

УДК 662.73 : 547.992.2 : 631.811.98

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ С ОПРЕДЕЛЕННЫМ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫМ СОСТАВОМ

© 2019 г. С. И. Жеребцов^{1,*}, К. С. Вотолин^{1,**}, Н. В. Малышенко^{1,***}, О. В. Смотрина^{1,****}, Ж. Дугаржав^{2,*****}, З. Р. Исмаилов^{1,*****}

¹ ФГБУН Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

² Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук, 13330 Улан-Батор, Монголия

*e-mail: sizh@yandex.ru

**e-mail: kostvot@mail.ru

***e-mail: profkemsc@yandex.ru

****e-mail: smotrina.olg@yandex.ru

*****e-mail: dugar21mn@yahoo.com

*****e-mail: zinfer1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 26.02.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Исследовано влияние параметров щелочной экстракции на выход, биологическую активность и функционально-групповой состав гуминовых кислот (ГК) бурых углей. Установлено, что варьируя параметры щелочной экстракции (количество щелочи, продолжительность и температура процесса), можно направленно влиять на функционально-групповой состав ГК. Определена биологическая активность гуминовых препаратов в виде гуматов натрия в зависимости от структурно-групповых параметров: степени ароматичности (f_a) и параметра, отражающего соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы гуминовых кислот ($f_{a/al}$). Установлено, что чем “мягче” условия щелочной экстракции, тем ниже выход ГК, но выше их степень ароматичности (f_a) и биологическая активность.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые кислоты, щелочная экстракция, структурные параметры, биологическая активность

DOI: 10.1134/S0023117719050128

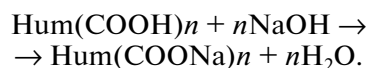
ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ) — сложная стохастическая смесь высокомолекулярных органических соединений, образованных в результате разложения растительных остатков с последующим их биохимическим превращением — протеканием процесса гумификации. Данные вещества являются востребованным промышленным сырьем, область применения которых с каждым годом расширяется и углубляется. Наибольшую практическую применимость ГВ нашли в качестве стимулятора роста растений и в виде важной составляющей органоминеральных удобрений [1–5].

Перспективное гуматсодержащее сырье — это бурые угли, считающиеся самой богатой сырьевой базой этих ценных веществ [6]. Наиболее концентрированным гуматсодержащим сырьем являются сажистые бурые угли — окисленные в пласте угли, являющиеся отходом угледобычи, но

содержащие, как правило, повышенное количество гуминовых кислот (до 80%) по сравнению с неокисленной формой угля.

Основным технологическим приемом выделения ГВ является щелочная экстракция из измельченного гуматсодержащего сырья — процесс щелочного гидролиза органической массы угля и извлечения гуминовых кислот в виде их водорастворимых солей — гуматов. В основе данного процесса лежит свойство ГВ образовывать водорастворимые соли одновалентных катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+):



Полнота и скорость протекания реакции щелочной экстракции зависит от следующих параметров процесса [7]: массового соотношения сырья и экстрагента; концентрации щелочи; температуры; продолжительности; площади удельной

Таблица 1. Данные технического и элементного анализа исходных углей и их ГК, %

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O + N + S)^{daf}$ по разности	$(HA)_t^{daf}$
Бурый уголь Тисульского месторождения							
БУТС	8.3	10.3	48.3	61.4	5.1	33.5	22.1
ГК HumNa БУТС	3.8	1.9	—	59.8	3.5	36.7	—
Бурый уголь Тисульского месторождения, окисленный в пласте							
БУТСО	13.5	46.6	90.8	55.1	2.7	42.3	60.9
ГК HumNa БУТСО	7.0	15.2	—	61.6	5.4	33.1	—
Бурый уголь Шивээ-Овийнского месторождения							
Шивээ-Овоо	—	39.5	54.2	68.7	3.9	27.4	53.1
ГК HumNa Шивээ-Овоо	12.3	52.4	—	68.0	5.5	26.5	—

Примечания. W^a — влага аналитическая; A^d — зольность на сухую пробу; V^{daf} — содержание летучих веществ; C, H, O, N, S — содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы; $(HA)_t^{daf}$ — выход свободных гуминовых кислот; *daf* — сухое беззольное состояние образца.

поверхности твердого тела; гидродинамической обстановки во время экстракции вблизи твердых частиц. В рамках технологического производства, как правило, наиболее достоверно возможно контролировать только первые три параметра процесса. Оптимизация данных параметров по выходу целевого продукта позволяет достичь максимально полного извлечения гуматов.

Предполагается, что параметры щелочной экстракции влияют не только на полноту выхода ГВ, но и на их функционально-групповой состав. Таким образом, существует возможность повышения биологической активности гуминовых препаратов путем оптимизации технологического процесса, в частности используя оптимальные параметры щелочной экстракции ГВ — концентрацию экстрагента, температуру и продолжительность процесса.

Цель работы — при помощи математического планирования эксперимента исследовать влияние параметров щелочной экстракции (концентрация щелочи, температура и продолжительность процесса) на выход ГК, их функционально-групповой состав и биологическую активность.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследовано влияние параметров процесса щелочной экстракции на выход и функционально-групповой состав ГК из угля БУТС (бурый уголь Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна) и его окисленной в пласте формы — БУТСО.

