

На правах рукописи

ДУДКИН ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ

ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ТОРФА В ПРЕПАРАТЫ
ГУМИНОВОЙ ПРИРОДЫ

05.21.03 Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева;
химия древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Ханты-Мансийск – 2018

Работа выполнена на кафедре экологии и природопользования Югорского государственного университета.

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится _____ на заседании диссертационного
Совета _____

С диссертацией можно ознакомиться на сайте

Автореферат разослан « » _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор технических наук, профессор _____

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Отходы лесопиления и торф, является одним из наиболее широкодоступных видов низколиквидного органического сырья, распространенных повсеместно. Важной особенностью данных видов сырья является их возобновляемость. Вовлечение возобновляемых источников органического сырья в хозяйственную деятельность – один из возможных «ответов» человечества на глобальное антропогенное изменение климата. В этой связи особую значимость для устойчивого развития Российской Федерации приобретают научные исследования, направленные на развитие химических технологий, снижающих техногенную эмиссию углекислого газа в атмосферу и способствующих накоплению углерода в других геосферах Земли.

Неуклонное увеличение площади земель сельскохозяйственного назначения, обрабатываемых с применением интенсивных систем земледелия, способствует неизбежному разрушению органического вещества почвы, снижая ее плодородие и приводя к дополнительной эмиссии парниковых газов педосферой Земли. Таким образом, требуется разработка новых малоотходных химических технологий переработки вторичного растительного сырья в высокоэффективные препараты гуминовой природы, а также развитие принципиально новых технологий сохранения плодородия почвы в применяемых интенсивных системах земледелия.

Несмотря на наличие определенного перечня технологических решений по переработке торфа и других видов твердого топлива в препараты гуминовой природы, их повсеместное внедрение в производственную практику в азиатской части Российской Федерации сдерживается отсутствием научных и технологических основ химической переработки сфагновых видов торфа. Производимые гуминовые препараты зачастую не обладают регулярностью химического состава, делая нестабильными их потребительские свойства. Отходы растительной биомассы, в рамках существующих технологий производства гуминовых веществ, в качестве сырья не рассматриваются.

На территории Западной Сибири сосредоточена основная масса торфяных ресурсов РФ. Кроме того, данный регион потенциально пригоден для развития экстенсивного земледелия. Однако почвы Западной Сибири требуют окультуривания, включающего химическую мелиорацию и внесение органического вещества в значительных объемах. Таким образом, Западно-Сибирская равнина обладает значительной ресурсной базой для переработки растительного сырья в гуминовые агрохимикаты, востребованные в данном регионе. ХМАО – Югра — субъект Российской Федерации расположенный в таёжной части Западной Сибири, обладает наибольшими запасами и объемами ежегодного накопления торфа и биомассы дерева. Данный субъект РФ имеет хорошо развитые лесопромышленный и нефтегазовый комплексы. Интенсивное истощение нефтяных ресурсов актуализирует работы, направление на развитие новых для региона отраслей экономики. Комплексная химическая переработка

отходов биомассы дерева и торфа может поддерживать устойчивое социально-экономическое развитие региона в условиях сокращающейся нефтедобычи.

Особенностью древостоя территории ХМАО является низкий процент деловой древесины, что приводит к повышенному образованию отходов биомассы дерева в процессе ее переработки. Преобладающей породой (около 95 %), используемой в лесопереработке, является сосна обыкновенная (лат. *Pinus Sylvestris*).

Особенностью торфяных ресурсов ХМАО является преобладание в их структуре верховых сфагновых видов торфов, характеризующихся низкой степенью разложения и зольностью. Согласно ГОСТ Р 54249-2010 данные виды торфа считаются непригодными для переработки в гуминовые препараты, вследствие особенностей их химического состава.

Наиболее перспективные методы переработки отходов биомассы дерева и торфа в гуминовые кислоты основаны на окислительной деструкции растительного сырья. Механохимическое ведение окислительной деструкции вторичного растительного сырья в водно-щелочных средах имеет ряд преимуществ в сравнении с другими способами получения растворов гуминовых веществ. Химические превращения основных компонентов растительного сырья в условиях гидродинамического кавитационного воздействия водно-щелочных растворах в литературе не описаны.

В связи с этим, исследование процессов механохимической трансформации отходов биомассы дерева и торфа в водно-щелочных средах является актуальным и имеет фундаментальный и прикладной характер, поскольку позволяет раскрыть химические основы образования гуминовых веществ и формирует новые технологические принципы их промышленного получения.

Изложенные в диссертации результаты получены в ходе выполнения работ по госбюджетным темам: «Государственная поддержка региональной научно-технической политики высшей школы России и развитие её научного потенциала» при финансовой поддержке Министерства образования РФ (№ гос. регистрации 01.200116209), «Разработка, изучение агрохимической безопасности и эффективности применения опытных образцов удобрений Гумовит и Лигновит в растениеводстве», при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (государственный контракт № 11903р/21606 от 13.05.2013 г.).

Цель и задачи работы

Цель работы – выявление научных и технологических основ трансформации компонентов клеточной стенки растений в гуминовые вещества посредством механохимического воздействия на торф и отходы биомассы дерева.

Достижение цели предполагает решение следующих задач:

- создание универсального способа механохимической трансформации отходов биомассы дерева и торфа в препараты гуминовой природы и изучения основных химических закономерностей процесса;
- определение роли влияния химической природы основания на химический состав продуктов механохимического воздействия;
- выделение лигнина, целлюлозы, торфяных восков и гуминовых веществ из продуктов механохимического воздействия водно-щелочных сред и изучение их химического состава;
- выявление основных закономерностей трансформации компонентов клеточной стенки растений и торфа в препараты гуминовой природы;
- агрохимическая оценка эффективности практического применения гуминовых препаратов, получаемых в рамках механохимического способа, в растениеводстве на широком перечне сельскохозяйственных культур;
- оценка практического применения полученных гуминовых препаратов в производстве строительных материалов;
- разработка технологии опытного производства жидких гуминовых удобрений на основе типичных для ХМАО – Югры отходов биомассы дерева и торфяного сырья.

Объект исследований: вторичное растительное сырье в виде наиболее типичных для территории ХМАО – Югры отходов биомассы дерева, а также различных видов торфа, наиболее представленных на данной территории.

Предмет исследований: процесс механохимической трансформации основных компонентов клеточной стенки растений и торфа в водно-щелочных средах.

Научная новизна

1. Впервые разработан универсальный малоотходный способ химической переработки различных видов растительного сырья в гуминовые кислоты.

2. Впервые изучены химические превращения основных компонентов клеточной стенки растений в процессе механохимической переработки отходов биомассы дерева и торфа в водно-щелочных средах при гидродинамическом кавитационном воздействии.

3. Впервые создана технология опытного производства раствора гуматов на основе гидродинамического кавитационного воздействия водно-щелочных сред на вторичное растительное сырье.

4. Изучено влияние технологических условий процесса механохимического воздействия на практический выход гуминовых кислот из вторичного растительного сырья и торфа.

5. Дана оценка роли химической природы основания, используемого в качестве реагента при механохимическом воздействии на химический состав получаемых гуминовых веществ.

6. Впервые теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность малоотходного использования отходов биомассы дерева и торфа для механохимической переработки в гуминовые кислоты.

7. Изучен химический состав гуминовых кислот, образующихся при механохимическом воздействии. Выявлены особенности строения получаемых механохимическим способом гуминовых кислот в сопоставлении с гуминовыми кислотами, выделенными из торфа.

8. Показана и экспериментально подтверждена принципиальная возможность получения гуминовых веществ из основных компонентов клеточной стенки растений в процессе механохимического воздействия. Высказана гипотеза о механизме образования прогуминовых структур в составе продуктов окислительного аммонолиза компонентов клеточной стенки растений, полученных в условиях механохимического воздействия.

9. Изучена кинетика трансформации исследуемого растительного сырья в гуминовые кислоты при механохимическом воздействии.

10. Изучена биологическая активность полученных гуминовых веществ на широком перечне сельскохозяйственных культур. Подтверждена высокая эффективность полученных гуминовых веществ в качестве стимуляторов роста растений, жидких гуминовых удобрений, стимуляторов корнеобразования. Доказано соответствие продукта механохимического воздействия гуминовой природе.

11. Впервые показана практическая возможность применения гуминовых веществ, полученных в рамках описываемого механохимического способа, в производстве ячеистых бетонов.

Практическая значимость работы

Результаты исследования процесса механохимической переработки торфа и отходов биомассы дерева позволяют:

- повысить практический выход гуминовых кислот в 1,3-2,2 раза;
- исключить применение окислителя как внешнего реагента;
- сократить продолжительность процесса в 3,7-7,5 раз;
- использовать все виды торфов Западной Сибири, независимо от ботанического состава и степени их разложения;
- использовать в качестве сырья, наряду с торфом, отходы биомассы дерева;
- существенно улучшить потребительские свойства получаемого продукта как агрохимиката широкого спектра действия;
- применять получаемый продукт в новых сферах хозяйственной деятельности (производство строительных материалов, вегетативное размножение посадочного материала в садовых питомниках, реагента химической мелиорации целинных дерново-подзолистых почв).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Практическая возможность получения гуминовых веществ в условиях механохимического воздействия водно-щелочных сред.
2. Результаты количественного содержания и химических превращений основных компонентов клеточной стенки растений и торфа после механохимического воздействия водно-щелочных сред.
3. Обобщенная схема механохимической трансформации основных компонентов клеточной стенки растений в гуминовые вещества.
4. Схема разрабатываемой промышленной установки механохимической переработки торфа и отходов биомассы дерева в препараты гуминовой природы.
5. Технологические рекомендации по производству жидких гуминовых удобрений.
6. Результаты исследования биологической активности получаемых гуминовых веществ.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Наиболее существенные результаты, выносимые на защиту, относятся к п. 4 – «Механохимическая, радиационная, плазменная и другие новые виды переработки древесины» паспорта специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на международных конференциях: «Актуальные вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопряженных государств» (Гомель 2016), «Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири» (Томск 2014), «Шестой технологический уклад: механизмы и перспективы развития» (Ханты-Мансийск 2013), «Аграрная наука – сельскому хозяйству» (Барнаул 2011), «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск 2011), «RADOSTIM 2010. Биологические препараты и регуляторы роста растений в сельском хозяйстве» (Краснодар 2010); всероссийских конференциях с международным участием: «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул 2017, 2014), всероссийской научно-практической конференции, посвящённой 80-летию СибГТУ «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск 2010).

Публикации

По результатам исследований опубликована 31 научная работа, в том числе: 3 патента РФ, 14 статей в журналах из перечня ВАК, в т.ч. 3 Scopus и WoS.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 384 наименований. Работа изложена на 331 странице и включает 125 таблиц и 30 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Изучение условий механохимического воздействия водно-щелочных сред на продукты трибохимического окислительного аммонолиза лигноуглеводных материалов и торфа

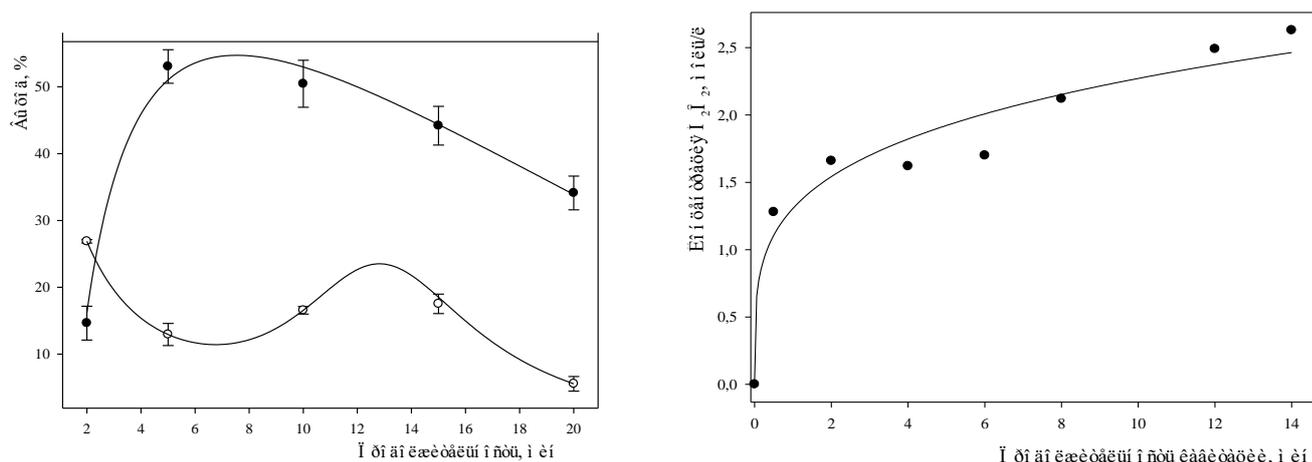
Известно, что гуминовые кислоты с наибольшим практическим выходом могут быть получены в результате механохимического окисления торфа пероксидом водорода в водно-щелочных средах при кавитационном воздействии (продолжительность – 4500 с, температура – 60°C, массовая доля H_2O_2 – 20 % от массы торфа). Данный способ экономически малоэффективен, так как направлен на трансформацию органического вещества торфа в водорастворимые вещества включая фульвокислоты. Кроме того данные способы получения гуминовых кислот являются двухстадийными, требуют применения дорогостоящих реагентов и являются избирательными в отношении степени разложения и видовой принадлежности торфа. Было показано, что гидродинамическое кавитационное воздействие водно-щелочных сред способно генерировать пероксид водорода в концентрациях, достаточных для окислительной гидролитической трансформации торфа или продуктов трибохимического окислительного аммонолиза лигноуглеводного материала (ЛУМ).

Условия механохимического воздействия: состав реакционной смеси (гидромодуль, количество основания, его химическая природа) и продолжительность процесса оказывают существенное влияние на практический выход гуминовых кислот. Влияние этих факторов изучалось на примере трёх видов органического сырья: продукта трибохимического окислительного аммонолиза древесины сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris*) (ОМДС), верхового сфагнового торфа низкой степени разложения и коры сосны обыкновенной в водно-щелочных растворах гидроксидов калия, натрия, лития и водного раствора аммиака.

Гидродинамическое кавитационное воздействие осуществлялось в роторном кавитационном аппарате конструкции Петракова А.Д. с частотой вращения ротора 50 об/с. Продукт трибохимического окислительного аммонолиза древесины сосны обыкновенной получен в планетарной мельнице АГО-3. В качестве мелющих тел использованы металлические шары диаметром 10 мм, что позволило совместить ударные и истирающие деформации. Степень заполнения помольной камеры составляла 25%. Температура помольной камеры поддерживалась постоянной при помощи термостата.

