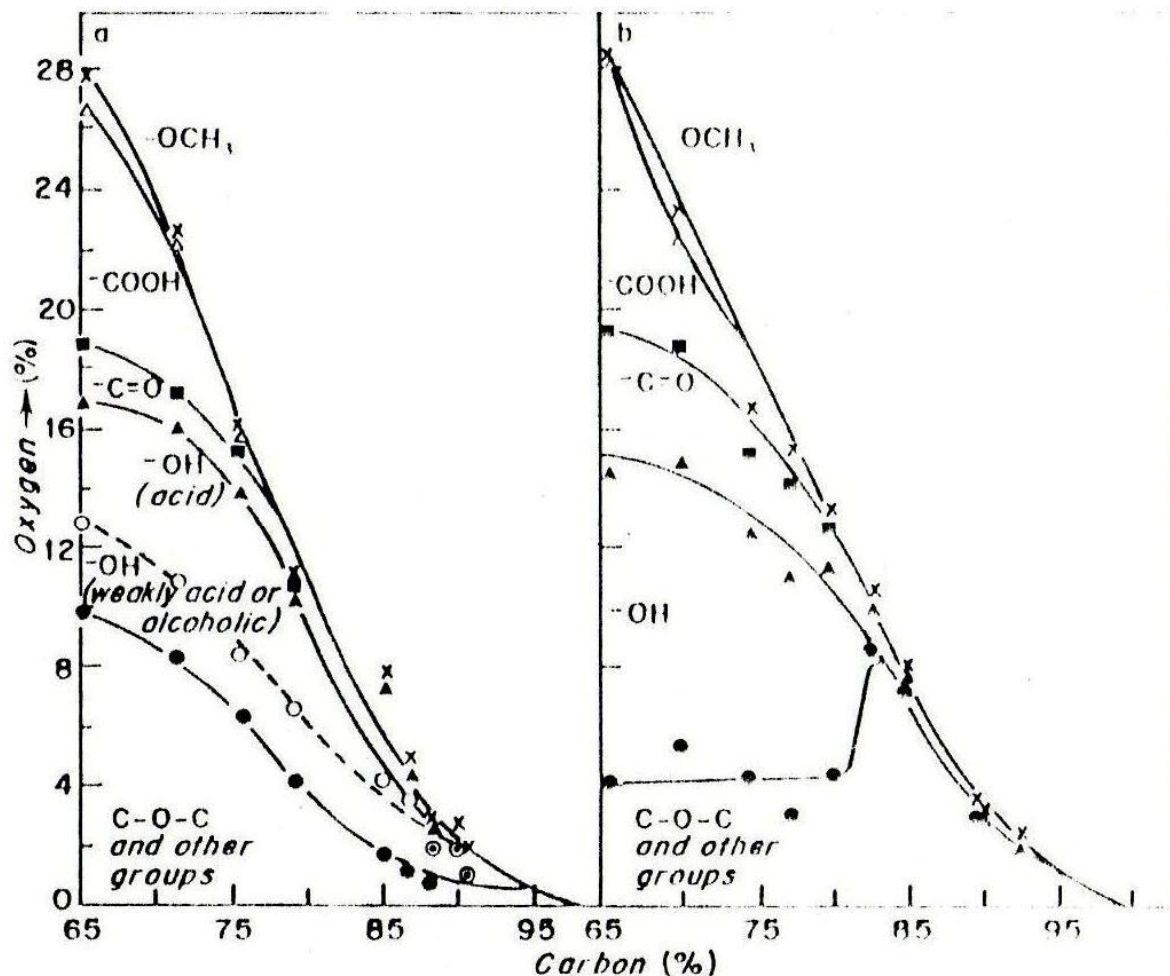
Na štúdium uhlia boli použité fyzikálne metódy (röntgenová difrakcia a štatistická štruktúrna analýza) a metódy na zohľadnenie vlastností (elementárna analýza, hustota a index lomu). Röntgenová štúdia odhalila v uhlí "kryštalitu" a tie boli interpretované v zmysle planárnych aromatických jednotiek rôznych ekvivalentných priemerov. Zo štatistických meraní bol určený podiel uhlíka prítomného v aromatických štruktúrach - f_a , a index cyklickej kondenzácie, teda miera výskytu multicyklických jednotiek; hodnoty oboch týchto vlastností sa zvyšujú s narastajúcou triedou uhlia. Celkový obraz štruktúry uhlia, ktorý sa objavil bol uhlíkatého skeletu, obsahujúceho aromatické jednotky prepojené krátkymi alifatickými reťazcami vrátane heteroatómov. Hodnota f_a sa pohybovala od 0,7 v uhlí so 70 % uhlíka na cca 1 v antracite. Uhlia s 90 % uhlíka obsahujú asi 1-2 benzénové jadrá [2].

Tabuľka 1: Elementárne analýzy uhlí rôznych tried a rašeliny [2]

No.	Sample	Elemental analysis (% d.a.f.)						O (by difference)	C/H ratio
		Ash (% dry basis)	C	H	N	S			
1	Mitchell Main. Dull coal (Wombwell, Barnsley, Yorks.)	4.1	87.3	5.0	1.3	0.5	5.9	17.5	
2	Mitchell Main. Bright coal (Wombwell, Barnsley, Yorks.)	2.1	85.7	5.3	1.7	1.1	6.2	16.2	
3	Dalton Main. Dull coal (Silverwood Colliery Rotherham, Yorks.)	4.0	84.6	5.1	1.4	0.9	8.0	16.6	
4	Dalton Main. Bright coal (Silverwood Colliery Rotherham, Yorks.)	1.9	83.0	5.3	1.8	1.1	8.8	15.7	
5	Welbeck Cannel coal (Hucknall, Notts.)	4.6	82.9	7.0	1.9	0.6	7.6	11.8	
6	Warwick Slate coal (Coventry Colliery, Warwicks.)	1.9	80.7	5.5	1.1	0.8	11.9	14.7	
7	Ryder Bright coal (Baddesley, Warwicks.)	1.1	78.8	6.6	1.4	0.5	12.7	11.9	
8	Pakistan Coal C70 (Pak Moghul Co.)	10.9	69.4	5.3	1.4	8.7	15.2	13.1	
9	Thailand lignite (Krabi deposit)	9.2	67.6	4.9	1.9	4.7	20.9	13.8	
10	Outcrop coal C65 (Ryder Seam, Warwicks.)	23.1	64.1	2.6	1.8	0.4	31.1	24.7	
11	Lullymore peat (Co. Kildare, Ireland)	3.2	56.2	4.9	1.8	0.2	36.9	11.5	

Obsah kyslíka v uhliach sa pohybuje od zhruba 22 % v uhliach s približne 70 % uhlíka asi na 2 % v antracitoch. Funkčné skupiny identifikované v uhliach sú karboxylové kyseliny (COOH), hydroxyly (OH), karbonyly (C = O), metoxy (OCH₃), niekedy estery (COOR) a étery (COC). Niektoré z týchto skupín sú pomerne ľahko merateľné (COOH, OH, OCH₃, COOR), i keď je niekedy ťažké rozlíšiť medzi COOH a aktivovaným OH. Karbonylové skupiny, ktoré sa môžu vyskytovať ako ketón alebo chinón sú ťažšie stanoviteľné a éterové skupiny obvykle zodpovedajú rozdielu medzi celkovým kyslíkom a súčtom nameraných skupín.

Hodnotenie éterových skupín bolo predovšetkým predmetom značných chýb, ale zavedenie priamych kyslíkových analýz znížilo túto neistotu. Rozdelenie kyslíka medzi funkčnými skupinami bol skúmaný vo vzťahu k uhoľným triedam (Obrázok 2). Rozdiely množín výsledkov zdôrazňujú obťažnosť tejto analýzy.

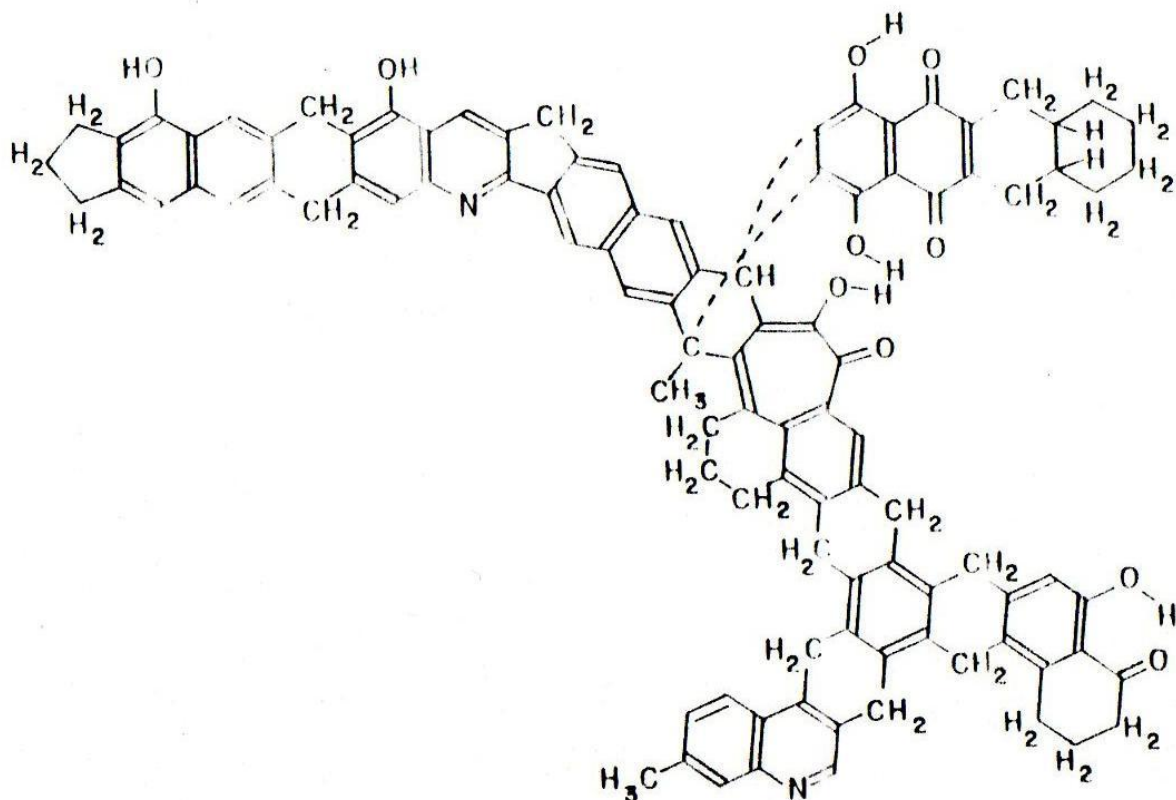


Obrázok 2: Zmena skupín obsahujúcich kyslík v závislosti na zrelosti uhlia, podľa (a) Bloma a kol. a (b) Ichnatowicza [2]

Počas procesu zrenia sa stratil kyslík vo všetkých formách uhlia. Metoxy skupiny, pochádzajúce pravdepodobne z lignínu v pôvodných rastlinných zvyškoch a karboxylové skupiny zmizli predčasne v zuhoľňovacom procese, tzn. tieto skupiny neboli nájdené v uhliah s 80 % alebo väčším obsahom uhlíka. Vzhľadom k tomu, humínové kyseliny sú charakteristické kyslými funkciami, z toho vyplýva, že od "prirodzených" humínových kyselín by sa očakávalo, že sa budú vyskytovať len v uhliah nízkej triedy.

Niektoré materiály klasifikované ako veľmi nezrelé uhlia môžu byť takmer úplne rozpustné vo vodných alkalických roztokoch, napr. v niektorých vzorkách doppleritu, ktoré možno považovať za prírodné humínové kyseliny. Rozpustnosť v alkalickom prostredí sa znižuje s narastajúcou triedou až napokon zanikne. Existujú dôkazy, že zrenie uhlie zahŕňa komplexné kondenzačné reakcie, ktoré môžu viesť k narastaniu veľkosti "molekuly" i keď sú nositeľmi kyslých skupín, sú príliš veľké na to, aby prechádzali do vodného roztoku [2].

Jeden z najznámejších modelov štruktúry uhlia (Obrázok 3) bol vyvodený z výsledkov elementárnych analýz, röntgenových difrakcií, štatistických analýz a infračervených spektroskopických štúdií. V posledných rokoch výskumu značne pomohli nové techniky, napr. infračervená Fourierova transformácia (FTIR), elektrónová spinová rezonancia (ESR), nukleárna magnetická rezonancia (NMR) a hmotnostná spektrometria. Predovšetkým, ^1H NMR napomohla pri hodnotení funkčných skupín a ^{13}C NMR zrýchlila stanovenie f_a .



Obrázok 3: Givenov model štruktúry uhlia [2]

2.2. Extrakcia humínových kyselín z uhlia

2.2.1. Priama extrakcia humínových kyselín

Ako je uvedené v oddiele 2.1.4, nevyzreté uhlie, vrátane hnedého uhlia a lignitu, môže obsahovať značné množstvo kyslých skupín a podstatná časť z nich môže byť extrahovaná do vodných alkalických médií tzn. vznikajú alkalické kovové humáty. Zriedený vodný alkalický roztok bol najpodporovanejší extraktant, pretože selektívne rozpúšťa iba kyslé materiály, pričom substancia zrelého uhlia a minerálne anorganické látky zostávajú nerozpustené. Zrelšie uhlia sú primerane rozpustné pri miernej teplote len v "reaktívnych" rozpúšťadlách ako je pyridín a 1,2-diaminoetán, ale hnedé uhlie a lignit môžu obsahovať značné množstvo materiálov, rozpustný v benzéne alebo v zmesi benzén-etanol, ktoré obsahujú vosky, živice a frakcie humínových kyselín. Uhlie môže byť "zbavené bitumenu" extrakciou s rozpúšťadlom pred spracovaním so zásadami, alebo humínové kyseliny extrahované zásadami môžu byť "vyčistené" alebo rozdelené extrakciou rozpúšťadlom. Občas boli organické rozpúšťadlá

použité na extrakciu humínových kyselín, ale extrakcia je väčšinou neúplná a následné alkalické spracovanie je potrebné na oddelenie humínových kyselín [2].