Ряд образцов ГК с различным функционально-групповым составом протестировали на био-

логическую активность по отношению к семенам пшеницы “Ирень”, например HumNa из окисленного бурого угля Шивээ-Овийнского месторождения (Монголия), БУТС и БУТСО (табл. 1).

ГК HumNa получены согласно методике [8, 9] определения выхода свободных гуминовых кислот (1%-ный раствор NaOH, 98°C, 2 ч).

^{13}C ЯМР-спектры высокого разрешения исходного угля (табл. 2) и образцов ГК регистрировали на приборе “*Bruker AVANCE III 300 WB*” на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (*CPMAS*).

По результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии рассчитывали структурно-групповые параметры образцов ГК по приведенным формулам [10–13]:

1) степень ароматичности

$$f_a = C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}};$$

2) гидрофильно-гидрофобный параметр

$$f_{h/h} = (C=\text{O} + \text{COOH} + C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}})/(C_{\text{Ar}} + C_{\text{Alk}});$$

3) ароматичность/алифатичность

$$f_{a/al} = (C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}})/(C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}} + C_{\text{Alk}}).$$

Для исследования влияния параметров щелочной экстракции на выход и функционально-групповой состав ГК применяли методику математического планирования эксперимента. Параметры щелочной экстракции варьировали согласно трехфакторной матрице планирования эксперимента второго порядка Бокса–Дрейпера ($B-D_{23}$) (табл. 3) [14–16]. Варьирование парамет-

Таблица 2. Интегральные величины спектральных областей ^{13}C ЯМР (CPMAS) спектров образцов бурого угля и ГК

Образец	Химический сдвиг, м.д.							Структурный параметр		
	220–187	187–165	165–145	145–108	108–90	90–48	48–5			
	C=O	COOH	C _{ar} -O	C _{ar}	C _{O-alk} -O	C _{alk} -O	C _{alk}	f _a	f _{h/h}	f _{a/al}
Бурый уголь Тисульского месторождения										
БУТС	2.6	6.0	8.9	31.9	5.4	12.7	30.3	40.8	0.6	0.8
ГК БУТС	3.5	7.4	8.2	31.7	6.3	14.8	26.8	39.9	0.7	0.8
Бурый уголь Тисульского месторождения, окисленный в пласте										
БУТСО	0.4	3.2	7.1	54.9	3.3	10.1	21.1	61.9	0.3	1.8
ГК БУТСО	1.1	8.2	6.4	51.9	3.4	6.8	22.2	58.3	0.4	1.8
Бурый уголь Шивээ-Овийнского месторождения										
ГК Шивээ-Овоо	10.4	8.2	7.1	27.7	4.7	15.3	20.4	34.8	1.0	0.9

Таблица 3. Матрица планирования эксперимента Бокса–Дрейпера ($B-D_{23}$) и выходы ГК из угля БУТС и БУТСО

№	Фактор			Выход ГК БУТС, % на daf	Выход ГК БУТСО, % на daf
	X1	X2	X3		
	количество NaOH, г	температура, °C	продолжительность, ч		
1	–1	–1	–1	1.9	27.8
2	1	–1	–1	6.2	51.5
3	–1	1	–1	7.2	32.7
4	–1	–1	1	2.2	36.5
5	–1	0	0	3.6	29.6
6	0	–1	0	6.7	47.7
7	0	0	–1	8.1	47.8
8	0	1	1	22.7	49.6
9	1	0	1	12.1	48.3
10	1	1	0	21.9	58.0

ров щелочной экстракции (табл. 4) задавали значениями (уровнями факторов): навески NaOH, (г) (X1); температуры экстракции (t, °C) (X2); продолжительности экстракции (ч) (X3). Извлечение ГК проводили по стандартной методике [8, 9], заключающейся в процессе щелочной экстракции гуматов из угля раствором гидроксида натрия

и осаждении из раствора свободных ГК соляной кислотой.

Для проведения щелочной экстракции ГК использовали образцы углей, измельченные до размера частиц менее 200 мкм, высушенные при 105°C до постоянного веса. Навеску угля массой 2.0 г в пересчете на сухую беззольную массу в слу-

Таблица 4. Кодирование факторов

Уровень фактора	Фактор		
	$X1$	$X2$	$X3$
	количество NaOH, г	температура, °C	продолжительность, ч
–1	1	25	0.5
0	3	61	3.0
+1	5	98	5.5

чае БУТС и 1.0 г в случае БУТСО помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл и добавляли 100 мл щелочного раствора, содержащего соответствующее количество NaOH (табл. 3, 4). Затем колба помещалась в водяную баню соответ-

ствующей температуры и выдерживалась в течение времени, указанного в табл. 3 и 4.

При трех повторных опытах относительная ошибка во всех экспериментах составила 3–5% для уровня значимости $\alpha = 0.05$.