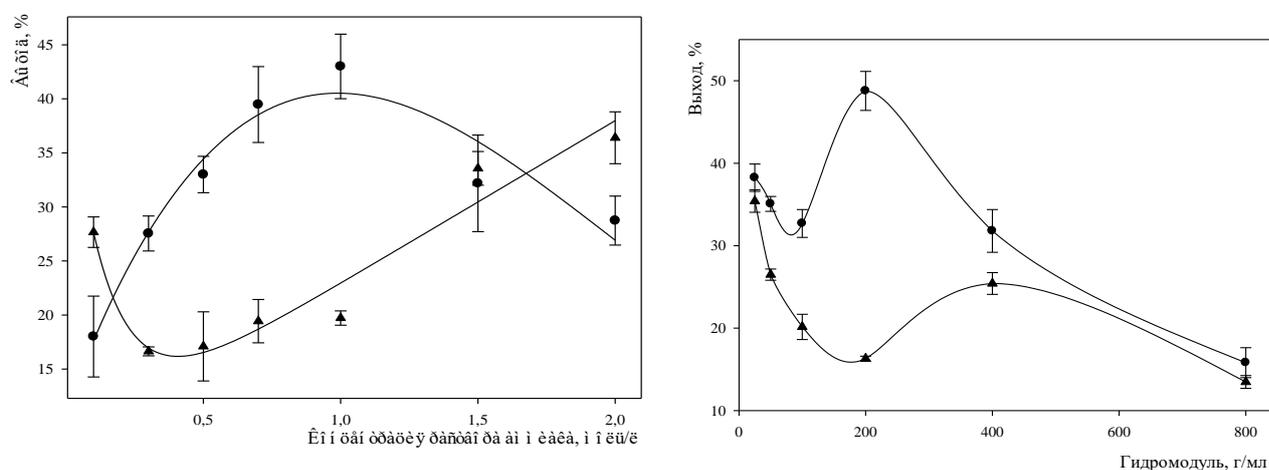
На рисунке 1 (а, б) приведены зависимости практического выхода гуминовых кислот от продолжительности гидродинамического кавитационного воздействия, а также кинетическая кривая образования пероксида водорода в процессе механохимического воздействия. Кинетическая кривая образования H_2O_2 имеет форму кривой с насыщением. За короткий промежуток времени создаётся постоянная концентрация окислителя. Достигаемая концентрация окислителя является достаточной для стремительного течения сложных механохимических

процессов, приводящих к образованию гуминовых кислот (ГК). График практического выхода гуминовых кислот также имеет форму кривой с насыщением. Однако вследствие постоянного образования из молекул воды перекиси водорода более длительное ведение процесса приводит к окислительной деструкции образующихся ГК до водорастворимых веществ. Таким образом, верхняя экстремальная точка кривой является оптимальной продолжительностью механохимического воздействия, обеспечивающая максимальный практический выход ГК.



а) Зависимость выхода ГК (●) из торфа от продолжительности кавитационной обработки (○ – содержание лигнина)

б) Зависимость образования перекиси водорода от продолжительности кавитационной обработки водного раствора аммиака 1 моль/л



в) Зависимость выхода ГК (●) из торфа от концентрации аммиака (▲ – содержание лигнина)

з) Зависимость выхода ГК (●) из торфа от гидромодуля кавитации (▲ – содержание лигнина)

Рисунок 1 – Зависимость выхода гуминовых кислот (ГК) и образования H_2O_2 от условий процесса

Аналогичную форму имеют графики зависимости практического выхода ГК от концентрации основания (рисунок 1, в) и гидромодуля реакционной смеси (рисунок 1, з). Верхняя экстремальная точка является оптимальной, поскольку

дальнейшее увеличение концентрации щелочи или гидромодуля процесса приводит к гидролитическому разрушению образующихся ГК до водорастворимых веществ.

Влияние химической природы используемого основания не столь однозначно и требует более глубокого понимания химизма притекающих превращений. Оптимальные условия получения ГК из вторичного растительного сырья в условиях гидродинамического кавитационного воздействия водно-щелочных сред обобщены в таблице 1.

Таблица 1 – Оптимальные условия получения ГК из вторичного растительного сырья в условиях механохимического воздействия

ЛУМ	Продолжительность, с	Гидромодуль, г/мл	Концентрация основания, моль/л сырья	Выход ГК, %
Торф	600	1/200	1,10	51,7
ОМДС	1200	1/133	0,75	10,5
Кора сосны обыкновенной	1200	1/50	0,50	0,65

Применение гидродинамического кавитационного воздействия позволяет исключить необходимость использования «внешнего» окислителя, сократить число стадий до одной, сократить продолжительность механохимического воздействия, позволяет уменьшить продолжительность процесса в 3,7-7,5 раз, уменьшить концентрацию раствора щелочи в 1-5 раза.

Физико-химическими причинами увеличения практического выхода ГК при общем снижении продолжительности процесса являются:

- а) увеличение удельной поверхности диспергируемого материала;
- б) увеличение потенциальной энергии диспергируемого материала, к которому приложено механическое воздействие;
- в) проведение реакции на постоянно обновляющейся поверхности;
- г) уменьшение концентрации до оптимальных значений получения ГК;
- д) химическая трансформация компонентов вторичного растительного сырья в ГК.

Таким образом, изученные закономерности позволяют количественно охарактеризовать область наиболее полного проведения процесса.

Кинетика механохимической переработки вторичного растительного сырья в гуминовые кислоты

Известно, что простейшей реакцией, протекающей в результате сонолиза водно-щелочных растворов, является образование пероксида водорода, описываемое реакцией:



Источником гидроксильных радикалов для реакции (1) являются молекулы воды, химическая связь которых подвергается гемолизу вследствие гидродинамического кавитационного воздействия. Данная реакция протекает в

парогазовой фазе кавитационного пузырька и, поскольку время жизни кавитационного пузырька мало, то молекула пероксида водорода переходит из парогазовой среды в жидкость. При этом в первом приближении можно предположить, что данный переход (диффузия), является мгновенным процессом, вкладом которого в кинетическую модель всего процесса можно пренебречь.

Также известно, что разложение пероксида водорода в растворах щелочей, концентрация которых отлична от сильно разбавленных, сопровождается образованием гидроксильных радикалов, которые интенсивно взаимодействуют с компонентами клеточной стенки растений, инициируя протекание взаимосвязанных окислительных и конденсационных процессов. Скорость разложения перекиси водорода возрастает при увеличении рН раствора и описывается кинетическим уравнением первого порядка:



Так как рН раствора в ходе реакции остается неизменным, а концентрация гидроксильных радикалов в изотермических условиях определяется интенсивностью механохимического воздействия, то можно предположить, что $k_{-1} \gg k_1$.

Процесс трансформации компонентов торфо-гуминового комплекса в гуминовые кислоты (ГК) можно разделить на две последовательно-параллельных стадии: щелочной гидролиз эфирных связей и конденсация арильных фрагментов посредством образования углерод-углеродной связи. Протекание этих реакций разграничить на отдельные кинетические стадии невозможно, поэтому было сделано допущение, позволяющее пренебречь первой стадией процесса. Данное допущение возможно, так как компоненты конденсации находятся в твердой фазе и их концентрация в растворе намного меньше концентрации воды и щелочи, следовательно скорость гидролиза будет намного выше скорости конденсации арильных фрагментов. Другими словами, при изучении кинетики процесса образования ГК стадию гидролиза эфирных связей можно не учитывать.

Таким образом, заключительные кинетические стадии процесса можно записать в следующем виде:



Уравнение (3) описывает кинетическую стадию роста цепи, выражающуюся в переносе свободно-радикального состояния из жидкой среды на твердую фазу полимерных компонентов растительного сырья фенольной природы. Уравнения (4), (5), (6) описывают кинетическую стадию обрыва цепи, в которой фенольные и хинонные макрорадикалы конденсируются, образуя гуминовые вещества и воду в качестве аддукта реакции. Поскольку время жизни полиароматических фенольных радикалов стремится к бесконечности, а реакция между ними происходит в реакторе, максимально приближенном к реактору идеального

перемешивания, то можно предположить, что стадии (4) и (5) лежат в кинетической, а не в диффузионной области.

Наряду с уравнением (2), кинетическая стадия инициирования должна быть дополнена уравнением, описывающим механокрекинг жесткоцепного полимера – целлюлозы (7).

Так как основная часть лигноуглеводных связей при сонолизе сохраняется, то совершенно очевидно, что образующиеся в результате механокрекинга свободно-радикальные состояния мигрируют в рамках одной молекулы от углеводного кольца молекулы к фенольному. Описанная миграция происходит мгновенно и не требует записи в виде кинетического уравнения.

Поскольку уравнения (1) и (2) находятся в равновесии, а скорость уравнений (7) и (2) определяется общей для процесса сонолиза интенсивностью механохимического воздействия, то скорости уравнений (7) и (2) должны быть равны. А скорость образования гуминовых кислот при сонолизе (т. е. суммарная скорость уравнений (4) и (5)) равна удвоенной скорости разложения перекиси – $2k_1$.

При сонолизе торфа или механохимически оксиаммонизированной биомассы дерева возможно непосредственное определение константы скорости образования ГК. При этом представляется также возможным оценить скорость образования пероксида водорода как основного источника свободно-радикальных состояний при гидродинамическом кавитационном воздействии. Проведенные расчеты графическим методом и методом подстановки порядка реакции показали, что обе группы кинетических кривых имеют второй порядок реакции (рисунки 2–4).

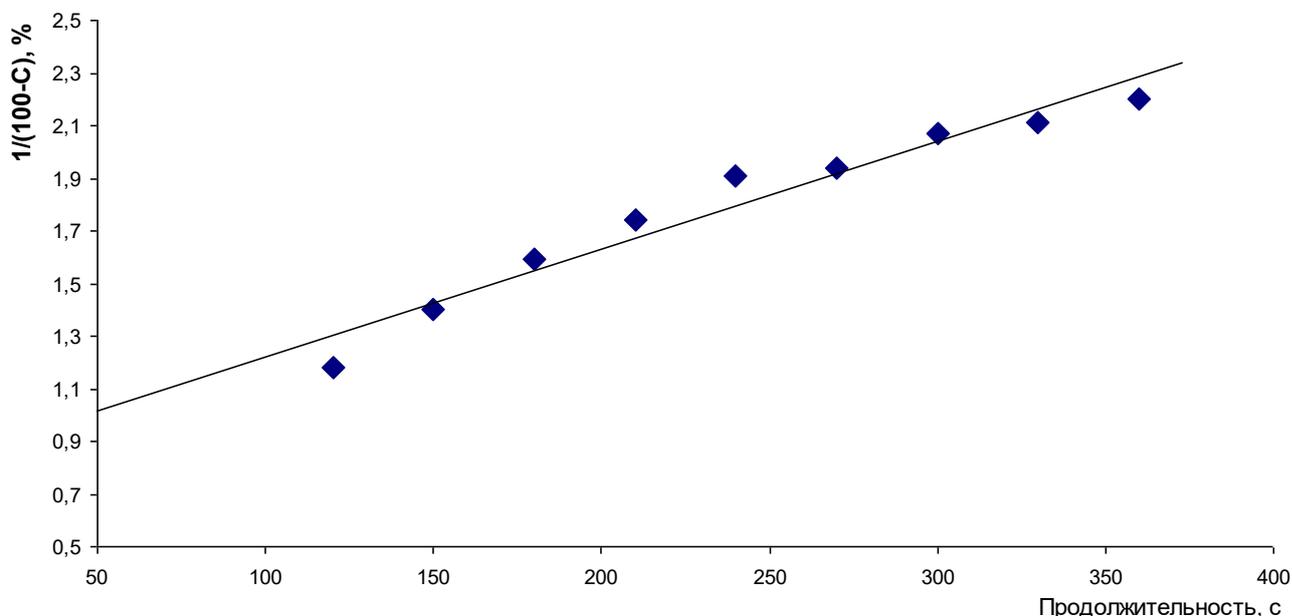


Рисунок 2 – Зависимость выхода ГК от продолжительности сонолиза торфа в водном растворе аммиака

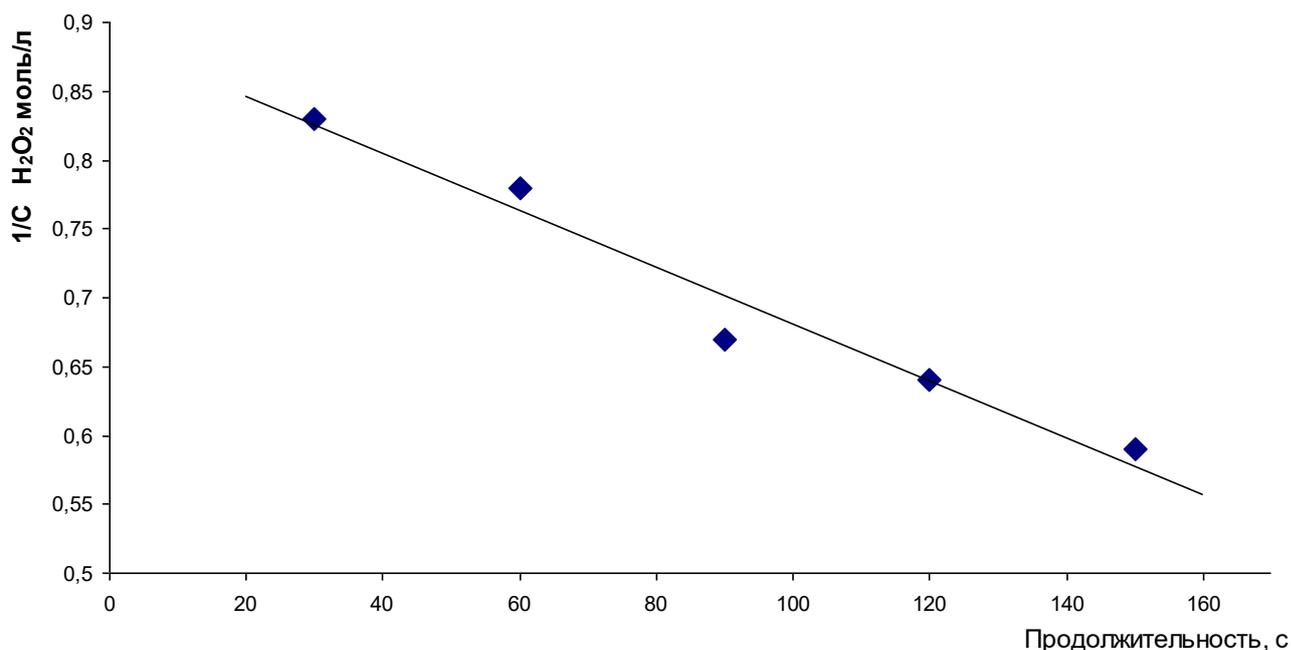


Рисунок 3 – Зависимость концентрации пероксидных групп при сонолизе водного раствора аммиака с концентрацией 1,1 моль/л.

