

На правах рукописи



**Вотолин Константин Сергеевич**

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ  
СУБСТАНЦИЙ С ЗАДАННЫМ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫМ  
СОСТАВОМ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и  
высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Кемерово – 2020

Работа выполнена в Институте углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Жеребцов Сергей Игоревич**, доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Андрейков Евгений Иосифович**, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов

**Сафин Владимир Александрович**, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», доцент базовой кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Института нефти и газа

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 02 февраля 2021 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 003.075.05,  
доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Современный этап научно-технического прогресса связан с решением проблем рационального и эффективного использования энергетических ресурсов. На данном этапе бурый уголь может выступать не только как низкокачественное энергетическое сырье, но и как богатый источник ценных продуктов углехимии, в частности гуминовых веществ (ГВ) – востребованного сырья в промышленности, особенно в сельском хозяйстве в качестве стимулятора роста растений. Не вызывает сомнения, что свойства ГВ, а именно биологическая активность, в существенной мере связаны с особенностями их молекулярной структуры, однако характер этой связи изучен недостаточно. Установление связи «состав-свойство» позволит проводить отбор исходного сырья, прогнозировать величину биологической активности и оптимизировать условия извлечения ГВ.

Многообразие существующих приёмов получения гуминовых субстанций, как правило, сочетается с оптимизацией исключительно по количественному выходу гуминоподобных веществ из сырья с применением «жестких» условий. Данный поверхностный подход не учитывает возможность управлять структурно-групповым составом ГВ путём варьирования условий извлечения. Оптимизация условий извлечения ГВ по заданному структурно-групповому составу и биологической активности повысит рациональность и эффективность их использования. В этой связи также вызывают интерес исследования, нацеленные на выявление возможности направленно влиять на состав и свойства ГВ путём химического модифицирования.

Значительно повысить эффективность и рациональность использования ГВ возможно посредством оптимизации рецептур и физико-химических характеристик гуминовых субстанций с комплексным органоминеральным составом и эффектом пролонгированного равномерного выделения питательных и гуминовых веществ в почву, однако немногочисленные исследования в этом направлении носят теоретический характер.

Таким образом, задача разработки научных основ переработки бурых углей с целью получения гуминовых субстанций с заданными физико-химическими характеристиками, рецептурой и структурно-групповым составом с повышенной биологической активностью **является актуальной и требует решения.**

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910148-9) по теме «V.46.3.3. Разработка научных основ селективного химического модифицирования вещества бурых углей с целью совершенствования экстракционных процессов получения липидных и гуминовых субстанций, веществ для малотоннажной химии и органического синтеза» и по гранту РФФИ № 18-55-91033 «Разработка научных основ модифицирования гуминовых препаратов с целью повышения их биологической активности и применения в борьбе с опустыниванием» с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

**Цель работы** заключалась в разработке научных основ получения гуминовых субстанций из бурых углей с заданными физико-химическими характеристиками, рецептурой и структурно-групповым составом с повышенной биологической активностью.

Для достижения цели исследования решались следующие **задачи**:

1. Нарботка ряда гуминовых кислот (ГК) со значимыми отличиями в структурно-групповом составе: ГК из нативных твёрдых горючих ископаемых (ТГИ), ГК из модифицированных ТГИ (алкилирование бутанолом и отделение битумов) и ГК, алкилированные бутанолом после их извлечения из нативных ТГИ.

2. Установление связи структурно-группового состава наработанных нативных и модифицированных ГК с величинами тест-функций различных с/х культур.

3. Оптимизация условий извлечения ГК из бурых углей по параметру «структурно-групповой состав ГК с повышенной биологической активностью».

4. Апробация оптимальных условий извлечения ГК на оборудовании укрупненного лабораторного стенда. Установление влияния условий и способа измельчения бурого угля на выход и структурно-групповой состав ГК.

5. Оптимизация рецептуры (соотношение угля, щелочи, воды, минеральной добавки и связующего) и условий компаундирования (время смешивания, режим сушки) гранулированных комплексных гуматных субстанций по физико-химическим характеристикам (состав, влажность и прочность гранул, продолжительность выделения ГК в водной среде) и биологической активности.

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. Впервые показано, что при варьировании условий извлечения ГК из бурого угля структурно-групповой состав (по  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии) и биологическая активность ГК претерпевают значимые изменения.

2. Впервые установлено, что биологическая активность гуматов бурого угля (на примере семян пшеницы и редиса) зависит от структурно-групповых параметров, вычисляемых по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (CP/MAS): степень ароматичности  $f_a$  ( $R^2=0,9$ ), гидрофильно-гидрофобный параметр  $f_{h/h}$  ( $R^2=0,9$ ) и параметр ароматичность/алифатичность  $f_{ar/al}$  ( $R^2=0,9$ ).

3. Экспериментально установлен синергизм влияния гуматов бурого угля и минеральных добавок (карбамид, суперфосфат), проявляющийся в возросшей биологической активности по отношению к семенам пшеницы. Гуматы бурого угля способны снижать угнетающее воздействие больших концентраций растворов минеральных удобрений, в частности карбамида, и обеспечивают при этом увеличение индекса фитоактивности с 0,48 до 1,19.

4. Установлена зависимость физико-химических характеристик гранулированных гуматных субстанций (прочность, влажность, продолжительность выделения ГК в водной среде) и биологической активности от условий получения и рецептуры (соотношение угля, щелочи, воды, минеральной добавки и связующего, режим сушки и др.).

**Практическая значимость работы.** На основании полученных данных о характере связи между биологической активностью и структурно-групповым составом ГК возможно прогнозировать величину их биологической активности и проводить отбор сырья по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Полученные регрессионные модели, описывающие влияние условий извлечения ГК из бурых углей на количественный выход и структурно-групповой состав, могут быть востребованы при оптимизации процессов извлечения. Установленные связи между рецептурой, условиями компаундирования и физико-химическими характеристиками жидких и гранулированных гуматных субстанций могут быть использованы для прогнозирования качества получаемой продукции. Апробация оптимальных условий извлечения ГК на оборудовании «Опытно-экспериментального многофункционального стенда для разработки базовых технологий комплексной переработки бурых и окисленных углей» ФИЦ УУХ СО РАН позволяет масштабировать разработанный процесс с перспективой его внедрения на предприятиях сельскохозяйственного, химического и углеперерабатывающего сектора промышленности.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты оптимизации условий извлечения ГК из бурого угля (концентрация раствора NaOH – 3%, температура – 25 °С и продолжительность – 0,5 ч) по структурно-групповому составу ГК ( $f_a = 52$  и  $f_{ar/al} = 1,5$ ) и фитоактивности к семенам пшеницы (индекс фитоактивности = 1,20) с получением ряда адекватных регрессионных моделей.

2. Биологическая активность гуматов бурого угля (на примере семян пшеницы и редиса) зависит от структурно-групповых параметров, вычисляемых по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (CP/MAS): степень ароматичности  $f_a$  ( $R^2=0,9$ ), гидрофильно-гидрофобный параметр  $f_{h/h}$  ( $R^2=0,9$ ) и параметр ароматичность/алифатичность  $f_{ar/al}$  ( $R^2=0,9$ ).

3. Повышенная биологическая активность комплексных гуматных субстанций к семенам пшеницы (индекс фитоактивности – 1,19-1,45) обусловлена синергизмом влияния гумата и минеральных добавок (карбамид, суперфосфат). Гуматы бурого угля способны снижать угнетающее воздействие больших концентраций растворов минеральных удобрений, в частности карбамида, и обеспечивают при этом увеличение индекса фитоактивности с 0,48 до 1,19.

4. Результаты оптимизации условий получения комплексных гранулированных гуматных субстанций (условия компаундирования и сушки, количество связующего Na-КМЦ) по прочности (до 6,8 МПа) и эффекту пролонгированного выделения питательных и гуминовых веществ (более 152 дней в водной среде) с получением адекватной регрессионной модели.

**Достоверность научных положений и выводов**, представленных в работе, обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования – ИК-Фурье,  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CP/MAS), ЭПР- и КР-спектроскопии. Достоверность представленных в работе результатов подтверждается адекватностью разработанных регрессионных моделей.

**Апробация работы.** Основные научные положения и практические результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международная экологическая конференция

«МЭСК» (г. Новосибирск, 2016 г); Научная конференция молодых ученых «Развитие» (г. Кемерово, 2016-2019 г); Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса» (г. Кемерово, 2017-2019 г); Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации – навстречу 75-летию Кемеровской области» (г. Кемерово, 2017 г); Международная научно-практическая конференция «DaRostim 8: биологически активные препараты для растениеводства» (г. Минск, 2018 г); Международная конференция «Environmental Science and Technology» (г. Улан-Батор, Монголия, 2019 г); Международная конференция «Humic substances and living systems» (г. Москва, 2019 г).

**Личный вклад автора заключается** в планировании и выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных данных, формулировании основных результатов работы. Результаты исследований, опубликованные в соавторстве, получены при непосредственном участии автора диссертации.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, приложений и списка литературы из 196 наименований. Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 46 таблиц и 58 рисунков.

**Публикации.** Непосредственно по теме диссертации опубликована 21 научная работа, в том числе 1 патент РФ на полезную модель и 10 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна, практическая значимость результатов, апробация работы, личный вклад автора.

**В первой главе** представлен обзор научно-технической литературы о составе, свойствах, методах исследования и областях применения ГВ. Отмечена неоднозначность и ограниченность результатов исследований, направленных на установление связей между условиями выделения, составом и биологической активностью ГВ. Обоснован выбор  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (CP/MAS) как основного метода изучения структурно-группового состава ГК.