Alkalický extrakt, ktorý je zvyčajne oddelený od nerozpustného zvyšku filtráciou alebo odstredením, obsahuje komplexnú zmes molekúl, ktorá sa po okyslení často rozdelí na *fulvonové* alebo *fulvokyseliny* (rozpuštné vo vode), *hymatomelanové kyseliny* (rozpuštné v etanole) a "pravé" *humínové kyseliny* (nerozpuštné vo vode alebo etanole). Z toho vyplýva, že humínové kyseliny pripravené zrážaním budú obsahovať hymatomelanové kyseliny, pokiaľ boli špecificky oddelené.

Humínové kyseliny sú väčšinou extrahované z uhlia zriedenými roztokmi hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného s koncentráciou v rozsahu od 0,5 do viac ako 10 %. Slabšie zásady ako uhličitan sodný a amoniak, sú menej účinné. Vzduchu môže byť vylúčený, aby sa zabránilo oxidácii, a teploty sú zvyčajne mierne. Koloidný charakter humínových kyselín a alkalických humátov je dobre známy a táto vlastnosť môže spôsobiť ťažkosti pri izolácii humínových kyselín z vyčírených alkalických roztokov. Použitím týchto metód môžu byť pripravené humínové kyseliny s veľmi malým obsahom anorganických látok.

Výtťažok humínových kyselín extrahovaných z uhlia klesá so zvyšujúcou sa triedou uhlia. Niektoré dopplerity sú takmer úplne rozpuštné v zriedenom hydroxide sodnom, zatiaľ čo stopové výtťažky produktov rozpuštných v zásadách sú získané zo zrelého čierneho uhlia.

2.2.2. Regenerované humínové kyseliny

Humínové kyseliny môžu byť získané oxidáciou zo zrelých uhlí nerozpuštných v alkalickom prostredí, čo vedie k odstráneniu malých molekúl (vrátane CO₂), tak vzniknú dostatočne kyslé skupiny a to prispeje k zvýšeniu rozpuštnosti. Vzhľadom k tomu, humínové kyseliny môžu byť celkom ľahko oxidovateľné na karboxylové kyseliny rozpuštné vo vode, ale podmienky oxidácie musia byť optimalizované tak, aby získali maximálny výtťažok humínových kyselín. Boli študované oxidačné činidlá vrátane kyslíka (vzduch), kyseliny dusičnej, alkalického manganistanu, chlóru a peroxidu vodíka. Manganistan i keď ľahko regulovateľný oxidant, predstavuje pridané anorganické látky, najmä oxid mangánatý, ktorý môže byť ťažko odstrániteľný z produktov. Kyselinu dusičnú používalo veľa pracovníkov, ale pridávala nadbytok dusíka do produktu. Ten je často nazývaný "nitrohumínová" kyselina, a zdá sa, že obsahujú nitro a nitrózo skupiny. Vzdušný kyslík, nezavádza žiadne "cudzie" prvky; všetky uhlia začínajú absorbovať kyslík hneď ako sa oddelia od sloja, ale reakcia je pomalá a sú potrebné zvýšené teploty, napr. 150 °C počas niekoľkých týždňov pre maximálny výtťažok humínových kyselín. Všeobecne platí, že reaktivita klesá v najvyššej triede uhlia a dokonca sú nutné aj vyššie teploty. Je možné, že vzdušnou oxidáciou sa premení podstatná časť uhlia na humínové kyseliny bez nadmernej produkcie kyselín rozpuštných vo vode. S niektorými ďalšími oxidačnými činidlami sú humínové kyseliny ľahko napadnuteľné, preto môže byť vhodnejší postupný spôsob oxidácie [2].

Regenerované humínové kyseliny, niekedy nazývané "ulminy" sú oxidačnými produktmi zrelého uhlia. Tie sú spojené s humínovými kyselinami extrahovanými priamo z nezrelých uhlí, pretože také kyseliny prispeli počas zuhoľnatenia k tvorbe zrelých uhlí nerozpuštných v alkalickom prostredí. Avšak, i keď prírodné a regenerované humínové kyseliny z uhlia sú nepochybne podobné, ale nie sú nevyhnutne rovnaké v hlavnej štruktúre a termín "regenerované" je nesprávnym pomenovaním.

Zvetrané uhliá (z ložísk, kde sa zrelé uhlie vyskytuje na zemskom povrchu) možno považovať za podrobené vzdušnej oxidácii pri okolitej teplote, počas tisícov rokov. Zvyčajne stratili akúkoľvek skupinovú štruktúru spojenú so zrelým uhlím a môžu byť čiastočne alebo takmer úplne rozpustné v zriedených zásadách. Preto tvoria okamžitý zdroj "regenerovaných" humínových kyselín vyrobených podľa najmiernejších možných podmienok oxidácie. Avšak, na rozdiel od oxidácie zrelého uhliá uskutočnenej v laboratóriu nie je možné zohľadniť výtťažok humínových kyselín vzhľadom k pôvodnému uhlíu, pretože všetky plynné alebo vo vode rozpustné oxidačné produkty boli odstránené s pokročilou oxidáciou [2].

Stanovenie fulvonových a hymatomelanových kyselín môže byť dôležité pri posudzovaní čiernych lignitov, ale tieto analýzy budú mať menší význam pre regenerované humínové kyseliny, pretože látky rozpustné vo vode a/alebo v etanole môžu byť vytvorené v priebehu "regeneračnej" oxidácie. Taká oxidácia môže byť niekedy použitá na hnedých uhlíach a lignitoch na zvýšenie výtťažkov materiálov rozpustných v alkalickom prostredí. V štúdiu zvetraného hnedého uhliá, humínové kyseliny boli vyzrážané z alkalického extraktu "vysoľovaním" s chloridom sodným a toto bolo zistené obdobne v humínových kyselinách extrahovaných zo zvetraného čierneho uhliá nízkej triedy. O materiáli zostávajúcom v roztoku sa zistilo, že je rozpustný v etanole a podobal sa hymatomelanovým kyselinám získaným priamo z uhliá.

2.3. Vlastnosti humínových kyselín z uhliá

2.3.1. Elementárne a funkčné skupinové analýzy

Elementárna analýza

Humínové kyseliny z uhliá obsahujú uhlík, vodík, kyslík a zvyčajne malé množstvo dusíka a síry. Rozsah hodnôt je známy, so zvyšujúcou sa triedou uhliá je obsah uhlíka v rozmedzí približne 45-70 %, a vodíka medzi 4-6 %. Humínové kyseliny sú zložité zmesi a môžu obsahovať relatívne malé molekuly (hymatomelanové kyseliny) okrem polydisperzných väčších molekúl. Frakcionácie boli vykonané rôznymi spôsobmi napr. oddelením rozpúšťadla alebo gélovou filtráciou.

Analýzy regenerovaných humínových kyselín sa líšia od tých humínových kyselín, ktoré sa vyskytujú prirodzene; zvyčajne vykazujú nižšie hodnoty vodíka a menej variant obsahu uhlíka. V práci Morgana a Jonesa oznámili analytické dáta 70,3 % C, 3,2 % H a 24 % O pre humínové kyseliny získané z lesklého uhliá (85,7 % C) vzdušnou oxidáciou [2]. Ďalšou progresívnou oxidáciou tohto produktu s manganistanom sú humínové kyseliny s obmedzením zložením (64,3 % C, 2,7 % H a 30,5 % O). Bailey a kol, skúmali regenerované humínové kyseliny z niekoľkých uhlí (niektoré zvetrané) a získali analýzy s obsahom 57-67 % C a 2,7-5,1 % H [2]. Progresívna oxidácia lesklého uhliá (79,0 % C; 5,1 % H) s manganistanom produkovala sériu humínových kyselín s približne konštantným zložením (57 % C a 5,0 % H).

Bailey a Lawson analyzovali série regenerovaných humínových kyselín získavaných oxidáciou niekoľkými metódami zo zrelých uhlí rôznych tried, a taktiež humínových kyselín "extrahovaných priamo" z rašeliny a doppleritu. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2 a zodpovedajú s analýzami uhliá uvedenými v tabuľke 1. Regenerované humínové kyseliny mali oveľa menší rozsah hodnôt uhlíka a vodíka (60-70 % C; 2,8-3,8 % H) ako uhliá,

z ktorých boli odvodené (67-87 % C, 4,9-7,0 % H). Pomery uhlíka a vodíka humínových kyselín boli oveľa vyššie ako v uhliach, ale pomery nekolísali pravidelne v závislosti od triedy uhlia. Tieto pomery môžu naznačovať väčší aromatický charakter v humínových kyselinách, čo je v súlade s názorom, že oxidačné činidlá majú sklon k útoku alifatických častí uhoľnej štruktúry. Osobitného záujmu sú humínové kyseliny N140 s obsahom síry 5,2 %, získané z pakistanského uhlia bohatého na organickú síru. To prezrádza, že síra nie je eliminovaná vzdušnou oxidáciou a ponúka potvrdenie, že humínové kyseliny sa v skutočnosti označujú ako časti uhoľnej štruktúry.

Tabuľka 2: Analýzy humínových kyselín z uhlia a rašeliny [2]

No.°	Humic acid	Elemental analysis (% d.a.f.)							
		Ash (% dry basis)	C	H	N	S	O (by differ- ence)	C/H ratio	A log K
1	Mitchell Main Dull	0.8	69.7	3.2	1.5	0.5	25.1	21.9	0.54
2	Mitchell Main Bright	1.2	65.2	2.6	1.6	0.8	29.8	25.4	0.60
3	Dalton Main Dull	0.8	68.4	3.4	1.3	0.6	26.3	20.2	0.57
4	Dalton Main Bright	0.9	66.6	2.7	1.8	0.8	28.1	24.8	0.62
5	Welbeck Cannel	1.2	65.8	2.9	1.7	0.5	29.1	22.8	0.56
6	Warwick Slate	0.4	64.5	2.8	1.5	0.8	30.4	23.1	0.64
7	H2	1.8	68.1	3.6	1.5	0.5	26.3	19.2	0.62
8	N140	1.3	60.0	3.0	1.5	5.2	30.3	20.0	0.75
12	Bovey Tracey	7.8	60.4	3.8	0.8	2.2	32.8	16.0	0.82
9	Thailand	2.4	59.3	3.1	2.1	1.6	33.9	19.1	0.70
10	P4	2.9	63.1	2.8	1.4	0.4	32.3	22.3	0.62
13	Canadian	1.3	63.2	3.7	1.6	0.4	31.1	17.1	0.73
11	Lullymore	0.8	58.7	4.9	2.4	0.4	33.6	11.9	0.83
14	Norfolk	0.9	55.4	4.7	3.5	1.2	35.2	11.9	0.82

"Sample numbers correspond with coals in Table 23.1. Samples 1, 6, 8, 9, and 12 were obtained by aerial oxidation, sample 7 by permanganate oxidation, and samples 10, 11, 13, and 14 by direct alkaline extraction. Sample 12 was obtained from Bovey Tracey lignite, 13 from Canadian dopplerite and 14 from Norfolk peat; reliable analyses for these source materials could not be obtained because of the large amounts of mineral matter present.

Použitie dusíkatých činidiel na výrobu humínových kyselín viedlo k zvýšeniu obsahu dusíka v produkte. To platí najmä vtedy, keď je kyselina dusičná použitá na oxidáciu uhlia, pretože sú zakomponované nitro a nitroso skupiny a zvyčajne obsahujú 5 % dusíka. Termín "nitrohumínové" kyseliny sa používa na opis humínových kyselín vyrobených týmto spôsobom.

Analýzy funkčných skupín

Najdôležitejšie funkčné skupiny prítomné v humínových kyselinách sú tie, ktoré obsahujú kyslík. V humínových kyselinách extrahovaných z nezrelých uhlí sú karboxylové, hydroxylové, karbonylové a metoxy skupiny, ktoré môžu byť detegované infračervenými alebo iným spektroskopickými metódami. Hydroxylové, metoxy a kyslé skupiny môžu byť stanovené ľahko, karbonyl je detegovaný neochotnejšie a rozdiel medzi súčtom nameraných skupín a celkovým kyslíkom je pripisovaný éterom [2].

Existuje len málo systematické informácii o vzťahu funkčnej skupinovej distribúcií ku zrelosti pôvodných uhlí. Po rozdelení humínových kyselín sa na viacerých kyslých skupinách našli polárnejšie frakcie. Ekvivalentná hmotnosť humínových kyselín sa pohybuje približne medzi 200 a 400 (5000 a 2500 $\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$ vymeniteľné H^+ iónov). Táto kyslosť je spôsobená najmä skupinami karboxylových kyselín, ale prispievať môžu aj fenoly. Kyslé skupiny môžu byť stanovené titráciou alebo na ionexe, fenoly a ďalšie hydroxylové skupiny acetyláciou alebo metyláciou.