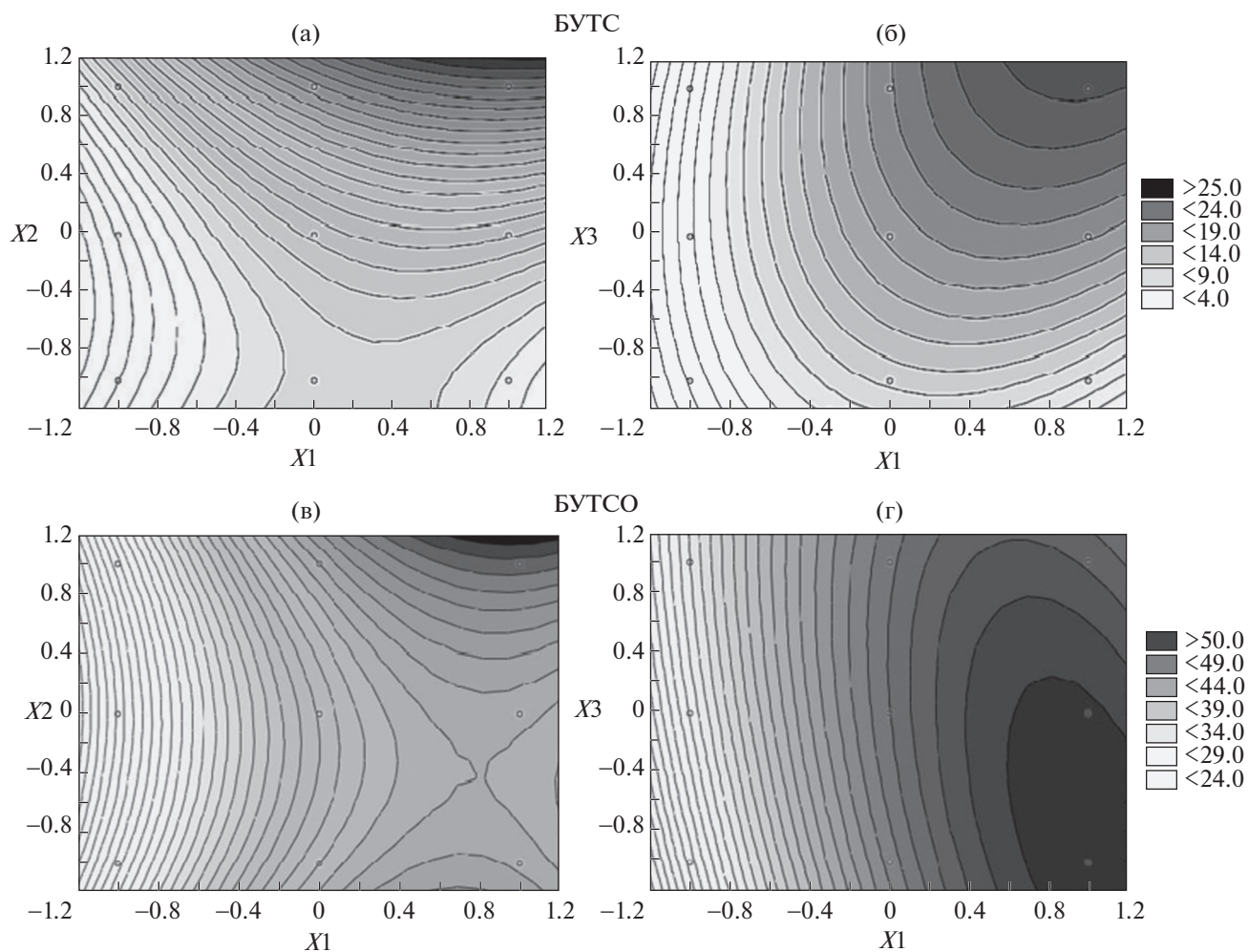


Рис. 1. Графики изменения выхода ГК Y (% на daf) угля БУТС от $X1$, $X2$ (а) и $X1$, $X3$ (б), а также угля БУТСО от $X1$, $X2$ (в) и $X1$, $X3$ (г) (табл. 4).

Таблица 5. Интегральные величины спектральных областей ^{13}C ЯМР (CPMAS) спектров образцов ГК из угля БУТС и БУТСО и их структурные параметры