**Вторая глава** посвящена описанию методических аспектов работы. Приведены характеристики используемого сырья. Представлены физико-химические и аппаратные методики анализов, техническое оформление опытно-экспериментального стенда, методики планирования экспериментов, получения регрессионных моделей, определения статической прочности гранул и оценки эффекта пролонгированного выделения питательных веществ в водной среде.

В работе применялась твердофазная  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия с использованием метода кросс-поляризации с вращением под «магическим углом» и развязкой от протонов (CP/MAS). Методика является стандартной при изучении состава ТГИ и ГВ, её использование позволяет сопоставлять полученные данные с результатами других исследований. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР регистрировались на приборе «Bruker Avance III 300 WB» с использованием стандартного метода

кросс-поляризации при частоте 75 МГц. Температура измерения – комнатная. Химические сдвиги указаны относительно тетраметилсилана (ТМС). Запись ИК-спектров проводилась в сухом КВr на ИК-Фурье спектрометре «ИНФРАЛЮМ ФТ-801» при разрешении 4 см<sup>-1</sup> с накоплением 64 сканов в диапазоне 4000-500 см<sup>-1</sup>. Соотношение КВr/образец в таблетке – 1: 200.

В качестве исходного сырья использовали гуматсодержащие ТГИ (табл. 1). Бурые угли: Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна – участок Кайчакский (БУТС – четыре партии) (2Б); месторождения Южно-Уральского бассейна – Маячного (БУМ) (1Б) и Тюльганского (БУТ) (1Б). Торф Крапивинского месторождения Кемеровской области (ТК) (R=25%).

Таблица 1 – Данные технического и элементного анализа ТГИ и выделенных ГК, %

Образец	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	O <sub>d</sub> <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>a</sup>	H/C атомн.	(НА) <sub>t</sub> <sup>daf</sup> (HumNa)
БУТС-1	8,1	6,1	48,1	64,3	4,7	26,9	0,7	4,4	0,9	22,3
ГК HumNa БУТС-1	4,9	3,2	–	59,1	4,9	32,6	0,7	3,7	1,0	–
БУТС-2	8,3	10,3	48,3	61,4	5,1	29,3	0,7	4,4	1,0	22,1
ГК HumNa БУТС-2	3,8	1,9	–	59,8	3,5	33,3	0,7	3,7	0,7	–
БУТС-3	10,0	43,5	80,3	69,3	6,0	23,6	0,8	0,6	1,0	60,9
ГК HumNa БУТС-3	10,6	10,9	–	59,8	6,2	33,0	0,8	0,4	1,2	–
БУТС-4	13,5	46,6	90,8	55,1	2,7	41,3	0,9	0,6	0,6	60,9
ГК HumNa БУТС-4	7,0	15,2	–	61,6	5,4	30,2	0,8	0,4	1,1	–
БУТ	6,5	23,5	67,3	66,2	7,0	25,8	0,8	0,5	1,3	39,1
ГК HumNa БУТ	3,6	7,6	–	62,9	5,8	30,2	0,9	0,4	1,1	–
БУМ	5,3	20,0	63,6	58,6	6,8	33,4	0,9	0,5	1,4	73,5
ГК HumNa БУМ	–	–	–	57,3	7,4	34,2	0,9	0,4	1,5	–
ТК	11,2	12,3	72,6	46,8	5,9	43,2	2,8	2,5	1,5	32,4
ГК HumNa ТК	–	–	–	45,1	5,5	45,7	2,7	2,0	1,5	–

*Примечание.* daf – сухое беззольное состояние образца; W<sup>a</sup> – влага аналитическая по ГОСТ Р 52917-2008; A<sup>d</sup> – зольность на сухую пробу по ГОСТ 11022-95; V<sup>daf</sup> – содержание летучих веществ по ГОСТ 6382-2001; C, H, N – содержание элементов по ГОСТ 2408.1-95 (метод Либиха) и ГОСТ 28743-93; O<sub>d</sub> – содержание кислорода (расчётный метод) по ГОСТ 2408.3-95; S<sub>t</sub><sup>a</sup> – содержание общей серы по ГОСТ 8606-2015; (НА)<sub>t</sub><sup>daf</sup> – выход свободных гуминовых кислот по ГОСТ 9517-94; HumNa – гумат натрия; d – на сухое состояние образца. Погрешность измерений – не более 2%.

Гуминовые кислоты, выделенные из гуматов натрия (ГК HumNa) ТГИ, получены по методике определения выхода свободных ГК (навеска ТГИ (менее 0,2 мм) – 1 г, 1% раствор NaOH – 100 мл, температура – 98 °С, время – 2 часа) согласно ГОСТ 9517-94.

Для установления связи между составом и биологической активностью ГК проводили тестирование по методике ГОСТ 12038-84. Биологическую активность ГК оценивали по величине интегрального индекса фитоактивности (ИФ) с учетом трех тест-функций: энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). ИФ вычисляется как сумма значений ЭП, ВП и ДК семян (в % от контроля):

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ЭП} + \text{ВП} + \text{ДК})}{3 \times 100} \quad (1)$$

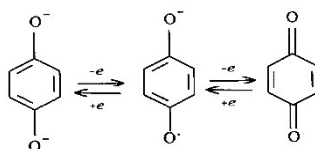
Повторность эксперимента трехкратная: 3 лотка по 50 семян пшеницы или редиса для каждого вида ГК и столько же при смачивании дистиллированной водой (контроль, ИФ=1,0).



**Третья глава** посвящена изучению связи структурно-группового состава ГК ряда ТГИ с биологической активностью, а также оптимизации условий извлечения ГВ из бурых углей по параметру оптимизации – структурно-групповой состав выделяемых ГК с повышенной биологической активностью.

Органическая масса исходного угля (ОМУ) и выделенных ГК преимущественно состоит из атомов С (45,1-69,3%), О (23,6-45,7%) и Н (2,7-7,4%) с небольшим содержанием N (0,7-2,8%) и S (0,4-4,4%) (табл. 1). Свойства ГК главным образом определяются содержанием кислородсодержащих органических соединений.

Предполагается, что биологическая активность ГК в значительной мере связана с особенностями их молекулярной структуры и содержанием функциональных групп. В качестве рабочей гипотезы принято предположение<sup>1</sup>, что биологическая активность ГК обусловлена содержанием в их составе фенольных гидроксиллов ( $C_{Ar}-OH$ ), способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усиливать эти процессы согласно теории Баха – Палладина – Сент-Дьёрдьи. При ферментативном дегидрогеназном окислении фенолов через промежуточные соединения типа семихинонов образуются хиноны:



Для проверки данной гипотезы ряд ГК с различным структурно-групповым составом был протестирован на биологическую активность. С целью характеристики структурно-группового состава ГК использовали  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопию (CP/MAS) в твердом теле. ЯМР спектры ТГИ и их ГК не содержат чётко выраженных пиков, а являются суперпозицией множества слабовыраженных сигналов. Интерпретацию спектров осуществляли, выделяя семь наиболее удовлетворительно разделяемых спектральных областей<sup>2</sup>: 5-48 м.д. – алифатические атомы углерода ( $C_{Alk}$ ); 48-90 м.д. – алифатические атомы углерода, связанные простой связью с кислородом ( $C_{Alk-O}$ ); 90-108 м.д. – ацетальные атомы углерода ( $C_{O-Alk-O}$ ); 108-145 м.д. – ароматические атомы углерода ( $C_{Ar}$ ); 145-165 м.д. – ароматические атомы углерода, связанные с кислородом ( $C_{Ar-O}$ ); 165-187 м.д. атомы углерода карбоксильных групп и их производных, в том числе и сложные эфиры ( $COOH(R)$ ); 187-220 м.д. – атомы углерода кетонных и хинонных групп ( $C=O$ ).

Для характеристики ГК использовали три вычисляемых по данным  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии параметра<sup>3-5</sup>. Параметр «степень ароматичности» отражает содержание ароматических групп, в том числе фенольных:  $f_a = C_{Ar-O} + C_{Ar}$ . Параметр «ароматичность/алифатичность» отражает отношение содержания ароматических атомов углерода к алифатическим:  $f_{ar/al} = (C_{Ar-O} + C_{Ar}) / (C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk})$ . Параметр «гидрофильность-

<sup>1</sup> Кухаренко Т.А. Химия твердого топлива. 1976. № 2. С. 24-31.

<sup>2</sup> Ковалевский Д.В. Дисс. к-та. хим. наук. М. 1998. 138 с.

<sup>3</sup> Dobbs L.V. et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58. № 6. P. 3681-3688.



гидрофобность» отражает содержание кислородсодержащих групп:  $f_{h/h} = (C=O + COOH(R) + C_{Ar-O} + C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O}) / (C_{Ar} + C_{Alk})$

На биологическую активность тестировали различные гуминовые кислоты:

- 1) нативных ТГИ (табл. 1), полученные по методике ГОСТ 9517-94 – далее обозначены как ГК,
- 2) модифицированных ТГИ – далее обозначены как ГКА. Модифицирование заключается в деструктивном алкилировании ТГИ бутанолом с отделением битумов по схеме (рис. 1).