Viedli sa diskusie o kyslých funkčných skupinách humínových látok, výhodách a nevýhodách použitia metód zahŕňajúcich priamu titráciu pri vysokých hodnotách pH pre stanovenie celkovej kyslosti. Uvažovalo sa o použití titrácie s hydroxidom bárnatým na odhadnutie celkovej kyslosti tak ako v bezvodých postupoch. Výmenné metódy octanu vápenatého alebo bárnatého sa všeobecne používajú na odhady karboxylov.

Infračervená spektroskopia uvádza prítomnosť alkoholu, fenolických hydroxylových skupín a amidových skupín v uhoľných humínových kyselinách. Bolo popísané použitie spektroskopických postupov na stanovenie funkčnosti humínových látok, ale upozorňuje na vznikajúce obmedzenia, pretože spektrum predstavuje zhrnutie odpovedí z nesprávne definovaných zmesí polyelektrolytových molekúl [2].

Karbonylové skupiny boli zistené v uhoľných humínových kyselín a merajú sa zvyčajne redukciami alebo vznikom derivátov. Vratnosť redukcie napr. s chloridom cínatým naznačuje, že niektoré karbonylové skupiny môžu byť prítomné ako chinóny a existencia hydroxychinónov môže vysvetliť silnú kyslosť niektorých fenolových skupín. Prítomnosť takýchto redoxných systémov je podporovaná skutočnosťou, že prírodné humínové kyseliny sa môžu správať ako elektrónové akceptory alebo donory.

Humínové kyseliny získané oxidáciou zo zrelých uhlí sú tiež hydroxykarboxylové kyseliny, ale obsahujú málo metoxy skupín, pretože majú tendenciu byť odstránené z lignínovej zložky rastlinných zvyškov pri zuhoľnatení [2]. Bol študovaný vývoj hydroxylových a karboxylových skupín počas suchej vzdušnej oxidácie Alberta subbituménového (subčierneho) uhlia a zistilo sa, že za týchto podmienok boli tvorené karboxylové anhydridy. Anhydridy boli neskôr vyrábané priamo z humínových kyselín spracovaním pomocou acetanhydridu alebo sulfolanu pri 100 °C.

Boli určené kyslé ekvivalenty štrnástich humínových kyselín (Tabuľka 2) tromi spôsobmi: titráciou, iónovou výmenou s octanom sodným a zrážaním meďnatých solí (Tabuľka 3). Výsledky z troch metód boli v dobrej zhode a nebol zistený žiadny dôkaz o kyslých skupinách, ktoré sú príliš izolované na to, aby sa "spárovali" na medené soli. Všetky tri metódy merania kyslých ekvivalentov prebiehali v mierne alkalickom prostredí. Neskôr boli stanovené hodnoty pre niektoré humínové kyseliny vyzrážaním solí bária v silne alkalickom prostredí. Výsledky (Tabuľka 3) ukázali, že mierne kyslé, pravdepodobne fenolové skupiny reagovali v silnejšom alkalickom prostredí.

Tabuľka 3: Kyslé ekvivalenty uhoľných humínových kyselín [2]

No ^a	Humic acid	Acid equivalent (meq g ⁻¹) ^b			Acid equivalent (meq g ⁻¹) ^c		
		Titration method	Sodium acetate method	Copper salt method	Titration method NaOH	Phenolic OH (by difference) Ba(OH) ₂	
1	Mitchell Main Dull	4.4	4.2	4.4	4.0	6.65	2.7
2	Mitchell Main Bright	5.3	5.2	5.0	5.25	8.3	3.1
3	Dalton Main Dull	4.3	4.2	4.3			
4	Dalton Main Bright	4.7	4.7	4.9			
5	Welbeck Cannel	4.9	5.1	4.9			
6	Warwick Slate	5.1	5.2	5.1			
7	H2	3.6	3.6	3.7	3.8	6.85	3.1
8	N140	5.4	5.4	5.0	4.85	8.4	3.7
12	Bovey Tracey	4.8	4.5	4.6	4.7	8.3	3.6
9	Thailand	6.1	5.5	5.4	5.4	9.5	4.1
10	P4	5.8	5.6	5.9	5.35	6.6	1.3
13	Canadian	5.3	5.6	5.3			
11	Lullymore	3.2	3.2	3.9	2.95	6.6	3.7
14	Norfolk	4.2	4.2	4.3			

^aSample numbers correspond with those in Tables 23.1 and 23.2

^bFrom Bailey and Lawson (1965).

^cFrom Lawson and Phillips (1969).

Podrobné hodnotenie rozloženie funkčných skupín v humínových kyselinách pochádzajúcich zo zvetraného uhlia (P4) sú uvedené v tabuľkách 2 a 3.

V niektorých pokusoch bola použitá redukcia s borohydridom sodným na stanovenie karbonylových skupín v sériách pôdnych humínových kyselín, hnedého uhlia a zvetraného čierneho uhlia, kde sa rozlišovalo medzi chinónovými a ketónovými skupinami podľa vratnosti redukcie na oxidáciu s kyslíkom. Všetky humínové kyseliny obsahujú značné množstvo ketónových skupín medzi cca 500 a 1000 $\mu\text{eq.g}^{-1}$, zatiaľ čo obsah chinónu sa zvyšuje so zrelosťou zdrojevoého materiálu z približne 1000 na 3400 $\mu\text{eq.g}^{-1}$.

2.3.2. Fyzikálne vlastnosti

Spektroskopické štúdie

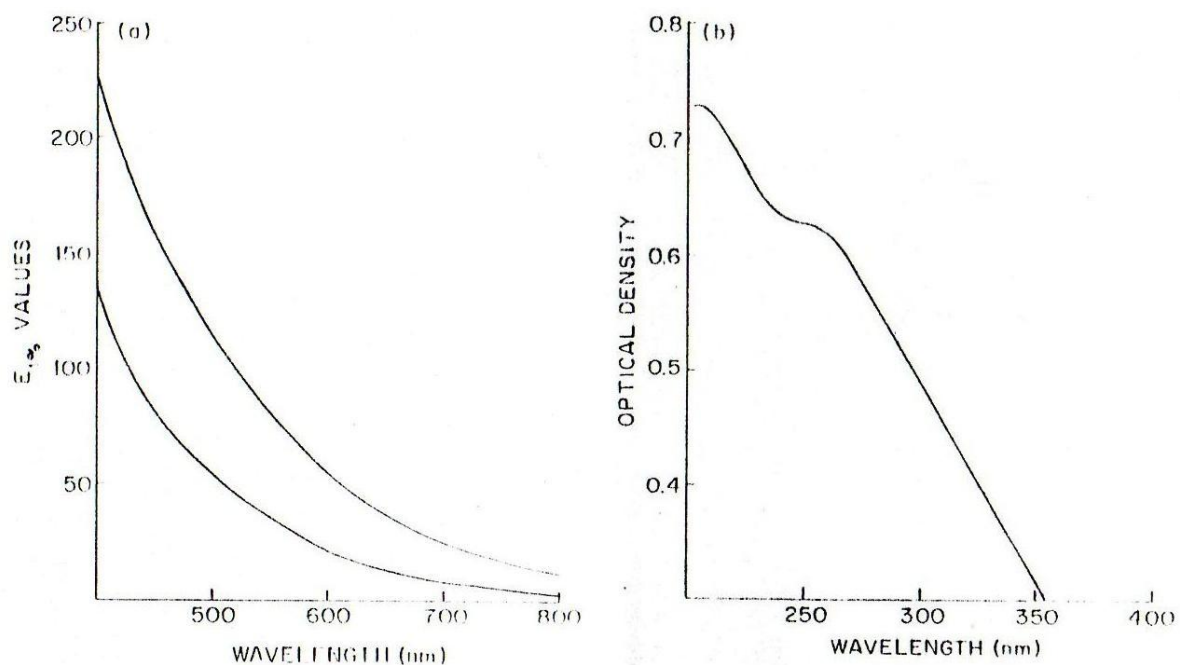
Infračervená (IR) oblasť zrejme poskytuje najužitočnejšie spektroskopické metódy na výskum humínových kyselín [2]. IR spektrá humínových kyselín sú zložité; sú podobné uhoľným spektrám i keď sú niekedy rozptýlenejšie. Do určitej miery môžu byť použité ako "odtlačky prstov" humínových kyselín, ale hlavne sú dôkazom prítomnosti rôznych skupín, vrátane COOH, OH, CH, CH₂, CH₃, aromatické C – C skupiny, OH skupiny viazané vodíkovým mostíkom, NH, C = O a anhydridy. Boli skúmané spektrá humínových kyselín rôznych uhlí a zistilo sa, že tieto kyseliny boli v podstate podobné i keď tam boli významné rozdiely medzi humínovými kyselinami, ktoré boli vyextrahované priamo a tými, ktoré boli regenerované. Tie vykázovali intenzívnejšie absorpcie v oblastiach 1700 a 1600 cm^{-1} , pridané karboxylovým a karbonylovým funkčným skupinám, respektíve na základe spektier

metylovaných derivátov humínových kyselín a "syntetických" humínových kyselín odvodených od čistý hydroxychinónov [2].

Spektrá humínových kyselín z rôznych zdrojov, môžu vykazovať konkrétne rozdiely. Napríklad, spektrum regenerovaných humínových kyselín ukázalo jasné pásy spôsobené COOH a fenolickými OH skupinami, kým humínové kyseliny extrahované z rašeliny vykazovali absorpciu spôsobenú alkoholickými OH, amidovými a éterovými skupinami. Skupiny spôsobené anorganickými minerálmi a ionizovanými kyslými skupinami boli použité na zistenie prítomnosti a tvorby kovových humátov, a tiež na sledovanie demineralizácie humínových kyselín. Väčšina IR spektier bola použitá kvalitatívne, ale boli použité tiež na kvantitatívne stanovenie humínových kyselín v rozdielnych uhoľných zložkách (lithotypy).

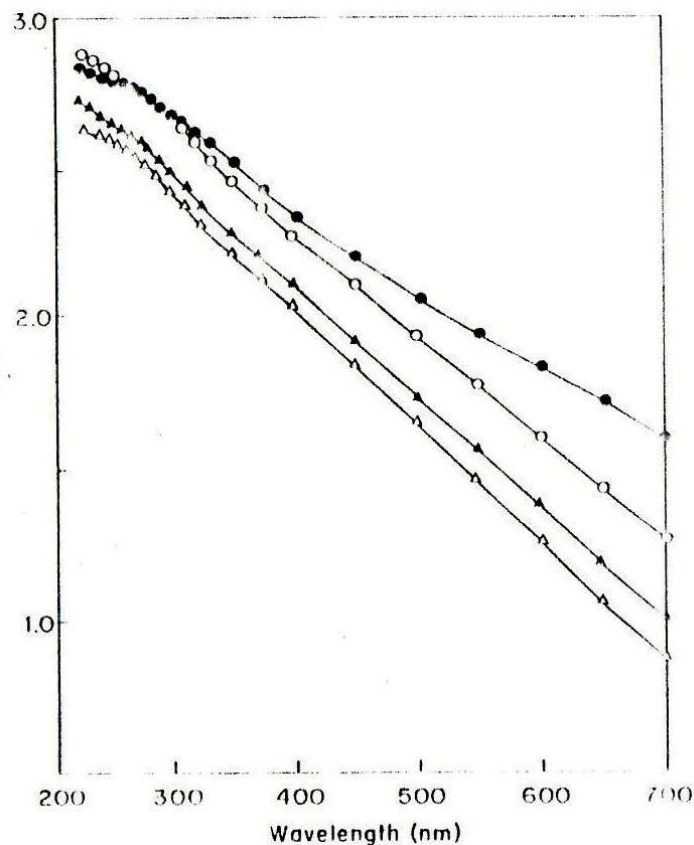
Viditeľné (VIS) a ultrafialové (UV) spektrá uhoľných humínových kyselín prezrádzajú oveľa menej detailov ako IR spektrá a preto im vedci venovali malú pozornosť. Zistilo sa, že UV viditeľné spektrum humínových kyselín z rôznych zdrojov, vrátane "pravých" humínových kyselín a hymatomelanových kyselín sú podobné, ale líšia sa od lignínových spektier. Najmä UV spektrá sú považované ako ukazovateľ aromatických štruktúr humínových kyselín.

Typické spektrá roztokov sodných humátov sú na obrázkoch 4(a) a (b). Bolo preukázané, že zriedené roztoky sodného humátu sa riadia Beerovým zákonom.



Obrázok 4: (a) Typický viditeľný rozsah spektra roztokov humátu sodného. Vyššie spektrum – P4 a nižšie spektrum – Bovey Tracey. (b) Typické ultrafialové spektrum roztoku humátu sodného [2]

Nevýrazný charakter viditeľného UV spektra je vnútorný atribútom humínových kyselín [2]. Absorpčné krivky pre humínové kyseliny z rôznych zdrojov sú úzko spojené a mali by byť východiskovým bodom pre štúdium humínových kyselín. Obrázok 5 zobrazuje absorpčné spektrá pre humínové kyseliny extrahované 0,5% roztokom hydroxidu sodného (po predchádzajúcej oxidácii s KClO_3 a HNO_3) z antracitu, čierneho uhlia, hnedého uhlia a lignitu.