Константа скорости реакции образования H_2O_2 в два раза меньше, чем константа скорости образования ГК: $K_{\text{образ. ГК}} - 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $K_{\text{образ. H}_2\text{O}_2} - 2,07 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Это обстоятельство подтверждает правильность выбранной кинетической модели, описывающей процесс. Согласно приведенным выше кинетическим стадиям (2) и (3), распад одной молекулы пероксида водорода должен вызывать образование двух молекул ГК. Численное равенство констант скоростей образования ГК из различных материалов косвенно подтверждает сделанное ранее предположение о том, что скорость гидролитических процессов выше скорости процессов конденсации и, следовательно, не может влиять на скорость образования ГК.

Скорость гидролитических и деструктивных процессов может быть оценена при помощи изучения динамики изменения степени полимеризации (СП) целлюлозы. Данный полимер является линейным, жесткоцепным, построенным посредством эфирной связи, которая способна гидролизироваться, а ее структурные фрагменты содержат гидроксильные группы, способные окисляться, придавая полимеру большую гидрофильность и способность растворяться. Кроме того, его массовая доля в древесине составляет более 70 %.

На основе полученной кинетической кривой, графическим методом показан первый порядок реакции и рассчитана константа скорости гидролитической деструкции целлюлозы (рисунок 4).

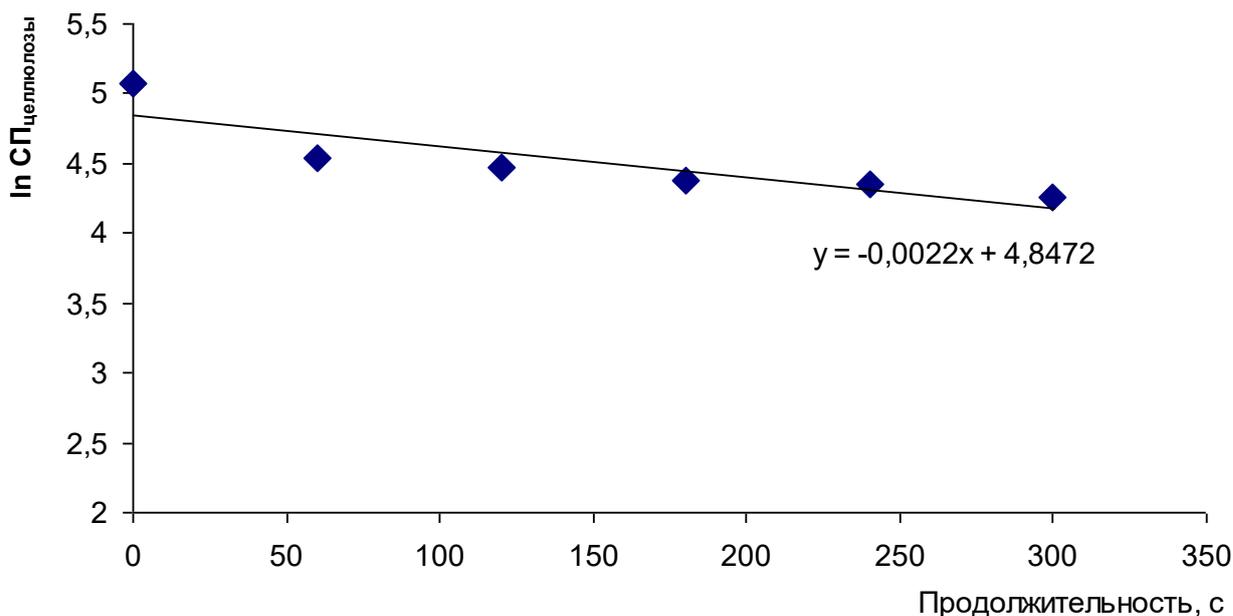


Рисунок 4 – Зависимость степени полимеризации (СП) целлюлозы от продолжительности сонолиза оксиаммонизированного растительного материала в водном растворе аммиака с концентрацией 1,1 моль/л.

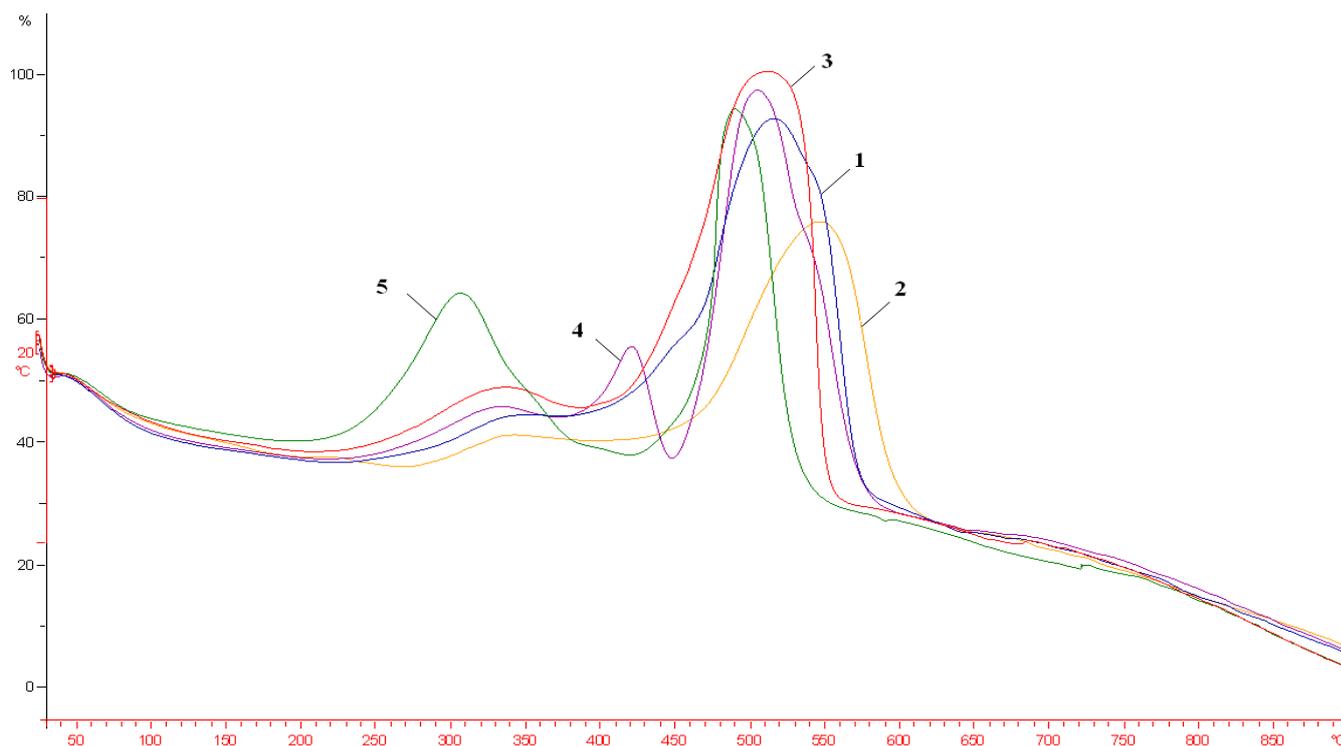
Таким образом, можно сделать вывод о том, что свободно-радикальные состояния, генерируемые сонолизом водно-щелочных сред, лежат в основе процесса химической гумификации вторичных растительных материалов. Вдвое большее значение константы скорости образования ГК объясняется тем, что результирующая половина свободно-радикальных состояний генерируется в результате механокрекинга, константа скорости которого не была учтена прямым образом. Тем не менее, полученный результат подтверждает адекватность выбранной кинетической модели сонолиза вторичного растительного сырья.

Таким образом, установлен порядок и константы скоростей основных стадий механохимически обусловленной трансформации компонентов растительного сырья в гуминовые кислоты. Показано, что движущим фактором процессов трансформации растительного сырья в гуминовые кислоты является интенсивность механохимического воздействия, интенсивность которого может быть косвенно оценена по константе скорости образования перекиси водорода в соответствующих условиях.

Особенности молекулярного строения ГК, получаемых механохимическим способом

Анализ строения ГК выполнен на основе сопоставления химического состава с «нативными» ГК исходного торфа. Исходя из представлений о наличии у макромолекул ГК каркасной и периферической части, проведены термогравиметрические исследования ГК (рисунок 5). Анализ данных показывает,

что у всех ГК на дифференциальных термограммах (ДТА) присутствуют температурные интервалы потери массы при 60–120, 120–240, 240–400 и 400–700 °С. Все термограммы аналогичны между собой по форме кривых. На термограммах наблюдается два экзоэффекта с температурными максимумами при 310–340 и 500–560 °С. Экзотермический эффект в области температур 200–430 °С соответствует убыли массы, связанной с разрушением периферической части молекул ГК. Преобладающими реакциями в этом интервале температур являются реакции окисления и последующего декарбоксилирования менее термодинамически устойчивой периферической части молекул ГК [2].



- 1 – ГК исходного торфа (**образец 1**);
 2 – ГК, выделенные после кавитационной обработки торфа в растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**образец 2**);
 3 – ГК, выделенные после кавитационной обработки торфа в растворе NaOH (**образец 3**);
 4 – ГК, выделенные после кавитационной обработки торфа в растворе KOH (**образец 4**);
 5 – ГК, выделенные после кавитационной обработки древесины сосны в растворе KOH (**образец 5**).

Рисунок 5 – Дифференциальные термограммы (ДТА) выделенных ГК

Второй экзоэффект в области температур выше 400 °С, с максимальной интенсивностью при 510–540 °С, связан с термоокислительным разрушением наиболее устойчивых полисопряженных ароматических структур каркасной части молекул ГК. По изменению массы образца из термогравиметрических кривых (ТГ) на основании ГОСТ 29127-91 рассчитаны значения убыли массы для соответствующих экзоэффектов ДТА кривых ГК – $\Delta m_{пер}$ и $\Delta m_{яд}$ (таблица 2). Так как $\Delta m_{пер}$ и $\Delta m_{яд}$ выражены в массовых процентах, то фактически данный параметр характеризует массовую долю периферической и каркасной частей молекул ГК. Поскольку ГК содержат некоторое количество зольных веществ, то

для более корректной оценки массовых долей периферической и ядерных частей ГК был произведён пересчёт убыли массы веществ на беззольное вещество – $\Delta m^*_{пер}$ и $\Delta m^*_{яд}$.

Таблица 2 – Убыль массы, рассчитанная по ГОСТ 29127-91 по результатам термогравиметрического анализа

В процентах

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
$\Delta m_{пер}$	36,1	43,4	36,6	31,3	37,6
$\Delta m_{яд}$	58,9	52,5	60,4	–	59,5
$\Delta m^*_{пер}$	38,0	45,2	37,7	–	38,7
$\Delta m^*_{яд}$	62,0	54,7	62,3	–	61,3
* – в пересчете на беззольное вещество					

Все представленные ГК имеют схожее соотношение каркасной и периферической частей для всех ГК, независимо от исходного сырья и способа получения. Явным исключением служат ГК, полученные с применением основания средней силы – водного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данные ГК имеют несколько меньшую долю каркасной части в структуре молекулы. Такое отличие может быть обусловлено меньшей интенсивностью конденсационных процессов в среде слабого основания при формировании ГК. Тем не менее, соотношение массовых долей каркасной и периферической частей укладывается в общепринятые рамки молекул ГК.

На основании результатов элементного анализа (таблица 3), следует отметить соответствие представленных данных гуминовой природе. Особенностью строения ГК, полученных в условиях механохимического воздействия, является несколько большее содержание в структуре молекул алкильных фрагментов, а также меньшее содержание кислородсодержащих групп. Наиболее существенное различие наблюдается в строении ГК, полученных из торфа в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Молекулы данных ГК имеют в своём составе большее количество атомов углерода, находящегося в окисленных формах. Причины данного отличия также могут быть объяснены различным значением констант основности щелочей (K_b), используемых для сонолиза торфа и оксиаммонизированных растительных остатков.

Таблица 3 – Элементный состав и атомные отношения ГК

В % на беззольное вещество

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
C	55,27±0,40	41,50±1,16	57,76±0,08	57,95±0,28	55,13±0,14
H	5,34±0,08	5,18±0,12	6,16±0,07	6,42±0,15	6,20±0,02
N	3,56±0,01	1,51±0,02	2,25±0,03	1,99±0,21	3,86±0,10
O	35,53±0,16	51,51±0,43	33,53±0,06	33,64±0,64	34,51±0,09
H/C	1,16	1,50	1,28	1,33	1,35
O/C	0,48	0,93	0,27	0,33	0,47
N/C	0,05	0,03	0,03	0,03	0,06
C _{ал.}	0,69	0,96	0,62	0,66	0,73

Характер электронных спектров ГК и их окраска обусловлены развитой системой сопряженных двойных связей ароматических фрагментов, в то время как алифатическая составляющая в формировании этого свойства не участвует. Поэтому, по данным оптических плотностей ГК (таблица 4), можно характеризовать соотношение углерода в каркасной и периферических частях молекул.

Таблица 4 – Оптические характеристики электронных спектров ГК

Образец	$E_{465}^{0,005\%}/E_{650}$ 1 см	E_{465}/E_{650}	E_{400}/E_{500}	E_{500}/E_{600}	E_{600}/E_{700}
1	0,0419	2,994	2,463	1,810	1,516
2	0,0417	2,610	2,211	1,676	1,454
3	0,0382	2,770	2,325	1,733	1,483
4	0,0349	2,691	2,360	1,709	1,430
5	0,0195	1,284	1,296	1,142	1,144

Особенностью электронных спектров исследуемых ГК торфа является гипохромный сдвиг, который выражен тем интенсивнее, чем больше константа основности щелочи, используемой для получения ГК. Иными словами, соотношение массовых долей ароматической (каркасной) и алифатической (периферической) частей ГК определяется силой основания, используемого при сонолизе. Это подтверждает факт образования ГК из компонентов клеточной стенки, а не гидролитической деструкции гумина. В противном случае, образующиеся ГК имели бы более высокую ароматичность, в сравнении с ГК исходного торфа, не подвергавшегося гидролитическому воздействию.