№	Химический сдвиг, м.д.							Структурный параметр		
	220–187	187–165	165–145	145–108	108–90	90–48	48–5			
	C=O	COOH	C _{ar-O}	C _{ar}	C _{O-al-O}	C _{al-O}	C _{al}	f _a	f _{h/h}	f _{a/al}
1	<u>1.2</u>	<u>17.1</u>	<u>8.1</u>	<u>57.7</u>	<u>1.5</u>	<u>2.8</u>	<u>11.7</u>	<u>65.7</u>	<u>0.4</u>	<u>4.1</u>
	1.1	6.2	11.5	52.8	0.2	8.7	19.6	64.3	0.4	2.3
2	<u>1.2</u>	<u>18.6</u>	<u>5.8</u>	<u>51.3</u>	<u>2.4</u>	<u>3.1</u>	<u>17.7</u>	<u>57.1</u>	<u>0.5</u>	<u>2.5</u>
	0.6	5.4	11.2	51.4	0.7	10.2	20.5	62.6	0.4	2.0
3	<u>0.6</u>	<u>13.0</u>	<u>4.4</u>	<u>43.0</u>	<u>2.3</u>	<u>4.5</u>	<u>32.2</u>	<u>47.4</u>	<u>0.3</u>	<u>1.2</u>
	0.8	5.8	11.1	52.9	0.6	9.3	19.5	64.1	0.4	2.2
4	<u>1.5</u>	<u>13.9</u>	<u>4.6</u>	<u>46.5</u>	<u>3.4</u>	<u>4.4</u>	<u>25.7</u>	<u>51.1</u>	<u>0.4</u>	<u>1.5</u>
	1.1	6.2	11.5	52.8	0.2	8.7	19.6	64.3	0.4	2.3
5	<u>0.5</u>	<u>11.4</u>	<u>5.1</u>	<u>43.5</u>	<u>3.1</u>	<u>5.4</u>	<u>31.2</u>	<u>48.5</u>	<u>0.3</u>	<u>1.2</u>
	0.9	7.2	10.1	52.8	0.5	9.4	19.1	62.9	0.4	2.2
6	<u>1.2</u>	<u>13.0</u>	<u>4.1</u>	<u>42.3</u>	<u>2.9</u>	<u>5.7</u>	<u>31.0</u>	<u>46.3</u>	<u>0.4</u>	<u>1.2</u>
	0.8	6.0	11.4	52.1	0.5	9.4	19.8	63.5	0.4	2.1
7	<u>1.3</u>	<u>10.6</u>	<u>3.6</u>	<u>38.7</u>	<u>3.8</u>	<u>6.3</u>	<u>35.7</u>	<u>42.3</u>	<u>0.3</u>	<u>0.9</u>
	1.0	6.6	11.5	52.9	0.4	9.1	18.5	64.4	0.4	2.3
8	<u>0.7</u>	<u>9.2</u>	<u>3.4</u>	<u>37.2</u>	<u>3.8</u>	<u>4.8</u>	<u>40.9</u>	<u>40.5</u>	<u>0.3</u>	<u>0.8</u>
	1.1	6.2	11.3	52.2	0.5	9.4	19.4	63.4	0.4	2.2
9	<u>0.8</u>	<u>11.1</u>	<u>4.1</u>	<u>40.9</u>	<u>3.1</u>	<u>4.5</u>	<u>35.4</u>	<u>45.1</u>	<u>0.3</u>	<u>1.1</u>
	0.9	6.9	9.6	52.6	0.5	9.9	19.8	62.2	0.4	2.1
10	<u>0.9</u>	<u>10.9</u>	<u>3.8</u>	<u>36.1</u>	<u>3.3</u>	<u>4.6</u>	<u>40.3</u>	<u>39.9</u>	<u>0.3</u>	<u>0.8</u>
	1.1	6.1	11.8	52.9	0.5	9.1	18.5	64.7	0.4	2.3

Примечание. В числителе — значения для БУТС, в знаменателе — для БУТСО.

Биологическую активность образцов ГК оценивали по методикам ГОСТ 12038-84 [17], а также по методикам работ [18, 19]. Величину биологической активности выражали при помощи индекса фитоактивности (ИФ), который учитывает энергию прорастания семян (ЭП), длину корня (ДК) и высоту проростка (ВП). ИФ — обобщающий индекс, вычисляемый как средняя величина суммы показателей ДК, ВП и ЭП, выраженное в долях единицы:

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ДК} + \text{ВП} + \text{ЭП})}{3 \cdot 100},$$

где ДК, ВП и ЭП — средние величины по трем лоткам (% от контроля).

ГК подвергались тестированию в виде растворов двух концентраций: 0.0005 и 0.005%. Выбор диапазона концентраций обусловлен угнетающим воздействием больших и малой эффективностью меньших концентраций раствора ГК.

Семена проращивали в специальных растильнях — лотках между слоями увлажненной фильтровальной бумаги.

Каждый образец ГК тестировали в девяти лотках по 50 семян: три лотка обрабатывали 0.0005%-ным раствором ГК; три лотка обрабатывали 0.005%-ным раствором ГК; три лотка обрабатывали дистиллированной водой — контроль. ЭП, ВП и ДК замеряли на 5-е сут. Семена проращивали при постоянной температуре 20°C без доступа света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость массового выхода ГК из угля БУТС и БУТСО от варьирования параметров выщелачивания, согласно матрице планирования, представлены в табл. 3.

Получено регрессионное уравнение выхода ГК БУТС и БУТСО от значения факторов (табл. 3):