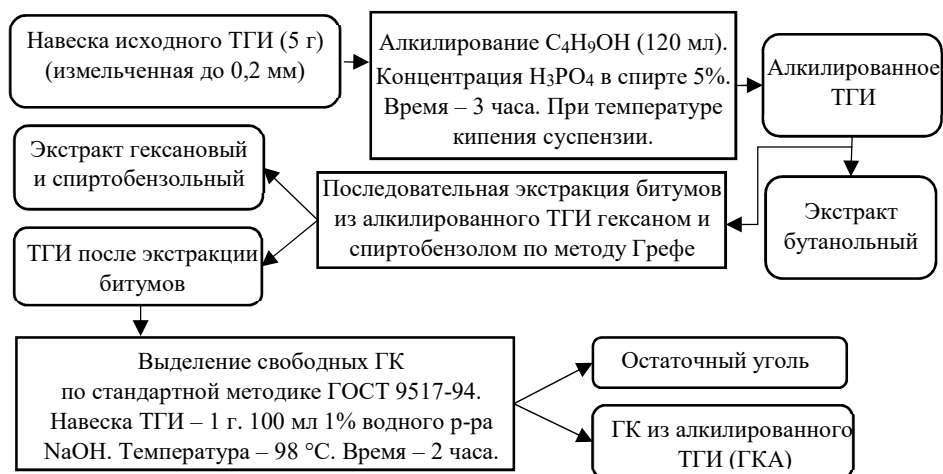
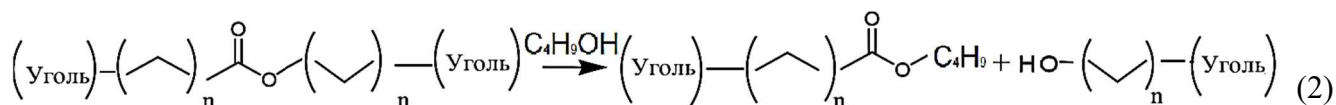
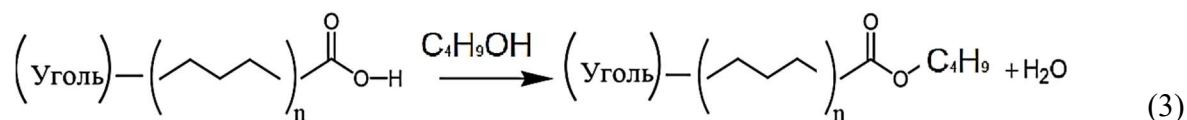


Рисунок 1 –  
Схема модифицирования ТГИ и выделения ГКА

Цель модифицирования – увеличение ароматичности ряда ГК для исследования связи данного параметра с биологической активностью (повышение репрезентативности выборки ГК) за счет удаления крупных алифатических фрагментов при реакции переэтерификации (деструктивное алкилирование спиртом). Алкилирование спиртами кислородсодержащих функциональных групп является эффективным методом разрушения межмолекулярных связей в органической массе ТГИ, который приводит к увеличению их реакционной способности<sup>4</sup>. Торфы и бурые угли характеризуются неупорядоченностью структуры и повышенным содержанием кислородсодержащих функциональных групп. В процессе переэтерификации разрушаются сложноэфирные мостики макромолекулы ТГИ, что приводит к деполимеризации их структуры<sup>4</sup>:



Также возможно протекание реакции этерификации, что приводит к снижению содержания карбоксильных групп ОМУ и частичному нарушению системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ<sup>4</sup>:



Установлено, что алкилирование ТГИ бутанолом увеличивает выход битумоидов (воск + смолы), характерной чертой которых является преимущественно алифатическое строение<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Жеребцов С.И. Дисс. д-ра. хим. наук. М. 2017. 314 с.

<sup>5</sup> Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарв Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. – 408 с.

(смесь сложных эфиров, насыщенных углеводородов, органических кислот, спиртов и др.). Увеличен выход битумоидов на *daf* ТГИ после их алкилирования (сумма экстракта бутанольного, гексанового и спиртобензольного: с 2,3 до 11,5% для БУТС-1, с 2,8 до 22,8% для БУТС-3, с 14,6 до 36,3% для БУТ, с 12,5 до 51,3% для БУМ и с 2,6 до 32,2% для ТК. Гуминовые кислоты, выделенные из ТГИ после их алкилирования и отделения битумов (образцы ГКА), отличаются увеличенным содержанием атомов углерода ароматических  $C_{Ar-O}$  и  $C_{Ar}$  групп при снижении количества углерода карбонильных ( $C=O$ ) и алифатических ( $C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk}$ ).

В соответствии с таблицей 2 максимальное увеличение степени ароматичности  $f_a$  наблюдается для угля БУМ – с 29,8 до 42,2, а наименьшее для торфа ТК – с 22,6 до 22,8. В процессе переэтерификации (уравнение 2) часть тяжелого алифатического спиртового фрагмента сложного эфира органической массы угля замещается на бутил и вместе с битумоидами переходит в бутанольный, гексановый и спиртобензольный экстракт.

Таблица 2 – Интегральные интенсивности спектральных областей образцов ГК и ГКА по данным  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии (%) и структурные параметры

Образец	Химический сдвиг, м.д.							Параметры		
	220-187 $C=O$	187-165 $COOH(R)$	165-145 $C_{Ar-O}$	145-108 $C_{Ar}$	108-90 $C_{O-Alk-O}$	90-48 $C_{Alk-O}$	48-5 $C_{Alk}$	$f_a$	$f_{h/h}$	$f_{ar/al}$
Бурый уголь Тисульского месторождения (БУТС-1)										
ГК	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7	23,3	0,5	0,4
ГКА	1,3	6,3	6,9	25,0	4,3	10,6	45,6	31,9	0,4	0,5
Бурый уголь Тисульского месторождения (БУТС-3)										
ГК	3,5	7,4	8,2	32,7	6,3	14,8	26,8	40,9	0,7	0,9
ГКА	1,6	5,3	10,2	32,9	5,1	11,0	33,8	43,1	0,5	0,9
Бурый уголь Тюльганского месторождения (БУТ)										
ГК	4,3	7,9	6,8	22,5	4,9	16,3	36,5	29,3	0,7	0,5
ГКА	3,8	8,6	8,5	28,2	5,8	16,9	27,9	36,7	0,8	0,7
Бурый уголь Маячного месторождения (БУМ)										
ГК	4,7	4,9	3,7	26,1	5,9	13,7	41,1	29,8	0,5	0,5
ГКА	4,1	8,2	7,4	34,8	7,5	16,5	20,9	42,2	0,8	0,9
Торф Крапивинский (ТК)										
ГК	3,4	7,8	6,7	15,9	8,6	35,4	22,2	22,6	1,6	0,3
ГКА	3,4	8,0	7,0	15,8	9,2	38,5	18,1	22,8	1,9	0,4

Примечание. ГК – кислоты исходных ТГИ. ГКА – кислоты модифицированных ТГИ. Относительная погрешность измерений интенсивности сигнала  $\pm 0,3\%$ .

Для установления зависимости «структура-свойство» были проведены тесты по определению биологической активности образцов ГК и ГКА в виде растворов  $NumNa$  (концентрация 0,005%) по отношению к семенам пшеницы сорта «Новосибирская 89» и редиса сорта «Смак». Результаты тестирования показали (рис. 2 и 3), что биологическая активность зависит от структурно-групповых параметров, вычисляемых по данным  $^{13}C$  ЯМР:  $f_a$ ,  $f_{h/h}$  и  $f_{ar/al}$ .

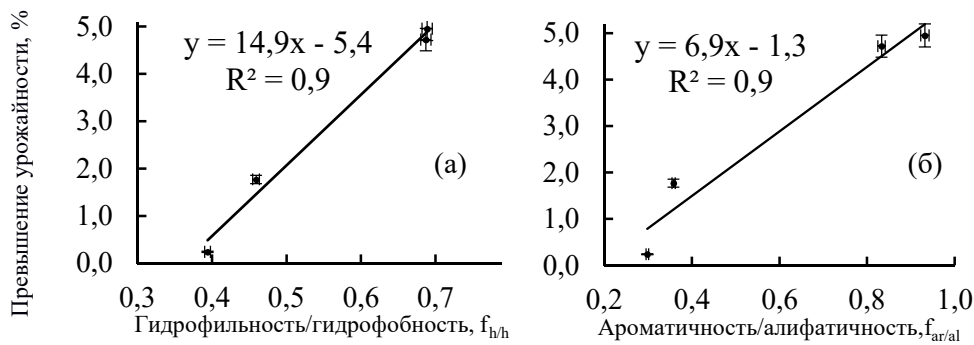


Рисунок 2 – Зависимость урожайности пшеницы от значения параметра  $f_{h/h}$  (а) и  $f_{ar/al}$  (б) образцов ГК и ГКА

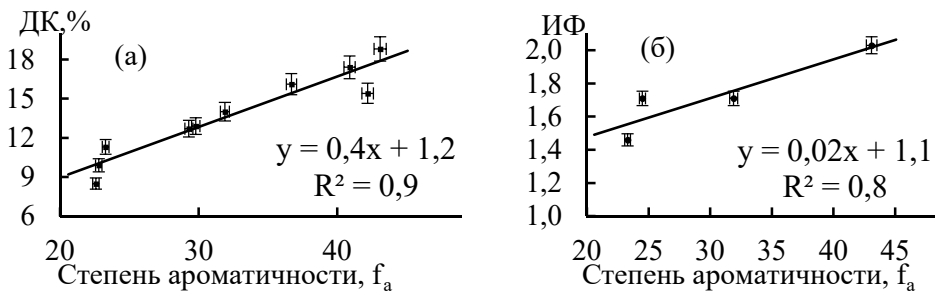


Рисунок 3 – Зависимость ДК (в % от контроля) (а) и ИФ (б) на семенах редиса от значения параметра  $f_a$  образцов ГК и ГКА

Исследована возможность повышения биологической активности ГК путём их модифицирования деструктивным алкилированием бутанолом. Также модификация применялась с целью получения ГК различного состава для установления связи «состав-свойство».