Использование для получения образца №2 специфичного основания – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ более благоприятно для получения наиболее интенсивно окрашенных растворов ГК. Предположительно, одновременно протекает окислительная деструкция и конденсация, приводя к образованию из растительного сырья и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в структуре ГК сильно окрашенных хинониминных структур. Этого не происходит в случае применения других оснований NaOH и KOH . Кроме того, можно сделать заключение о неприменимости электронных спектров в качестве параметра, описывающего соотношение каркасной и периферической частей молекулы ГК, в случае если для сонолиза используется $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Интенсивность электронных спектров ГК, полученных в результате сонолиза продукта механохимического окислительного аммонолиза древесины сосны, характеризуется существенно более низкими значениями, свидетельствующими о преобладании в структуре данных ГК периферической части над каркасной. В целом, интенсивность оптической плотности образца №5 соответствует интенсивности оптической плотности ГК, выделенных из тундровых почв. Обладая наименьшей степенью бензоидности, образцы №2 и №5 можно охарактеризовать как наименее «зрелые» ГК. Это предположение подтверждают и результаты вискозиметрического исследования молекулярной массы ГК:

Образец № 1	61400±2250	кг/кмоль
Образец № 2	105500±5000	кг/моль
Образец № 3	50000±5000	кг/моль
Образец № 4	51000±4000	кг/моль
Образец № 5	305000±4000	кг/моль

Следуя гипотезе о формировании периферической части ГК из «осколков» полиозных фрагментов, можно предположить, что молекулярная масса ГК тем больше, чем меньше сила основания, используемого для процесса механохимического воздействия. При этом, также имеет значение массовая доля углеводной части в составе растительного сырья.

Данные гель-хроматографии ГК (рисунок 6) также свидетельствуют о высокомолекулярном и полидисперсном характере исследуемых образцов. Во всех ГК, независимо от способа получения, преобладающей является высокомолекулярная фракция с молекулярной массой 50000 – 60000, при этом её доля тем выше, чем более сильное основание используется при гидродинамическом кавитационном воздействии.

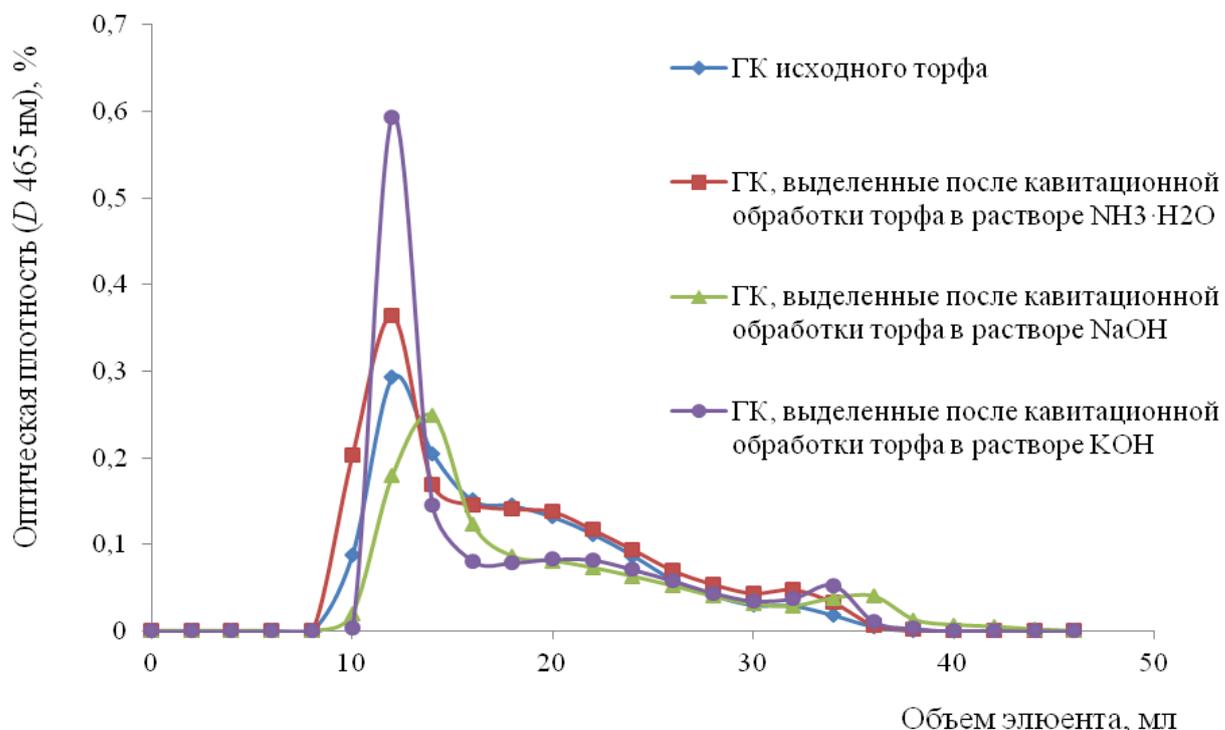


Рисунок 6 – Гель-хроматограммы полученных ГК

Сравнительный анализ полос поглощения ИК-спектров ГК, а также их интенсивностей свидетельствует о схожести их функционального состава по количественному и по качественному содержанию (таблица 5). На основании этого можно утверждать о соответствии функционального состава полученных веществ химическому составу ГК торфа.

Сопоставление спектральных коэффициентов с литературными данными позволяет отметить сходство их функционального состава с ГК, выделенными из торфов осоково-сфагновой топи. Анализ результатов количественной ЯМР ¹³C спектроскопии ГК показал, что содержание ароматических фрагментов в

большинстве препаратов составляет 19- 37 % отн. (таблица 6). Значение общей ароматичности (f_a) ГК, полученных механохимически близко к значениям f_a гуминоподобных веществ, выделенных из оксиаммонизированных растительных остатков – 25 %, технических лигнинов – 25-27 %, и ГК торфа – 31-38 %, и значительно ниже, чем у ГК почв и углей (50-60 % отн.).

Таблица 5 – Спектральные коэффициенты ГК по данным ИК-спектров

Образец	$\text{OH}_{3400}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{C}=\text{O}_{1720}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{C}=\text{O}_{1270}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{C}_{\text{алк.}2920}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{CO}_{1070}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{OH}_{3400}/$ $\text{C}_{\text{алк.}2920}$	$\text{CO}_{1720}/$ $\text{C}_{\text{алк.}2920}$	$\text{CO}_{1270}/$ $\text{C}_{\text{алк.}2920}$	$\text{CO}_{1070}/$ $\text{C}_{\text{алк.}2920}$
1	0,96	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98	1,00	1,01	0,99
2	0,99	0,97	0,97	1,01	0,98	0,99	0,96	0,96	0,97
3	0,96	0,98	0,98	1,01	0,97	0,95	0,97	0,97	0,95
4	1,03	0,99	0,95	1,08	0,95	0,95	0,91	0,87	0,87
5	1,11	–	1,03	1,01	1,12	1,10	–	1,02	1,10

Таблица 6 – Параметры фрагментного состава ГК из спектров ЯМР ^{13}C

Фрагменты	q_x , отн. %				
	Образец ГК № 1	Образец ГК № 2	Образец ГК № 3	Образец ГК № 4	Образец ГК № 5
$\text{CO}_{\text{хин.}}$	4,7	5,5	3,8	–	7,1
$\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1,1	1,7	1,7	12,6	0,9
$\text{C}_{\text{неорг}}$	–	–	–	1,1	–
$\text{C}_{\text{ар-O}}, \text{C}_{\text{ар-N}}$	2,5	2,2	2,7	1,0	8,8
$\text{C}_{\text{ар. C, H}}$	22,0	16,2	22,5	23,0	28,5
$\text{C}_{\text{I углеводо}}$	8,1	9,4	11,9	–	1,4
$\text{C}_{\alpha, \beta-\text{O-4}}$	–	–	–	–	4,3
CHO, CHN	17,6	13,3	12,6	11,9	9,5
CH_2O	5,14	3,6	3,32	4,5	5,7
CH_3O	8,9	7,7	7,29	6,6	6,4
$\text{C}_{\text{алк}}$	30,3	40,3	34,1	45,2	27,4
f_a	24,5	18,4	25,2	24,0	37,3

Используя данные таблицы 6, можно оценить содержание «лигнинной» компоненты в составе ГК. Присутствие «лигнинных» составляющих в ГК, полученных из древесины сосны (образец ГК № 5), подтверждается сигналами в диапазоне 93-80 м.д., принадлежащими атомам углерода в связях $\alpha\text{-O-4}$ - и $\beta\text{-O-4}$ (C_{α} , $\beta\text{-O-4}$), а также по наличию сигнала CH_3O -групп (~58 м. д.). За основу расчетов приняли относительное содержание атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C , принадлежащих CH_3O -группам, которое соответствует количеству атомов углерода метоксильных групп, приходящихся на одно ароматическое кольцо лигнинов травянистых растений $n = 1,2$.

Долю ароматических атомов углерода, принадлежащих лигнину ($q_{\text{Cар}}$), рассчитывали по формуле

$$q_{Caa} = q_{CH_3O} \times \frac{6}{n} \quad (8)$$

Определенное по соотношению (8) значение $q_{Cар}$, составляющее 32,0–38,5 % отн. свидетельствует о том, что ароматическая часть молекул ГК образована в основном продуктами окислительной конденсации фрагментов лигнина. При этом стоит подчеркнуть, что вовлеченность лигнинных фрагментов с наибольшим сохранением числа лигнин-лигнинных связей характерна для «молодых» ГК, полученных из древесины сосны.

Долю атомов углерода, принадлежащих атомам углерода в α -O-4- и β -O-4-связях ($q_{\alpha,\beta-O-4}$), как и содержание атомов углерода метоксильных групп (q_{CH_3O}), определяли непосредственно из спектров ЯМР ^{13}C (диапазон ХС 93-80 и 58-54 м.д.).

Таким образом, получали значение параметра $q_{\text{лигнина}}$ – сумму долей атомов углерода, принадлежащих фрагментам макромолекул лигнина:

$$q_{\text{лигнина}} = q_{Caa} + q_{CH_3O} + q_{\alpha,\beta-O-4} \quad (9)$$

Рассчитанное по соотношению (9) содержание лигнинной компоненты в ГК, полученных из древесины сосны, составило до 34 % отн. Для ГК, полученных в результате кавитации торфа в водно-щелочной среде, не удалось выявить α,β -O-4 лигнин-лигнинные связи, что позволяет говорить об отсутствии в структуре данных ГК лигнинных фрагментов.

Соотношение ароматических и алифатических атомов углерода, рассчитанное по отношению

$$\frac{f_a}{C_{алк} + CHO + CH_2O + CH_3O}, \quad (10)$$

указывает на то, что в составе ГК преобладают алифатические структурные фрагменты, их содержание в 1,5-2 раза превышает содержание ароматических фрагментов:

Образец № 1	0,46
Образец № 2	0,49
Образец № 3	0,45
Образец № 4	0,44
Образец № 5	0,99

Для образца ГК № 5 следует отметить большую ароматичность, что, очевидно, связано с особенностями химического состава вторичного растительного сырья, использованного для его получения.

Анализ распределения углеродных атомов по различным типам в области ХС 103–96 м.д. (аномерные атомы углеводов) и 80–65 м.д. (CHO- и CH₂O-фрагменты) спектра ЯМР ^{13}C ГК показывает, что препараты содержат значительное количество углеводов фрагментов. Если принять за основу расчета относительное содержание аномерных атомов углерода в углеводных фрагментах

спектра ЯМР ^{13}C ($\text{C1}_{\text{угл}}$, таблица 6), то в пересчете на ксиланы и маннаны для образцов ГК №4, №5, количество углеводных фрагментов, рассчитанное по соотношению (11) в ГК из древесины сосны составило 8,6 % отн. и 64,7–85,9 % для ГК, полученных из торфа:

$$C_{\text{угл}} = q_{\text{угл}} \cdot [C] \cdot \frac{M_{\text{угл}}}{12} \quad (11)$$

Здесь $C_{\text{угл}}$ – содержание углеводов в препарате, % масс.; $q_{\text{угл}}$ – доля аномерных атомов углерода в углеводных фрагментах, сигналы которых находятся в области 103–94 м.д. спектра ЯМР ^{13}C ; $M_{\text{угл}}$ – молекулярная масса углеводных колец ($M_{\text{угл}}$ ксилозы = 150).

В диапазоне алкильных атомов углерода спектра ЯМР ^{13}C наблюдается интенсивный сигнал с ХС 29–30 м.д., который указывает на присутствие в составе ГК алифатических цепей с длиной цепи более 7 атомов углерода. Из этого можно сделать вывод об участии воскоподобных веществ торфа в формировании структуры ГК.

Многие свойства ГК и гуминоподобных веществ определяются типом и количеством функциональных групп в их составе. В таблице 7 приведены данные о содержании различных функциональных групп в полученных ГК.

Известна тесная взаимосвязь между показателями физиологической активности и соотношением количества активных функциональных групп и $\text{C}_{\text{алкО}}$ -фрагментов (гидрофильные фрагменты) к ароматической составляющей (гидрофобные фрагменты) в ГК. Наблюдающееся вследствие механохимического воздействия увеличение общего количества полярных групп, наряду с близким значением числа ароматических фрагментов, может указывать на возрастающую физиологическую активность полученных веществ в сравнении с ГК исходного торфа.

Таблица 7 – Содержание функциональных групп в ГК

Содержание в процентах

Функциональные группы	Содержание (C_x)				
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
$\text{CO}_{\text{кет, альд.}}$	–	–	–	–	–
$\text{CO}_{\text{хин}}$	6,17	–	5,16	7,12	6,89
COOH	2,39	12,6	3,72	3,42	1,43
C(O)OR	–	–	–	–	–
$\text{OH}_{\text{фен}}$	3,64	–	10,88	2,96	8,82
OCH_3	12,89	9,94	10,88	11,00	6,87

Сравнительный анализ фрагментного состава ГК, показал, что по своему составу полученные вещества наиболее близки к ГК верховых торфов с низкой степенью разложения. Вместе с тем, ГК, полученные механохимическим способом отличает меньшее содержание ароматических фрагментов и большее содержание алкоксифрагментов. Образцы данных ГК обладают существенно более высоким содержанием гидрофильных фрагментов, что может быть причиной более высокой биологической активности в сравнении с «нативными»

торфяными ГК.

Химические превращения основных компонентов вторичного растительного сырья

В образовании ГК принимают все компоненты клеточной стенки растений (таблица 8). Образование ГК из компонентов клеточной стенки доказано опытом с повторной кавитационной обработкой промытого и высушенного твёрдого остатка (ТО) торфа (лишённого гуминовых веществ), в результате которой также образуются ГК с практическим выходом 14,0-15,1 % в зависимости от используемого основания. Гуминовая природа образующихся веществ доказана сопоставлением элементного состава, ИК-спектроскопии, величины молекулярных масс, молекулярно-массовым распределением (таблицы 9-11, рисунок 7).