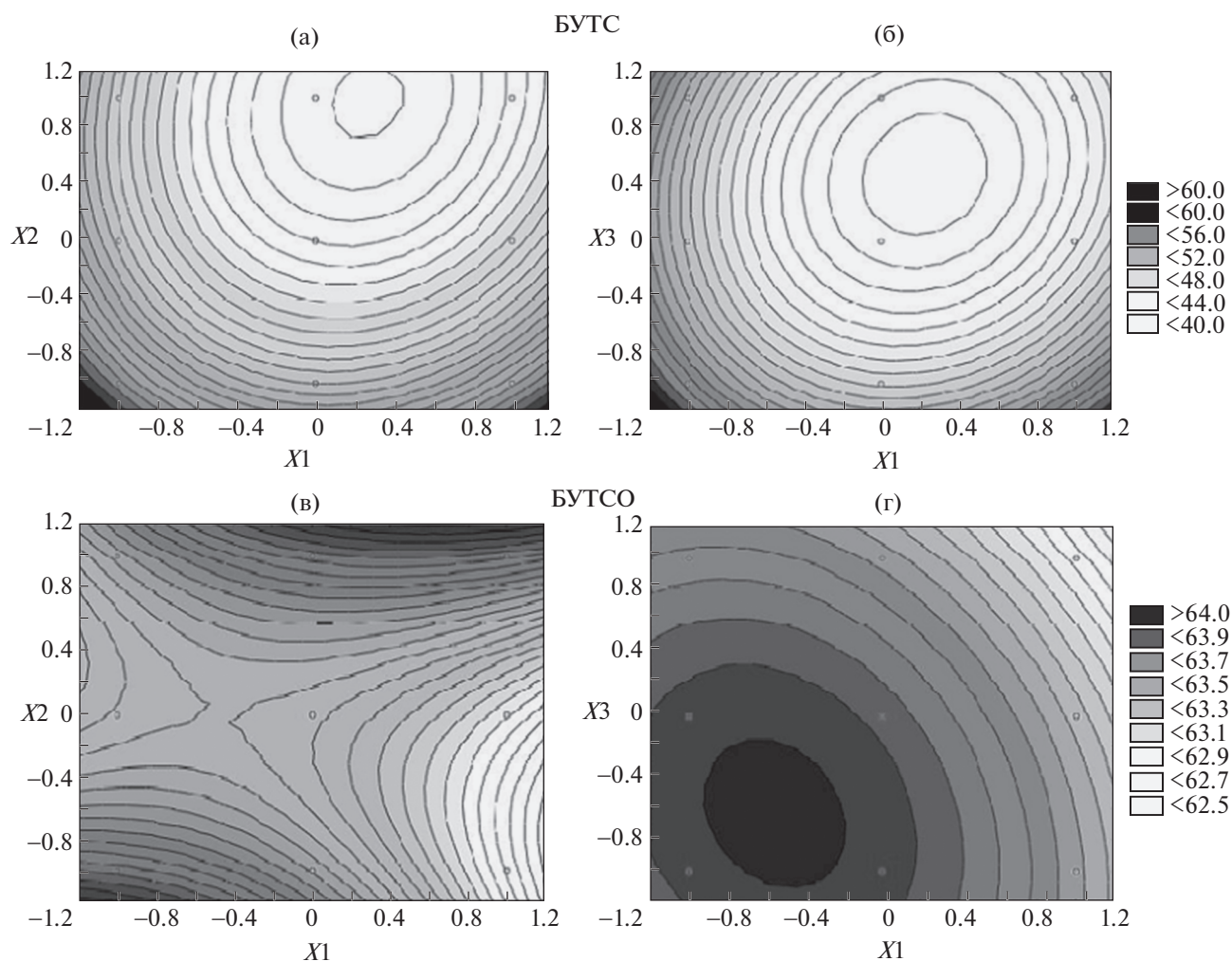


Рис. 2. Графики изменения f_a ГК угля БУТС от X_1 , X_2 (а) и X_1 , X_3 (б), а также f_a ГК угля БУТСО от X_1 , X_2 (в) и X_1 , X_3 (г) (табл. 4).

$$Y_{\text{БУТС}} = 9.7 + 4.1X_1 + 5.8X_2 + 2.1X_3 - 2.6X_1^2 + 3.5X_2^2 - 0.1X_3^2,$$

$$Y_{\text{БУТСО}} = 46.2 + 10.3X_1 + 1.4X_2 + 0.9X_3 - 5.7X_1^2 + 3.4X_2^2 - 0.8X_3^2.$$

Уравнения адекватны при уровне значимости $\alpha = 0.05$.

Коэффициенты уравнений регрессии и 3d-графики (рис. 1) показывают, что для БУТС характерно увеличение выхода ГК ($Y_{\text{БУТС}}$) при увеличении количества щелочи (X_1), температуры (X_2) и времени выщелачивания (X_3). В большей степени выход ГК зависит от температуры процесса щелочной экстракции (X_2).

Для угля БУТСО основное влияние на выход ГК оказывает количество щелочи (X_1), а темпера-

тура (X_2) и продолжительность выщелачивания (X_3) влияет на выход ГК ($Y_{\text{БУТСО}}$) в меньшей степени.

При помощи ^{13}C ЯМР-спектроскопии определили функционально-групповой состав ГК БУТС и ГК БУТСО, полученных при различных параметрах щелочной экстракции (табл. 5).

Получены регрессионные уравнения зависимости вычисляемых структурных параметров (f_a и $f_{a/al}$) от значений параметров щелочной экстракции, выраженных в кодированных переменных — факторах (табл. 4).

Регрессионные уравнения адекватны при уровне значимости $\alpha = 0.05$.