Obrázok 5: Absorpčné spektrá uhoľných humínových kyselín. ● – antracit, ○ – čierne uhlie, ▲ – hnedé uhlie, △ – lignit [2]

Molekulové hmotnosti

Materiály extrahované alkalickými roztokmi z uhlia alebo z oxidovaných uhlí predstavujú širokú škálu molekulových hmotností [2]. Výsledky získané stanovením molekulovej hmotnosti sú závislé na použitej technike. Metódy založené na zjednotených vlastnostiach ako sú zmeny bodu topenia alebo varu rozpúšťadiel, budú dominovať menšie molekuly, ale protikladne to bude pri viskozimetrii a rozptyle svetla. Molekuly prítomné v "pravých", humínových kyselinách sú pomerne veľké a preto väčšina nebude prechádzať pergamenovou membránou. Humínové kyseliny sú tak bežne deionizované alebo rafinované dialýzou alebo elektrodialýzou. "Roztoky" uhoľných humínových kyselín vo vodnom prostredí sú zvyčajne koloidné disperzie a meranie môže vykazovať skôr agregáty ako jednotlivé molekuly.

Len málo rozpúšťadiel rozpustí humínové kyseliny bez nejakej interakcie. V dávnejšej práci boli určené kryoskopiou v katechole (1,2-dihydroxybenzén) molekulové hmotnosti humínových kyselín, získaných z oxidovaného čierneho uhlia. Boli získané hodnoty v rozmedzí 200-300, ktoré podobne zodpovedali hodnotám kyslých ekvivalentov a zistilo sa, že toto rozpúšťadlo malo disociačný efekt. Bolo uskutočnených niekoľko pokusov s katecholom a dosiahli sa približné rovnaké výsledky hmotnosti t.j. 200-250 a v niektorých prípadoch sa získalo dvojnásobné množstvo acetamidu. V jednotlivých pokusoch mal katechol rozdielnu disociačnú silu. Metylácia humínových kyselín viedla k nižšej molekulovej hmotnosti v acetamide, pravdepodobne z dôvodu blokovania COOH a OH skupín a potlačenia molekulárnych jednotiek.

Sulfolan (I) objavili ako dobré kryoskopické rozpúšťadlo humínových kyselín, ktoré nespôsobuje združenia ani disociáciu [2]. Pri pokusoch je dôležité odstrániť vlhkosť zo vzoriek, čo by mohlo byť ľahko dosiahnuteľné destiláciou zo sulfolanovým roztokom. Molekulové hmotnosti v rozmedzí 500 až 10 000 boli získané pre frakcie humínových kyselín odvodených od zvetraného uhlia. Sulfolan bol taktiež používaný ako kryoskopické rozpúšťadlo pre lignitové humínové kyseliny.



Skúmali sa distribúcie veľkosti častíc vyrobených alkalickým zhustením hnedého uhlia a našli sa veľké množstvá tyčinkových častíc s priemerom 1 mikrometer. Tieto častice boli označené ako humínové kyseliny s molekulovou hmotnosťou pod 10 000. Avšak, elektroforézou humínových kyselín (alebo humátov) sa získali častice s priemerom 6 nm. Častice humínových kyselín sa vždy posunuli smerom k anóde; je pozoruhodné, že žiadna separácia nebola pozorovaná počas elektroforézy humínových kyselín z rašeliny alebo hnedého uhlia.

Všeobecne možno povedať, že molekulové hmotnosti uhoľných humínových kyselín sa rozdeľujú do dvoch rozsahov, približne 200-1 500 a 3 000-20 000. Tieto rozsahy zodpovedajú výsledkom zo spojených a z iných fyzikálnych metód.

Reologické vlastnosti

Bola meraná viskozita vodných roztokov draselných solí humínových kyselín, pripravených vzdušnou oxidáciou čierneho uhlia, a ukázalo sa, že redukovaná viskozita η_{sp}/C (kde η_{sp} je špecifická viskozita a C je koncentrácia) rástla tak rýchlo ako klesala koncentrácia humátu draselného. Takéto správanie je typické pre lineárne polyelektrolyty. Zvýšenie redukovanej viskozity bolo potlačené, keď extra draselné ióny pridané z dôvodu rozšírenia makromolekulových "reťazcov" boli bránené spoločným iónovým efektom. Maximum v redukovanej viskozite bolo pozorované, keď dodané draselné ióny boli rovné iónom vyplývajúcim z humátu draselného. Vedci skúmali lítne, sodné, draselné a amónne soli humínových kyselín extrahovaných zo zvetraného čierneho uhlia, čím získali podobné výsledky. Zvýšenie viskozity vody spôsobenej rozpustením solí humínových kyselín je veľmi malé a tak presnosť η_{sp}/C hodnôt bola chabá. Koloidné vodné roztoky humínových kyselín (bez kovových iónov) by mohli byť pripravené pomocou výmeny iónov živíc a podobne sa preukázalo zvýšenie η_{sp}/C pri riedení. Avšak, ak sa roztoky vystavovali konštantnej koncentrácii vodíkových iónov, efekt bol potlačený a humínové kyseliny sa chovali ako prírodný polymér.

Správanie polyelektrolytu bolo popísané viskozimetrickými meraniami, čo vyžaduje určitú flexibilitu molekúl humínových kyselín, ktoré viac znášajú aniónové skupiny. Molekuly sú pomerne malé a môžu byť pospájané. Boli skúmané alkalické kovové soli humínových kyselín, ktoré by mohli prejsť pergamenovou membránou i keď ju zvyčajne nemajú a zistilo sa, že flexibilita môže byť spôsobená rozdielmi vo vodíkových mostíkoch.

2.3.3. Deriváty a použitie

Derivatizácia humínových kyselín zvyčajne zahŕňa hydroxylové a karboxylové funkčné skupiny. Karboxylové a niektoré fenolické skupiny môžu tvoriť soli kovov a podieľajú sa na tvorbe komplexov s ťažšími kovmi. Štúdie navrhovali, že tvorba kovových humátov môže vykazovať koncentrácie niektorých kovov v uhoľných ložiskách. Napríklad, výskyt germánia v lignite v nadpriemerných koncentráciách bol pripisovaný "súboru" kovu ako komplexnému humátu a to viedlo k možnosti, že humínové kyseliny môžu byť použité na selektívne regenerovanie germánia [2].

Vzhľadom k tomu, že uhoľné humínové kyseliny sú heterogénnej a nejasnej štruktúry, ich všetky komerčné využitia budú skôr nízko nákladové a na veľkoobjemové aplikácie. Ich polyelektrolytická povaha a schopnosť tvoriť amónne soli podnietili výskum umelých hnojív s vysokým obsahom dusíka.

Novšie štúdie skúmali predovšetkým úlohu dusíka v amoniakálnych humínových kyselinách. Youngs a Frost dehydratovali amónne humáty na výrobu amidov, ktoré by pôsobili ako zdroj pomaly uvoľňujúceho sa dusíka, čím dosiahli 8% obsah dusíka v humínových kyselinách extrahovaných z leonarditu. Niektoré kyslé miesta v humínových kyselinách sú veľmi ľahko tvorené amidmi, alebo cyklickými imidmi. V štruktúre dehydratovaných amónnych humátov boli rozlišované amónne, amidové a imidové dusíky. S použitím bezvodého amoniaku bolo možné získať produkt obsahujúci 10 % dusíka bez použitia kyseliny dusičnej.

Bol spracovaný turecký lignit, ktorý obsahoval 50 % humínových kyselín (prepočítané na suchú vzorku bez popola) s vodným roztokom amoniaku pri 165 °C pod tlakom kyslíka. Predchádzajúce spracovanie lignitu s minerálnou kyselinou bolo potrebné, pravdepodobne na rozloženie karboxylátových solí a uvoľnených skupín karboxylových kyselín, ktoré tvoria amónne soli a potom amidy. Po úprave s HCl, H₂SO₄, alebo H₃PO₄ boli získané produkty, ktoré obsahovali 13-14 % N, ale po prvotnej úprave s 1M HNO₃ vzrástol obsah dusíka na 18,2 % [2].

Hlavné využitie uhoľných humínových kyselín sa zdá byť ako dusíková zásoba v pôde. Ostatné možnosti využitia obsahujú aplikácie ako napr.: výplň ebonitu, prídavné látky vo vrtných kaloch, v olovených akumulátoroch a na kontrolu znečistenia pri výrobe syntetického paliva.

2.4. Zloženie uhoľných humínových kyselín

Menej pozornosti bolo venovanej štúdiu uhoľných humínových kyselín ako materskému uhlíu a pôdnym humínovým kyselinám. Za predpokladu, že sa získavajú priamo z uhlia alebo po miernej oxidácii uhlia, môžeme predpokladať, že humínové kyseliny tvoria časti konštrukcie uhlia. Preto ich štúdia ponúka prostriedky na skúmanie štruktúry uhlia pomocou východiskového materiálu, ktorý má svoje výhody v relatívnej homogenite, nízkom obsahu anorganických látok a úplnej rozpustnosti v alkalickom prostredí.

Fyzikálne merania a analýzy elementárnych a funkčných skupín poskytujú obraz o uhoľných humínových kyselinách ako polykarboxylových kyselinách založených na uhlíkatom skelete z aromatických jednotiek spojených alifatickými reťazcami, nesúcimi fenolové a alkoholické hydroxylové skupiny, karbonylové, éterové, a možno metoxy skupiny, a niektoré atómy dusíka a síry [2].

Humínové kyseliny sú zložitou zmesou, prípadne úzko súvisiace molekuly rôznych veľkostí. Pozornosť bola venovaná rozdielom medzi frakciami oddelenými rôznymi metódami, napríklad vysolovaním a extrakciou acetónom. Rašelinové humínové kyseliny sú transformované do hnedouhoľných humínových kyselín kondenzáciou, sprevádzanou poklesom počtu postranných reťazcov. Stratou kyslých skupín by tieto humínové kyseliny boli transformované na neutrálnu látku zrelých uhlí. Takéto zrelé uhliá sú následne transformované zvetrávaním alebo inými oxidačnými procesmi na "regenerované" humínové kyseliny, a nakoniec do plynov a kyseliny s nízkou molekulovou hmotnosťou. Bolo zistené, že frakcie humínových kyselín nerozpustné v acetóne boli výrazne aromatické, a boli menej reaktívne voči oxidácii ako extrakty. Frakcie získané vysolovaním z lignitových humínových kyselín obsahovali menej rozpustné, ktoré mali viac vysoko kondenzovaných aromatických jednotiek [2].

2.4.1. Oxidačná degradácia

Prvé štúdie viedli k izolácii benzénkarboxylových kyselín a tak bol zavedený aromatické charakter humínových kyselín. Boli oxidované humínové kyseliny "regenerované" z čierneho uhliá s alkalickými manganistanom a izolovali melitovú kyselinu (kyselina benzénhexakarboxylová, II, Tabuľka 4) a kyselinu šťaveľovú (III, Tabuľka 4). Melitová kyselina predstavuje plne substituované benzénové jadro a môže byť v rozsahu aromatickej kondenzácie v pôvodnom materiáli. Oxidáciou regenerovaných humínových kyselín manganistanom boli získané tiež benzénkarboxylové kyseliny, vrátane melitovej.

Boli oxidované humínové kyseliny (P4, Tabuľka 2) odvodené od zvetraného uhliá pomocou niekoľkých oxidačných činidiel pri nízkych teplotách. Podmienky boli navrhnuté vo väčšine prípadov tak, aby poskytovali optimálne výťažky vo vode rozpustných, neprchavých kyselín (sub-humínové kyseliny) ako produktov. Frakcie rozpustné v éteri sub-humínových kyselín boli oddelené ionexovou chromatografiou a mnoho zložiek bolo izolovaných a charakterizovaných. Z použitých oxidantov, alkalický manganistan napádal prednostne alifatické štruktúry a tak aromatické produkty boli odvodené od aromatických podielov v molekulárnych štúdiách. Peroxid vodíka a ozón majú výhodu, že nezapájajú nežiaduce kovy do reakcie. Ozón je vo všeobecnosti spojený s tvorbou ozonidov z etylénových zlúčenín v bezvodnom prostredí, ale bolo zistené, že v prítomnosti vody bola oxidovaná väčšina organických štruktúr. Aromatické štruktúry s ich delokalizovanými elektrónmi sa zdali byť ľahšie napadnuteľné než alifatické zložky a to viedlo ku kyseline šťaveľovej (III) z príľahlých nesubstituovaných pozícií na aromatických jadrách [2].

Tabuľka 4: Izolované kyseliny z produktov oxidácie s ozónovou humínovou kyselinou P4 [2]

Acid	No.	Formula	Relative yield
Oxalic	III	HOOC-COOH	100
Mellitic	II	$\text{C}_6(\text{COOH})_6$	1.6
Glyoxylic	IV	HOOCCHO	1.6
Glycollic	V	HOCH_2COOH	1.6
Mesoxalic	VI	HOCCOCOOH	7.6
Methyltartronic	VII	$\text{HOCCOH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	0.2
Succinic	VIII	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.8
(±)-Malic	IX	$\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$	0.9
meso-Tartaric	X	HOOCCHOHCHOHCOOH	1.0
(±)-Tartaric			0.9
2-Oxoglutaric	XI	$\text{HOCCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.4
Oxamic	XII	NH_2COCOOH	0.09
Oxalylglycine	XIII	$\text{HOCCONHCH}_2\text{COOH}$	1.4
Nitrilotriacetic	XIV	$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$	0.08
Benzeneptacarboxylic	XV	$\text{C}_6\text{H}(\text{COOH})_5$	1.6

Ozonizácia na humínovú kyselinu P4 v mierne alkalickom roztoku produkuje pomerne veľké množstvo kyseliny šťaveľovej a menšie množstvo alifatických dikarboxylových kyselín s kratšími reťazcami. Melitová (II) a benzénpentakarboxylová (XV) kyselina boli izolované, ale žiadne iné benzénkarboxylové kyseliny neboli identifikované. Avšak, kyselina malónová oxiduje oveľa rýchlejšie ako kyselina jantárová a je nepravdepodobné, že mesoxalová kyselina (2-oxopropándiová kyselina, VI) bola dôvodom vzniku z kyseliny jantárovej (VIII), ale skôr z jednoduchého metylénového mostíka označeného oxidáciou peroxidom vodíka.