Таблица 8 – Содержание основных компонентов верхового сфагнового торфа (степень разложения 20 %), подвергнутого кавитационному воздействию в водных растворах щелочей

В процентах

Компоненты	Исходный торф	После кавитационной обработки в растворе		
		NH ₃ H ₂ O	NaOH	KOH
Битумы	10,6±0,6	3,0±0,9	2,2±0,8	3,6±1,1
Лигнин	37,3±1,4	16,5±0,3	10,2±1,1	8,5±0,9
Целлюлоза	15,9±1,3	5,6±0,9	6,8±1,5	6,1±1,8
ГК	19,9±3,1	51,2±1,2	51,8±3,9	52,4±2,3

Таблица 9 – Элементный состав веществ, полученных в растворе NaOH

Содержание в процентах

Образец	Содержание элементов				H/C	N/C	O/C
	C	H	N	O			
ГК, полученная экстракцией торфа	55,41±0,40	5,33±0,08	3,36±0,01	35,90	1,1	5,2*10 ⁻²	0,5
ГК, полученная кавитацией торфа	57,76±0,08	6,16±0,07	2,25±0,03	33,83	1,3	3,3*10 ⁻²	0,4
ГК, полученная кавитацией ТО	57,71±0,18	6,72±0,01	2,09±0,01	33,48	1,4	3,1*10 ⁻²	0,4

Таблица 10 – Отношение оптической плотности полос поглощения ИК-спектров веществ, полученных в растворе NaOH

Объекты	Отношение оптических плотностей				
	D ₃₄₀₀ /D ₁₆₁₀	D ₁₇₁₀ /D ₁₆₁₀	D ₁₂₆₀ /D ₁₆₁₀	D ₂₉₂₀ /D ₁₆₁₀	D ₁₀₇₀ /D ₁₆₁₀
ГК, полученная экстракцией торфа	0,96	0,98	0,99	0,98	0,98
ГК, полученная кавитацией торфа	0,99	0,97	0,97	1,01	0,98
ГК, полученная кавитацией ТО	0,99	1,04	1,07	0,92	-

Таблица 11 – Молекулярные массы (ММ) ГК, полученных в растворе NaOH

В дальтонах

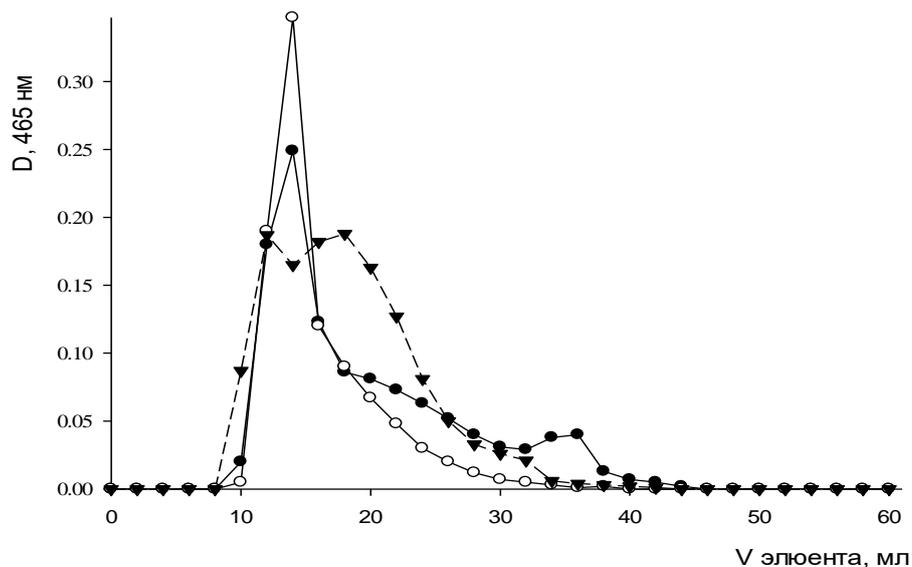
Название образца	ММ
ГК, полученная экстракцией торфа	61400±2250
ГК, полученная кавитацией торфа	105500±5000
ГК, полученная кавитацией ТО	517000±3260

Отличительной особенностью искусственно полученных ГК является ММ, а также её мономолекулярное распределение. Наряду с образованием «новых» молекул, «нативные» ГК торфа в процессе кавитации увеличивают ММ в 1,7 раза вследствие конденсационных процессов. Исходя из ранее полученных данных, можно предположить о значительной степени участия лигнина, наряду с другими компонентами в данном процессе. Сопоставление химического состава диоксанлигина (ДЛ), выделенного из исходного торфа и ТО, показало, что элементный состав лигнина, полученного из ТО, имеет повышенное содержание углерода и водорода на фоне снижения массовой доли кислорода (таблица 12).

Таблица 12 – Элементный состав и атомные отношения образцов лигнина

Содержание элементов в процентах

Образцы	Содержание элементов				Н/С	О/С	N/С	ω
	С	Н	N	О				
ДЛ _{ИТ}	63,8±0,1	8,6±0,5	0,9±0,1	26,7±0,6	1,6	0,3	0,01	+0,75
ДЛ _{NH3}	72,5±0,0	10,1±0,0	1,0±0,1	16,4±0,1	1,7	0,2	0,01	+0,31
ДЛ _{NaOH}	72,1±0,1	11,1±0,1	0,4±0,1	16,4±0,6	1,8	0,2	0,00	+0,29

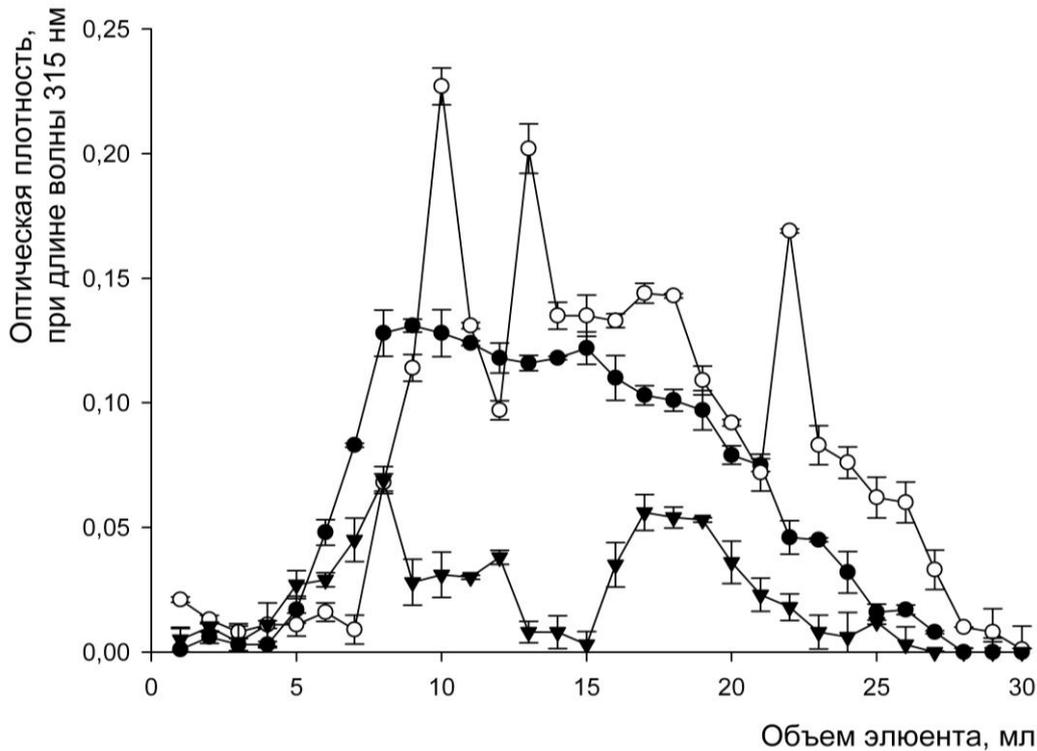


▼ - ГК, полученная щелочной экстракцией торфа; ● - ГК, полученная кавитацией торфа; ○ - Вещество, полученное из ТО путём его повторной кавитации.

Рисунок 7 – Гель-хроматограммы полученных ГК

Это указывает на протекание процессов конденсации с образованием воды в качестве аддукта реакции. В тоже время близость атомных отношений полученных препаратов и лигнина исходного торфа указывает на незначительный характер таких химических изменений структуры полимера. Описываемые изменения могут протекать следующим образом. На первом этапе кавитации лигнин подвергается щелочному гидролизу по всем типам эфирных связей. В результате этого в составе лигнина должно происходить накопление заметного количества гидроксильных групп, чувствительных к окислительному действию перекиси водорода, которая образуется из молекул воды в результате кавитации водно-щелочных растворов. Как всякий окислительный процесс, окисление лигнина должно носить свободно-радикальный характер, и можно с большой долей вероятности предположить образование в процессе окисления лигнина макрорадикалов, способных рекомбинироваться между собой. Таким образом, на втором этапе трансформаций лигнина, обусловленных кавитацией, происходят конденсационные превращения хинонных и гидрохинонных фрагментов, образующихся в результате окисления фенольных групп.

Доказательством протекания данных процессов является накопление двух фракций лигнина с существенно отличающимися молекулярными массами, по сравнению с исходным препаратом лигнина (рисунок 8). Фракции с большей молекулярной массой образуются в результате конденсационных превращений макромолекул лигнина. Фракции лигнина с меньшей молекулярной массой образуются в результате глубоко протекающего щелочного гидролиза α -O-4 и β -O-4 простых эфирных связей. Происходит снижение степени его ароматичности в результате кавитации (рост отношения Н/С). Поскольку окислительный характер воздействия не допускает протекания процессов гидрирования, то данные изменения химической структуры можно объяснить окислением арильных фрагментов в фенилпропановых структурных элементах лигнина. Однако этот процесс менее выражен на фоне конденсационных превращений лигнина. На это указывает уменьшение степени окисленности лигнина ω . По-видимому, конденсация сопряжена с процессом деметоксилирования лигнина и образования углерод-углеродных арил-арильных связей.



● – выделенного из исходного торфа, ○ – выделенного после кавитации торфа в растворе аммиака, ▼ – выделенного после кавитации торфа в растворе гидроксида натрия

Рисунок 8 – Гель-хроматограмма препаратов лигнина

Данные ИК-спектроскопии подтверждают характер описанных химических превращений (таблица 13).

Таблица 13 – Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах лигнинов к оптическим плотностям лигнина исходного торфа

Объект	Отношение оптических плотностей						
	D_{3400}/D_{3400}	D_{2920}/D_{2920}	D_{1740}/D_{1740}	D_{1630}/D_{1630}	D_{1600}/D_{1600}	D_{1270}/D_{1270}	D_{1083}/D_{1084}
ДЛ _{NH₃}	0,89	0,94	0,87	0,95	0,99	0,92	1,07
ДЛ _{NaOH}	0,55	0,71	0,67	0,59	0,59	0,64	0,62
ДЛ _{КОН}	0,55	0,71	0,67	0,59	0,59	0,64	0,60

Представленные значения рассчитаны путем отнесения интенсивностей соответствующих полос поглощения полученных препаратов и лигнина, выделенного из исходного торфа. Из данных ИК-спектроскопии следует, что основным структурным звеном исследуемых препаратов лигнина являются гваяцильные фрагменты (полоса поглощения при 1270 см⁻¹, характеризующая скелетные колебания гваяцильного кольца), связанные простыми эфирными связями (полоса поглощения при 1084 см⁻¹, характеризующая деформационные колебания С–О во вторичных спиртах и эфирах). В процессе механохимической обработки торфа в щелочных средах, согласно данным ИК-спектроскопии, происходит гидролиз эфирных связей, наряду с возможным расщеплением β-углеродной связи фенилпропанового звена и деметоксилированием (полоса

поглощения при 2920 см^{-1} , характеризующая валентные колебания С–Н алкильных фрагментов лигнина). Глубина щелочного гидролиза, сопровождающегося окислительной деструкцией тем больше, чем более сильное основание используется при кавитации. Образующиеся в результате гидролиза гидроксильные группы подвержены окислению (уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3400 см^{-1} , характеризующей валентные колебания О–Н). При этом возможными продуктами окисления гидроксильных групп должны быть карбонильные и карбоксильные группы. Однако, уменьшение интенсивности полос поглощения при 1630 см^{-1} (валентные колебания С=О в карбонильных несопряженных группах) и 1740 см^{-1} (валентные колебания С=О в карбоксильных группах) может указывать на их дальнейшие превращения. При этом наиболее вероятным представляется декарбоксилирование в щелочной среде.

Окислительные процессы также затрагивают и бензольные кольца лигнина (полоса поглощения при 1600 см^{-1} , характеризующая скелетные колебания бензольного кольца). При этом обращает на себя внимание одинаковое изменение интенсивностей полос спектров, характеризующих содержание бензольных и карбонильных групп. Наиболее вероятным объяснением данного факта является то, что подавляющее число карбонильных групп имеют бензохинонную природу.

С учетом описанных изменений лигнина следует ожидать наиболее частого присутствия в его структуре ароматических фрагментов. В этой связи дальнейшая интерпретация спектров, в рамках описания индивидуальных образцов лигнина, проводилась путем сопоставления спектральных коэффициентов, рассчитанных отнесением интенсивности характеристических полос поглощения к интенсивности полосы при 1600 см^{-1} , характеризующей число ароматических полисопряженных связей в препаратах лигнина (таблица 14).

Таблица 14 – Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах лигнинов

Объекты	Отношение оптических плотностей					
	D_{3400}/D_{1600}	D_{2920}/D_{1600}	D_{1740}/D_{1600}	D_{1630}/D_{1600}	D_{1270}/D_{1600}	D_{1084}/D_{1600}
ДЛ _{ИГ}	1,22	1,58	1,19	1,00	1,03	0,95
ДЛ _{ННЗ}	1,09	1,49	0,98	0,95	0,95	1,02
ДЛ _{NaOH}	1,14	1,87	1,25	1,00	1,00	0,99
ДЛ _{кон}	1,14	1,87	1,25	1,00	1,00	0,95

Молекулы лигнина построены из окисленных гваяцильных и гидрохинонных фрагментов, соединенных эфирными связями или углеродными связями метиленовой группы. Часть гваяцильных фрагментов окислена до 3,4-дигидроксибензойной кислоты. Подтверждают такой характер окислительных превращений и результаты исследования функционального состава препаратов лигнина (таблица 15).