Методика модифицирования ГК деструктивным алкилированием бутанолом: навеску в 5 г ГК, полученную стандартным методом ГОСТ из углей БУТС-1, БУТС-3 и БУТ (табл. 1), помещали в 100 мл н-бутилового спирта, подкисляли соляной кислотой до  $pH \approx 2-3$  и кипятили 3 часа при температуре кипения бутанола с последующим охлаждением до комнатной температуры. Полученную смесь разбавляли 2-мя литрами дистиллированной воды. Выпавший осадок фильтровали на воронке Бунзена, промывали водой и сушили до постоянного веса.

Алкилированные бутанолом гуминовые кислоты (**ГК-Bu**) отличаются от исходных (ГК) повышенным содержанием ароматических атомов углерода ( $C_{Ar-O}$  и  $C_{Ar}$ ) и пониженным содержанием атомов углерода алифатических групп ( $C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk}$ ) (табл. 3).

Таблица 3 – Интегральные интенсивности спектральных областей образцов ГК и ГК-Bu по данным  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии (%) и структурные параметры

Образец	Химический сдвиг, м.д.							Параметры		
	220-187 C=O	187-165 COOH(R)	165-145 $C_{Ar-O}$	145-108 $C_{Ar}$	108-90 $C_{O-Alk-O}$	90-48 $C_{Alk-O}$	48-5 $C_{Alk}$	$f_a$	$f_{h/h}$	$f_{ar/al}$
Бурый уголь Тисульского месторождения (БУТС-1)										
ГК	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7	23,3	0,5	0,4
ГК-Bu	1,0	9,7	7,9	34,2	10,7	36,4	42,1	42,1	0,4	0,9
Бурый уголь Тисульского месторождения (БУТС-3)										
ГК	3,5	7,4	8,2	32,7	6,3	14,8	26,8	40,9	0,7	0,9
ГК-Bu	0,8	5,3	15,2	37,6	13,1	28,1	52,8	52,8	0,5	1,3
Бурый уголь Тюльганского месторождения (БУТ)										
ГК	4,3	7,9	6,8	22,5	4,9	16,3	36,5	29,3	0,7	0,5
ГК-Bu	0,7	6,5	7,5	28,4	14,2	42,8	35,9	35,9	0,4	0,6

Примечание. ГК – исходные кислоты. ГК-Bu – алкилированные бутанолом кислоты. Относительная погрешность измерений интенсивности сигнала  $\pm 0,3\%$ .

Образцы ГК и ГК-Ву характеризуются типичными полосами поглощения (п.п.) ИК-спектров (табл. 4). Широкая п.п. 3650-3200  $\text{см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями О-Н групп, связанных водородной связью; п.п. в интервалах 3000-2840  $\text{см}^{-1}$  и 1470-1420  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания и деформационные колебания связи С-Н в  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ; 1750-1710  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания связи С=О карбоновых кислот; 1690-1600  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания ароматических связей С=С и двойных связей С=С, образующих линейную систему полисопряжения; 1330-1050  $\text{см}^{-1}$  – колебания связи С-О карбоновых кислот, сложных эфиров, О-Н фенолов; 1260-970  $\text{см}^{-1}$  – колебание связи С-О спиртов. На ИК-спектрах гуминовых кислот, алкилированных бутанолом (ГК-Ву), интенсивности п.п. 1750-1710  $\text{см}^{-1}$ , 1690-1610  $\text{см}^{-1}$ , 1330-1050  $\text{см}^{-1}$  и 1260-970  $\text{см}^{-1}$  остаются высокими, при снижении интенсивности п.п. в интервалах 3650-3200  $\text{см}^{-1}$ , 3000-2840  $\text{см}^{-1}$ , 1470-1420  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о снижении содержания алифатических фрагментов у ГК-Ву (табл. 4), что согласуется с данными  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (табл. 3). Соответственно, относительное содержание ароматических фрагментов повышается.

Таблица 4 – Характеристика ИК-спектров поглощения образцов ГК и ГК-Ву

Образец ГК	Волновое число, $\text{см}^{-1}$
ГК БУТС-1	3376(с.ш), 2917(с), 2850(ср), 1710(с), 1610(с), 1420(ср.ш), 1257(с.ш)
ГК-Ву БУТС-1	3390(сл.ш), 2958(ср), 2933(ср), 2873(ср), 1721(с), 1610(с), 1460(ср), 1253(с)
ГК БУТС-3	3375(с.ш), 2933(с.ш), 2850(ср), 1709(с), 1614(с), 1420(ср.ш), 1240(с.ш)
ГК-Ву БУТС-3	3367(сл.ш) 2956(ср), 2932(ср), 2871(ср), 1713(с), 1614(с), 1453(ср), 1273(с.ш)
ГК БУТ	3390(с.ш), 2918(с), 2849(ср), 1712(с), 1621(с), 1417(ср.ш), 1262(с.ш), 1032 (с)
ГК-Ву БУТ	3390(сл.ш) 2957(ср), 2930(ср), 1725(с), 1604(ср), 1462(ср), 1271(с.ш), 1033 (с)

*Примечание.* Интенсивность полос: с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая.

Данная зависимость прослеживается и по результатам КР-спектроскопии. Алкилирование ГК БУТС-3 приводит к снижению соотношения интенсивности полос  $I_D/I_G$ : для ГК БУТС-3 – 0,794, для ГК-Ву БУТС-3 – 0,480. Это свидетельствует о снижении содержания атомов углерода в  $sp^3$ -гибридизации (полоса D) при увеличении атомов углерода в  $sp^2$ -гибридизации (полоса G). Таким образом, в процессе алкилирования ГК уменьшается содержание длинноцепочечных алкильных углеродов, и структура ГК-Ву становится более компактной.

Обнаруженные изменения объясняются тем, что во время процесса алкилирования бутанолом в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора протекает реакция переэтерификации – замещение тяжелого алифатического спиртового фрагмента (радикала) сложного эфира органической массы ГК на бутил согласно уравнению 2. В результате чего происходит деполимеризация молекулы ГК вследствие перехода алифатических спиртовых фрагментов в раствор. Данные фрагменты не выпадают в осадок вместе с ГК, а остаются в растворе и образуют бутанольный экстракт, тем самым отделяясь.

Исходные ГК и полученные образцы ГК-Ву были протестированы на биологическую активность по отношению к семенам пшеницы «Ирень» в виде растворов HumNa (0,005%). Установлено, что в результате модифицирования ГК увеличивается их биологическая активность. Это связано с увеличением параметра  $f_a$  гуминовых кислот после модифицирования. Результаты тестирования подтвердили прямую связь  $f_a$  с биологической активностью ГК (рис. 4).

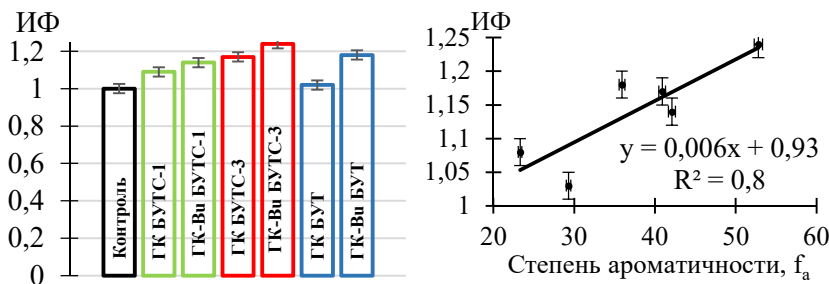


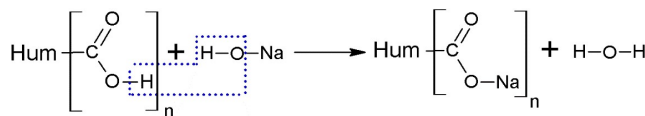
Рисунок 4 – Влияние алкилирования бутанолом на фитоактивность ГК и зависимость фитоактивности образцов ГК и ГК-Бу от параметра  $f_a$

Таким образом, возможно значимо повысить биологическую активность ГК путем деструктивного О-алкилирования бурого угля и отделения битумов, приводящего к увеличению степени ароматичности извлекаемых кислот (табл. 2), либо путем алкилирования непосредственно ГК после их извлечения из исходного угля (табл. 3). Биологическая активность гуматов бурого угля (по отношению к семенам редиса и пшеницы) зависит от структурно-групповых параметров, вычисляемых по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (CP/MAS):  $f_a$  ( $R^2=0,9$ ),  $f_{h/h}$  ( $R^2=0,9$ ) и  $f_{ar/al}$  ( $R^2=0,9$ ) (рис. 2-4).

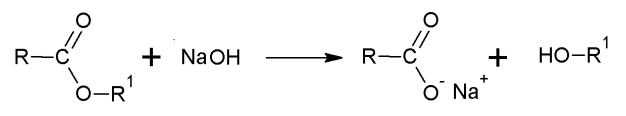
#### Оптимизация условий извлечения ГК по количественному выходу и структурно-групповому составу.

Основным приемом выделения ГВ является щелочная экстракция – процесс щелочного гидролиза органической массы угля и извлечения ГВ в виде их водорастворимых солей – гуматов. Образование солей проходит по нескольким возможным реакциям.