Для БУТС

$$Y_{\text{БУТС}} f_a = 38.1 - 1.7X_1 - 5.2X_2 - 2.6X_3 + 6.2X_1^2 + 2.5X_2^2 + 3.4X_3^2,$$

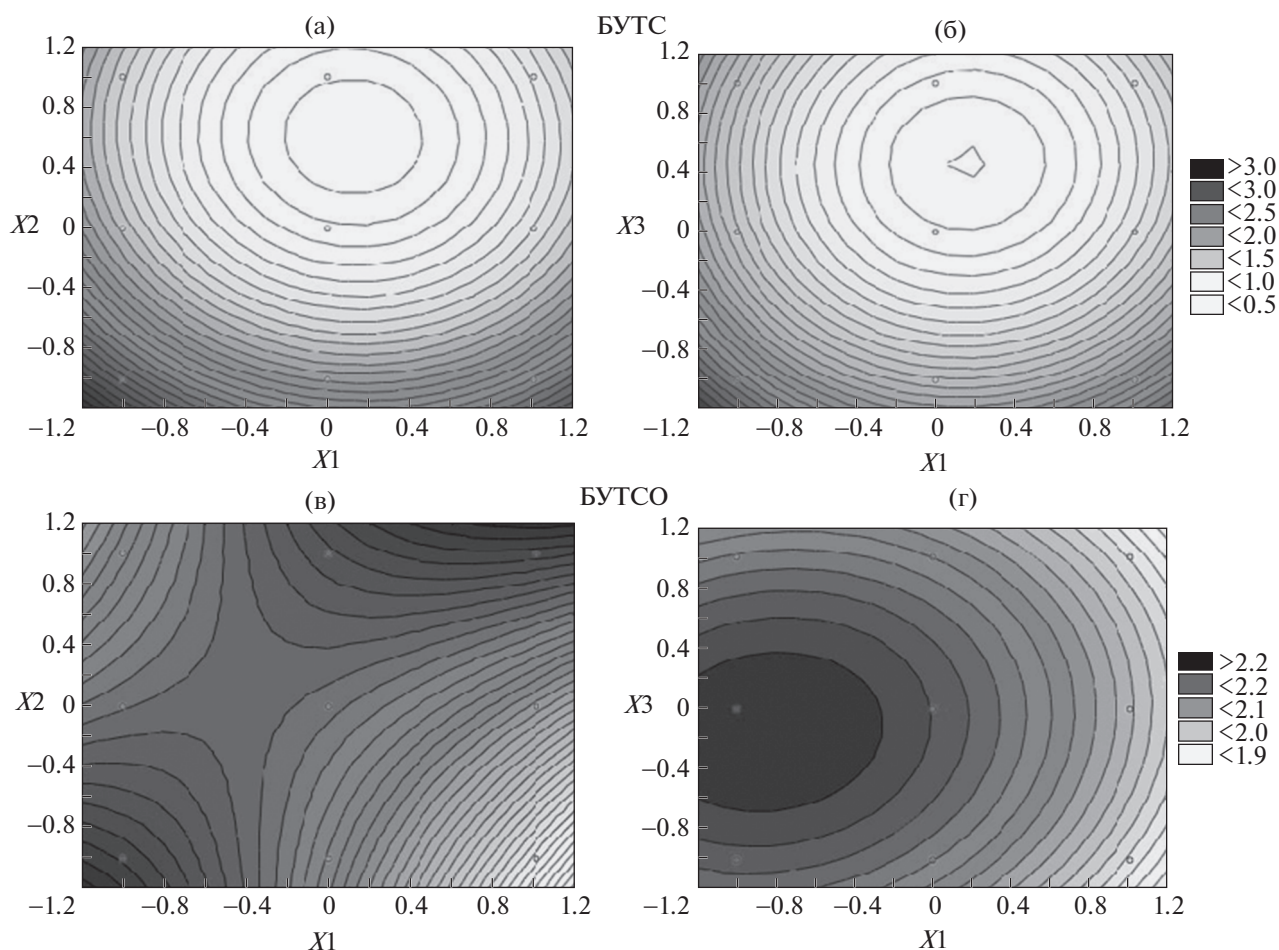


Рис. 3. Графики изменения $f_{a/al}$ ГК угля БУТС от $X1$, $X2$ (а) и $X1$, $X3$ (б), а также $f_{a/al}$ ГК угля БУТСО от $X1$, $X2$ (в) и $X1$, $X3$ (г) (табл. 4).

$$Y_{\text{БУТС}} f_{a/al} = 0.3 - 0.1X1 - 0.5X2 - 0.4X3 + 0.7X1^2 + 0.4X2^2 + 0.5X3^2.$$

Для БУТСО

$$Y_{\text{БУТСО}} f_a = 63.3 - 0.3X1 + 0.3X2 - 0.2X3 - 0.2X1^2 + 0.6X2^2 - 0.1X3^2,$$

$$Y_{\text{БУТСО}} f_{a/al} = 2.2 - 0.4X1 + 0.1X2 - 0.1X3 - 0.1X1^2 + 0.1X2^2 - 0.1X3^2.$$

Построены 3d-графики, отображающие влияние параметров щелочной экстракции на структурные параметры ГК (рис. 2, 3).

