

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Югорский государственный университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский государственный университет науки и
технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
доктора технических наук

ТОМ 1

Научный консультант

д.х.н., Пен В.Р.

Красноярск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТОМ 1

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	19
1.1 Гуминовые вещества. Гумификация	19
1.1.1 Классификация гуминовых веществ	20
1.1.1.1 Гуминовые кислоты	20
1.1.1.2 Фульвокислоты	23
1.1.1.3 «Гиматомелановые» кислоты	24
1.1.1.4 Гумин	25
1.1.2 Биологическая активность гуминовых веществ	26
1.1.3 Строение гуминовых веществ	30
1.1.4 Образование гуминовых веществ.....	37
1.1.4.1 Гипотеза образования гуминовых веществ в результате трансформации растительного материала	39
1.1.4.2 Гипотеза химической полимеризации гуминовых веществ из низкомолекулярных органических соединений	41
1.1.4.3 Гипотеза клеточного автолиза	43
1.1.4.4 Гипотеза биосинтеза органических веществ	44
1.1.5 Химические пути получения и производства гуминовых веществ	44
1.1.6 Механохимические методы переработки высокомолекулярных органических веществ.....	58
1.2 Химические превращения основных компонентов клеточной стенки растений при окислении растительного сырья в водных растворах щелочей	60
1.2.1 Окисление полисахаридов древесины.....	63
1.2.2 Химические превращения лигнина при окислении лигноуглеводных материалов в щелочной среде	66

1.3 Характеристика растительного сырья, пригодного для химического производства гуминовых веществ на территории ХМАО – Югры.....	76
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	97
2.1 Характеристика исходного сырья и реагентов	97
2.2 Описание вибротельницы МВ-30	98
2.3 Описание роторно-дисперсионного кавитационного аппарата.....	99
2.4 Механическая обработка древесных отходов и торфа.....	101
2.4.1 Методика окислительного аммонолиза древесины сосны системой аммиак – персульфат аммония	102
2.4.2 Методика гидродиамического кавитационного воздействия на древесные отходы и торф	103
2.5 Методика получения спектров гуминовых кислот, лигнина, полиоз, восков.....	104
2.6 Элементный анализ продуктов окислительного аммонолиза древесных отходов и торфа.....	104
2.7 Функциональный анализ продуктов окислительного аммонолиза древесных отходов и торфа	105
2.8 Определение лигнина в продуктах оксиаммонолиза	106
2.9 Выделение и определение холоцеллюлозы	106
2.10 Выделение диоксанлигнина.....	107
2.11 Определение влажности древесных отходов и торфа	107
2.12 Определение средней степени полимеризации целлюлозы.....	107
2.13 Выделение гуминовых кислот	107
2.14 Термогравиметрический анализ гуминовых кислот	108
2.15 Гель-хроматография гуминовых кислот и лигнина.....	108
2.16 Методы определения физико-механических свойств бетонов, приготовленных с применением синтетических гуминовых кислот	109
2.17 Методы статистической обработки результатов	110
2.18 Отбор проб и геоботаническое описание торфа.....	110

2.19 Методика лабораторного определения гранулометрического состава .	112
2.20 Методика и условия оценки биологической активности и агрохимических свойств в условиях полевых испытаний.....	113
2.20.1 Методика оценки биологической активности и агрохимических свойств продуктов механохимической гумификации на зерновых культурах в условиях лесостепной зоны Западной Сибири.....	113
2.20.2 Методика оценки биологической активности и агрохимических свойств продукта механохимической гумификации «Гумовит» на овощных культурах в условия лесостепной зоны Западной Сибири	117
2.20.3 Методика оценки биологической активности и агрохимических свойств продуктов механохимической гумификации «Гумовит» и «Лигновит» при промышленном вегетативном размножении плодовых культур.....	120
2.20.4 Методика оценки биологической активности продукта механохимической гумификации коры сосны	124
2.20.5 Методика оценки эффективности жидких гуминовых удобрений, как почвенных мелиорантов и стимуляторов роста, на подзолистой целинной почве средней тайги Западной Сибири.....	125
2.20.6 Методика оценки эффективности применения механохимически полученных жидких гуминовых удобрений на естественных суходольных лугопастбищных угодьях в условиях среднетаёжной подзоны Западной Сибири	129
ГЛАВА 3. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ГУМИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ТОРФА	131
3.1 Влияние условий окислительной гидродинамической деструкции на выход гуминовых кислот	131
3.2 Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на практический выход и элементный состав гуминовых кислот	149

3.3 Химические превращения основных компонентов клеточной стенки древесных отходов и торфа при механохимическом воздействии.....	156
3.3.1 Химические превращения лигнина при механохимическом воздействии	160
3.3.2 Химические превращения полиоз при механохимическом воздействии	169
3.3.3 Химические превращения торфяных восков при кавитационном механохимическом воздействии	176
3.4 Образование гуминовых веществ при механохимическом кавитационном воздействии в водно-щелочных средах	180
3.5 Особенности молекулярного строения гуминовых кислот, полученных механохимическим способом при кавитационном воздействии.....	186
3.6 Кинетика механохимической переработки древесных отходов или торфа в гуминовые кислоты.....	218
3.7 Порядок образования гуминовых веществ из оксиаммонизированных древесных отходов и торфа в условиях гидродинамического кавитационного воздействия.....	227
ГЛАВА 4. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ	235
4.1 Механохимическая технология переработки коры сосны обыкновенной (<i>Pinus sylvéstris</i>) в жидкое гуминовое удобрение	236
4.2 Механохимическая технология переработки торфа в жидкое гуминовое удобрение.....	251
ГЛАВА 5. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ	266
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	282
ВЫВОДЫ.....	289
ЛИТЕРАТУРА.....	294