Таблица 15 – Функциональный состав лигнинов торфа, подвергнутого кавитации в различных щелочах

Образцы	В процентах	
	Содержание групп	

	-COOH	-OH _{фен}	-C=O
ДЛ _{ИТ}	6,2±0,30	21,1±0,33	7,62±0,90
ДЛ _{ННЗ}	5,4±0,11	19,1±0,49	7,36±0,80
ДЛ _{NaOH}	3,9±0,30	27,2±1,50	9,06±0,89

Видно, что препараты лигнина накапливают в своем составе фенольные и карбонильные группы, очевидно входящие в состав хинонных и гидрохинонных фрагментов. Более глубокое окисление фрагментов 3,4-дигидроксибензойной кислоты приводит к образованию пирокатехинных и орто-бензохинонных структур. Дальнейшее окисление приводит к разрыву бензольного кольца с образованием двух карбоксильных групп по месту разрыва.

В процессе кавитации торфа в водном растворе аммиака наблюдается изменение характера кривой гель-хроматограммы лигнина, заключающееся в появлении четырех четко выраженных высокомолекулярных фракций. Использование более сильного основания приводит к «исчезновению» среднемолекулярных фракций лигнина исходного торфа и появлению в низкомолекулярной области кривой гель-хроматограммы трех пиков, т.е. интенсивной деструкции лигнина в результате кавитации в растворе NaOH. Можно предположить, что именно низкомолекулярные фракции лигнина участвуют в формировании «каркасной» части гуминовых веществ при кавитации вторичного растительного сырья в щелочных средах.

Углеводные компоненты клеточной стенки также подвержены значительным изменениям (таблицы 8, 16). Снижение их массовой доли в твердом остатке, наряду с существенным уменьшением степени полимеризации целлюлозы (таблица 17), указывает на гидролитическую деструкцию в процессе кавитации растительного сырья в растворе щелочи.

Таблица 16 – Содержание основных компонентов в составе древесины сосны, подвергнутой механохимическому воздействию в водном растворе щелочи

В процентах

Содержание компонентов	Древесина сосны	Продукт трибохимического окисления древесины сосны персульфатом аммония в среде водного аммиака (ОМДС)	Продукт кавитации ОМДС
Экстрактивные вещества	2,5±0,0	0,4±0,1	0,8±0,2
Холоцеллюлозы	72,3±0,1	33,6±0,2	–
Целлюлоза	39,6±0,1	33,0±0,3	8,1±0,2
Лигнин	26,3±0,0	35,0±0,1	49,9±0,1
Гуминовые кислоты	–	0,2±0,0	10,5±0,2

Таблица 17 – Степень полимеризации целлюлоз, выделенных из твердого остатка (ТО) торфа и ОМДС после кавитации в водных растворах щелочей

Образец целлюлозы, выделенный из:	Степень полимеризации
исходного торфа	215
ОМДС	130

ТО торфа в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84
ТО торфа в растворе NaOH	72
ТО торфа в растворе KOH	70
продукта кавитации ОМДС	70

Гидролитическое разрушение целлюлозы происходит до некоторого предельного значения, независимо от типа используемого сырья. Очевидно, полнота деструкции целлюлозы определяется условиями и интенсивностью механохимического воздействия. Наряду со щелочным гидролизом, интенсивно протекает окисление самой молекулы целлюлозы (таблица 18).

Таблица 18 – Элементный состав и атомные отношения целлюлоз, выделенных из ТО торфа и ОМДС после кавитации в водных растворах щелочей

Содержание элементов в процентах

Образец целлюлозы, выделенный из:	С	Н	N	O	H/C	O/C	N/C
исходного торфа	41,6±0,1	5,8±0,0	2,1±0,0	50,5	1,6	0,9	0,04
ОМДС	38,5±0,3	5,9±0,1	0,9±0,0	54,7	1,8	1,1	0,02
торфа, окисленного в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38,4±0,3	4,9±0,0	1,1±0,0	55,6	1,5	1,1	0,02
торфа, окисленного в NaOH	37,6±0,3	4,1±0,1	0,6±0,0	57,7	1,3	1,1	0,01
торфа, окисленного в KOH	37,8±0,2	3,9±0,0	0,5±0,0	57,8	1,2	1,1	0,01
продукта кавитации ОМДС	38,4±0,3	5,1±0,0	1,1±0,0	55,4	1,6	1,1	0,02

Интенсивность окисления целлюлозы детерминирована силой основания. Происходит значительное уменьшение элементного углерода. Можно предположить, что на стадии трибохимического воздействия преимущественному окислению подвергается первичный гидроксил глюкозидного кольца, что приводит к трансформации отдельных участков цепи целлюлозы к структуре, напоминающей полиглюкуроновую кислоту. Последующая кавитация в водных растворах щелочей приводит к декарбоксилированию, в результате которого глюкуроновый фрагмент окисленной целлюлозы трансформируется в ксилозидный. При этом вся молекула окисленной целлюлозы превращается в нерегулярный полимер полиглюкуроноксилозной химической природы. Результаты анализа функционального состава целлюлоз подтверждают правоту данного предположения (таблица 19).

Таблица 19 – Функциональный состав целлюлозы выделенной из торфа, подвергнутого кавитации в водных растворах щелочей

В процентах

Образец целлюлозы, выделенный из:	-COOH	C-OH	C=O
исходного торфа	3,76±0,21	8,02	1,86±0,14
торфа, обработанного в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,23±0,28	6,77	1,88±0,07
торфа, обработанного в растворе NaOH	0,73±0,11	4,09	0,59±0,11

Интенсивность данных процессов напрямую коррелируется с силой используемого основания. Так, использование водного раствора аммиака не

влияет на содержание карбонильных групп, чего нельзя сказать о более сильном основании – гидроксиде натрия. При этом использование более сильного основания при кавитации ведёт к снижению содержания всех типов кислородсодержащих групп. Очевидной причиной этого является щелочной гидролиз или окислительное расщепление глюкозидного кольца полимера.

Подтверждением подобного утверждения являются данные ИК-спектроскопии целлюлоз, согласно которым, в молекуле целлюлозы происходит уменьшение числа первичных гидроксильных групп (полоса поглощения при 2922 см^{-1} 1280 см^{-1}), наряду с уменьшением общего числа карбоксильных групп (полоса поглощения при 1740 см^{-1}) и менее выраженным уменьшением числа карбонильных групп (полоса поглощения при 1630 см^{-1}). Поскольку полосы поглощения при 2922 см^{-1} 1280 см^{-1} все же присутствуют в спектрах окисленных целлюлоз, то можно утверждать, что окисление первичных гидроксидов носит случайный характер. Это приводит к тому, что молекула окисленной целлюлозы построена из случайно повторяющихся мономеров глюкозы, глюкуроновой кислоты, ксилитозы и продуктов их дальнейшего окисления.

Исследование петролейных экстрактов торфяного воска выделенных из ТО торфа показало, что его массовая доля в процессе кавитации существенно снижается (таблица 20). При этом воск подвержен окислению и фиксации азота из водно-амиачного раствора реакционной среды (таблица 21).

Таблица 20 – Практический выход торфяного воска

В процентах

Исследуемый образец	Практический выход воска
Исходный торф	$2,57 \pm 0,30$
ТО	$2,34 \pm 0,39$
ТО в пересчете на исходное вещество	1,17

Таблица 21 – Элементный состав и атомные отношения воска

Содержание элементов в процентах

Образец	N,	C	H	O	H/C	O/C	N/C
Воск, выделенный из исходного торфа	0	$77,2 \pm 0,9$	$10,9 \pm 1,4$	$12,6 \pm 2,3$	0,847	0,058	0,000
Воск, выделенный из оксиаммонизированного торфа	$0,4 \pm 0,0$	$79,0 \pm 0,7$	$12,6 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,7$	0,957	0,038	0,004

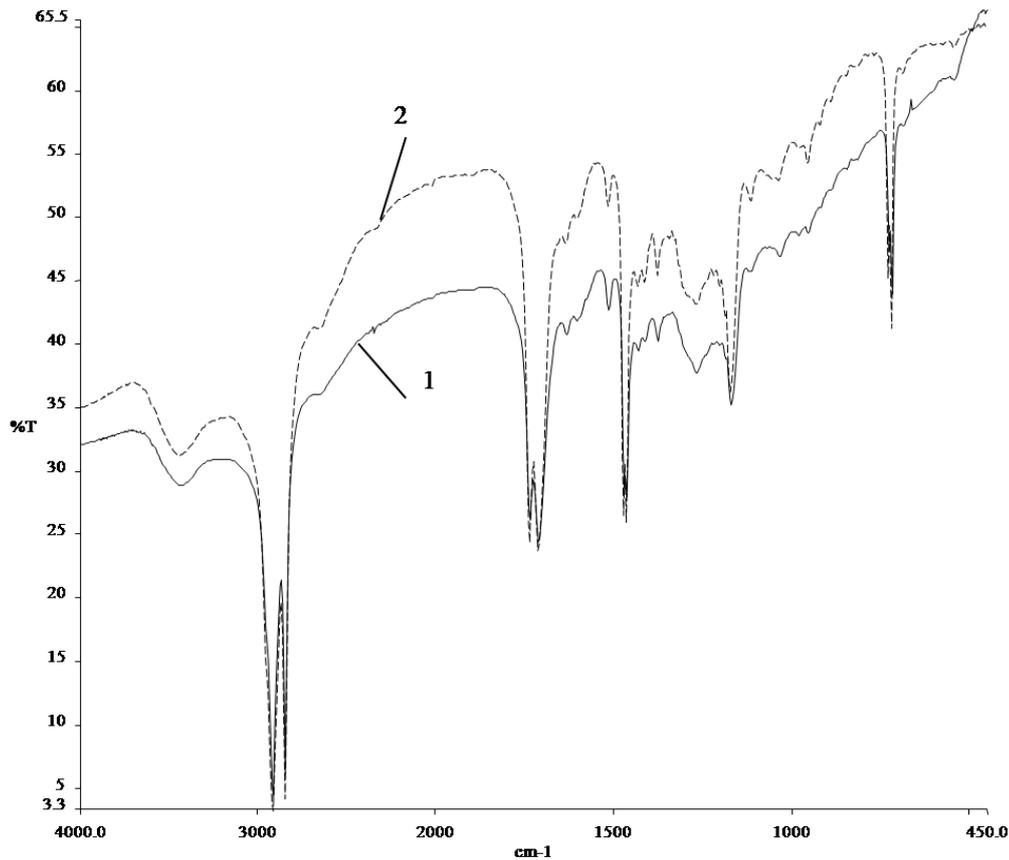
Кавитация торфа в водно-щелочных средах способствует интенсивному протеканию конденсационных процессов молекул торфяного воска, сопровождающемуся уменьшением числа кислородсодержащих групп и образованием дополнительного числа углерод-углеродных связей. Уменьшение числа атомов кислорода указывает на преобладание конденсационных процессов над окислительными процессами превращения воска. Рост атомного отношения O/C указывает на участие в конденсационных процессах кислородсодержащих функциональных групп. Можно предположить, что окисление затрагивает гидроксильные группы воска, трансформируя их в карбонильные группы.

Известно, что первичные одноатомные спирты способны окисляться до альдегидов. Также известно то, что альдегиды, содержащие атомы водорода при α -углеродном атоме склонны к альдольной конденсации в водных растворах щелочей при температуре близкой к комнатной. Таким образом, наиболее вероятным механизмом конденсационных превращений торфяных восков при сонолизе будет альдольная конденсация.

Можно предположить взаимодействие некоторого количества образующихся в результате окисления карбонильных групп с молекулами аммиака, приводящее к образованию иминов. Также можно предположить связывание азота посредством образования карбамидных групп.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают правоту высказанной гипотезы с оговоркой о неразличимости связей C-N и C-O (рисунок 9). У торфяного воска, выделенного ТО, наблюдается увеличение полос поглощения при длине волн 720, 1462, 2920 и 2850 см^{-1} . Это указывает на рост числа метиленовых групп в структуре молекулы воска. В результате кавитации происходит образование дополнительного числа карбонильных и карбоксильных групп, на что, в частности, указывает значительное усиление полос поглощения при 1720 и 1740 см^{-1} соответственно. Увеличение интенсивности полосы при 1080 см^{-1} указывает на образование дополнительного количества гидроксильных групп связанных с вторичным атомом углерода.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают высказанное предположение об интенсивно протекающем в составе торфяного воска щелочном гидролизе, сопровождающемся окислением спиртов до альдегидов с их последующей альдольной конденсацией.

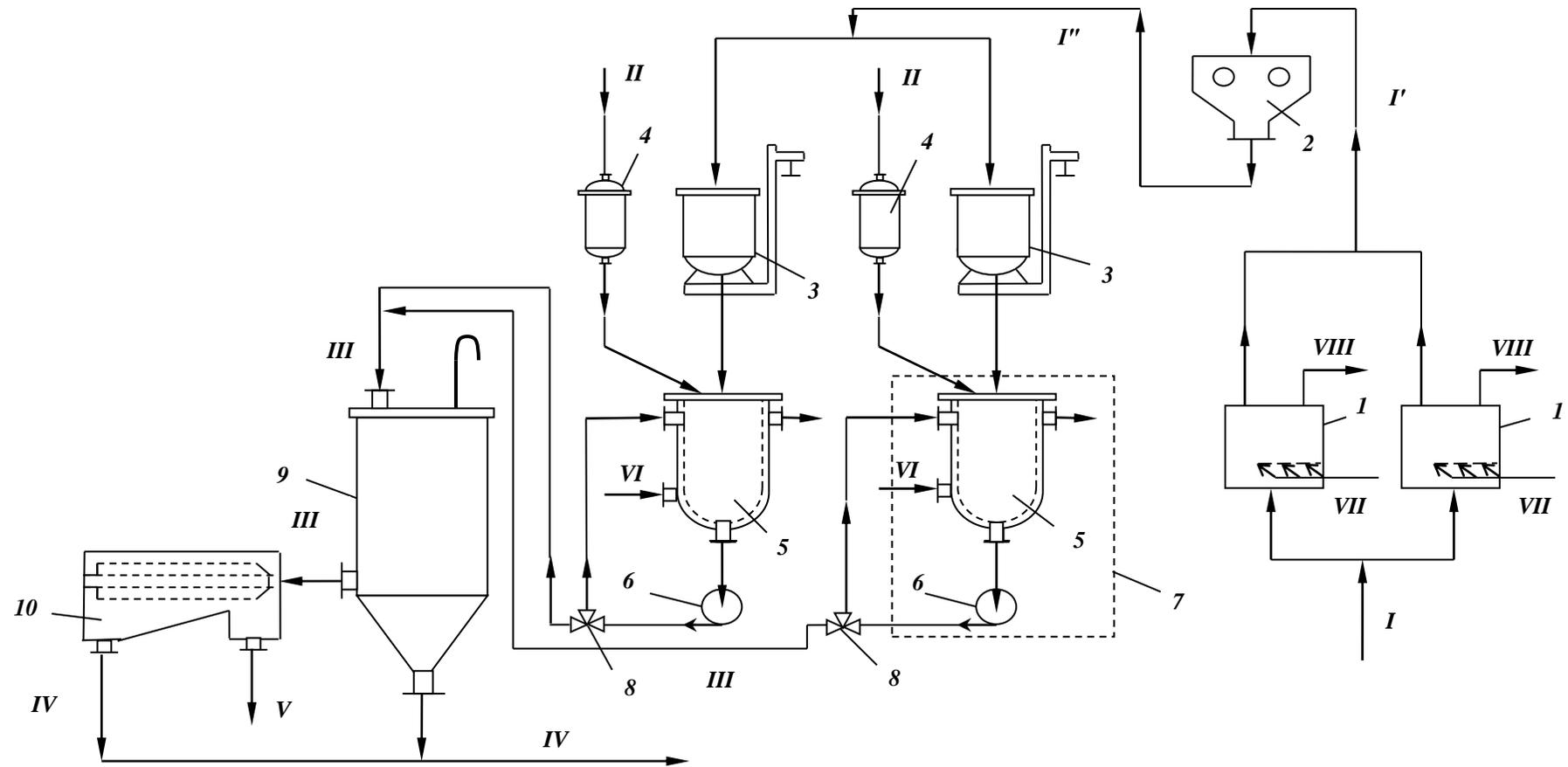


1 – воск, полученный из исходного торфа; 2 – воск, полученный из ТО торфа
Рисунок 9 – ИК-спектры восков

Технологические основы получения растворов гуматов из торфа различного ботанического состава и степени разложения

На основе механохимического способа получения гуминовых кислот и гуматов из торфа в рамках данного исследования создана укрупненная опытно-промышленная установка по производству жидких гуминовых удобрений «Гумовит». Производительность установки составляет 350 тыс. литров в год. Установка включает в себя три основных блока: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок выделения продукта и его розлива (рисунок 10).