Существенным оказалось влияние условий выщелачивания на структурные параметры ГК, полученных из угля БУТС. Для получения образцов ГК из угля БУТС с максимальными значениями f_a и $f_{a/al}$ необходимо поддерживать температуру ($X2$) и время экстракции ($X3$) на минимальных значениях (рис. 2 и 3).

Значимые коэффициенты уравнений регрессии и 3d-графики (рис. 2 и 3) показывают, что структурные параметры (f_a и $f_{a/al}$) ГК БУТСО зависят от условий выщелачивания: количества щелочи ($X1$); температуры ($X2$) и продолжительности экстракции ($X3$). Для получения образцов ГК из угля БУТСО с максимальными значениями f_a и $f_{a/al}$ необходимо поддерживать температуру экстракции ($X2$) на высоких значениях, а количество щелочи ($X1$) и продолжительность экстракции ($X3$) — на минимальных.

Установлено, что чем “мягче” условия щелочной экстракции (минимальные значения количества щелочи ($X1$), температуры ($X2$) и продолжительности экстракции ($X3$)), тем ниже выход (% на daf) ГК БУТС и БУТСО (рис. 1) и выше степень ароматичности (f_a) (рис. 4).

Установлена связь между величиной вычисляемых структурных параметров (f_a и $f_{a/al}$) и обобщающим индексом фитоактивности (ИФ) (табл. 6). С увеличением значений f_a и $f_{a/al}$ ГК возрастает их биологическая активность (рис. 5 и 6). Вероятнее

Таблица 6. Биологическая активность HumNa с различным функционально-групповым составом

Образец раствора	Длина корня	Высота проростка	Энергия прорастания, %	ИФ	Структурный параметр	
	см*				f_a	$f_{a/al}$
Бурый уголь Тисульского месторождения						
0.0005% HumNa-1	9.6(+18.1)	5.7(+2.5)	103.1	1.08	40.5	0.8
0.005% HumNa-1	9.4(+13.6)	6.0(+6.8)	106.8	1.11		
0.0005% HumNa-2	6.7(+4.2)	5.8 (+4.9)	92.1	1.01	39.9	0.8
0.005% HumNa-2	6.9(+6.4)	5.8(+5.1)	115.4	1.09		
0.0005% HumNa-3	8.8(+7.9)	8.3(+5.3)	113.2	1.09	46.3	1.2
0.005% HumNa-3	10.2(+24.9)	10.1(+27.4)	104.1	1.19		
Бурый уголь Тисульского месторождения, окисленный в пласте						
0.0005% HumNa	9.1 (+1.3)	6.5(+3.1)	107.0	1.04	58.3	1.8
0.005% HumNa	10.1(+12.4)	8.4(+32.3)	130.3	1.25		
Бурый уголь Шивээ-Овийнского месторождения						
0.0005% HumNa	8.7(-6.1)	6.0(-6.8)	93.9	0.96	34.8	0.9
0.005% HumNa	9.9(+6.4)	8.0(+24.1)	115.0	1.15		

* Среднюю длину корня и высоту проростка (см) определяли по методикам [17–19]. В скобках указан прирост показателя в сравнении с контролем (%).

всего, это связано с тем, что увеличение степени ароматичности отражает возросшее количество фенольных гидроксидов в составе ГК, которые способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усиливать эти процессы согласно теории Баха–Паладина–Сент-Дьёрди [5].

ВЫВОДЫ

Получены регрессионные уравнения зависимости вычисляемых структурных параметров (f_a и $f_{a/al}$) и выхода гуминовых кислот БУТС ($Y_{БУТС}$) и БУТСО ($Y_{БУТСО}$) от значений параметров щелочной экстракции: количества щелочи ($X1$); температуры ($X2$) и продолжительности экстракции ($X3$).

Определена биологическая активность гуматов натрия в зависимости от структурно-групповых параметров: степени ароматичности (f_a) и параметра, отражающего соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической

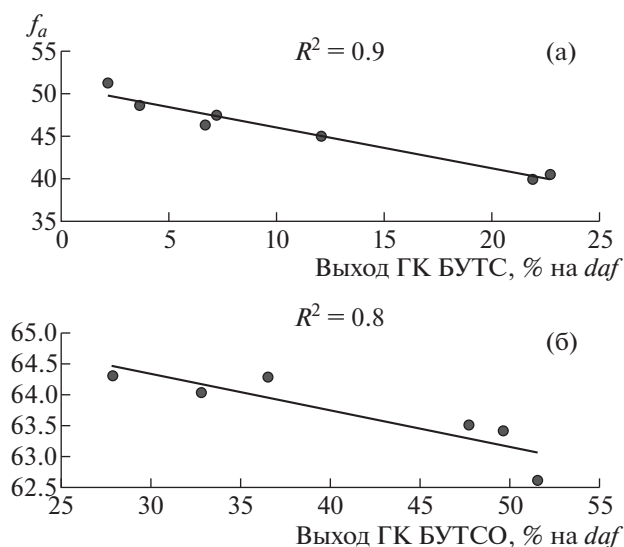


Рис. 4. Связь между степенью ароматичности (f_a) и выходом (% на daf) ГК БУТС (а) и БУТСО (б).