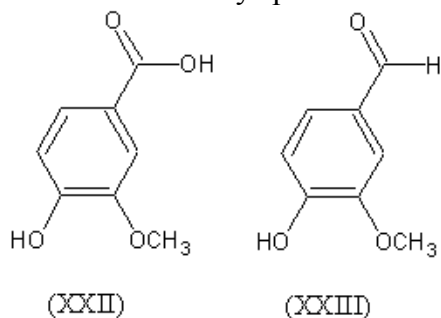
Po oxidácii humínových kyselín s obmedzeným množstvom alkalického manganistanu pri teplote 30 °C, izolované produkty obsahovali alifatické dikarboxylové kyseliny: šťaveľovú (III), malónovú (propándiová), jantárovú (butándiová, VIII), adipovú (hexándiová), jablčnú (2-hydroxybutánová, IX), vinnu (2,3-dihydroxybutándiová, X), chinolínú kyselinu (pyridín-2,3-dikarboxylová). Päť benzénkarboxylových kyselín okrem benzoovej chýbali t.j. izoftalová, tereftalová, 1,3,5-tri-karboxylová a 1,2,3,5-tetrakarboxylová kyselina.

Oxidácia humínovej kyseliny P4 s peroxidom vodíka viedla ku kyseline šťaveľovej (III) a kyseliny malónovej (XVI) v porovnateľnom množstve, spolu s menším množstvom glykolovej (hydroxyetánovej, V), jantárové (VIII), opticky aktívnej kyseliny vínnej a melitovej kyseliny (II).

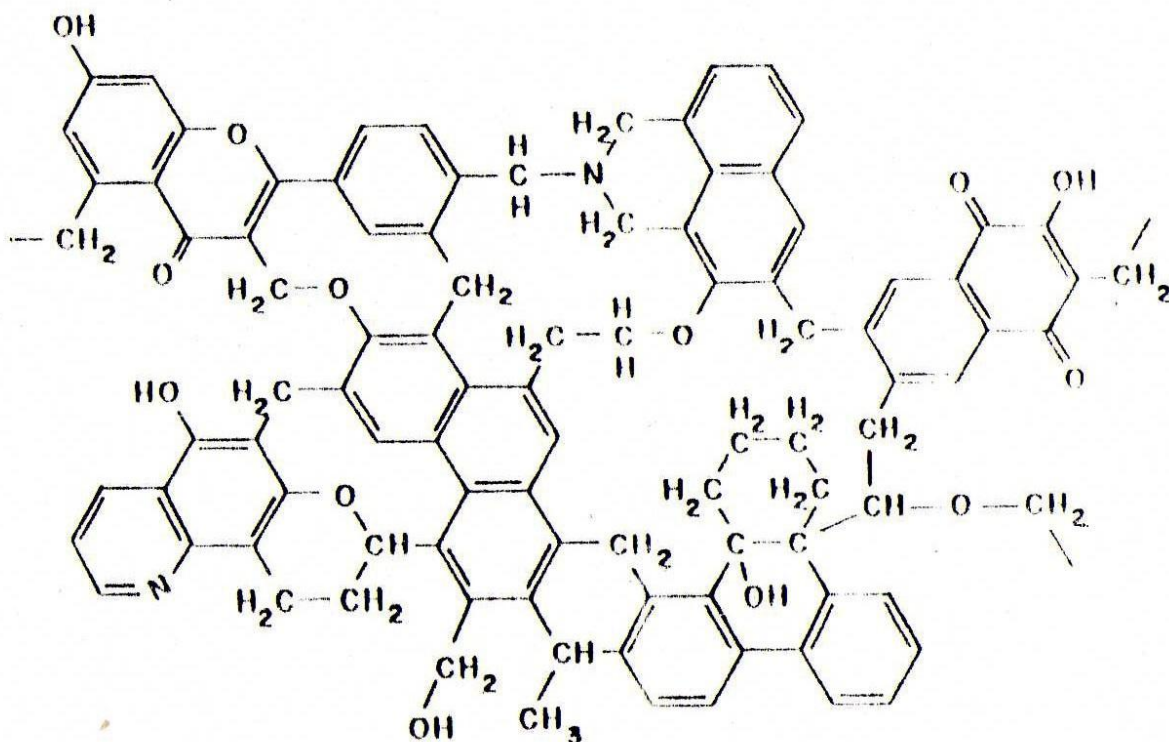
Séria humínových kyselín bola podrobená metylácii, redukcii s borohydridom sodným a re-metylácii pred oxidáciou s alkalickým manganistanom pri 100 °C. Produkty rozpustné v dietyléteri a etylmetylketóne (bután-2-ón) boli analyzované semikvantitatívne prostredníctvom plynovej chromatografie. Produkty z rašelinových humínových kyselín a drevenej hmoty obsahujú prevažne alifatické dikarboxylové kyseliny (metylestery) až s desiatimi atómami uhlíka a metoxybenzénkarboxylové kyseliny. Produkty humínových kyselín z nízkej triedy lignitu a hnedého uhlia obsahujú navyše benzénkarboxylové kyseliny, zatiaľ čo humínové kyseliny z hnedého uhlia vyššej triedy alebo zvetraného čierneho uhlia obsahujú takmer výhradne benzénkarboxylové kyseliny. Humínové kyseliny zo zvetraného

uhlia poskytovali väčšie výtázky siedmich benzénkarboxylových kyselín. Oxidácia alkalickým manganistanom spôsobuje rozsiahlu degradáciu a tak identifikované fragmenty nepredstavujú skutočne "stavebný prvok" humínových kyselín [2].

Je zrejmé, že štruktúry humínových kyselín z nezrelých uhlí sa výrazne líšia od "regenerovaných" humínových kyselín. Názor, že aromaticita humínových kyselín sa zvyšuje so zrelosťou východiskového materiálu sa zdá byť potvrdená väčšinou odborníkov.



Bola vykonaná Friedel-Craftsová reakcia s *tert*-butylbromidom na humínových kyselinách extrahovaných alkalickými roztokmi z lignitu. Z frakcií produktov rozpustných vo vode bolo izolovaných niekoľko jednoduchých cukrov: vanilín (XXIII), vanilínová kyselina (XXII) a boli získané dôkazy o polysacharidoch, ale nie bielkovín. Boli hydrolyzované lignitové humínové kyseliny so 6M roztokom kyseliny chlorovodíkovej a z produktov bolo získaných 13 α -aminokyselín, ktoré svedčia o prítomnosti proteínov alebo polypeptidov. Cukry a aminokyseliny vznikli pravdepodobne z rastlinných a mikrobiálnych zvyškov, pretože niektoré rastlinné zvyšky sú rozoznateľné najmä v uhlíach a v nezrelých uhlíach. Aj keď "prirodzené" opticky aktívne centrá boli preukázané v "regenerovaných" humínových kyselinách, neboli stanovení žiadny predstavitelia rastlinných zvyškov.



Obrázok 6: Predbežná štruktúra navrhovaná pre čierneho uhlie ~ 80 % uhlíka [2]

Na základe zhromaždených informácií o humínovej kyseline P4 boli navrhnuté provizórne štruktúry pre materské uhliá, ktoré by vyhovovali analytickým výsledkom a produkovali známe oxidačné produkty. Táto štruktúra (Obrázok 6) má mnoho rysov podobných tým Givenovým.

2.4.2. Redukčné štúdie

Redukcia za miernych podmienok je menej intenzívna, ale presnejšia než oxidácia a jej použitie poskytlo informácie o určitých vlastnostiach štruktúr uhoľných humínových kyselín. Polarografická redukcia bola použitá na humínové kyseliny získané oxidáciou čierneho uhliá s kyselinou dusičnou. Jedna redukčná vlna zodpovedá zníženiu NO_2 skupín, ale iné boli pripisované redukcii chinónov. Dostatočný dôkaz o prítomnosti chinónov, ktorý používal redukciu s chloridom cínatým zistil mieru redukovateľných kyslíkatých skupín v humínových kyselinách z rôznych zdrojov [2].

Reduktívnej degradácia, ktorá spracováva humínové kyseliny z hnedého uhliá opakovane a vyčerpávajúcim spôsobom so sodíkom v amoniakálnom roztoku. I keď nebola izolovaná žiadna jednotlivá zlúčenina, produkty boli separované do karboxylových kyselín, fenolov, a uhľohydrátov s vysokou molekulovou hmotnosťou. Rozpad molekúl humínových kyselín bol považovaný za dôsledok štiepenia éterových väzieb a tým umožnil "depolymerizáciu".

Humínové kyseliny z pôdy a hnedého uhliá boli redukované so sodíkom v amoniakálnom roztoku a asi polovica látky bola premenená na produkty rozpustné vo vode v piatich po sebe idúcich spracovaniach. Metódami GC a GC-MS sa zistila prítomnosť benzénkarboxylových kyselín, niektorých produktov s hydroxylovými substituentami, ale fenoly neboli identifikované. Došlo sa k záveru, že humínové kyseliny môžu obsahovať polykarboxyfenylové skupiny spojené do makromolekulovej štruktúry s éterovými väzbami.

Zásaditý roztok humínových kyselín bol redukovaný so sodným amalgámom a zistilo sa, že tmavohnedá farba roztoku sa zmenila postupne až na stredne žltú. Tieto výsledky by mohli byť interpretované vzťahom redukcii chinónov na hydrochinóny. Osobitným záujmom tejto práce je, že poskytuje možnosť chemického vysvetlenia intenzívnej farby humínových kyselín. Tie ukázali, že humínové kyseliny sa líšia vo svojej reakcii na sodný amalgám a nie všetky môžu byť odfarbené na žltú. Prítomnosť vodíkovo viazaných hydroxychinónov ponúkla príčinu tmavého zafarbenia uhliá a humínových kyselín, ale bolo málo poskytnutých dôkazov a žiadny z pokročilých modelov nemôže úplne vysvetliť intenzívnu absorpciu svetla. Ďalšou možnosťou je, že absorpcia je spôsobená voľnými radikálmi, i keď boli preukázané v uhli a humínových kyselinách, koncentrácie sú malé a ich odstránenie, napr. redukcia – neznižuje výrazne zafarbenie [2].

3 CIEĽ PRÁCE

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo uskutočniť prieskum výrobcov uhoľných humínových kyselín a extrakcia humínových kyselín z domácich uhoľných zdrojov, a stanovenie ich obsahu vo východiskovej surovine.

Po splnení cieľov bolo nevyhnutné uskutočniť nasledujúce úkony:

- spracovanie prehľadu výrobcov uhoľných humínových kyselín na svetovom trhu vrátane aplikačných oblastí humínových kyselín
- extrakcia humínových kyselín z uhlia dvomi metódami (jednoduchá a opakovaná)
- stanovenie obsahu humínových kyselín pomocou odmernej analýzy
- stanovenie obsahu vlhkosti a popola v jednotlivých frakciách humínových kyselín
- porovnanie výťažkov humínových kyselín z jednoduchej a opakovanej extrakcie, a ich porovnanie s titračnou metódou stanovenia humínových kyselín

4 SÚČASNÝ STAV NA TRHU UHOĽNÝCH HUMÍNOVÝCH KYSELÍN

4.1. Humatex, a.s.

(ul. Důlní čp. 199, 418 01 Bílina, Česká republika, www.humatex.cz)

Náplňou činnosti spoločnosti je ťažba, fyzikálna chemická úprava oxyhumolitu [4]. Oxyhumolit je nezuhoľnatená časť organických látok, ktoré sú vhodné na všestranné použitie. Firma ponúka certifikovaný systém riadenia managementu akosti a certifikovaný systém výroby produkcie podľa medzinárodných noriem ČSN EN ISO 9001: 2001.

4.1.1. Oxyhumolit

Oxyhumolit je východisková surovina pre výrobu sodných a draselných solí humínových a fulvonových kyselín. Jedná sa o nesúdržné uhlie tmavohnedej až hnedošedej farby s nízkym stupňom zuhoľnatenia a s vysokým obsahom humínových kyselín ako zložky humusu. Je obvykle situovaný pod nízkym priepustným nadložíom na vystupujúcich častiach hnedouhoľného sloja. Ložisko oxyhumolitu sa vyznačuje najvyšším obsahom humínových kyselín v Českej republike (asi 80 % v sušine) v veľmi nízkym obsahom bitúmenov. Zbytok tvoria anorganické prímеси (piesok, íl).

4.1.2. Humínové látky

Vo výrobkoch firmy obsah humínových látok tvoria humínové kyseliny (97-98 %) a fulvonové kyseliny (2-3 %). Všeobecne sa fulvonové kyseliny považujú v pôdnom prostredí za menej hodnotnú zložku humusu než humínové kyseliny.

Humínové kyseliny (HA) a fulvokyseliny (FA) sú látky s veľkým rozsahom molekulových hmotností (2 000 – 200 000 g/mol), ktoré obsahujú trojrozmerné zosieťované molekuly, ktorých centrom je aromatické jadro, obsahujúce tiež kyslíkaté a dusíkaté heterocykly. Molekulová hmotnosť humínových kyselín sa pohybuje v rozmedzí 10 000 – 70 000 g/mol. Fulvonové kyseliny sú menej aromatické, majú vyšší obsah kyslíkatých skupín (karboxylov) a menej dusíka. Ich molekulová hmotnosť je 2 000 – 8 000 g/mol.