ТОМ 2. Апробация результатов исследований

ГЛАВА 6. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ КАВИТАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ.....	4
6.1 Формирование урожая яровой пшеницей при использовании гуминовых кислот, полученных по технологии автора в полевом опыте 2010 года.....	6
6.1.1 Влияние гуминовых веществ, полученных по технологии автора, на качество зерна яровой пшеницы в полевом опыте 2010 года.....	10
6.2 Формирование урожая озимой пшеницы при использовании гуминовых кислот.....	11
6.2.1 Влияние гуминовых удобрений на качество зерна озимой пшеницы....	16
6.3 Практика применения гуминовых веществ, произведённых по технологии автора, на овощных культурах в лесостепной зоне Западной Сибири.....	18
6.3.1 Практика применения гуминовых веществ на огурце в лесостепной зоне Западной Сибири.....	18
6.3.2 Практика применения гуминовых веществ, полученных по технологии автора, на томате в лесостепной зоне Западной Сибири.....	20
6.3.3 Практика применения гуминовых веществ, полученных кавитацией торфа, на капусте белокочанной в лесостепной зоне Западной Сибири.....	21
6.4 Практика применения гуминовых препаратов, полученных кавитационной обработкой торфа, в качестве стимуляторов корнеобразования в лесостепной зоне Западной Сибири.....	23
6.4.1 Практика применения гуминовых препаратов, полученных кавитационной обработкой торфа, в качестве стимуляторов корнеобразования вишни степной в лесостепной зоне Западной Сибири....	23
6.4.2 Практика применения гуминовых веществ, полученных кавитационной обработкой торфа, в качестве стимуляторов корнеобразования аронии черноплодной в лесостепной зоне Западной Сибири.....	37

6.5 Оценка эффективности жидких гуминовых удобрений, как почвенных мелиорантов и стимуляторов роста, на подзолистой целинной почве средней тайги Западной Сибири.....	43
6.6 Оценка биологической активности продукта механохимической гумификации коры сосны обыкновенной на яровой пшенице.....	50
6.7 Оценка эффективности применения механохимически полученных жидких гуминовых удобрений на естественных суходольных лугопастбищных угодьях в условиях среднетаёжной подзоны Западной Сибири.....	54
ГЛАВА 7. ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	66
ЛИТЕРАТУРА.....	72
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Отзыв о применении опытных партий жидких гуминовых удобрений «Гумовит» и «Лигновит» в условиях закрытого грунта.....	78
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Отзыв о применении опытной партии жидкого гуминового удобрения «Гумовит» в условиях закрытого грунта.....	80
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Отзыв о применении опытной партии жидкого гуминового удобрения «Гумовит» в условиях открытого грунта.....	81
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт приема-передачи удобрений, разработанных автором с массовой долей действующего вещества — 1%.....	82
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Акт приема-передачи удобрений, разработанных автором с массовой долей действующего вещества — 2 %.....	83

ВВЕДЕНИЕ

Среди большого разнообразия растительного сырья особое место занимают отходы лесопиления и торфяные ресурсы. Теория промышленных способов производства гуминовых веществ из отдельных видов торфяного сырья с высокой степенью микробного разложения является важным разделом химии растительного сырья. Однако теоретические основы химической технологии переработки отходов биомассы дерева можно отнести к сравнительно малоизученной области. Одной из причин этого является недостаточная проработанность теоретических представлений о химической природе трансформации отдельных компонентов растительного сырья в гуминовые вещества, а также отрицание идеи гумификации растительного сырья, как направленного химико-технологического процесса. Важность разработки теоретических представлений химической переработки разнообразного растительного сырья, включая все виды торфа, обусловлена спецификой почвенных и природно-климатических ресурсов нашей страны. Преопределяющей спецификой использования данных видов сырья является их возобновляемость, а также исключительные запасы и объём ежегодного накопления.

Одним из ключевых факторов, определяющих плодородие почвы, является содержание в ней гуминовых веществ. Разработка теоретических основ малоотходной технологии химической переработки отходов лесопиления и торфа в гуминовые вещества потенциально позволит существенно повысить уровень эффективности отечественного растениеводства, вовлекая отходы и новые виды возобновляемого сырья в хозяйственную деятельность. Иными словами, исследование имеет важное экономическое и экологическое значение.

Интенсивное использование гуминовых веществ в сельском хозяйстве на основе торфяного сырья сдерживается отсутствием научных и

технологических основ химической переработки сфагновых видов торфа. Производимые гуминовые препараты зачастую не обладают регулярностью химического состава, что обуславливает нестабильность их потребительских свойств. Древесные отходы и верховой торф, в рамках существующих технологий производства гуминовых веществ, в качестве сырья не рассматриваются.

На территории Западной Сибири сосредоточена основная масса торфяных ресурсов РФ. Данный регион, кроме того, потенциально пригоден для развития экстенсивного земледелия. Однако, почвы Западной Сибири требуют окультуривания, включающего химическую мелиорацию и внесение органического вещества в значительных объёмах. Таким образом, Западно-сибирская равнина обладает значительной ресурсной базой для переработки древесных отходов и торфа в гуминовые агрохимикаты, востребованные в данном регионе.

ХМАО – Югра – субъект Российской Федерации, расположенный в таёжной части Западной Сибири, обладает наибольшими запасами и объёмами ежегодного накопления торфа и биомассы дерева. Данный субъект РФ имеет хорошо развитые лесопромышленный и нефтегазовый комплексы. Интенсивное истощение нефтяных ресурсов актуализирует работы, направленные 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.

Следует отметить, что особенностью древостоя территории ХМАО является низкий процент деловой древесины. Это 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 низким содержанием гуминовых веществ в их составе. В соответствии с ГОСТ Р 54249-2010, такого рода торфяное сырьё является непригодным для производства гуминовых веществ.

В настоящее время наиболее перспективные методы переработки отходов биомассы дерева и торфа в гуминовые кислоты основаны на окислительной деструкции растительного сырья. Механохимическое ведение окислительной деструкции древесных отходов и торфа в водно-щелочных средах имеет ряд преимуществ, в сравнении с другими способами получения растворов гуминовых веществ. Химические превращения основных компонентов древесных отходов и торфа в условиях гидродинамического кавитационного воздействия в 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.).

Степень разработанности проблемы. Теоретической и методологической основой диссертации являются работы Орлова Д. С.,

Раковского В. Е., Лукошко Е. С., Лиштвана И. И., Ваксмана С. А., Наумовой Г. В., Комиссарова И. Д., Трусова А. Г., Манской С. М., Дроздовой Т. В., Флайга В., Кононовой М. М., Александровой Л. Н., Тюрина И. В., Попова А. И., Кухаренко Т. А., Перминовой И. В., Инишевой Л. И., Христовой Л. А., Виноградского С. Н., Иванова А. А., Касимовой Л. В., Сорокина К. Н., Закиса Г. Ф., Калабина Г. А. При изучении вопроса образования гуминовых веществ, возможность их направленного химического синтеза, как химико-технологического процесса переработки древесных отходов и торфа, осталась не исследована. Механохимические способы обработки древесных отходов и торфа с целью повышения практического выхода гуминовых веществ не исследованы. Особенности строения гуминовых кислот, полученных из древесных отходов лесопиления и торфа, не описаны в научной литературе. Химическая природа превращений основных компонентов клеточной стенки растений в данных процессах не исследовалась. Биологическая активность искусственно полученных гуминовых веществ не изучалась.