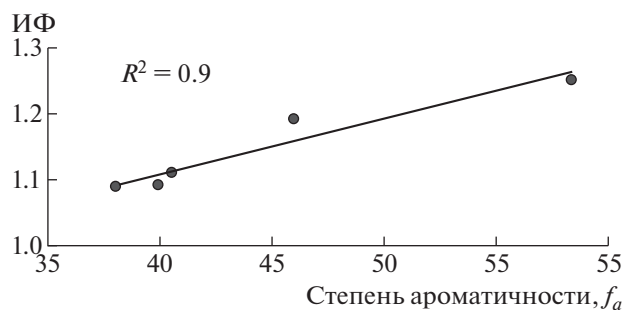


Рис. 5. Зависимость индекса фитоактивности (ИФ) от степени ароматичности f_a образцов ГК (0.005%-ная концентрация раствора).

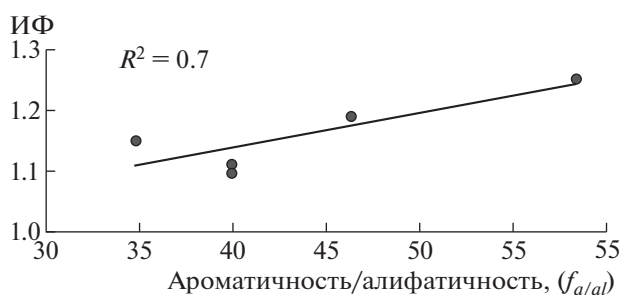


Рис. 6. Зависимость индекса фитоактивности (ИФ) от значения параметра ароматичность/алифатичность f_a/al образцов ГК (0.005%-ная концентрация раствора).

массы гуминовых кислот (f_a/al). Установлено, что с увеличением значений вычисляемых структурных параметров (f_a и f_a/al) ГК возрастает их биологическая активность.

Установлено, что при минимальных используемых значениях количества щелочи ($X1$), температуры ($X2$) и продолжительности экстракции ($X3$) выход ГК БУТС и БУТСО (% на daf) понижен, но при этом выше их степень ароматичности (f_a), а, соответственно, и биологическая активность (ИФ). В то же время при высоких значениях щелочной экстракции ($X1$, $X2$, $X3$) достигается полный выход HumNa из угля, биологическая активность (ИФ) и степень ароматичности (f_a) которых находится на пониженных, но еще приемлемых значениях для данного ГК.

Таким образом, при выщелачивании HumNa БУТСО рекомендуется поддерживать высокие значения температуры экстракции ($X2$) при минимальных значениях количества щелочи ($X1$) и продолжительности экстракции ($X3$) для обеспечения высокого выхода HumNa ($Y_{БУТСО}$), обладающего повышенной степенью ароматичности (f_a) и биологической активностью.

Для достижения высокого выхода HumNa БУТС ($Y_{БУТС}$), характеризующегося повышенной степенью ароматичности (f_a) и биологической активностью, рекомендуется поддерживать высокие значения количества щелочи ($X1$) при минимальных значениях температуры ($X2$) и продолжительности экстракции ($X3$).

Полученные результаты помогут планировать выбор сырьевой базы бурых углей для получения ГК — перспективной основы гуматсодержащих препаратов для борьбы с опустыниванием почв. Для условий Монголии перспективными углями являются гумусовые бурые угли месторождения Шивээ-Овоо Монголии благодаря достаточно высокой степени ароматичности (f_a) и биологической активности (ИФ = 1.15).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Исмаилов З.Р.* // Вестн. КузГТУ. 2016. № 6. С. 169.
2. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Смотрина О.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. № 25. С. 351.
3. *Жеребцов С.И., Исмаилов З.Р.* // ХТТ. 2012. № 6. С. 8. [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 6. P. 339. <https://doi.org/10.3103/S0361521912060146> <https://doi.org/10.3103/S0361521912060146>]
4. *Жеребцов С.И.* // Тр. научно-технической конференции. Кемерово: Изд-во ин-та угля и углехимии СО РАН, 1998. С. 258.
5. *Кухаренко Т.А.* // ХТТ. 1976. № 2. С. 24.
6. *Patteisky K., Teichmuller M.* // Brennstoff-Chemie. 1960. V. 41. № 3. S. 127.
7. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Гос. научно-техн. изд. химической лит, 1961. 832 с.
8. *Тайц Е.М., Андреева И.А.* Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
9. ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. 9 с.
10. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
11. *Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 947.
12. *Mao J-D., Schimmelmann A., Mastalerz M., Hatcher P.G., Li Y.* // Energy and Fuels. 2010. № 24. P. 2536.
13. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Лырчиков С.Ю., Брюховецкая Л.В., Исмаилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 439.
14. *Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н.* Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на “кубе” размерности 2 и 3). Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1973. 41 с.
15. *Vox M.J., Draper N.R.* // Technometrics. 1971. V. 13. № 4. P. 731.
16. *Драйнер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ (пер. с англ.). М.: Статистика, 1973. 392 с.
17. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
18. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Смотрина О.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. № 25. С. 351.
19. *Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А.* // Агрохимия. 2012. № 6. С. 50.