Нейтрализация карбоксила ГВ щелочью



Щелочной гидролиз сложных эфиров ОМУ



Для оптимизации применялась методика математического планирования эксперимента. Выделение свободных ГК проводили по методике ГОСТ 9517-94, но с варьированием трёх основных факторов процесса по трем уровням согласно матрице планирования эксперимента Бокса–Дрейпера (B-D<sub>23</sub>) (табл. 5 и 6): концентрация водного р-ра NaOH, % (X1), температура, t °C (X2) и продолжительность, ч (X3). Масса навески бурого угля (менее 0,2 мм) фиксированная – 2 г. Объём водного раствора NaOH фиксированный – 100 мл. В таблице 5 представлена зависимость массового выхода ГК (в % на daf) из угля БУТС-2 и БУТС-4, их степень ароматичности ( $f_a$ ) и параметр ароматичность/алифатичность ( $f_{ar/al}$ ) от варьирования факторов выщелачивания. Зависимость параметра «гидрофильность-гидрофобность» от варьирования факторов слабая.

Получены регрессионные модели, адекватно описывающие изменения выхода (Y) гуминовых кислот БУТС-2 ( $R^2=0,9$ ) и БУТС-4 ( $R^2=0,8$ ) (% на daf) от значения факторов:

$$Y_{\text{БУТС-2}} = 9,65 + 4,01 \cdot X1 + 5,82 \cdot X2 + 2,06 \cdot X3 - 2,61 \cdot X1^2 + 3,53 \cdot X2^2 - 0,01 \cdot X3^2,$$

$$Y_{\text{БУТС-4}} = 46,21 + 10,31 \cdot X1 + 1,42 \cdot X2 + 0,87 \cdot X3 - 5,69 \cdot X1^2 + 3,43 \cdot X2^2 - 0,77 \cdot X3^2.$$

Качество моделей оценено по значениям коэффициента детерминации  $R^2$ . Модели адекватны согласно дисперсионному отношению Фишера при  $\alpha = 0,1$  и  $0,05$ .

Таблица 5 – Матрица планирования эксперимента,  $f_a$ ,  $f_{ar/al}$  и выход ГК из угля БУТС

№	Факторы			Выход ГК, % на daf		Степень ароматичности ( $f_a$ ) ГК		Ароматичность/ алифатичность ( $f_{ar/al}$ ) ГК	
	X1	X2	X3	БУТС-2	БУТС-4	БУТС-2	БУТС-4	БУТС-2	БУТС-4
1	-1	-1	-1	1,9	27,8	65,7	64,7	4,1	2,3
2	1	-1	-1	6,2	51,5	57,1	62,6	2,5	2,0
3	-1	1	-1	7,2	32,7	47,4	64,1	1,2	2,2
4	-1	-1	1	2,2	36,5	51,1	64,3	1,5	2,3
5	-1	0	0	3,6	29,6	48,5	62,9	1,2	2,2
6	0	-1	0	6,7	47,7	46,3	63,5	1,2	2,1
7	0	0	-1	8,1	47,8	42,3	64,4	0,9	2,3
8	0	1	1	22,7	49,6	40,5	63,4	0,8	2,2
9	1	0	1	12,1	48,3	45,0	62,2	1,1	2,1
10	1	1	0	21,9	58,0	39,9	64,4	0,8	2,3

*Примечание.* Повторность опытов – трехкратная. Погрешность измерения выхода ГК – не более 2%. Относительная погрешность измерений  $f_a$  и  $f_{ar/al}$  – не более 1%.

Таблица 6 – Кодирование факторов

Уровень фактора	X1	X2	X3
	Концентрация щелочного р-ра, %	Температура, t°C	Продолжительность, ч
-1	1	25	0,5
0	3	61	3,0
+1	5	98	5,5

*Примечание.* Натуральные значения факторов выбраны по результатам предварительных опытов и с учётом технологических ограничений.

Получены регрессионные модели, адекватно описывающие изменения параметров  $f_a$  и  $f_{ar/al}$  ГК от значений условий щелочной экстракции. Для БУТС-2 ( $R^2=0,9$  и  $R^2=0,7$ ):

$$Y_{\text{БУТС-2 } f_a} = 38,1 - 1,7 \cdot X1 - 5,2 \cdot X2 - 2,6 \cdot X3 + 6,2 \cdot X1^2 + 2,5 \cdot X2^2 + 3,4 \cdot X3^2,$$

$$Y_{\text{БУТС-2 } f_{ar/al}} = 0,28 - 0,13 \cdot X1 - 0,54 \cdot X2 - 0,39 \cdot X3 + 0,67 \cdot X1^2 + 0,43 \cdot X2^2 + 0,51 \cdot X3^2.$$

Для БУТС-4 ( $R^2=0,7$  и  $R^2=0,7$ ):

$$Y_{\text{БУТС-4 } f_a} = 63,3 - 0,3 \cdot X1 + 0,3 \cdot X2 - 0,2 \cdot X3 - 0,2 \cdot X1^2 + 0,6 \cdot X2^2 - 0,1 \cdot X3^2,$$

$$Y_{\text{БУТС-4 } f_{ar/al}} = 2,19 - 0,05 \cdot X1 + 0,03 \cdot X2 - 0,01 \cdot X3 - 0,01 \cdot X1^2 + 0,01 \cdot X2^2 - 0,02 \cdot X3^2.$$

Для угля БУТС-4 основное влияние на выход ГК оказывает концентрация р-ра NaOH (X1), а температура (X2) и продолжительность выщелачивания (X3) влияет на выход ГК ( $Y_{\text{БУТС-4}}$ ) в меньшей степени (рис. 5). Для БУТС-2 характерно увеличение выхода ГК при увеличении факторов X1, X2 и X3, но в большей степени выход зависит от температуры (X2) (рис. 5).

Согласно графику (рис. 6), для получения образцов ГК из угля БУТС-2 с максимальным значением  $f_a$  необходимо поддерживать температуру (X2) и время экстракции (X3) на пониженных значениях.

При повышении значений X1, X2 и X3 наблюдается увеличение содержания алифатических фрагментов (рис. 6) и количественного выхода ГК из угля БУТС-2 и БУТС-4 (рис.5) вследствие более интенсивного и глубокого протекания процесса щелочного гидролиза органической массы угля.



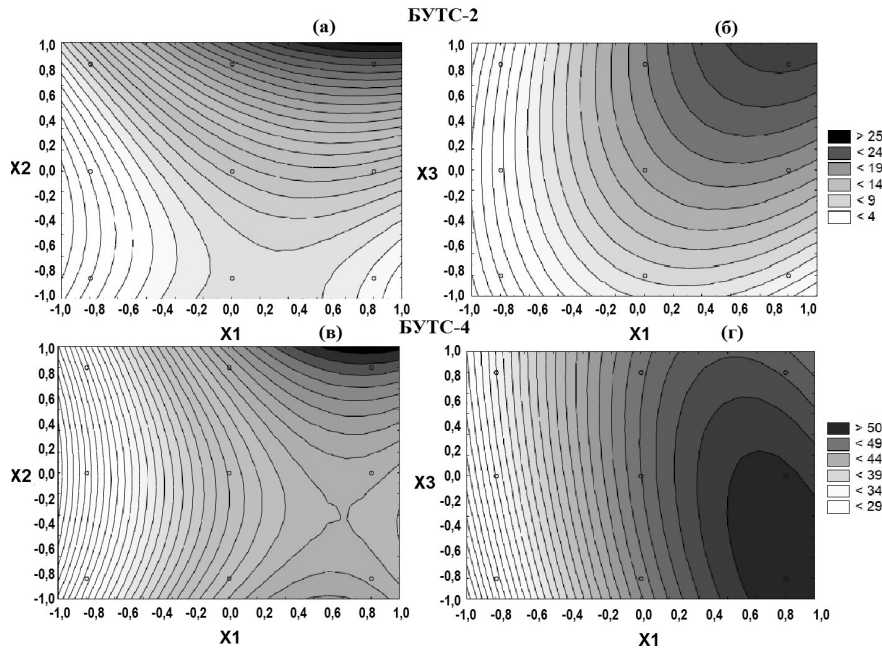


Рисунок 5 – Графики изменения выхода ГК Y (% на даf) угля БУТС-2 от X1, X2 (а) и X1, X3 (б), а также угля БУТС-4 от X1, X2 (в) и X1, X3 (г) (табл. 5)