Цель и задачи работы. Цель и задачи работы. Цель работы – разработать теоретические основы технологии трансформации компонентов вторичного растительного сырья на примере древесных отходов и торфа в гуминовые вещества при механохимическом воздействии, оценить уровень их биологической активности на широком перечне сельскохозяйственных культур и возможность применения полученных гуминовых веществ в промышленности.

Достижение цели предполагает решение следующих задач:

– разработать теоретические основы механохимической трансформации древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы и изучить основные закономерности процесса;

– изучить химические закономерности трансформации основных компонентов древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы;

– установить оптимальные условия технологического процесса трансформации основных компонентов древесных отходов и торфа в жидкие гуминовые удобрения с заданной концентрацией гуминовых кислот;

– подтвердить химическими и физико-химическими методами исследования подлинность гуминовой природы полученных веществ, выявить особенности их строения и сформулировать теоретические представления об образовании гуминовых веществ при механохимической обработке;

– сформулировать теоретические представления об основных стадиях механохимической трансформации компонентов биомассы дерева в гуминовые вещества;

– оценить уровень биологической активности, полученных автором гуминовых веществ в качестве жидких гуминовых удобрений на широком перечне сельскохозяйственных культур;

– оценить эффективность применения полученных гуминовых веществ в качестве стимуляторов корнеобразования при вегетативном размножении плодовых культур и агроmeliорантов почв;

– исследовать применимость гуминовых веществ, полученных автором, в качестве присадки при производстве ячеистых бетонов;

– разработать теоретические основы ресурсосберегающей технологии переработки древесных отходов лесопиления и торфа в жидкие агрохимикаты.

Объект исследований: биомасса дерева в виде наиболее типичных для территории ХМАО – Югры древесных отходов лесопиления и верховые торфы с низкой степенью разложения, а также гуминовые вещества, полученные автором из данного сырья по механохимической технологии, в качестве жидких гуминовых удобрений.

Предмет исследований: процесс трансформации основных компонентов клеточной стенки растений и торфа при механохимической обработке в

водно-щелочных средах в гуминовые вещества, а также уровень их биологической активности в растениеводстве.

Научная новизна исследования состоит в следующем:

1. Впервые разработаны теоретические основы ресурсосберегающей комплексной переработки древесных отходов и торфа, позволяющие в едином технологическом процессе получать гуминовые вещества, обладающие биологической активностью.

2. Впервые изучены химические превращения основных компонентов древесины и верхового торфа в процессе гидродинамического кавитационного воздействия в водно-щелочных средах. Показано, что в образовании гуминовых веществ принимают участие все компоненты растительного сырья. Основной вклад в формирование каркасной и периферических частей молекул гуминовых кислот вносят лигнин и целлюлоза соответственно.

3. Установлено влияние технологических условий процесса механохимического воздействия на практический выход гуминовых кислот из древесных отходов лесопиления и торфа и осуществлён подбор условий наиболее полной его конверсии в гуминовые вещества.

4. Установлено, что наибольшей биологической активностью обладают гуминовые вещества, полученные при совместной механохимической переработке коры сосны и верховых сфагновых видов торфа. Совместная переработка данных видов сырья является наиболее эффективным способом получения гуминовых веществ.

5. Впервые изучен химический состав гуминовых веществ, образующихся при механохимическом воздействии.

6. Впервые сформулирована гипотеза основных стадий трансформации компонентов древесных отходов и торфа в гуминовые вещества при механохимическом воздействии в водно-щелочных средах.

7. На примере овощных и зерновых культур установлена более высокая биологическая активность гуминовых веществ, полученных при механохимическом воздействии, в сравнении с нативными гуминовыми кислотами, по количеству и качеству урожая. Выявлено их высокое агромелиоративное действие, выражающееся в раскислении и накоплении органического вещества пахотным горизонтом подзолистой почвы таёжной зоны. Установлена высокая эффективность применения искусственно полученных гуминовых веществ в качестве стимуляторов корнеобразования, эффективность которых сопоставима с гормонами роста растений.

8. Впервые изучено влияние водно-щелочных растворов гуминовых веществ, полученных автором, на плотность и прочностные свойства бетонов. Установлена возможность их применения в качестве добавки к ячеистым бетонам, снижающей плотность изделия и повышающей его прочностные свойства.

9. Впервые разработаны теоретические основы ресурсосберегающей технологии переработки древесных отходов и торфа в жидкие гуминовые удобрения при механохимическом воздействии в водно-щелочных средах.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость результатов – сформулированы новые теоретические представления о превращении основных компонентов древесных отходов и торфа в водно-щелочных средах при гидродинамическом кавитационном воздействии. Доказано образование гуминовых веществ из древесных отходов и торфа в исследуемых условиях. Установлено влияние химического состава растительного сырья на строение и свойства получаемых гуминовых веществ. Разработана модель трансформации основных компонентов древесного сырья и торфа в гуминовые вещества при механохимическом воздействии.

Практическая значимость. Разработаны теоретические основы и ресурсосберегающая, экономически эффективная, экологически безопасная

технология безотходной переработки отходов лесопиления и не востребуемых видов торфа в высокоэффективные жидкие гуминовые удобрения, апробированные в производственных условиях ООО «ХимТехнологии» (г. Ханты-Мансийск) и позволяющие:

- использовать в качестве сырья отходы биомассы дерева, наряду с верховым сфагновым торфом;
- исключить применение окислителя, как внешнего реагента;
- 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).

Техническая новизна разработанных технологических решений подтверждена патентами РФ № 2581531 «Способ гумификации растительного сырья», № 2442763 «Способ гумификации растительного сырья», № 2429214 «Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Практическая возможность получения гуминовых веществ в условиях механохимического воздействия водно-щелочных сред на древесные отходы и торф.
2. Результаты изменения количественного содержания и химических превращений основных компонентов древесных отходов лесопиления и торфа при механохимическом воздействии в водно-щелочных средах.
3. Обобщённая схема трансформации основных компонентов древесных отходов и торфа в гуминовые вещества в процессе механохимической обработки.

4. Технологическая схема разработанной промышленной установки механохимической переработки торфа и древесных отходов в препараты гуминовой природы.

5. Технологические рекомендации по производству жидких гуминовых удобрений.