4.1.3. Draselné soli humínových a fulvonových kyselín

Jedná sa o zmes draselných solí humínových kyselín, fulvokyselín a prímеси. Tieto soli sa vyznačujú výbornou rozpustnosťou vo vode [4].

Humínové kyseliny viažu organické látky, čo je dôležité nielen pre rastliny, ale taktiež pre tlmenie účinku toxických organických látok (pesticídov). Viažu rovnako komplexotvorné kovy a tým bránia ťažkým kovom v ich prechode do poľnohospodárskych plodín. Alkalické humáty alkalizujú kyslú pôdu a zabraňujú jej ďalšiemu okysleniu v časovo dlhšom úseku. Pôsobenie nízkych dávok humínových látok sa prejaví i na zintenzívnení prijímania živín rastlinami, predovšetkým dusíka, fosforu a mikroprvkov (Fe, Cu, Zn, Mn, B, Mo) vo forme chelátov.

Priemerná molekulová hmotnosť humátu draselného je 32 000 g/mol. Frakcie s molekulovou hmotnosťou nižšou než 70 000 g/mol sa označujú ako nízkomolekulárne a vyznačujú sa tým, že vykazujú lepšie vlastnosti. Ich obsah vo výrobkoch sa pohybuje medzi 80-90 %. Obsah draslíka v humáte draselnom sa pohybuje v rozmedzí 14-16 %.

Tabuľka 5: Sortiment a akosť výrobkov [3]

technická špecifikácia výrobku		obchodné označenie	EINECS	CAS	Hs ^r [%]	Hs ^d [%]	A ^r [%]	A ^d [%]	pH	W ^r [%]	MN [%]
sodná soľ HK	pevná forma - šupina	OŘECHOVÉ MOŘIDLO	268-608-0	68131-04-4	> 53	> 66	< 27	< 34	10,0 - 12,0	< 20	-
draselná soľ HK	pevná forma - šupina	DRALIG	271-030-1	68514-28-3	> 48	> 60	< 32	< 40	9,0 - 11,5	< 20	-
	tekutý 13% koncentrát	FORTEHUM L/K			> 13		< 12		8,5 - 10,5	< 77	< 1

Význam použitých symbolov:

Hs^r	obsah humínových látok v pôvodnej vzorke
Hs^d	obsah humínových látok v sušine
A^r	obsah popola v pôvodnej vzorke
A^d	obsah popola v sušine
W^r	obsah vody v pôvodnom stave
MN	obsah mechanických nečistôt nad 125 µm
HA	humínové kyseliny
FA	fulvokyseliny
HS	humínové látky

Použitie

Výrobný sortiment spoločnosti HUMATEX, a.s. má široké spektrum použitia v oblasti poľnohospodárstva a priemyslu [4]. Výsledky výskumu vlastností humínových a fulvonových kyselín preukázali účinnosť produktov a ich vplyvu na vývoj a rast plodín, ako v rastlinnej výrobe, ale i v ovocinárstve a pestovaní lesných plodín, pestovaní vínnej révy a chmeľu. Dlhodobé využívanie produktov v priemysle zameranom na papierenstvo, výrobu keramických hmôt, geológiu a ďalších preukazuje, že používanie výrobkov má svoje opodstatnenie.

4.2. Humin project LTD

(Andrássy út. 79. II/22 H-1062 Budapest, www.huminproject.hu)

4.2.1. Huminit – prírodné humusové granule

(stimulátor rastlinného rastu a pôdny kondicionér)

4.2.1.1. Zloženie

humínové látky: 70 %

organické látky: 62 %

minerály: 16 %

minerálne živiny:

- K₂O: 0,3 %
- P₂O: 0,2 %
- N: 0,05 %
- Ca: 3 %
- Mg: 0,5 %
- S: 2,5 %

stopové prvky (Zn, Fe, Mn, Cu, B, Mo): minimálne množstvo 0,5 %

vlhkosť: 22 %

4.2.1.2. Použitie

- umožňuje hnojenie efektívnejším, znižuje straty
- mení nevyužiteľné živín na rozumnejšiu formu
- stimuluje semenné klíčenie a vývoj rastlinného systému
- zlepšuje fyzikálno-chemický stav pôdy
- zvyšuje kapacitu zadržania vody v pôde
- dodáva a zvyšuje obsah humusu v pôde
- spôsobuje rýchlejšie kompostovanie a adsorbuje nepríjemné pachy
- zrýchľuje zníženie inaktivácie pesticídnych zvyškov v pôde

Humínové látky a živiny *Huminitu* sú vyvinuté kontinuálne v pôde [6]. Odporúča sa na prácu s pôdou počas letnej až jesennej sezóny, tak sa aktívne zložky budú uvoľňované až do zimnej sezóny a spôsobia kontinuálny stimulačný efekt počas celej doby rastu. Najlepší efekt môžeme očakávať keď *Huminit* použijeme spolu s hnojivami.

4.2.1.3. Aplikácie

Zelenina, kvety, okrasné rastliny, semenné stromy (semenáče), ovocné stromy, hrozno, priemyselné plodiny, kompostovanie, pôdy s organickými látkami

4.2.2. Humus[®] WSG – listový stimulátor a stimulátor rastu pôdnych rastlín (humínová kyselina rozpustná vo vode)

4.2.2.1. Zloženie

humínové kyseliny: 70-74 %

K₂O: 20 %

stopové prvky (Ca, Fe, Mg, Cu, B, Mn) – vystupujú ako cheláty humínových kyselín: 9 %

vlhkosť: 20 %

4.2.2.2. Použitie

- stimuluje klíčenie a pôsobí ako katalyzátor bunkového dýchania
- stimuluje vývoj koreňového systému a všeobecný rast rastlín
- zvyšuje obsah chlorofylu, na slabo svetlých miestach (skleníky) nahrádza svetlo
- zvyšuje odolnosť voči náročným faktorom počas pučania, kvitnutia, zretia a presádzania
- stimuluje pôdne organizmy
- udržiava živiny v komplexnej a ľahko dostupnej forme
- znižuje straty
- zlepšuje kvalitu a kvantitu úrody, skracuje dobu rastu
- zvyšuje odolnosť voči suchu a rôznym rastlinným chorobám

Humus VSG je úplne rozpustný vo vode a v zásaditých roztokoch. Humínové kyseliny sú nerozpustné v kyslom prostredí, ale v tomto prípade je Humus WSG odporúčaný na použitie.

4.2.2.3. Aplikácie

Suspenné hnojenie, vodné kultúry, zavlažovacie systémy, trávniky, semenné klíčenie, výroba pestovateľských substrátov

4.2.3. Humus[®] FW – bioaktívny kvapalný humus s prírodným biostimulačným a komplexotvorným efektom

4.2.3.1. Zloženie

humínové kyseliny: 12 %

K₂O: 5 %

stopové prvky ako komplexy humínových kyselín (Ca, Fe, Mg, Cu, B, Mn): 0,6 %

4.2.3.2. Použitie

- stimuluje klíčenie a pôsobí ako katalyzátor bunkového dýchania
- stimuluje rast a tvorbu koreňov
- zvyšuje obsah chlorofylu a vystupuje ako náhrada svetla na tmavých miestach
- zvyšuje odolnosť voči náročným faktorom (kvitnutie, rast ovocia, presádzanie)
- stimuluje aktivitu pôdnych mikroorganizmov
- udržiava živiny v komplexnej a ľahko dostupnej forme
- zlepšuje premenu živín a znižuje straty

- zlepšuje kvalitu výťažku a skracuje vegetačnú dobu
- zvyšuje odolnosť voči suchu a rôznym rastlinným chorobám

4.2.3.3. Aplikácie

Plantáže, zelenina, skleníky, kvety, okrasné rastliny a izbové rastliny, pestované plodiny, sady a vinice, trávniky, lúky a pastviny [6].

4.3. Arctech, Inc.

(14100 Park Meadow Drive, Chantilly, VA 26151 USA, www.arctech.com)

4.3.1. Actosol[®] – humátové hnojivo

Humáty sú prirodzene sa vyskytujúce sedimenty v pôde. Sú kľúčovou zložkou všetkých Actosol[®] produktov [5].

4.3.1.1. Komerčné Actosol[®] produkty:

- Bio-activated actosol[®] - humát
- Calcium actosol[®] - plus Ca (2 %)
- Horticulture actosol[®] - plus K (10 %)
- Potash actosol[®] - plus K (6 %)
- Garden actosol[®] - plus NPK (10 %, 10 %, 10 %)
- Turf booster actosol[®] - plus NPK (20 %, 5 %, 5 %)
- Micronutrient actosol[®] - plus Fe, Zn, Cu, Mn (celkovo 2 %)

4.3.1.2. Benefity Actosolu[®]

- poľnohospodárstvo
- záhradkárstvo
- kvetinárstvo
- rekultivácia baní a skládok
- regulácia erózie ciest a diaľnic
- údržba trávnikov
- stabilizácia dún

4.3.1.3. Použitie

- zlepšenie štruktúry pôd a hnojív
- zvýšenie mikrobiálnej aktivity pôdy
- zlepšenie rastlinnej bunkovej biomasy
- zvýšenie zadržania vlhkosti v pôde

4.3.2. HUMASORB[®] – viacúčelový adsorbér kontaminantov pre čistenie kontaminovaných vôd

HUMASORB[®] je založený na prirodzených vlastnostiach humínových kyselín a zahŕňa:

- vysokú ionexovú kapacitu
- schopnosť vytvárať kovové cheláty
- schopnosť odsorbovať organické látky
- schopnosť redukovať toxické formy kontaminantov (Cr^{4+} a chlórované organické látky) na netoxické zložky

4.3.2.1. HUMASORB[®] je efektívny na tieto zložky:

- kovy (bárium, kadmium, olovo, chróm, nikel, ortuť, arzén, meď, zinok, hliník, kobalt, berýlium, železo, zirkón, zlato, mangán, horčík, vanád, bór)
- rádionuklidy (urán, stroncium, cézium, cér, rénum)
- TCE, chloroform, tetrachlórmetán

4.3.3. Actodemil[®] technológia – roztok na likvidáciu muničných odpadov

4.3.3.1. Popis a použiteľnosť Actodemil[®] technológie

Actodemil[®] technológia je založená na prírodnom výskyte derivátov uhoľných humínových kyselín, čím sa dosahuje séria užitočných reakcií, ktoré rozkladajú vysoko toxické a nebezpečné chemikálie [5]. Humínové kyseliny sú koloidný roztok rozpustný vo vode. Sú redukčným prostriedkom a tak podporujú redukčnú hydrolýzu. Navyše majú silnú afinitu k organickým molekulám a kovovým iónom, a tak sú efektívnejšie na absorpciu reakčných produktov. Kľúčovým reaktantom reakcie je autorizovaný ARTECH a-HAX reagent. Reakcia je uskutočnená v reakčnej nádobe pri atmosférickom tlaku a teplote 70 – 80 °C. Reakcia je ukončená po 2 až 4 hodinách, produkt je neutralizovaný a je teda pripravený na použitie ako hnojivo alebo bezpečný likvidátor.

Actodemil[®] technológia bola úspešne testovaná na:

- strelive veľkokalibrových zbraní
- raketových strelivách
- výbušninách (TNT, DNT, azid olovnatý a i.)
- baktériách *Escherichia coli*

Priemyselná implementácia

- likvidácia energetického priemyselného odpadu
- recyklácia drobných nitrocelulóзовých frakcií
- recyklácia zvyškov strelív na hnojivá

5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

5.1. Použitý materiál

Na všetky extrakcie a analýzy bola použitá vzorka lignitu odobratá 24. 3. 2009 na Bani Cigel', ktorá je súčasťou Hornonitrianskych baní Prievidza, a.s.

5.2. Chemikálie

- hydroxid sodný p.a., Penta
- dichroman draselný p.a., Penta
- síran diamónnoželeznatý – hexahydrát p.a., Penta
- kyselina sírová p.a., 96%, Lach-Ner
- difosforečnan sodný, Sigma-Aldrich

5.3. Metódy

5.3.1. Medzinárodná norma ČSN ISO 5073

Hnedé uhlia a lignity – stanovenie humínových kyselín

5.3.1.1. Chemikálie

- **Alkalický extrakčný roztok difosforečnanu sodného**

15 g kryštalického difosforečnanu sodného ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a 7 g hydroxidu sodného (NaOH) sa rozpustí v 1 000 ml vody.

- **Roztok hydroxidu sodného**

10 g hydroxidu sodného sa rozpustí v 1 000 ml vody.

- **Štandardný roztok dichromanu draselného**

4,903 6 g dichromanu draselného, vopred vysušeného pri 130 °C, sa rozpustí vo vode. Prevedie sa do odmernej fľaše na 1 000 ml a doplní sa po rysku vodou.

- **Oxidačný roztok dichromanu draselného**

20 g dichromanu draselného sa rozpustí v 1 000 ml vody.

- **Odmerný roztok síranu železnatoamónneho, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0,1 \text{ mol/l}$**

40 g síranu diamónnoželeznateho sa rozpustí v 1 000 ml vody. Pridá sa 20 ml koncentrovanej kyseliny sírovej.