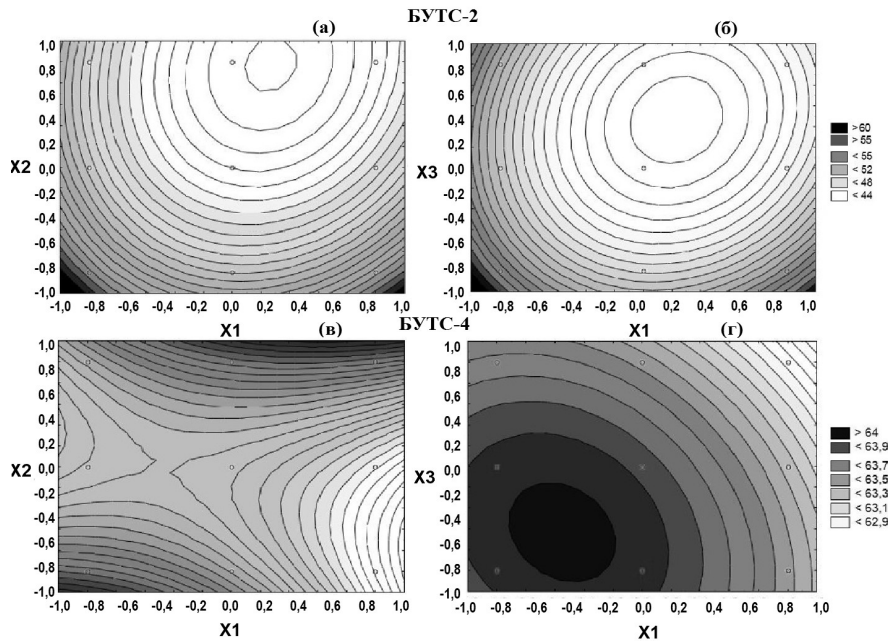


Рисунок 6 – Графики изменения  $f_a$  ГК угля БУТС-2 от X1, X2 (а) и X1, X3 (б), а также  $f_a$  ГК угля БУТС-4 от X1, X2 (в) и X1, X3 (г) (табл. 4)

Ряд гуматов (0,005%), полученных при различных условиях (табл. 5), был протестирован на биологическую активность (по отношению к семенам пшеницы). Показано, что фитоактивность гуматов из БУТС-2 и БУТС-4 зависит от структурно-групповых параметров  $f_a$  ( $R^2=0,9$ ) и  $f_{ar/al}$  ( $R^2=0,9$ ) (рис. 7).

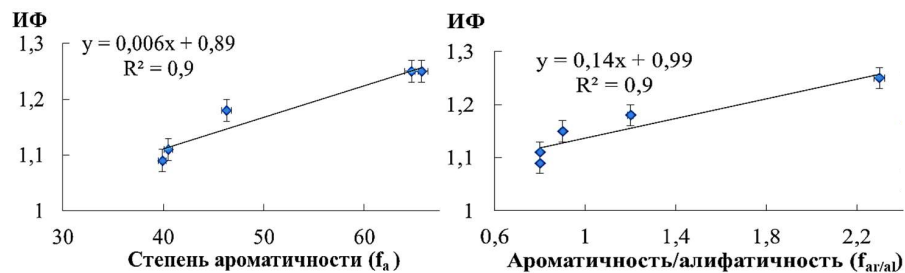


Рисунок 7 – Значение индекса фитоактивности (ИФ) ГК от параметра  $f_a$  и  $f_{ar/al}$

Величину ИФ равную 1,20 (прирост ДК, ВП и ЭП на 20% в сравнении с контролем) принимаем как минимальный порог положительного стимулирующего воздействия ГК на пророст-



ки семян пшеницы. Данную величину ИФ обеспечивают ГК со значениями параметров  $f_a$  и  $f_{ar/al}$  не менее 52 и 1,5 (рис.7). Выбранные значения структурно-групповых параметров принимаем как оптимальные, которым соответствуют следующие условия экстракции (табл. 7).

Таблица 7 – Оптимальные значения структурно-групповых параметров, выделяемых ГК и соответствующие условия щелочной экстракции

ГК угля	Оптимальные параметры ГК		ИФ	Выход ГК, % на daf угля	Оптимальные условия получения		
	$f_a$	$f_{ar/al}$			Концентрация р-ра NaOH, %	Температура, $t^{\circ}\text{C}$	Продолжительность, ч
БУТС-2	52	1,5	1,20	5,3	3	25	0,5
БУТС-4				51,5			

*Примечание.* Масса навески бурого угля (0-2 мм) – 2 г. Объем щелочного раствора – 100 мл.

Указанные в таблице 7 оптимальные условия щелочной экстракции далее использовали при получении жидких и гранулированных гуминовых субстанций (глава 4).

**Четвертая глава** посвящена апробации оптимальных условий щелочной экстракции ГК (табл. 7) на оборудовании укрупненного лабораторного стенда (рис. 8), а также оптимизации рецептур и физико-химических характеристик комплексных гуминовых субстанций с целью повышения рациональности и эффективности их использования.

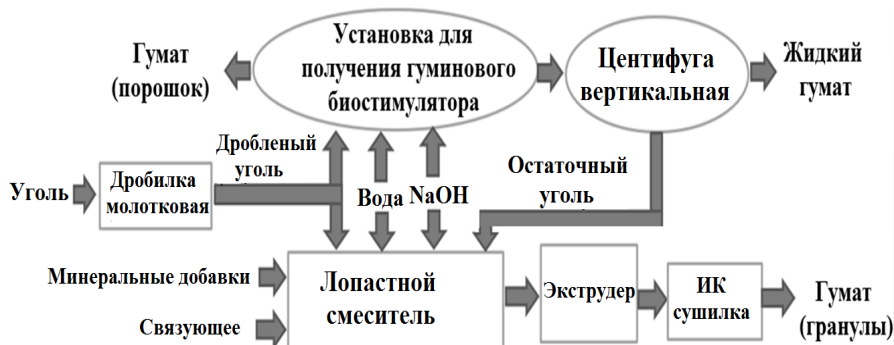


Рисунок 8 –

Принципиальная схема работы опытно-экспериментального стенда

Изучали влияние способа и степени помола бурого угля на выход ГК на примере угля БУТС-2. Использовали два способа измельчения частиц: «сухой» (в воздухе) и «мокрый» (в воде). Предполагается, что добавка воды при неизменных условиях работы оборудования повлияет на степень измельчения угля и выход ГК за счет кавитационных явлений и постоянного обновления поверхности мелющих тел от налипания угля.

Для измельчения использовали установку, основанную на шаровой виброцентробежной мельнице «Установка для получения жидкого гуминового биостимулятора», авторский патент РФ на полезную модель №191747 от 16.05.2019.

Условия получения образцов (с учётом оптимальных значений (табл. 7)).

«Сухой» способ: массовое соотношение угля к NaOH – 4:1, частота колебания барабанов мельницы – 7,5 Гц. Температура – 25  $t^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность – 0,5 ч.

«Мокрый» способ: массовое соотношение угля, NaOH и воды – 4:1:40, частота колебания барабанов – 7,5 Гц. Температура – 25  $t^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность – 0,5 ч.

Результаты ситового анализа показали, что содержание фракции угля 0–50 мкм при «мокром» помоле на 16,7% больше «сухого». В этой связи измельчение угля в присутствии водной щелочи позволяет увеличить тонину помола и удельную поверхность частиц угля в

сравнении с «сухим» (на 14,6%) с 1571 до 1801 см<sup>2</sup>/г при неизменных параметрах работы оборудования и рецептуры. Также увеличивается выход ГК с 18,8% до 33,7%. Стоит отметить, что выход ГК при «мокром» помоле (33,7%) превышает аналитический по методике ГОСТ 9517-94 (22,1%) (табл. 1) на 52%. Результаты <sup>13</sup>С ЯМР (CP/MAS) и ИК-Фурье спектроскопии показали, что оба способа измельчения обеспечивают оптимальный структурно-групповой состав извлекаемых ГК ( $f_a > 52$ ) (рис. 9).

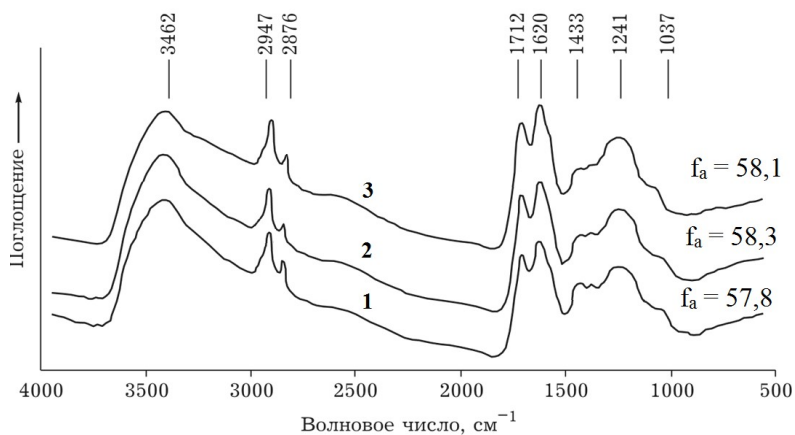


Рисунок 9 – ИК-спектры и показатель «степень ароматичности»  $f_a$  ГК извлеченных из угля БУТС-2 по методике ГОСТ (1), «мокрым» способом (2) и «сухим» способом (3)

Для ГК, полученной методом ГОСТ, и ГК, полученных из жидкого («мокрый» помол) и порошкового («сухой» помол) гумата, характерна интенсивная п.п. в интервале 3500-3300 см<sup>-1</sup> которая обнаруживает валентные колебания О-Н групп, связанных водородными связями. П.п. в области 2947, 2876 и 1433 см<sup>-1</sup> характерны для ГК и означают наличие СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub> групп. Установлено наличие карбонильных групп С=О 1712 см<sup>-1</sup>, а также ненасыщенных и ароматических связей С=C – по поглощению с частотой 1620 см<sup>-1</sup>. П.п. при 1241 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии связи С-О карбоновых кислот, сложных эфиров, ОН фенолов.

Использование оптимальных условий щелочной экстракции ГК (табл. 7) совместно с тонким помолом бурого угля в оригинальной установке (рис. 8) позволяет значимо повысить выход ГК с 22,1% (по методике ГОСТ) до 33,7% на daf угля при сохранении оптимального структурно-группового состава с высоким значением степени ароматичности ( $f_a = 58,3$ ) (рис. 9).