6. Результаты исследования биологической активности полученных автором гуминовых веществ на предмет качественного и количественного соответствия их биологической активности гуминовым кислотам природного происхождения.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечена комплексным анализом и обобщением предшествующих научных исследований, набором полевых и физико-химических исследований, выполненных в аккредитованных лабораториях Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «Югорского государственного университета», ФГБУ «Станция агрохимической службы «Томская», Филиал ФГБУ «ЦЛАТИ по УФО» по Ханты-Мансийскому автономному округу – Югре, с применением аттестованных методик, в которых ведётся контроль полученных результатов с помощью статистической обработки, а также результатами опытно-промышленных испытаний.

Реализация и апробация и результатов диссертации. *Реализация работы.* Практически значимым результатом реализации диссертационного исследования стало создание опытно-промышленного производства жидких гуминовых удобрений. Производство реализовано на базе Югорского государственного университета в рамках малого инновационного предприятия ООО «ХимТехнологии» (г. Ханты-Мансийск), частью уставного капитала которого являются описываемые в диссертационном исследовании два способа получения гуминовых веществ: из отходов лесопиления и из торфа, защищённые патентами РФ. Основным учредителем и руководителем

ООО «ХимТехнологии» является автор данного диссертационного исследования. Автором созданы опытно-промышленные установки, на которых выпущены опытные партии жидких гуминовых удобрений, прошедшие производственные испытания отечественными сельхозтоваропроизводителями растениеводческой продукции. По результатам получены письменные заключения, подтверждающие высокую эффективность применения разработанных опытных образцов жидких гуминовых удобрений в производственных условиях (Приложения А-В, Том 2). Налажено производство и реализация разработанных автором жидких гуминовых удобрений под торговыми марками «Лигновит» и «Гумовит» (Приложения Г, Д, Том 2). *Апробация работы.* Проведены независимые обширные, статистически достоверные полевые опыты в лесостепной и таёжной зонах Западной Сибири по выявлению эффективности полученных в рамках диссертационного исследования гуминовых веществ в качестве стимуляторов роста растений, жидких гуминовых удобрений, агроメリоранта. Данные исследования проводились на научных полях коллективами научно-исследовательских институтов Сибирского отделения Россельхозакадемии: НИИ Садоводства Сибири им. М. А. Лисавенко, Западно-Сибирская овощная опытная станция, Алтайский НИИ сельского хозяйства на широком перечне сельскохозяйственных культур. Образцы удобрений получены автором опытно-промышленными партиями, испытаны под товарными марками «Лигновит» и «Гумовит» на производственных полях площадью до 50 га для открытого и 1,5 га для защищённого грунта коллективами ОАО «Индустриальный», АО «Агрофирма», КФХ «Хромушин Б.Л.». Результаты апробации диссертационного исследования опубликованы в научных журналах сельскохозяйственного профиля и 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: «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2017, 2014), «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2010).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Гуминовые вещества. Гумификация

Профессор Попов А.И. даёт определение гуминовых веществ следующим образом: «Гуминовые вещества — специфические органические соединения, представляющие собой содержательную часть биоэнергетической матрицы цепей питания живых существ и суть обменного взаимодействия тех сред, в которых происходит и/или происходила трансформация отмерших остатков организмов (в большей степени растительных). Это альфа и омега круговоротов углерода в биогеоценозах, а также, возможно, информационная система» [1]. Гуминовые вещества, согласно представлениям академика Орлова Д.С., являются связующим звеном живой и неживой материи [2]. Будучи конечным продуктом трансформации компонентов клеточной стенки растений [3], гуминовые вещества накапливаются в почвах (до 90 % органического вещества почв [4]), торфе (до 50 % [4]), бурых углях (до 60 % [5]). Основной функциональной ролью гуминовых веществ, по мнению Дергачевой М.И., является регуляция устойчивости экосистем [6].

По мнению Комиссарова И.Д. [7], гуминовые вещества не имеют четких описательных критериев, как класс органических соединений; это группа тёмноокрашенных органических соединений, извлекаемых водно-щелочными растворами из органогенных пород и имеющих близкий химический состав и свойства. Процесс образования гуминовых веществ может быть описан как спонтанно протекающая полимеризация [8]. Хотя чёткого понимания их строения не сформировано, установлено, что гуминовые вещества являются биогеополимерами ароматической природы [4, 9].

1.1.1 Классификация гуминовых веществ

В классификации гуминовых веществ общепринято [1] дифференцировать их на гумусовые кислоты, гумин (негидролизуемый остаток) и прогуминовые (меланиновые) вещества. Данное классифицирование является историческим и базируется на различиях в способности выделения различными растворителями из объектов окружающей среды. Наиболее лабильной частью гуминовых веществ, по отношению к полярным растворителям, являются гумусовые кислоты. Примечательно, что впервые гумусовые кислоты были выделены именно из торфа ещё в восемнадцатом веке прусским естествоиспытателем Ф. К. Ахардом [10]. Гумусовые кислоты, в свою очередь, также принято дифференцировать на: гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты, в зависимости от их растворимости в минеральных кислотах и щелочах, а также полярных растворителях (этанол или ацетон) [11]. Согласно ГОСТ 27593-88, фульвокислоты – это группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах; гуминовые кислоты – группа темноокрашенных гумусовых кислот, растворимых в щелочах и не растворимых в кислотах; гиматомелановые кислоты – это группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле.

1.1.1.1 Гуминовые кислоты

Гуминовые кислоты изучены наиболее основательно среди прочих гумусовых кислот. Фундаментальную базу в вопросах аналитического разделения гумусовых кислот и установления соответствия химической

природы одному из трёх типов гумусовых кислот сформировала научная школа академика Орлова Д.С. [11-14]. Так, для однозначного отнесения объекта исследования к гуминовым кислотам установлены 5 численных характеристик химического состава исследуемого вещества [14].

Предложены следующие признаки:

- массовая доля углерода 46-62 % масс.; азота – от 3 до 6 %;
- наличие бензолполикарбоновых кислот в продуктах окисления щелочным раствором перманганата калия;
- массовая доля негидролизуемой формы азота составляет от 25 до 55 % от общего элементного содержания азота;
- монотонный характер электронных спектров поглощения, характеризующихся значениями экстинкции 0,05 – 0,20 и отношении E_{465}/E_{650} равном 3-5 (при длине волны 465 нм, толщине слоя 1 см, концентрации раствора 0,001 %);
- определённым набором полос поглощения и величиной их интенсивности для ИК-спектров.