Odmerný roztok síranu diamónnoželeznateho sa pre každú analyzovanú sériu vzoriek štandardizuje odmerným roztokom dichromanu draselného $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

25 ml odmerného roztoku dichromanu draselného (1.3.) sa odpipetuje do kónickej fľaše na 300 ml. Pridá sa 70 až 80 ml vody. Opatrne sa pridá 10 ml koncentrovanej kyseliny sírovej a 3 kvapky indikátoru 1,10-fenantrolínu. Po ochladení sa titruje odmerným roztokom síranu diamónnoželeznateho do červenej farby.

Koncentrácia roztoku síranu diamónnoželeznatého v mol/1 000 ml sa vypočíta podľa

$$c = \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 25 \text{ ml}}{V} \quad (2)$$

kde:

c – koncentrácia roztoku síranu diamónnoželeznatého v mol/1 000 ml

V – objem roztoku síranu diamónnoželeznatého spotrebovaného pri titrácii v ml.

- **Indikátor 1,10-fenantrolín**

1,5 g 1,10-fenantrolínu a 1 g síranu diamónnoželeznatého sa rozpustí v 100 ml vody. Uchováva sa v tmavej fľaši.

- **Kyselina sírová, koncentrovaná, $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$**

5.3.1.2. Zariadenie

- Vodný kúpeľ, teplota regulovaná termostatom na $(100 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$
- Váhy, s presnosťou 0,1 mg

5.3.1.3. Vzorka

Vzorka pre stanovenie humínových kyselín sa pripraví v súlade s kapitolou 8 – úprava vzoriek pre všeobecný rozbor – ISO 5069-2:1983.

Pre prepočet na bezvodý stav sa musí stanoviť obsah vody v analytickej vzorke podľa ISO 5068 alebo ISO 1015.

5.3.1.4. Postup

- **Extrakcia celkových humínových kyselín**

Do kónickej banky sa odváži 0,2 g ($\pm 0,0002 \text{ g}$) analytickej vzorky. Pridá sa 150 ml extrakčného roztoku difosforečnanu sodného (1.1.) a mieša sa, až je vzorka dôkladne namočená. Do hrdla banky sa vloží malý lievik a zahrieva sa na vrúcom vodnom kúpeli (2.1.) po dobu 2 hodín s občasným trepaním, aby sa zabezpečilo vyzrážanie nerozpustného materiálu.

Banka sa vyberie z vodného kúpeľa. Ochladí sa na teplotu miestnosti a extrakt so zbytkom sa kvantitatívne prevedie do odmernej banky na 200 ml. Zriedi sa vodou po rysku a obsah banky sa dôkladne premieša.

Celkové humínové kyseliny ($w_{\text{HA,t}}$) extrahované alkalickým difosforečnanom sodným sa stanovujú podľa 4.3.

- **Extrakcia voľných humínových kyselín**

Do kónickej banky sa odváži 0,2 g ($\pm 0,0002 \text{ g}$) analytickej vzorky. Pridá sa 150 ml extrakčného roztoku hydroxidu sodného (1.2.) a mieša sa, až je vzorka dôkladne namočená. Do hrdla banky sa vloží malý lievik a zahrieva sa na vrúcom vodnom kúpeli (2.1.) po dobu 2 hodín s občasným trepaním, aby sa zabezpečilo dôkladné premiešanie.

Banka sa vyberie z vodného kúpeľa. Ochladí sa na teplotu miestnosti a extrakt so zbytkom sa kvantitatívne prevedie do odmernej banky na 200 ml. Zriedi sa vodou po rysku a obsah banky sa dôkladne premieša.

Voľné humínové kyseliny ($w_{\text{HA},f}$) extrahované hydroxidom sodným sa stanovujú podľa 4.3.

- **Stanovenie humínových kyselín v extrakte**

- ***Oxidácia extraktu***

5 ml vyčíreného alebo odfiltrovaného extraktu sa odpipetuje do kónickej banky na 250 ml až 300 ml, do ktorej sa ďalej odpipetuje 5 ml oxidačného roztoku dichromanu draselného (1.4.). Opatrne sa pridá 15 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (1.7.). Banka sa umiestni do vrúceho vodného kúpeľa (2.1.) a zahrieva po dobu 30 minút. Ochladí sa na teplotu miestnosti a obsah sa zriedi vodou približne na 100 ml.

- ***Titrácia extraktu***

Do roztoku 4.3.2. sa pridajú 3 kvapky indikátora 1,10-fenantrolínu a titruje sa odmerným roztokom síranu diamónnoželeznatého (1.5.) do tehlovo červenej farby.

- ***Slepý pokus***

- *Slepý pokus pre celkové humínové kyseliny*

5 ml roztoku difosforečnanu sodného (1.1.) sa odpipetuje do kónickej banky na 250 ml až 300 ml, pridá sa 5 ml oxidačného roztoku dichromanu draselného (1.4.), 5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej a titruje sa podľa 4.3.2.

- *Slepý pokus pre voľné humínové kyseliny*

5 ml hydroxidu sodného (1.2.) sa odpipetuje do kónickej banky na 250 ml až 300 ml, pridá sa 5 ml oxidačného roztoku dichromanu draselného (1.4.), 5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej a titruje sa podľa 4.3.2.

5.3.1.5. Vyjadrenie výsledkov

Obsah celkových humínových kyselín ($w_{\text{HA},t}$) alebo voľných humínových kyselín ($w_{\text{HA},f}$) v percentách hmotnosti sa vypočíta podľa vzorca:

$$w_{\text{HA}} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 0,003 \cdot c}{0,59 \cdot m} \cdot \frac{V_e}{V_a} \cdot 100 \quad (3)$$

kde:

0,003	milimólová hmotnosť uhlíka v g/mmol
V_0	objem titračného roztoku síranu diamónnoželeznatého spotrebovaného pri titrácii slepého pokusu v ml
V_1	objem titračného roztoku síranu diamónnoželeznatého spotrebovaného pri titrácii extraktu v ml
c	koncentrácia titračného roztoku síranu diamónnoželeznatého stanovená podľa 1.5. v mol/l
V_e	objem extraktu v ml

V_a	objem alikvótného podielu extraktu použitého pre titráciu v ml
0,59	priemerný podiel obsahu uhlíka v humínových kyselinách v hnedých uhlíach a lignitoch
m	hmotnosť vzorky použitej pre stanovenie v g.

5.3.2. Jednoduchá extrakcia humínových kyselín

5.3.2.1. Navážka

60 g lignitu (pomletého) na 2000 ml extrakčného roztoku

5.3.2.2. Extrakčný roztok

0,1M NaOH + 0,084M Na₄P₂O₇ t.j. 4 g NaOH + 22,35 g Na₄P₂O₇ alebo 37,5 g Na₄P₂O₇·10 H₂O, doplniť do 1 litra
(najprv navážiť a rozpustiť NaOH, potom pridať a rozpustiť Na₄P₂O₇, doplniť na 2000 ml; v prípade potreby zahriať)

5.3.2.3. Postup

Odvážené množstvo lignitu sa preleje v dvojlitrovej PP fľaši časťou (polovicou) príslušného množstva extrakčného roztoku, dôkladne premieša elektrickým miešadlom, doleje zostatkovým množstvom extrakčného roztoku a nádoba sa uzavrie. Extrakcia prebieha na trepačke, prípadne za občasného premiešania, cez noc.

Druhý deň sa suspenzia rýchlo prefiltruje cez hustú tkaninu na site do päťlitrovej PP kadičky. Tuhý zbytok sa ešte jedenkrát znovu extrahuje vyššie uvedeným postupom, avšak len po dobu jednej hodiny. Oba filtráty sa spoja do päťlitrovej PP kadičky – prvý filtrát sa naleje do druhého tak, aby tuhý zbytok, ktorý prv prešiel hrubým sitom neprešiel do spojeného filtrátu. Spojené filtráty sa pomocou pomalého pridávania cca 20% HCl okyslí na pH hodnotu 1 (kontroluje sa pH-metrom) a ponechá cez noc v chladničke v kadičke zakryté alobalom. Sedimentovaná suspenzia sa ďalší deň rozdelí odsatím kvapaliny nad usadeninou vodnou výevou.

Vyvráňané humínové kyseliny z kadičky sa oddelia od kvapalnej fázy odstredením v PP kyvetách objemu 250 ml (parametre odstredovania: teplota 15 °C, čas 10 minút, otáčky 4 000 ot/min) a v nich sa postupne pomocou odstredovania trikrát premývajú 0,1-0,2M HCl (roztok s pH ≤ 1), na záver jedenkrát vodou. Získaný produkt sa vysuší v sušiarňi pri 50 °C a odváži.

5.3.3. Opakovaná extrakcia humínových kyselín

5.3.3.1. Navážka

60 g lignitu (pomletého) na 2000 ml extrakčného roztoku

5.3.3.2. Extrakčný roztok

0,1M NaOH + 0,084M Na₄P₂O₇ t.j. 4 g NaOH + 22,35 g Na₄P₂O₇ alebo 37,5 g Na₄P₂O₇·10 H₂O, doplniť do 1 litra

(najprv navážiť a rozpustiť NaOH, potom pridať a rozpustiť Na₄P₂O₇, doplniť na 2000 ml; v prípade potreby zahriať)

5.3.3.3. Postup

Odvážené množstvo lignitu sa preleje v dvojlitrovej PP fľaši polovicou príslušného množstva extrakčného roztoku (1 liter) a suspenzia sa dôkladne premieša elektrickým miešadlom, doleje zostatkovým množstvom extrakčného roztoku a nádoba sa uzavrie. Extrakcia prebieha na trepačke, prípadne za občasného premiešania, cez noc.

Druhý deň sa suspenzia rýchlo prefiltruje cez hustú tkaninu na site do päťlitrovej PP kadičky, filtrát sa rozleje do odstredivkových kyviet 250 ml a odstredí 10 minút pri 4 000 ot/min. Filtrát sa spracuje podľa bodov 3-5. Tuhé zbytky po odstredení v kyvetách sa spoja s tuhým zbytkom na site, vrátia späť do PP fľaše, znovu zalejú dvomi litrami extrakčného roztoku (časť roztoku je možno použiť na prevedenie zbytku zo sita a kyviet do fľaše) a nechajú do druhého dňa extrahovať. Extrakcia sa tak opakuje podľa bodov 1 a 2 toľkokrát, pokiaľ sa zjavne niečo extrahuje (kvapalina po extrakcii je hnedá, zrážaním v kroku 3 možno skutočne niečo vyzrážať). Zbytok na site po poslednej extrakcii sa premyje polovičným množstvom (1 liter) vody, usuší (pri 50 °C) a uschová pod názvom zbytok.

Filtrát po každej extrakcii okysliť pomocou pomalého pridávania cca 20% HCl na pH = 1 (kontroluje sa pH-metrom). Okyslený extrakt sa ponechá cez noc v chladničke v kadičke, zakrytej alobalom.

Sedimentovaná suspenzia z bodu 3 sa ďalší deň rozdelí odsatím kvapaliny nad usadeninou vodnou vývevou.

Vyzrážané humínové kyseliny z kadičky sa oddelia od kvapalnej fázy odstredením v PP kyvetách objemu 250 ml (parametre odstreďovania: teplota 15 °C, čas 10 minút, otáčky 4 000 ot/min) a v nich sa postupne pomocou odstreďovania trikrát premývajú 0,1-0,2M HCl (roztok s pH ≤ 1), na záver jedenkrát vodou. Získaný produkt sa vysuší v sušiarňi pri 50 °C a odváži.

5.3.4. Stanovenie obsahu vlhkosti a popola

5.3.4.1. Stanovenie obsahu vlhkosti v humínových kyselinách

Do troch Petriho misiek si odvážime približne 1,5 g (s presnosťou na 4 desatinné miesta) humínových kyselín a necháme ich sušiť v sušiarňi 4 hodiny pri 105 °C. Po 4 hodinách Petriho misky aj s humínovými kyselinami vyberieme a necháme vychladnúť v exikátore na laboratórnu teplotu. Potom odvážime hmotnosť humínových kyselín a vypočítame percento vlhkosti v humínových kyselinách podľa vzorca

$$\text{vlhkosť} = \frac{(m_{\text{NÁV}} - m_{\text{SUŠ}}) \cdot 100}{m_{\text{NÁV}}} \quad (4)$$

kde:

vlhkosť	%
$m_{\text{NÁV}}$	hmotnosť návažky
$m_{\text{SUŠ}}$	hmotnosť sušiny.

5.3.4.2. Stanovenie obsahu popola v humínových kyselinách

Humínové kyseliny, ktoré boli použité na stanovenie obsahu vlhkosti prevedieme do vopred odvážených žihacích kelímkov a kelímky sa dajú žihať na 4 hodiny do pece pri 700 °C. Obsah popola sa vypočíta podľa vzorca

$$\text{popol} = \frac{m_{\text{POPOL}} \cdot 100}{m_{\text{NÁV}}} \quad (5)$$

kde:

popol	%
$m_{\text{NÁV}}$	hmotnosť návazky
m_{POPOL}	hmotnosť sušiny.

6 VÝSLEDKY A DISKUSIA

6.1. Jednoduchá extrakcia humínových kyselín

Jednoduchou extrakciou podľa bodu 5.3.2. bolo extrahovaných 120 g lignitu (v dvoch fľašiach po cca 60 g). Presné návažky lignitu boli 60,04 g a 60,06 g. Výtťažok extrakcie je uvedený v tabuľke 6.