#### **Зависимость физико-химических характеристик гранулированных комплексных гуматных субстанций от условий их получения.**

Проведен пилотный эксперимент, цель которого – определение влияния количества и типа минеральной добавки, концентрации водного р-ра NaOH, гидромодуля, времени приготовления пасты и режима сушки на влажность и прочность гранулированных гуматных субстанций, а также на структурно-групповой состав ГК. Использовали уголь БУТС-2 (0-3 мм).

Определены рекомендуемые условия и рецептура гранул:

1. Гидромодуль (массовое соотношение вода/уголь) – 1,5 (рис. 10, а) при массовом соотношении угля БУТС-2 к NaOH – 4:1.
2. Концентрация водного р-ра NaOH – 12-15% (рис. 10, б) при гидромодуле 1,5.

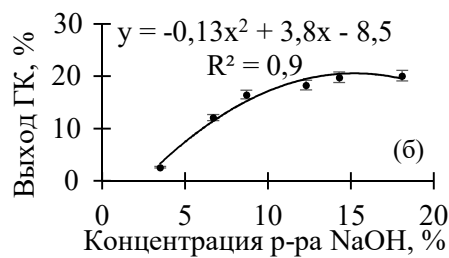
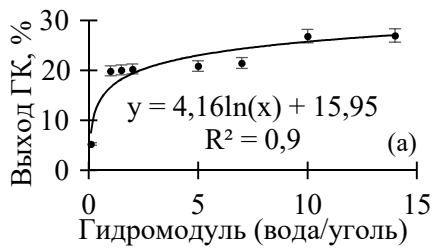


Рисунок 10 – Влияние гидромодуля (а) и концентрации водного раствора щелочи (б) на выход ГК

3. Время смешивания пасты в лопастном смесителе 0,5 ч согласно таблице 7.

4. Температура ИК-сушки – 80-140 °С, при времени 12-28 минут.

Методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CP/MAS) установлено, что структурно-групповой состав ГК в составе комплексных гуматных субстанций не претерпевает значимого изменения при варьировании условий получения. Параметр  $f_a$  для всех образцов составляет от 58,3 до 64,0. Таким образом, они обладают оптимальной степенью ароматичности ( $f_a > 52$ ) для ГК БУТС-2 (табл. 7).

### Связь состава рецептур и биологической активности комплексных гуматных субстанций.

На биологическую активность тестировали гранулированные образцы ГК без минеральных добавок, с добавкой карбамида и добавкой суперфосфата из угля БУТС-2. Семена пшеницы «Ирень» обрабатывались 0,0005% и 0,005% раствором  $\text{HumNa}$  в составе образца, а часть обрабатывалась дистиллированной водой (контроль). Проведены исследования по выявлению вклада в общую биологическую активность содержащихся в образцах субстанций минеральных добавок. Для эксперимента были приготовлены 0,00158% и 0,0158% растворы карбамида, а также 0,00034% и 0,0034% растворы простого суперфосфата. Концентрации растворов минеральных удобрений равны их концентрациям в тестируемых комплексных образцах.

Определены ИФ комплексных гуматных субстанций и всех компонентов по отдельности

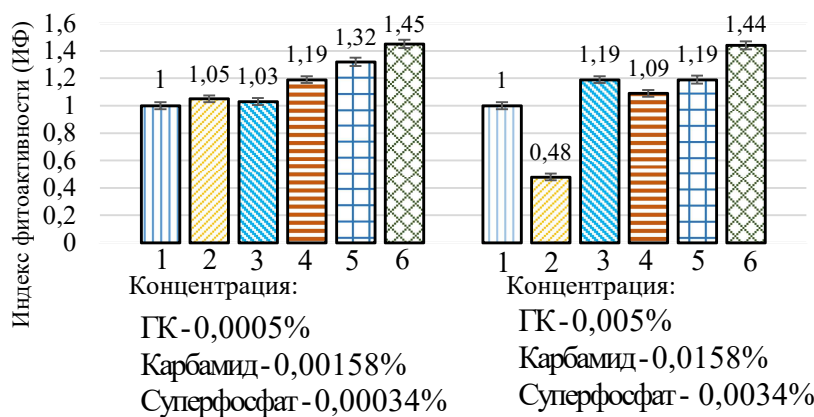


Рисунок 11 – ИФ карбамида (2), суперфосфата (3), ГК (4), субстанции из смеси ГК и карбамида (5) и смеси ГК и суперфосфата (6) в сравнении с контролем (1)

По результату определения фитоактивности образцов и входящих в них компонентов можно сделать вывод о том, что в комплексных субстанциях наблюдается эффект синергизма влияния гумата бурого угля и минеральных добавок (рис.11). Полученные образцы проявили высокую фитоактивность (ИФ = 1,19-1,45). ГК (0,005%) способны снижать угнетающее воздей-

ствии больших доз минеральных удобрений, в частности карбамида (концентрация 0,0034%, ИФ=0,48), на проростки семян пшеницы (увеличение ИФ с 0,48 до 1,19) (рис. 11).

### Оптимизация состава и условий получения комплексных гранулированных гуматных субстанций.

Пилотный эксперимент показал, что необходима оптимизация условий получения и рецептуры по критерию статическая прочность гранул – нелинейная функция рецептуры и условия работы оборудования. В связи с этим оптимизацию осуществляли при помощи матрицы планирования эксперимента Бокса–Дрейпера (B–D<sub>23</sub>) (табл. 8). Варьирование условий получения и рецептуры субстанций задавалось значениями матрицы планирования и кодированием факторов (табл. 8 и 9): концентрация жидкого HumNa, % (X<sub>1</sub>); количество (процент) внесенного Na-КМЦ от сухой массы угля и карбамида, % (X<sub>2</sub>); температура сушки гранул, t°C (X<sub>3</sub>).

Фиксированный состав аналогичен составу образца с добавкой карбамида (ГК + карбамид) (рис. 11): бурый уголь БУТС-2 – 33%, карбамид – 33%, жидкий HumNa различной концентрации – 30,5%, NaOH – 3,5%.

Таблица 8 – Матрица планирования и характеристики полученных образцов

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Влажность, %	Содержание ГК, %	Прочность, МПа
1	-1	-1	-1	9,5	6,7	3,5
2	1	-1	-1	9,4	9,8	3,7
3	-1	1	-1	11,2	8,8	2,8
4	-1	-1	1	7,5	3,6	4,4
5	-1	0	0	7,3	6,7	6,8
6	0	-1	0	10,5	8,1	5,4
7	0	0	-1	11,2	8,0	5,4
8	0	1	1	8,2	3,9	3,3
9	1	0	1	11,0	3,9	5,6
10	1	1	0	11,7	3,8	5,0

*Примечание.* Погрешность измерения выхода ГК – не более 2%, прочности гранул – не более 5% и влажности – не более 0,15 %.

Получено регрессионное уравнение средней разрушающей нагрузки гранул (Z) от значения факторов (табл. 8, 9) (R<sup>2</sup>=0,9):

$$Z = 7,39 + 0,06 \cdot X_1 - 0,44 \cdot X_2 + 0,26 \cdot X_3 - 0,17 \cdot X_1^2 - 1,91 \cdot X_2^2 - 1,69 \cdot X_3^2.$$

Анализ регрессионного уравнения установил, что на статическую прочность гранул (Z) в большей степени влияет количество Na-КМЦ (X<sub>2</sub>) и режим сушки (X<sub>3</sub>). Это отчетливо видно по коэффициентам X<sub>2</sub> и X<sub>3</sub> в уравнения регрессии и по 3-D поверхности отклика (рис. 12).

Таблица 9 – Кодирование факторов эксперимента

Уровень фактора	(X <sub>1</sub> ) концентрация жидкого HumNa, %	(X <sub>2</sub> ) количество Na-КМЦ, %	(X <sub>3</sub> ) температура сушки, °C
-1	0,5	3	80
0	1,6	6	110
1	2,7	9	140

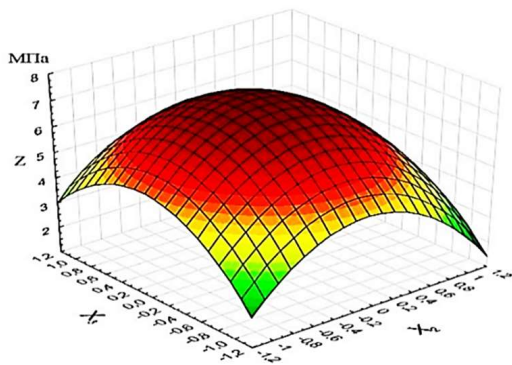


Рисунок 12 – Графики зависимости статической прочности гранул (Z) от факторов получения  $X_1$  и  $X_3$

веществ в водной среде был выбран наиболее прочный образец (№5) с содержанием ГК 6,73% (табл. 8). Оценку эффекта пролонгации осуществляли по величине выхода ГК из навески в воду на 30, 61, 86, 124 и 152 день. Результаты показали, что на 152 день эксперимента образец не полностью выделил ГК (4,77%) (рис. 13). Данный эффект снижает выветривание и загрязнение грунтовых вод удобрениями.