Гуминовые кислоты принято дифференцировать на две фракции: черные (серые) гуминовые кислоты и бурые гуминовые кислоты [15]. Наиболее точную характеристику свойств черных и бурых гуминовых кислот дал Ф. Шеффер ((цит. по [15]), таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Отличительные свойства фракций гуминовых кислот

Признаки	Черные (серые) гуминовые кислоты	Бурые гуминовые кислоты
Содержание углерода	Больше	Меньше
Зола, состав	Глинистые минералы	FeO(OH), Al O(OH)
Природные насыщенные катионы	Преимущественно Ca ²⁺	Fe ²⁺ , Al ³⁺ , H ⁺
Поглощение света	Интенсивное	Слабое
Чувствительность к электролитам	Высокая	Слабая
Сорбция глиной	Высокая	Низкая
Окисляемость KMnO ₄	Умеренная	Высокая

Более глубокое понимание различий строения чёрных и бурых гуминовых кислот дают исследования академика Орлова Д.С. (таблица 1.2) [16].

Бурые гуминовые кислоты, в сопоставлении с чёрными гуминовыми кислотами, имеют в два раза меньшую оптическую плотность, имеют бурую окраску, чёрные гуминовые кислоты – чёрную окраску. Молекулярная масса чёрных гуминовых кислот существенно меньше, а молекулярно-массовое распределение имеет наименьшую полидисперсность. Бурые гуминовые кислоты имеют более полидисперсное молекулярно-массовое распределение, их химическая структура менее чётко дифференцирована на ядровую и периферическую части и более лиофильна. Чёрные гуминовые кислоты, в отличие от бурых, способны растворяться в слабокислых водных растворах (рН 4-4,5) из свежесаждённых гелей, с образованием растворов с концентрацией 0,02-0,03 %. Данное свойство обуславливает формирование мощного аккумулятивного горизонта чернозёмных почв.

Таблица 1.2 – Элементный состав и атомное отношение фракций гуминовых кислот [16]

Содержание элементов в процентах массовых

Фракция гуминовых кислот	С	Н	О	N	С:N
Чёрные гуминовые кислоты	58	4	34	4	17
Бурые гуминовые кислоты	55	5	35	5	11

Геохимически важным свойством чёрных и бурых гуминовых кислот является сродство к различным поливалентным катионам металлов. Так, чёрные гуминовые кислоты способны образовывать нерастворимые осадки с ионами кальция в виде гуматов. Способность связывать ионы кальция фракцией чёрных гуминовых кислот оценивается в 400-500 мг·экв. на 100 г сухой чёрной гуминовой кислоты. Гуматы чёрных гуминовых кислот имеют нейтральную реакцию среды. Бурые гуминовые кислоты слабо растворимы в воде и не склонны к образованию нерастворимых солей с кальцием. Сильно выраженное химическое сродство бурых гуминовых кислот с полуторными оксидами (особенно Fe и Al) приводит к образованию устойчивых комплексных соединений. Однако полного замещения ионов водорода на ионы металлов не происходит, и гуматы бурых гуминовых кислот имеют

кислую реакцию. Химический состав и свойства бурых гуминовых кислот имеют много общего с фульвокислотами.

Географически бурые гуминовые кислоты привязаны к лесным и торфяным почвам таёжной зоны и подтаёжной зоны [15]. Чёрные гуминовые кислоты распространены в чернозёмах лесостепной зоны.

1.1.1.2 Фульвокислоты

Научные представления о фульвокислотах являются более сложными и менее разработанными. Термин «фульвокислоты» введён С. Одином в 1919 г. (цит. по [15]), объединив под этим термином две кислоты – креновую (ключевую) и апокреновую (осадочно-ключевую) кислоты, известные ещё с 1839 г. В зависимости от способа выделения, различают две фракции фульвокислот. Одна из них выделяется минеральными кислотами (H_2SO_4 или HCl 0,1-0,5 н.) по методу академика И.В. Тюрина [17, 18]. При этом часть выделенной фульвокислоты находится в виде комплексных соединений с полуторными оксидами железа и алюминия. Данный комплекс сможет быть разрушен подщелачиванием раствора. На основании близости численных значений оптической плотности данной фракции фульвокислот и бурых гуминовых кислот высказано предположение [15] об их генетическом родстве.

Другая фракция фульвокислот выделяется 0,1 н. растворами щелочей, совместно с гуминовыми кислотами, и остаётся в кислом фильтрате после осаждения гуминовых кислот [15, 19]. Считается, что данная фракция фульвокислот является химически связанной с гуминовыми кислотами простыми эфирными связями, которые в процессе водно-щелочной экстракции гидролизуются [20].

Существенных различий между двумя фракциями фульвокислот не установлено [15]. Усреднённый элементный состав фульвокислот имеет следующие численные значения (в процентах масс.) [16]: С – 45; Н – 6; О – 46; N – 3. Атомное отношение фракций гуминовых кислот С:N составляет 15.

В отличие от гуминовых кислот, фульвокислоты обладают большей оголённостью и большей гидрофильностью [1]. Считается, что генетически фульвокислоты, в равной степени, могут быть как предшественниками гуминовых кислот, так и продуктом их трансформации [21].

1.1.1.3 «Гиматомелановые» кислоты

Термин «гиматомелановые» кислоты впервые применён Ф. Гоппель-Зеллером для спирторастворимой части гуминовых кислот, выделенной им в 1889 г. (цит. [4]). Большинство авторов не склонны рассматривать гиматомелановые кислоты как индивидуальные соединения и рассматривают их как спирторастворимую фракцию гуминовых кислот [4, 22]. Основанием для этого является весьма схожий химический состав гуминовых кислот и гиматомелановых кислот, а также способ выделения гиматомелановых кислот (таблица 1.3) [4].

Отличительной чертой гиматомелановых кислот является несколько повышенное содержание элементного углерода и водорода, обусловленное повышенным содержанием метоксильных и пониженным содержанием карбоксильных групп. Кроме того, массовая доля фракции гиматомелановых кислот сравнительно невелика.

Указывая на однотипность строения гуминовых и гиматомелановых кислот на примере углей [23], Кухаренко Т.А. высказывает предположение о генезисе гиматомелановых кислот [24], как из продуктов разложения

растительных остатков, так и из продуктов окислительно-гидролитической деструкции гуминовых веществ.