Готовой продукцией является 1 % (масс.) водно-аммиачный раствор гумата аммония, получаемый в установке окислительного аммонолиза торфа, очищенный в узле сепарации и используемый в качестве товарной продукции – жидкого гуминового удобрения «Гумовит». Особенностью описанного технологического процесса является полное (безотходное) использование торфяного сырья для получения раствора гумата (таблица 22). К числу других преимуществ описанной технологической схемы можно отнести её энергоэффективность и универсальность (таблица 23). Под универсальностью понимается применимость фактически всех видов торфа в качестве сырья для производства гуматов.



I – сушильные шкафы, *2* – дробилка молотковая, *3* – весовые мерники, *4* – объёмные мерники, *5* – реакторы, *6* – аппарат конструкции Петракова А.Д., *7* – реакторный блок, *8* – трёхходовой кран, *9* – сборник суспензии, *10* – центрифуга.

Технологические потоки: *I* – мокрый торф, *I'* – высушенный торф, *I''* – высушенный измельчённый торф; *II* – аммиак, *III* – продуктовая суспензия, *IV* – твёрдый остаток (на вторичные процессы), *V* – «Гумовит» (на склад), *VI* – теплоноситель, *VII* – сухой воздух, *VIII* – отработанный воздух.

Рисунок 10 – Технологическая схема укрупнённой опытно-промышленной установки по производству жидкого гуминового удобрения «Гумовит»

Таблица 22 – Нормы образования отходов производства на 1 м³ готовой продукции

Вид отхода	Наименование отхода	Направление использования	Нормы образования отходов, кг	
			по проекту	примечание
Твердые отходы	Нерастворимая часть торфо-гуминового комплекса	Вторичное сырье для производства твердого органического удобрения	9,13	–

Таблица 23 – Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода на 1 м ³ готового продукта		
	единица измерения	по проекту	примечания
Торф	кг	18,42	–
Аммиак водный	л	78,95	Массовая доля 25 %
Вода	л	921,05	Питьевая по ГОСТ Р 51232-98
Электроэнергия	кВт/ч	145,16	–
Потребительская тара	шт.	200/100/50	ПЭТ-тара или полиэтиленовая канистра емкостью 5/10/20 литров

Под большей энергоэффективностью понимается снижение суммарных энергетических затрат, вследствие существенного сокращения продолжительности процесса, его температуры и давления.

Расчет основных экономических показателей производства раствора гуматов, в рамках предложенного технологического решения, имеет следующие значения: чистая текущая стоимость проекта (*NPV*) – 8,7 млн. руб.; индекс рентабельности (*PI*) – 4,7; внутренняя норма доходности (*IRR*) – 33 %; период окупаемости – 6 лет; ставка дисконтирования – 15 %. Данные экономические показатели подтверждают превосходство данного технологического решения над ранее известными. В отличие от ранее известных аналогов, механохимическая обработка в данном решении носит одноступенчатый характер.

Аналогичное технологическое решение разработано для совместной гидродинамической кавитационной переработки коры сосны обыкновенной и торфа в жидкое гуминовое удобрение «Лигновит».

Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на практический выход и элементный состав получаемых ГК

В качестве сырья опытно-промышленной установки (рисунок 10) исследованы образцы торфа наиболее типичные для зоны средней тайги Западной Сибири. На основе данных элементного анализа рассчитаны брутто-формулы ГК и теплота их сгорания, получены их ИК-спектры, определен практический выход ГК (таблица 24). Данные иллюстрируют тесную взаимосвязь химического состава торфяного сырья с практическим выходом ГК и особенностями их строения. Так, известно, что основным «строительным материалом» для образования ГК является лигнин, составляющий основную долю негидролизуемых веществ растений-

торфообразователей. Наибольший практический выход ГК можно получить из торфа древесной группы с высокой степенью разложения, наименьший – из торфов моховой группы. При этом структуры молекул ГК, полученных из низинных торфов древесной и древесно-травяной группы, будут иметь наиболее «зрелый» вид. Под большей «зрелостью» ГК в данном контексте понимается увеличение доли каркасной части молекул (построенной из ароматических структур) и гидролитическое разрушение периферической части ГК. Данные изменения могут быть косвенно оценены по изменениям элементного состава и коэффициента цветности (D_{465}/D_{650}) ГК. Так, в ряду ГК торфов моховой, травяной, древесно-травяной и древесной групп прослеживается закономерное увеличение коэффициента цветности, содержания углерода, а также снижение содержания элементного кислорода.

Аналогичным образом происходит изменение элементного состава и коэффициента цветности для отдельных ботанических видов торфа при увеличении степени разложения торфа – R . При этом стоит подчеркнуть, что степень разложения напрямую связана с массовой долей негидролизуемой части (т.е. массовой долей лигнина). Исследуемый механохимический способ получения ГК эффективнее традиционного в 1,7 раза для верхового торфяного месторождения и 1,4 раза для низинного.

Выход ГК при использовании этого способа увеличился для «Гряды» в 1,5 раза, для мочажины – в 1,95 раза. Таким образом, механохимический метод получения ГК, в сравнении с экстракционным методом, нивелирует различия величины среднего практического выхода ГК из месторождения верхового торфа гряды и мочажины. Так как средний практический выход ГК составил 24,5 % для всей биомассы верховой торфяной залежи, то можно утверждать о применимости данного способа получения ГК для промышленного использования в переработке торфяных месторождений верхового типа. При этом в рамках механохимического метода допустимо использование торфа, добываемого экскаваторным методом на всю глубину залежи.

Таблица 24 – Характеристика исследуемых образцов ГК

Образец	Глубина отбора, см	Вид торфа	Степень разложения (R), %	ω (ГК), %	D_{465}/D_{650}	Брутто формула	Негидролизуемый остаток в растении-торфообразователе (ω), %	Теплота сгорания, Дж/г
<i>Торфяная залежь гряды</i>								
9	0,10 – 1,00	фускум торф	<5	5,8	2,31	$C_{69}H_{113}O_{91}N_4$	9,3	4925
10*	0,10 – 1,00	фускум торф	<5	12,6	1,80	$C_{91}H_{146}O_{74}N_4$	9,3	11799
1*	1,00 – 2,30	сфагновый	10	16,7	2,82	$C_{39}H_{112}O_{42}N_2$	10,3	13544
2	1,00 – 2,30	сфагновый	10	10,6	2,76	$C_{43}H_{99}O_{62}N_3$	10,3	13648
5	2,50 – 3,00	фускум торф	10	12,3	2,30	$C_{17}H_{28}O_{23}N$	9,3	4925
6*	2,50 – 3,00	фускум торф	10	20,8	2,51	$C_{33}H_{58}O_{27}N_2$	9,3	12167

7	3,00 – 3,50	пушицево-сфагновый	20	23,0	2,93	$C_{74}H_{113}O_{58}N_4$	25,9	11552
8*	3,00 – 3,50	пушицево-сфагновый	20	31,9	2,65	$C_{79}H_{128}O_{55}N_3$	25,9	12807
3	3,50 – 4,15	древесно-хвощовой	45	30,6	3,01	$C_{41}H_{59}O_{36}N_2$	25,0	8690
4*	3,50 – 4,15	древесно-хвощовой	45	40,2	2,72	$C_{40}H_{67}O_{41}N_2$	25,0	12627
<i>Торфяная залежь мочажины</i>								
11	0 – 1,30	сфагновый мочажинный	<5	3,5	2,03	$C_{47}H_{77}O_{57}N_3$	10,3	5866
12*	0 – 1,30	сфагновый мочажинный	<5	12,8	2,07	$C_{38}H_{57}O_{28}N_2$	10,3	12268
13	1,50 – 3,00	фускум торф	10	14,9	2,52	$C_{74}H_{106}O_{59}N_4$	9,3	11351
14*	1,50 – 3,00	фускум торф	10	25,2	2,30	$C_{84}H_{122}O_{50}N_5$	9,3	15790
15	2,80 – 3,50	пушицевый	35	12,7	3,26	$C_{43}H_{46}O_{25}N_2$	25,9	15079
17*	2,80 – 3,50	пушицевый	35	27,7	2,86	$C_{49}H_{51}O_{20}N_2$	25,9	19280
18	3,50 – 4,00	древесно-хвощовой	30	19,2	2,80	$C_{41}H_{41}O_{27}N_2$	25,0	13539
19*	3,50 – 4,00	древесно-хвощовой	30	32,6	2,87	$C_{42}H_{43}O_{26}N_2$	25,0	14200
<i>Торфяная залежь поймы</i>								
20	0 – 1,00	осоково-сфагновый низинный	50	20,2	3,62	$C_{38}H_{45}O_{28}N_2$	19,4-23,0	12175
21*	0 – 1,00	древесно-осоковый	50	29,0	2,71	$C_{37}H_{44}O_{30}N_2$	19,4-23,0	11012
22	1,00 – 2,00	древесно-осоковый	30	15,3	2,54	$C_{37}H_{46}O_{30}N_2$	14,5	10975
23*	1,00 – 2,00	древесно-осоковый	30	21,2	2,89	$C_{41}H_{48}O_{27}N_2$	14,5	13707

* – ГК, полученные механохимически.

Влияние степени разложения торфа на химический состав получаемых ГК описывается более сложными зависимостями. Причины более сложной взаимосвязи обусловлены протеканием при кавитации торфа в растворе щелочи двух взаимоположенных процессов – окислительной деструкции и конденсации. Оба процесса генерируются свободно-радикальными состояниями, возникающими вследствие механоиницирования.

Как известно, структуры, содержащие в своем составе фенольные группы, являются сильными антиоксидантами, вследствие акцепторного поглощения свободно-радикальных состояний. При этом фенольные фрагменты молекул подвергаются конденсационным превращениям, которые инициированы окислением фенольного аниона. Результатом подобных превращений лигнина в торфогенном слое торфяной залежи является процесс образования ГК. Аналогичные превращения имеют место в торфе, подвергнутом кавитации. Молекулы ГК сохраняют устойчивость к окислительной деструкции до тех пор, пока не происходит полного окисления фенольных групп. При отсутствии фенольных групп в составе молекулы ГК, массовая доля гуминовых соединений в процессе механохимического воздействия начинает уменьшаться вследствие их окислительной деструкции.

Таким образом, для ГК торфов с низкой и средней степенью разложения, независимо от ботанического вида, кавитация приводит к протеканию конденсационных процессов, выражающихся в увеличении массовой доли углерода и уменьшении массовой доли кислорода в составе ГК. Для торфов с высокой степенью разложения (максимально возможной для конкретного ботанического вида торфа), наблюдается процесс окисления, характеризующийся увеличением массовой доли кислорода и уменьшением массовой доли углерода.

Подтверждением интенсивно протекающих при кавитации торфа конденсационных процессов служит характер изменений численных значений коэффициента цветности – D_{465}/D_{650} . Так, данная характеристика увеличивается для торфов с высокой степенью разложения и уменьшается для торфов со средней и низкой степенью разложения. Это объясняется тем, что в торфе сохраняются лигноуглеводные связи, пространственно затрудняющие образование полиядерных ароматических структур в составе молекул ГК. Подтверждением данного предположения является характер изменения коэффициента цветности – для одного вида торфа в мочажине изменяется в меньшей степени, чем в гряде. Причина этого заключается в том, что в мочажине лигноуглеводные связи подвержены более длительному гидролитическому воздействию кислых торфяных вод.

Расчетные величины теплоты сгорания ГК подтверждают ранее высказанное предположение о преобладании конденсационных процессов над окислительными при кавитации торфа. Исключением служит лишь древесно-хвощёвый вид торфа, имеющий максимальную для ботанического вида степень разложения 50 %, в составе которого практически не осталось органического вещества, способного конденсироваться, и наблюдаются окислительные процессы, что должно положительным образом сказаться на гидрофильности ГК и их биологической активности.

Таким образом, кавитация торфа в водно-щелочных средах является уникальным способом получения ГК, позволяющим не только более рационально использовать торфяные ресурсы, но и вовлечь в хозяйственную деятельность основные для территории России верховые типы торфяных месторождений с низкой степенью разложения.