Tabuľka 6: Výtťažok humínových kyselín z jednoduchej extrakcie

metóda	Jednoduchá extrakcia HK (mod. 1.6.2005)
druh vzorky	Baňa Cigeľ
hmotnosť frakcie	9,12 g

Extrahovaná frakcia humínových kyselín obsahovala nežiaduce prímesi (vlhkosť, popol) a preto sa v nich musel stanoviť obsah vlhkosti a popola. Po vysušení sa stanovil a vypočítal obsah vlhkosti a popola podľa 5.3.4. Vypočítané hodnoty vlhkosti a popola popisuje tabuľka 7.

Tabuľka 7: Obsah vlhkosti a popola humínových kyselín z jednoduchej extrakcie

vlhkosť			
označenie vzorky	1	2	3
návažka vzorky (g)	0,6136	0,6163	0,6076
vzorka po vysušení (g)	0,5707	0,5727	0,5637
vlhkosť (%)	6,99	7,07	7,23
priemer vlhkosti (%)	7,10		
popol			
označenie vzorky	1	2	3
návažka vzorky (g)	0,534	0,5655	0,5524
popol (g)	0,1089	0,1142	0,1134
popol (%)	20,39	20,19	20,53
priemer popola (%)	20,37		

V tabuľke 8 je uvedená hmotnosť čistých humínových kyselín vypočítaných podľa vzorca

$$m_{\text{HA},\text{č}} = \left(m_{\text{HA}} - \left(m_{\text{HA}} \cdot \frac{x_{\text{V}}}{100} \right) \right) - \left(\left(m_{\text{HA}} - \left(m_{\text{HA}} \cdot \frac{x_{\text{V}}}{100} \right) \right) \cdot \frac{x_{\text{P}}}{100} \right) \quad (6)$$

kde:

- $m_{\text{HA},\text{č}}$ hmotnosť humínových kyselín po odpočte obsahu vlhkosti a popola
- m_{HA} hmotnosť frakcie humínových kyselín (tabuľka)
- x_{V} obsah vlhkosti v % (tabuľka)
- x_{P} obsah popola v % (tabuľka)

Tabuľka 8: Hmotnosť humínových kyselín po odpočte vlhkosti a popola

metóda	Jednoduchá extrakcia HK (mod.1.6.2005)
druh vzorky	Baňa Cígeľ
hmotnosť frakcie	6,74 g

6.2. Opakovaná extrakcia humínových kyselín

Opakovanou extrakciou bolo extrahovaných približne 120,00 g (v dvoch fľašiach po 60,00 g) lignitu podľa bodu 5.3.3. Extrakcia bola uskutočnená dvakrát pre overenie presnosti použiteľnosti metódy. Konkrétne navážky lignitu boli:

- 60,03 g a 60,01 g
- 60,00 g a 60,00 g.

Hmotnosti jednotlivých frakcií humínových kyselín sú uvedené v tabuľke 9.

Tabuľka 9: Hmotnosti frakcií humínových kyselín z opakovanej extrakcie

Opakovaná extrakcia HK				smerodajná odchýlka
Baňa Cígeľ		Baňa Cígeľ		
číslo frakcie	hmotnosť frakcie (g)	číslo frakcie	hmotnosť frakcie (g)	
1	11,54	1	18,62	5,01 g
2	2,62	2	3,27	0,46 g
3	1,4	3	1,83	0,30 g
4	1,5	4	2,37	0,62 g
5	1,1	5	1,55	0,32 g
6	0,9	6	0,95	0,04 g
spolu	19,06	spolu	28,59	6,74 g
vzorka BC - prvýkrát		vzorka BC - druhýkrát		

Podobne ako v bode 6.1. bol stanovený obsah popola a vlhkosti podľa bodu 5.3.4. Nakoľko boli uskutočnené dve extrakcie humínových kyselín, stanovenie obsahu vlhkosti a popola muselo byť vykonané taktiež dvakrát. Stanovené a vypočítané hodnoty obsahu popola a vlhkosti sú popísané v tabuľke 10.

Tabuľka 10: Obsah vlhkosti a popola humínových kyselín z opakovanej extrakcie

vzorka BC – opakovaná extrakcia HK [prvýkrát]						
Vlhkosť						
označenie vzorky	1. frakcia	2. frakcia	3. frakcia	4. frakcia	5. frakcia	6. frakcia
priemer vlhkosti (%)	5,49	7,11	7,25	7,61	8,26	7,49
Popol						
označenie vzorky	1. frakcia	2. frakcia	3. frakcia	4. frakcia	5. frakcia	6. frakcia
priemer popola (%)	50,24	33,36	35,77	19,96	29,04	48,36
vzorka BC – opakovaná extrakcia HK [druhýkrát]						
vlhkosť						
označenie vzorky	1. frakcia	2. frakcia	3. frakcia	4. frakcia	5. frakcia	6. frakcia
priemer vlhkosti (%)	5,45	6,86	6,52	7,57	6,50	5,70
popol						
označenie vzorky	1. frakcia	2. frakcia	3. frakcia	4. frakcia	5. frakcia	6. frakcia
priemer popola (%)	33,46	37,38	44,54	25,63	40,56	53,10

V tabuľke 11 je uvedená hmotnosť čistých humínových kyselín vypočítaných podľa Rovnice 6.

Tabuľka 11: Hmotnosť frakcií humínových kyselín po odpočte vlhkosti a popola

Opakovaná extrakcia HK			
Baňa Cigel'		Baňa Cigel'	
číslo frakcie	hmotnosť frakcie (g)	číslo frakcie	hmotnosť frakcie (g)
1	5,43	1	11,71
2	1,62	2	1,91
3	0,83	3	0,95
4	1,11	4	1,63
5	0,72	5	0,86
6	0,43	6	0,42
spolu	10,14	spolu	17,48
vzorka BC - prvýkrát		vzorka BC - druhýkrát	

6.3. Výpočet percentuálneho obsahu humínových kyselín v pôvodnej surovine

Po výpočte hmotnosti čistých humínových kyselín je potrebné, aby bol vypočítaný ich percentuálny obsah v pôvodnej surovine, teda vzhľadom na navážku lignitu. Výpočet percentuálneho obsahu bol vypočítaný podľa vzorca

$$x_{HK} = \frac{m_{HA,\check{c}}}{m_{N\acute{A}V}} \quad (7)$$

kde:

$m_{\text{HA},\xi}$ hmotnosť humínových kyselín po odpočte obsahu vlhkosti a popola
 $m_{\text{NÁV}}$ hmotnosť návažky lignitu
 x_{HK} obsah humínových kyselín v pôvodnej vzorke lignitu (v %).

Percentuálny obsah humínových kyselín získaných jednoduchou a opakovanou extrakciou je uvedený v tabuľke 12.

Tabuľka 12: Percentuálny obsah humínových kyselín v pôvodnej vzorke lignitu

typ extrakcie HK	obsah HK vo vzorke (%)
jednoduchá	5,61
opakovaná (prvýkrát)	8,45
opakovaná (druhýkrát)	14,57

6.4. Volumetrické stanovenie humínových kyselín

Obsah celkových a voľných humínových kyselín bol stanovený podľa bodu 5.3.1. Spotreby odmerného roztoku síranu diamónnoželeznatého sú uvedené v tabuľke 13.

Tabuľka 13: Spotreby odmerného roztoku síranu diamónnoželeznatého

Extrakcia celkových humínových kyselín			
označ. vzorky	m (vzorky) (g)	V [(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂] (cm ³)	
		extrakcia	slepý pokus
Baňa Cigel'	0,2014	18,40	19,80
Baňa Cigel'	0,2015	18,30	19,85
Baňa Cigel'	0,2047	18,35	19,80
priemer spotreby V (cm ³)		18,35	19,82
Extrakcia voľných humínových kyselín			
označ. vzorky	m (vzorky) (g)	V [(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂] (cm ³)	
		extrakcia	slepý pokus
Baňa Cigel'	0,2016	18,55	19,60
Baňa Cigel'	0,2009	18,55	19,70
Baňa Cigel'	0,2000	18,55	19,65
priemer spotreby V (cm ³)		18,55	19,65

Z uvedených hodnôt hmotnosti a spotrieb odmerného roztoku (tabuľka 13) bol vypočítaný obsah celkových a voľných humínových kyselín podľa Rovnice 3. Vypočítané hodnoty obsahu humínových kyselín sú uvedené v tabuľke 14.

Tabuľka 14: Obsah celkových a voľných humínových kyselín

typ HK	obsah HK vo vzorke (%)
celkové HK	14,68
voľné HK	11,10

6.5. Porovnanie výsledkov

Po vypočítaní percentuálneho obsahu humínových kyselín (po odpočte vlhkosti a popola) vo všetkých troch metódach je nutné, aby bolo vykonané porovnanie výsledných hodnôt. Tabuľka 15 obsahuje súhrnné hodnoty z tabuliek 12 a 14.

Tabuľka 15: Obsah celkových a voľných humínových kyselín

metóda	obsah HK vo vzorke (%)
jednoduchá extrakcia HK	5,61
opakovaná extrakcia HK (prvýkrát)	8,45
opakovaná extrakcia HK (druhýkrát)	14,57
stanovenie celkových HK	14,68

Pri porovnaní percentuálneho obsahu humínových kyselín získaných jednoduchou a opakovanou extrakciou je zrejmé, že pri neustále opakujúcom sa cykle extrakcie môžeme získať z pôvodnej suroviny podstatne väčšie množstvo humínových kyselín ako pri jednoduchej extrakcii. Je to spôsobené hlavne dĺžkou opakujúceho sa procesu extrakcie a zmenou koncentračného spádu každých 24 hodín, čo umožnilo vyextrahovať porovnateľne väčšie množstvo humínových kyselín. Opakovaná extrakcia bola vykonaná dvakrát, čo malo zabezpečiť vyššiu presnosť stanovenia. V tomto prípade sa výsledky podstatne odlišujú. Vyžadovalo by si to buď väčší počet extrakcií alebo zavedenie inej metódy extrakcie humínových kyselín.

Porovnaním opakovanej extrakcie (14,68 % HK) a stanovenia celkových humínových kyselín sa naskytli zaujímavé výsledky. Hodnoty sa od seba líšia približne o 0,7 %, čo naznačuje istú presnosť oboch metód.

7 ZÁVER

V tejto bakalárskej práci bol riešený aktuálny stav na trhu uhoľných humínových kyselín. Boli popísané jednotlivé veľké firmy vyrábajúce humínové látky a ich deriváty. Humínové produkty čelia narastajúcemu dopytu, z dôvodu ich všetranných vlastností. Veľkým prínosom sú ich schopnosti vytvárať cheláty kovov, obzvlášť ťažkých kovov, ktoré nie sú zrovna žiadúce v pôdach alebo v odpadových banských vodách. Alkalické soli humínových kyselín majú značné uplatnenie v priemysle spojenom s rastlinami. Podporujú procesy od samotného klíčenia, počiatočného rastu, cez fotosyntézu až po celoročnú starostlivosť o rastliny. Neodmysliteľnou vlastnosťou humínových kyselín v spojení s vedľajšími látkami je odbúravanie toxických látok, ktoré produkuje zbrojársky priemysel a ich premena na vhodné dusíkaté hnojivá.

Súčasťou problematiky práce bolo stanovenie obsahu humínových kyselín v domácej vzorke lignitu, pochádzajúcej z Bane Cigeľ. K vlastnému stanoveniu boli použité dve separačné metódy a to jednoduchá a opakovaná extrakcia. Na overenie extrakcií bola použitá volumetrická metóda stanovenia humínových kyselín. Opísanými metódami bol stanovený percentuálny obsah humínových kyselín. Extrahovaný obsah humínových kyselín sa so zanedbateľnou odchýlkou zhodoval s obsahom volumetrického stanovenia. Extrakciou by bolo možné izolovať približne 14,57 % humínových kyselín vzhľadom na pôvodnú surovinu. Preukázané výsledky zaraďujú použitú vzorku lignitu medzi potencionálne zdroje humínových kyselín. Pre špecifikáciu možného použitia humínových kyselín by sa mal ďalší výskum sústrediť na chemickú analýzu získaných produktov.

Dosiahnuté výsledky interpretujú, že ciele bakalárskej boli splnené.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] SUSIC, Michael. *A history of humic acid research* [online]. 2008 [cit. 2010-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://humicacid.wordpress.com/a-history-of-humic-acid-research/>>
- [2] LAWSON, G.J.; STEWART, D. *Search of Structure : Humic Substances II.*. New York : Wiley, 1989. Coal Humic Acids, s. 641-686.
- [3] *Humatex* [online]. 2009 [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.humatex.cz/sortiment-a-jakost-vyroby.html>>
- [4] *Humatex* [online]. 2009 [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.humatex.cz/produkty.html>>
- [5] *Arctech* [online]. 2009 [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <www.arctech.com>
- [6] *Humin Project LTD* [online]. 2009 [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.huminproject.hu/main.html>>

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

NCB	Národný uhol'ný výbor
PL	prchavé látky
ASTM	Americká spoločnosť pre testovanie a materiály
napr.	napríklad
f_a	podiel uhlíka prítomného v aromatických štruktúrach
t.j.	to je
g	gram
ml	mililiter
M	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
PP	polypropylén
HCl	kyselina chlorovodíková
NaOH	hydroxid sodný
ot/min	otáčky za minútu
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	difosforečnan sodný
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	dekahydrát difosforečnanu sodného
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	síran diamónnoželeznatý
BC	Baňa Cigeľ
cm^3	centimeter kubický
HK	humínové kyseliny
GC-MS	metóda plynovej chromatografie s hmotnostným detektorom
GC	plynová chromatografia
C/H	pomer uhlíka a vodíka