Таблица 1.3 – Элементный состав и кислые функциональные группы в гуминовых кислотах подзолистых почв [4]

Фракция	Массовая доля, %	Содержание в сухой беззольной массе, %				Функциональные группы способные к обмену при рН, мг·экв./100г			ОСН ₃ , %
		С	Н	О	N	4,5	7,0	8,2	
Гиматомелановые кислоты, спиртобензольная смесь	9,2	61,0	6,3	31,1	1,6	103	203	307	1,4
Гиматомелановые кислоты, спирт	4,8	60,1	6,0	31,1	2,8	–	–	–	1,8
Гуминовые кислоты	86	54,1	4,8	36,9	4,2	182	321	495	0,9

1.1.1.4 Гумин

ГОСТ 27593-88 даёт определение гумина, как органического вещества, входящего в состав почвы, нерастворимого в кислотах, щелочах, органических растворителях. Более широкое и более ёмкое определение сформулировал Попов А.И.: «Органическое вещество, входящее в состав биокостных тел и представляющее собой совокупность гуминовых кислот и фульвокислот, которые прочно связаны с минералами, а также некоторые неспецифические органические соединения (например, целлюлоза, хитин, лигнин, углистые частицы и проч.)» [1]. Формируется устойчивое представление о возможности образования гумина из растительных остатков и гумусовых кислот (цит. по [1]). Так, по мнению ряда исследователей [25, 26], гумин является исходным веществом для образования гумусовых кислот. При окислении гумина образуются фульвокислоты и гуминовые кислоты [27]. В тоже время существует противоположная точка зрения [1], утверждающая,

что гумин – конечный продукт гумификации с низкой реакционной способностью и высокой стабильностью (цит. по [1]). Данное противоречие является мнимым, поскольку рассматривается авторами исключительно как процесс образования и трансформации органического вещества почвы в условиях детерминированности биогеохимической средой процесса. Следует понимать, что советская научная парадигма о гумине строилась как представление о двух генетически разнородных группах веществ: специфических (для почвы) гуминовых веществ и неспецифических (для почвы) компонентов клеточной стенки растений (лигнин, целлюлоза гемицеллюлоза) [20, 28]. В исследованиях предыдущего периода показана возможность искусственной, механохимической трансформации компонентов клеточной стенки растений в гуминовые кислоты [29]. Это, с учётом вышеперечисленного, делает в равной степени справедливым оба утверждения.

Таким образом, гуминовые кислоты, являясь генетически, а зачастую, и химически связанными с другими гуминовыми веществами, представляют наибольший практический интерес в изучении научных основ их искусственного получения. Массовая доля гуминовых кислот может быть использована как количественная мера интенсивности искусственной трансформации компонентов клеточной стенки в гуминовые вещества. То есть, фактически, количественно описывать искусственную гумификацию растительных материалов и торфа.

1.1.2 Биологическая активность гуминовых веществ

Интерес к изучению вопросов, связанных с промышленным производством гуминовых веществ, в первую очередь, обусловлен их

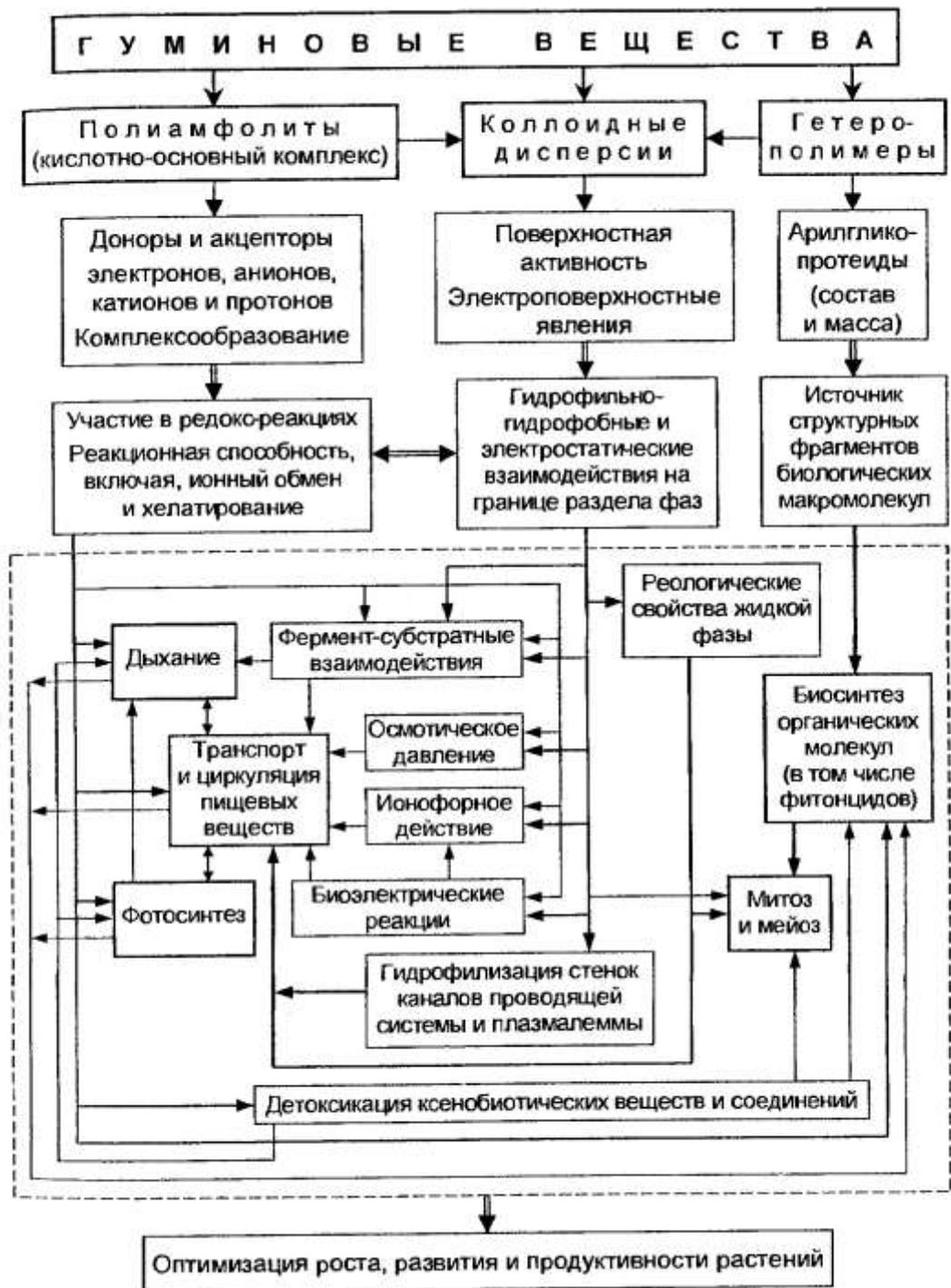
биологической активностью. Высокий уровень биологической активности гуминовых веществ, сформировавшихся как биохимическая форма приспособления растений, является одной из причин современного уровня продуктивности и биоразнообразия биогеоценозов [15]. Научно доказанных примеров проявления биологической активности гуминовых веществ по отношению к различным формам жизни неисчислимо множество [20, 22, 30-48]. И, хотя известно достаточно фактов биологической активности в отношении домашней птицы [36], крупного рогатого скота, свиней [37, 38] и даже человека [39], наиболее значимой является роль гуминовых веществ, оказываемая на рост и развитие высших растений [20, 22, 30-35] с учётом места продуцентов в трофических связях.