Биологическая активность полученных гуминовых веществ

Агрохимические исследования опытных образцов жидких гуминовых удобрений показали, что:

- обработка зелёных черенков вишни и аронии черноплодной рабочими растворами гуминовых препаратов – «Гумовит» или «Лигновит» в концентрации 50 мл/л с экспозицией 16 часов обеспечивает, в среднем по сортам, ускорение образования корней на 2 и 6 суток соответственно, увеличение выхода однолетних саженцев в 1,7 и 2,4 раза, диаметра условной корневой шейки – на 7,0 и 65,9%, количества скелетных корней – на 32,4% и 2,1 раза, средней длины скелетных корней – на 38,5% и 46,4% по сравнению с обработкой водой. По степени влияния на укореняемость, рост, развитие надземной части, корневой

системы, выход и качество однолетних саженцев вишни степной и аронии черноплодной «Гумовит» и «Лигновит» не уступают индолилмасляной кислоте и могут использоваться в качестве стимулятора корнеобразования при размножении плодовых и ягодных культур;

- предпосевная обработка семян капусты белокочанной, огурца, раствором «Гумовит» способствует прибавке урожая на 12,8 % и 17,0% соответственно. Показано, что обработка семян рабочим раствором жидкого гуминового удобрения «Гумовит» приводит к повышению содержания массовой доли сухих веществ, сахаров и витамина С, способствует снижению содержания нитратов в овощах в 2 - 4 раза, повышению товарности продукции и сокращению сроков её созревания;

- предпосевная обработка растворами полученных ГК семян яровой пшеницы обеспечивает прибавку урожайности на уровне 13–18%. Применение искусственно полученных гуминовых кислот повышает содержание клейковины в зерне на 1,6% абс. Наибольший эффект на прирост надземной биомассы в фазу цветения (+ 30,5% к контролю) в сочетании с усилением азотфиксирующей активности (в 1,9 раза) оказал гумат аммония.

- предпосевная обработка растворами полученных ГК семян озимой пшеницы обеспечивает прибавку урожайности на уровне 18–50 %.

Применение полученных гуминовых кислот в производстве строительных материалов

Традиционная технология получения ячеистых бетонов основана на отверждении пены, образующейся в результате протекания реакции в бетонном растворе между металлическим алюминием и щелочью. При этом наиболее часто для формирования ячеистой структуры бетона в реакцию смесь вводят порядка 0,1 % алюминия, 30-75% цемента и 1-1,5 % гидроксида натрия или 20-30 % оксида кальция. В таблице 25 представлены данные физических характеристик бетона, полученного с применением описанной выше реакции ГК. Представленные образцы содержат: алюминия – 0,077 %, двууглекислого натрия – 0,3 %, цемента – 20,7 %, минерального наполнителя – 61,7 %. Массовая доля ГК в исследуемом образце – 0,17 %.

Таблица 25 – Влияние присутствия ГК на пористость и прочность на сжатие ячеистого неавтоклавного бетона по ГОСТ 10180-90

Образец	Плотность, г/см ³	Критическая нагрузка, кН
Контрольный	1562,8±3,3	27,43±0,47
С добавкой ГК	1412,5±10,5	28,77±1,03

Получение неавтоклавного ячеистого бетона с применением синтетической ГК позволяет дополнительно облегчить бетон на 10 %. Таким образом, можно рекомендовать применение синтетических гуминовых кислот в качестве

пенообразователя при производстве ячеистых бетонов в виде водно-щелочных растворов гуминовых веществ.

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлён механохимический синтез гуминовых кислот из древесины, торфа, древесной коры. Установлены основные закономерности процесса искусственной трансформации основных компонентов клеточной стенки растений в гуминовые кислоты. Показано, что в образовании гуминовых кислот при гидродинамическом кавитационном воздействии водных растворов щелочей принимают участие все основные компоненты клеточной стенки растений. Созданы научные основы для промышленной переработки данных видов растительного сырья в жидкие гуминовые удобрения.

2. Найден эффективный способ механохимического ведения процесса, позволяющий исключить применение внешнего окислителя, сократить число стадий до одной, уменьшить общую продолжительность процесса в 3,7-7,5 раз, повысить практический выход гуминовых кислот в 1,33-2,17 раза. Установлена кинетическая модель процесса искусственного образования гуминовых кислот. Показано, что интенсивность механохимической активации предопределяет скорость и полноту трансформации вторичных растительных материалов в гуминовые кислоты.

3. Впервые показана практическая возможность использования в качестве растительного сырья для получения гуминовых кислот всех видов торфа, независимо от их ботанического состава, степени разложения и способа добычи. Установлено влияние ботанического состава и степени разложения на практический выход и химический состав образующихся гуминовых кислот.

4. Впервые установлены закономерности трансформации основных компонентов клеточной стенки растений в гуминовые вещества в процессе механохимического воздействия водно-щелочных сред. Показано, что основной вклад в формирование структур молекул гуминовых веществ вносят лигнин и полиозы. В основе процесса лежит сложный набор реакций гидролиза, окисления и конденсации. Установлено, что частичное сохранение лигноуглеводных связей продуктов деструкции растительного сырья, наряду с конденсационными процессами лигнина, позволяет сформировать в процессе механохимического воздействия каркасные и периферические части структуры молекул гуминовых кислот.

5. Сравнительным изучением химического состава торфяных и искусственно полученных гуминовых кислот доказана подлинная гуминовая природа веществ, получаемых механохимическим способом. Выявлены основные особенности их строения.

6. Доказана высокая биологическая активность и применимость использования в качестве высокоэффективных жидких гуминовых удобрений, стимуляторов роста растений, стимуляторов корнеобразования полученных механохимическим способом гуминовых веществ. Установленный характер

биологической активности искусственно полученных гуминовых веществ в отношении сельскохозяйственных культур схож с действием гуминовых кислот почв, однако превосходит их по эффективности.

7. Впервые показана возможность применения растворов искусственно полученных гуминовых веществ в качестве пенообразователя при производстве ячеистых бетонов. Показано, что введение гуминовых кислот в состав цементного камня повышает прочностные характеристики изделия на изгиб и сжатие. Высказано предположение об армирующем действии гуминовых кислот в структуре цементного камня ячеистых бетонов.

8. Разработаны теоретические основы малоотходной химической технологии переработки торфа и отходов лесопиления в гуминовые вещества с замкнутым циклом обращения с отходами производства.

9. Впервые созданы и апробированы две технологически близкие опытно-производственные линии промышленного производства жидких гуминовых удобрений на основе регионально-доступного вторичного растительного сырья. В рамках производства реализован замкнутый цикл обращения с жидкими и твердыми производственными отходами. Создано новое направление химии и химической технологии малоотходной переработки вторичного растительного сырья в гуминовые препараты. Развитие его послужит основой для создания новых экологически чистых ресурсосберегающих технологий природопользования.

Работы, опубликованные по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы SCOPUS и Web of Science:

- 1) Дудкин, Д. В. Химические превращения восков в процессе механохимической обработки торфа в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. — 2017. — Т.25, №2. — С. 173-177, автора – 3 п.л.
- 2) Дудкин, Д. В. Трансформация углеводной части вторичного растительного сырья, подвергнутого кавитации в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. — 2016. — Т.24, №6. — С. 753-759, автора – 4 п.л.
- 3) Дудкин, Д. В. Малоотходная технология получения растворов гуминовых веществ из торфа различного ботанического состава и степени разложения / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Химия растительного сырья. — 2018. — №2. — С. 175-182. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.2018023356>, автора – 5 п.л.

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

- 4) Дудкин, Д. В. Практика применения гуминового препарата Гумовит в качестве стимулятора корнеобразования при размножении аронии черноплодной (*aronia melanocarpa*) / Д. В. Дудкин, Т. Е. Бояндина // Вестник Новосибирского государственного аграрного университета. — 2017. — №2(43). — С. 24-31, автора – 3 п.л.
- 5) Дудкин, Д. В. Практика применения гуминового препарата «Гумовит» в качестве стимулятора корнеобразования при размножении вишни степной / Д. В. Дудкин, Т. Е. Бояндина // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. — 2017. — №1(50). — С.20-30, автора – 5 п.л.

- 6) Дудкин, Д. В. Химические превращения лигнина торфа, подвергнутого сонолизу в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. — 2016. — Т. 24, №1. — С. 23-27, автора – 2 п.л.
- 7) Дудкин, Д. В. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на состав гуминовых кислот, полученных механохимическим способом / Д. В. Дудкин, Е. А. Заров, А. С. Змановская // Химия растительного сырья. — 2016. — №2. — С. 109-116. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.2016021005>, автора – 4 п.л.
- 8) Дудкин, Д. В. ЯМР-спектроскопия гуминовых кислот, полученных при механохимической обработке растительного сырья в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. — 2015. — Т.23, №1. — С. 33-37, автора – 2 п.л.
- 9) Дудкин, Д. В. Особенности молекулярного строения гуминовых кислот, полученных в условиях санации растительного сырья в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева, А. С. Змановская // Химия растительного сырья. — 2015. — №1. — С. 147-154. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.201501384>, автора – 5 п.л.
- 10) Дудкин, Д. В. Практика применения искусственно полученных гуминовых кислот на овощных культурах в условиях Алтайского приобья / Д. В. Дудкин, Е. В. Кашнова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. — 2015. — №6(56). — С. 28-31, автора – 1 п.л.
- 11) Дудкин, Д. В. Образование гуминовых кислот при кавитационном воздействии на торф в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. — 2014. — Т.22, №2. — С. 121-123, автора – 1 п.л.
- 12) Змановская, А. С. Изменение химического состава основных компонентов торфа при кавитационном воздействии / А. С. Змановская, Д. В. Дудкин // Химия в интересах устойчивого развития. — 2013. — Т.21, №3. — С. 357-361, автора – 2 п.л.
- 13) Дудкин, Д. В. О формах органически связанного азота продуктов искусственной гумификации лигноуглеводных материалов / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия растительного сырья. — 2013. — №4. — С. 207-211. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.1304207>, автора – 2 п.л.
- 14) Дудкин, Д. В. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность яровой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны Алтайского края / Д. В. Дудкин, П. А. Литвинцев // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. — 2013. — №6(44). — С. 47-50, автора – 1 п.л.
- 15) Дудкин, Д. В. Оценка эффективности жидких гуминовых удобрений как почвенных мелиорантов и стимуляторов роста на подзолистой целинной почве средней тайги Западной Сибири / Д. В. Дудкин, А. А. Пименова, И. М. Федяева, О. И. Морозова // АгроЭкоИнфо. — 2018. — №1. — http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2018/1/st_137.doc, автора – 3 п.л.
- 16) Дудкин, Д. В. Механохимическая технология переработки коры сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris*) в жидкое гуминовое удобрение / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // АгроЭкоИнфо. — 2018. — №2. — http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2018/2/st_255.doc, автора – 3 п.л.

Патенты:

- 17) Пат. 2581531 Российская Федерация, МПК⁷ С 05 F 11/02. Способ гумификации растительного сырья [Текст] / Дудкин Д. В., Федяева И. М.; заявитель и патентообладатель ООО «ХимТехнологии» — № 2014125651/13; заявл. 24.06.2014; опубл. 20.04.2016, Бюл. № 11, автора – 2 п.л.
- 18) Пат. 2442763 Российская Федерация, МПК⁷ С 05 F 11/02. Способ гумификации растительных материалов [Текст] / Дудкин Д. В., Евстратова Д. А.; заявитель и

патентообладатель Югорский гос. ун-т. — № 2010122182/13; заявл. 31.05.2010 ; опубл. 20.02.2012, Бюл. №5, автора – 2 п.л.

19) Пат. 2429214 Российская Федерация, МПК⁷ С 05 F 11/02. Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа [Текст] / Дудкин Д. В., Толстяк А. С., Фахретдинова Г. Ф.; заявитель и патентообладатель Югорский гос. ун-т. — № 2010118361/21; заявл. 06.05.2010 ; опубл. 20.09.2011, Бюл. №26, автора – 2 п.л.

Статьи в журналах, включенных в перечень РИНЦ:

20) Дудкин, Д. В. Оценка пригодности синтетических гуминовых кислот в производстве ячеистых бетонов / Д. В. Дудкин // Вестник Югорского государственного университета. — 2016. — №2(41). — С. 34-38, автора – 4 п.л.

21) Дудкин, Д. В. Кинетика механохимической переработки вторичного растительного сырья в гуминовые кислоты / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Вестник Югорского государственного университета. — 2015. — №3(38). — С. 30-37, автора – 4 п.л.

22) Толстяк, А. С. Механохимическая гумификация торфа / А. С. Толстяк, Д. В. Дудкин, Г. Ф. Фахретдинова // Вестник Югорского государственного университета. — 2012. — №3(26). — С. 50-56, автора – 3 п.л.

23) Дудкин, Д. В. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность озимой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская, П. А. Литвинцев // Вестник Югорского государственного университета.— 2013. — №3(30). — С.19-24, автора – 2 п.л.

24) Дудкин, Д. В. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на выход гуминовых кислот / Д. В. Дудкин, Е. А. Заров, А. С. Змановская, И. М. Федяева // Вестник Югорского государственного университета. — 2014. — №3(34). — С. 32-37, автора – 2 п.л.

Труды в прочих изданиях:

25) Дудкин, Д. В. Основы механохимической технологии получения гуматов из торфа / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всерос. конф. с междунар. участием. — Барнаул, 2017. — С. 330-332, автора – 1 п.л.

26) Змановская, А.С. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на состав гуминовых кислот / А. С. Змановская, Д. В. Дудкин // Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств: материалы науч.-практич. конф. — Гомель, 2016. — С. 290-292, автора – 1 п.л.

27) Дудкин, Д. В. Химическая переработка торфа ХМАО-Югры в препараты гуминовой природы / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири: материалы Второй междунар. науч.-практич. конф. — Томск, 2014. — С. 165-168, автора – 1,5 п.л.

28) Дудкин, Д. В. Комплексная химическая переработка торфа и лесотехнических отходов / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всерос. конф. с междунар. участием. — Барнаул, 2014. — С. 359-361, автора – 1 п.л.

29) Дудкин, Д. В. Комплексная химическая переработка лигноуглеводных материалов / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Шестой технологический уклад: механизмы и перспективы развития: материалы II междунар. науч.-практич. конф. — Ханты-Мансийск, 2013. — С.66, автора – 0,5 п.л.

30) Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов / П. А. Литвинцев, Д. В. Дудкин [и др.] // Аграрная наука – сельскому хозяйству: сб. ст. в 3-х книгах. — Барнаул, 2011. — С. 151-154, автора – 1 п.л.

- 31) Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов / П. А. Литвинцев, Д. В. Дудкин [и др.] // Физикохимия растительных полимеров: материалы IV междунар. конф. — Архангельск, 2011. — С. 172-173, автора — 0,5 п.л.
- 32) Перспективы применения синтетических азотсодержащих гуминовых препаратов в растениеводстве / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская [и др.] // Биологические препараты и регуляторы роста растений в сельском хозяйстве: сб. материалов конф. — Краснодар, 2010. — С. 101-102, автора — 0,5 п.л.
- 33) Химическая гумификация растительного сырья / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская [и др.] // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: материалы Всерос. науч.-практич. конф. посвященной 80-летию ГОУ ВПО «Сибирский государственный технический университет». — Красноярск, 2010. — С. 128-132, автора — 2 п.л.