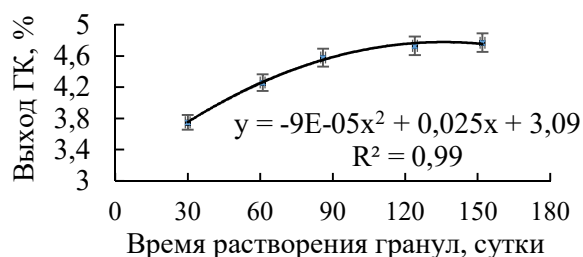


Рисунок 13 – Пролонгированное выделение гуминовых кислот из комплексных гранулированных гуматных субстанций

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что функционально-групповой состав комплексных гранулированных гуматных субстанций не претерпевает значимого изменения при варьировании условий получения (табл. 8). Для полученных субстанций характерно наличие интенсивных п.п. в области частоты  $3450\text{ см}^{-1}$ , обнаруживающие  $\text{NH}_2$  ассиметричные валентные колебания, а также водородосвязанные О-Н группы в ГВ и Na-КМЦ. П.п. в области частот  $3343$  и  $3247\text{ см}^{-1}$  обнаруживают колебания NH. П.п. в области  $2927$ ,  $2853$  и  $1462\text{ см}^{-1}$  обнаруживают валентные и деформационные колебания CH в ГВ и КМЦ. П.п. на частоте  $1650\text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями C=O в составе карбамида, КМЦ (карбоксилметильная группа), ГВ и остаточного угля. П.п.  $1620\text{ см}^{-1}$  обнаруживает деформационные колебания  $\text{NH}_2$  в составе карбамида, а также может указывать на валентные колебания связи C=C в составе ГВ и угля. П.п. при частоте  $1462\text{ см}^{-1}$  указывает на валентные колебания CN карбамида, а также деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$  групп в составе угля и КМЦ. П.п. в интервале  $870\text{-}1310\text{ см}^{-1}$  обнаруживают валентные колебания C-O-C связей в составе КМЦ. В целом, согласно спектральным данным, функционально-групповой состав гуминовых субстанций не претерпевает значимого изменения при варьировании условий получения ( $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ ).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что, варьируя условия извлечения ГК из бурых углей, возможно направленно влиять на структурно-групповой состав по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Найдены оптимальные условия извлечения ГК из бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна: концентрация раствора NaOH (100 мл) – 3%, температура – 25 °С, продолжительность – 0,5 ч, масса навески угля (менее 2 мм) – 2 г. При данных условиях выделяются ГК с повышенными значениями структурно-групповых параметров: «степень ароматичности» ГК  $f_a = 52$ , «ароматичность/алифатичность»  $f_{ar/al} = 1,5$ . Данные значения обеспечивают существенное увеличение индекса фитоактивности (ИФ) ГК с 1,09 до 1,20. Использование оптимальных условий извлечения ГК совместно с тонким помолом бурого угля (менее 50 мкм) позволяет значимо повысить выход ГК с 22,1% (по методике ГОСТ) до 33,7% на даф угля при сохранении оптимального структурно-группового состава ( $f_a = 58$ ,  $f_{ar/al} = 1,8$ ).

2. Биологическая активность гуматов бурого угля (на примере семян пшеницы и редиса) зависит от структурно-групповых параметров, вычисляемых по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (CP/MAS): степень ароматичности  $f_a$  ( $R^2=0,9$ ), гидрофильно-гидрофобный параметр  $f_{h/h}$  ( $R^2=0,9$ ) и параметр ароматичность/алифатичность  $f_{ar/al}$  ( $R^2=0,9$ ).

3. Разработана методика повышения биологической активности ГК с помощью модифицирования деструктивным алкилированием бутанолом, или путём предварительного модифицирования исходного бурого угля – источника ГК. Модифицирование (алкилирование бутанолом и отделение битумов алифатической природы) приводит к увеличению степени ароматичности ГК  $f_a$  с 23,3 до 42,1 и повышению индекса фитоактивности с 1,08 до 1,17.

4. Показано, что в результате синергизма влияния гумата бурого угля и вносимых минеральных добавок (карбамид, суперфосфат) гуматные субстанции имеют значительно возросшую фитоактивность по отношению к пшенице (ИФ=1,19-1,45). Гуматы бурого угля (0,005%) способны снижать угнетающее воздействие больших концентраций растворов минеральных удобрений, в частности карбамида (0,0034%), и обеспечивают при этом увеличение индекса фитоактивности с 0,48 до 1,19.

5. Оптимизированы условия получения комплексных гранулированных гуматных субстанций по прочности, биологической активности и эффекту пролонгированного выделения питательных и гуминовых веществ. Оптимальные условия и рецептура (% масс.): порошок бурого угля (0-3мм) – 30,6%; карбамид – 30,6%; вода – 30,6%; NaOH – 4,6%; содержание КМЦ – 3,6%, температура сушки – 110 °С, время сушки – 17 минут. При данных условиях получения образец обладает прочностью 6,8 МПа, уровнем фитоактивности – 32% (ИФ=1,32) и продолжительностью выделения ГВ в водной среде – более 152 дней.



**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях**

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р.* Технологии получения комплексных гранулированных гуматных удобрений и эффективность их применения // Вестник КузГТУ. – 2016. – № 6. – С. 169-178.
2. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Смотрина О.В.* Получение и оценка биологической активности комплексных гранулированных гуматных удобрений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – № 3. – С. 351-356.
3. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Исмагилов З.Р.* Оптимизация состава и режимов получения комплексных гранулированных гуматных удобрений // Вестник КузГТУ. – 2018. – № 2. – С. 127-134.
4. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Андроханов В.А., Соколов Д.А., Дугаржав Ж., Исмагилов З.Р.* Гуминовые препараты: связь структурно-группового состава и биологической активности // Вестник КузГТУ. – 2018. – №5. – С. 52-61.
5. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Андроханов В.А., Соколов Д.А., Дугаржав Ж., Исмагилов З.Р.* Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот бурых углей // Химия твердого топлива. – 2019. – №3. – С. 19-25.
6. *Соколов Д.А., Добрянская С.Л., Андроханов В.А., Клековкин С.Ю., Госсен И.Н., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Дугаржав Ж.* Оценка влияния структурно-группового состава гуминовых кислот бурых углей на их биологическую активность в условиях техногенных ландшафтов // Вестник КузГТУ. – 2018. – №5. – С. 90-100.
7. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Андроханов В.А., Соколов Д.А., Дугаржав Ж., Исмагилов З.Р.* Исследование биологической активности гуминовых веществ для создания препаратов против опустынивания // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27. – №2. – С. 155-163.
8. *Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Дугаржав Ж., Исмагилов З.Р.* Оптимальные параметры получения гуминовых кислот из бурых углей с определенным структурно-групповым составом // Химия твердого топлива. – 2019. – №5. – С. 3-11.
9. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Исмагилов З.Р.* Исследование влияния параметров измельчения бурого угля на выход и структурно-групповой состав гуминовых кислот // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – №6. – С. 576-583.
10. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Шпакодраев К.М., Исмагилов З.Р.* Исследование зависимости биологической активности от структурных параметров нативных и модифицированных буроугольных гуминовых кислот // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28. – №2. – С. 152-158.

*Патенты*

11. *Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Гуляев А.Ю., Исмагилов З.Р.* Установка для получения жидкого гуминового биостимулятора: пат. № 191747 Рос. Федерация. заявл. 16.05.2019. опубл. 19.08.2019.

*Публикации в материалах конференций*

12. *Вотолин К.С.* Технологии получения гранулированных гуматных удобрений // Развитие - 2016: матер. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН. Кемерово, 11-13 мая 2016. С. 99-110.
13. *Вотолин К.С.* Получение гуминовых удобрений из бурого угля и эффективность их применения // Экология России и сопредельных территорий: Материалы XXI Междунар. экол. студенческой конф. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск: РИЦ НГУ, 2016. С. 193.
14. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р.* Влияние режимов работы оборудования и состава комплексных гранулированных гуматных удобрений на их прочностные характеристики // Углекислотная химия и экология Кузбасса: материалы международного Российско-Казахстанского симп. Кемерово, 16-18 октября 2017. С. 26.



15. *Вотолин К.С., Жеребцов С. И.* Создание базовой технологии получения гуматного удобрения из бурого угля // Кузбасс: образование, наука, инновации – навстречу 75-летию Кемеровской области: материалы Инновационного конвента. Кемерово, 15 декабря 2017. С. 364-366.
16. *Вотолин К.С.* Исследование влияния состава комплексных гранулированных гуматных удобрений на их статическую прочность // Развитие - 2017: матер. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН. Кемерово, 16-18 мая 2017. С. 150-161.
17. *Вотолин К.С.* Разработка технологических основ получения гуматного органоминерального удобрения с пролонгированным эффектом // Развитие - 2018: матер. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН. Кемерово, 10-12 апреля 2018. С. 69-78.
18. *Вотолин К.С. [и др.]*. Оценка биологической активности буроугольных комплексных гранулированных гуматных удобрений // DaRostim 2018: биологически активные препараты для растениеводства: материалы XIV международной научно-практической конференции. Минск, 3-8 июля 2018. С. 60-62.
19. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р.* Основные технологические параметры получения гуминовых препаратов // Углекислотная и экология Кузбасса: материалы международного Российско-Казахстанского симп. Кемерово, 16-18 октября 2018. С. 20.
20. *Вотолин К.С.* Влияние технологических параметров получения на характеристики гуминовых препаратов из бурого угля // Развитие - 2019: матер. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН. Кемерово, 23-25 апреля 2019. С. 82-93.
21. *Zherebtsov S.I., Votolin K.S., Malyshenko N.V., Ismagilov Z.R.* The biological activity of native and modified humic acids // Humic substances and living systems (HIT-2019). Moscow, 19–23 October 2019. С. 75.