Говоря о биологической роли гуминовых веществ, большинство исследователей сравнивают их с фитогормонами – ауксинами [31, 40]. По мнению проф. Попова А.И., молекулы гуминовых веществ способны проникать внутрь растения и включаться в биохимические процессы по предложенной схеме (рисунок 1.1) [1].

Фундаментальной базой для подобного рода представлений является доказанный факт проникновения гуминовых веществ через корневую систему растения с последующей ассимиляцией [22, 30, 33, 41-48]. Доказано усиление дыхания растений под действием гуминовых веществ [32, 33, 47]. Гуминовые вещества, проникая в растения, стимулируют фотосинтетическую ассимиляцию углекислого газа [49], увеличивая содержание хлорофилла в листьях [47-57] и активизируют работу фотосинтетических ферментов [58].

Образуя хелатные комплексы с катионами металлов, гуминовые вещества способствуют их более интенсивному поступлению в качестве элементов минерального питания [59-62]. На примере динамики поступления в растение ионов кальция, установлено, что оно возрастает в ряду этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) < фульвокислоты < лимонная кислота < гуминовые кислоты [63]. Наряду с усилением транспортной

функции растений в отношении катионов металлов, установлено более интенсивное поступление таких анионов, как фосфаты, нитраты, сульфаты [64-66]. Регулируя, таким образом, определенное соотношение катионов и анионов, гуминовые вещества приводят к снижению содержания нитратов в продукции растениеводства [67, 68].



— биохимические и биофизические процессы в растениях

Рисунок 1.1 – Участие гуминовых веществ в метаболизме растений [1]

Крайне важной, в условиях интенсивных систем земледелия, является способность гуминовых веществ принимать участие в дезоксидации ксенобиотических веществ. Так, гуминовые вещества повышают устойчивость к действию пестицидов [42, 69], снижают остаточное количество и ингибирующее действие гербицидов [70], фунгицидов [71], повышают устойчивость растения к ионизирующей радиации [42, 72].

Установлено, что гуминовые вещества способны облегчить транспорт и круговорот веществ растительных и животных организмов (цит. по [1]). При этом, данная функция может быть реализована как с проникновением гуминовых веществ внутрь организма [73], так и посредством адсорбции гуминовых веществ на внутренней поверхности корневой системы [74]. В первом случае, данная функция реализована посредством уменьшения поверхностного натяжения и вязкости внутриклеточных растворов [73]. Во втором случае – реализовано мембранотропное действие, приводящие к активизации обменных процессов и ускорению роста тканей [74]. Можно предположить, что различный механизм усиления гуминовыми веществами транспортной функции обусловлен различием в размерах и строении гуминовых веществ, использованных в перечисленных опытах. Например, в многочисленных работах Наумовой Г.В. исследовалось действие торфяных гуминовых веществ, которые могли иметь довольно большие размеры, не позволявшие им проникать внутрь организма растений. В этой связи, при разработке научных основ производства гуминовых веществ, необходимо учитывать особенности их химического состава и строения. Понимание и контроль химического состава промышленно производимых гуминовых веществ, как биологически активных веществ, важны для культивируемых растений в силу их трофичности [1]. Поскольку: «высшие зелёные растения можно рассматривать как факультативные гетеротрофные организмы с симбионтным пищеварением и симбионтным питанием» [75]. Растения способны поглощать и ассимилировать органические соединения, включая

сложные (цит. по [1]). При этом, по мнению Попова А.И., высшие зелёные растения способны получать фрагменты макромолекул лигнина, белков и других органических соединений из гуминовых веществ, как распространённый тип дополнительного питания, обеспечивающий существенный выигрыш на уровне экосистем [1].

Поскольку гуминовые вещества являются гетерополимерами переменного состава, то, моделируя в условиях промышленного производства заданным образом их химический состав, можно добиться существенно большей эффективности их применения в сельском хозяйстве. Так, например, даже при полном обеспечении растений минеральным азотом, урожай, в значительной мере (на 40-50 %), формируется за счёт собственно почвенного азота [76], источником которого служат преимущественно гуминовые вещества почвы (цит. по [1]).

1.1.3 Строение гуминовых веществ

Подлинно сформировавшихся научных представлений о строении гуминовых веществ на сегодняшний момент не существует. Представления об их строении развиваются параллельно с совершенствованием физико-химических методов анализа. Гуминовые вещества относятся к диссипативным системам [77], для существования которых необходим постоянный обмен веществом и энергией с окружающей средой. Большинство исследователей структуры гуминовых кислот склоняются к тому, что в их составе имеется более упорядоченная «каркасная» или «ядровая» часть и менее упорядоченная «периферическая часть» [4, 16, 78-81]. И, хотя существует немало блок-схем, описывающих подобное разделение, наиболее наглядной и современной можно считать «идеограмму»

макромолекулярного строения гуминовых веществ Морозова А.И. и Самойловой Е.М. (рисунок 1.2) [82]. Согласно данной модели, объединяющим элементом макромолекулы служит ядро из меланина (продукта меланиногенеза), химически связанного с фрагментами лигнина («лигнинные перья»). «Лигнинные перья» химически связаны с ядром и между собой. На поверхности «лигнинных перьев» расположены «активные центры», находящиеся во взаимодействии с внешней средой.

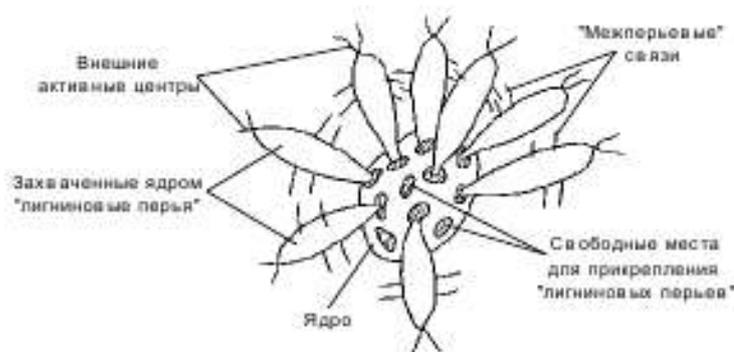


Рисунок 1.2 – «Идеограмма» строения молекулы гуминового вещества по Морозову А.И. и Самойловой Е.М. [82]

Имея столь громоздкое строение гетерополиконденсатной арилгликопротеидной природы [1], гуминовые вещества реализуют свои многообразные биологические свойства через коллоидное состояние их растворов [1, 4, 80, 83-87]. Данное утверждение справедливо для всех биокосных веществ, содержащих гуминовые вещества, включая торф [83]. При рассмотрении пространственного строения коллоидных систем гуминовых веществ, говорят исключительно о гуминовых кислотах, как о представителе «чистых» гуминовых веществ [1]. Фульвокислоты полагают в качестве предшественников гуминовых кислот или продуктов их разрушения. Академик Орлов Д.С. приводит статистически обобщенные данные структурной ячейки коллоидного раствора гуминовых веществ [14]:

– минимальная масса молекулы гуминовой кислоты порядка 1500 Да при четырех атомах азота, два из которых являются гетероциклическими, а один – трудногидролизуемым;

- доля гидролизуемой части составляет 45 %, в том числе 25 % приходится на углеводы, 6 % на аминокислоты;
- окисление перманганатом в щелочной среде позволяет получить две молекулы бензолкарбоновой кислоты;
- шестичленные циклы являются трёх- и четырёхзамещенными структурами, соответствующими составу продуктов распада исходных веществ (лигнинов, катехинов, дубильных веществ);
- одна часть азота представлена гетероцепным азотом, другая – аминокислотами, непосредственно связанными с фенольными соединениями;
- шестичленные мостики связаны двойными связями;
- построенная из подобных фрагментов молекула гуминовой кислоты, должна иметь вытянутую форму, тогда она будет обладать необходимой гибкостью для изменения состояния при высушивании;
- развита система сопряжённых связей, которая при большом количестве ауксохромов объясняет уровни коэффициентов экстинкции.

По мнению Лактионова Н.И. [88], в биокосных телах гуминовые вещества существуют в виде лиофильных гидрозолей, самопроизвольно образующих сферические ассоциированные коллоидные мицеллы (цит. по [1]). Большинство исследователей склоняются к точке зрения, согласно которой мицеллы формируются путем объединения сравнительно небольших фрагментов гуминовых веществ (массой несколько тысяч дальтон) в квазимакромолекулы [68, 83, 88-91]. Такого рода образования академик Лиштван И.И. называет коагуляционной структурой первого рода [92]. Данные ассоциаты имеют сферическую форму с диаметром 50-150 нм и толщиной гидратного слоя 9-30 нм [93].

Мицеллообразная организация раствора гуминовых веществ может существовать только в области низких концентраций (десятые доли процента) (цит. по [1]). В области более высоких концентраций она уплотняется, упорядочиваясь до ассоциатов мицелл в форме гроздей

винограда [22]. При этом гидрозоль трансформируется в гель. Структура образующегося геля характеризуется пространственным сетчатым строением [83, 94] с рыхлой сеткой надмолекулярных комплексов [1]. Наряду с мицеллами гуминовых веществ, в формировании гелей и студней могут также принимать участие макромолекулы индивидуальной природы, например лигнин [1] (рисунок 1.3).

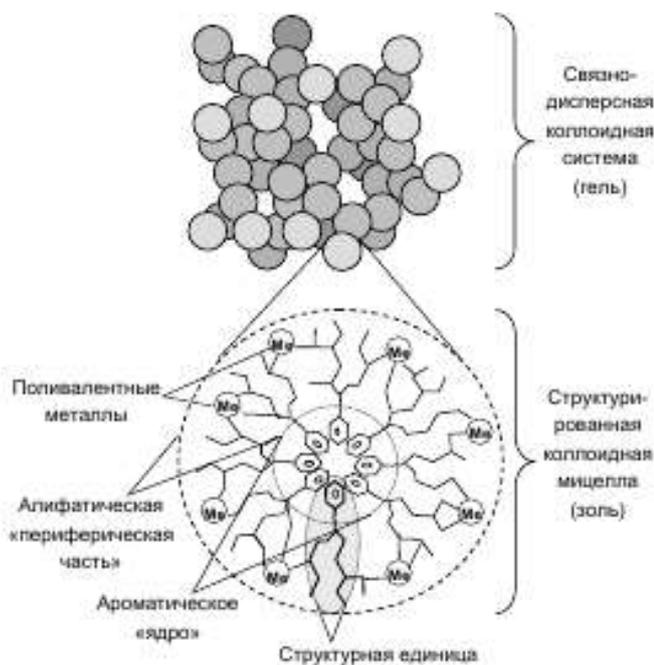


Рисунок 1.3 – Строение структурной мицеллы гуминового вещества

Поливалентные катионы металлов уменьшают подвижность каркаса формируемого геля [83]. Наряду с ионами металлов, в формировании макромолекулярных цепей принимают участие сложноэфирные связи [95], образующиеся с помощью ферментов [96].

Высушивание гелей гуминовых веществ сопровождается потерей гидратных оболочек, в результате чего молекулы сближаются и химически реагируют друг с другом (цит. по [1]). При этом происходит частичная потеря растворимости [97], структура гуминовых кислот становится компактной и утрачивает пористость (цит. по [1]). Присутствие ионов поливалентных металлов в составе геля гуминовых веществ при его высушивании, также существенным образом искажает первоначальную

структуру молекул гуминовых веществ, приводя к образованию сверхкрупных макромолекул [83].

Более наглядное представление о химическом строении мицелл гуминовых кислот можно получить, рассмотрев их в парадигме блок-схемы, предложенной Мистерски и Логиновым в 1956 г. Согласно предложенной концепции молекула гуминовой кислоты включает в себя «ядро» (каркасную часть), состоящее из ароматических, гетероциклических, хинонных структур и периферическую часть, построенную из алифатических цепочек полиозной, полипептидной и иной природы [18, 19]. Поскольку строение гуминовых кислот носит стохастический характер [80], сложность их строения наиболее ярко иллюстрирует гипотетическая молекулярная структура, предложенная Кляйнхемпелем в 1970 г. (рисунок 1.4) (цит. по [80]). Предложенные позднее рядом авторов блок-схемы существенно различны между собой в описании строения «ядровой» (каркасной) части.

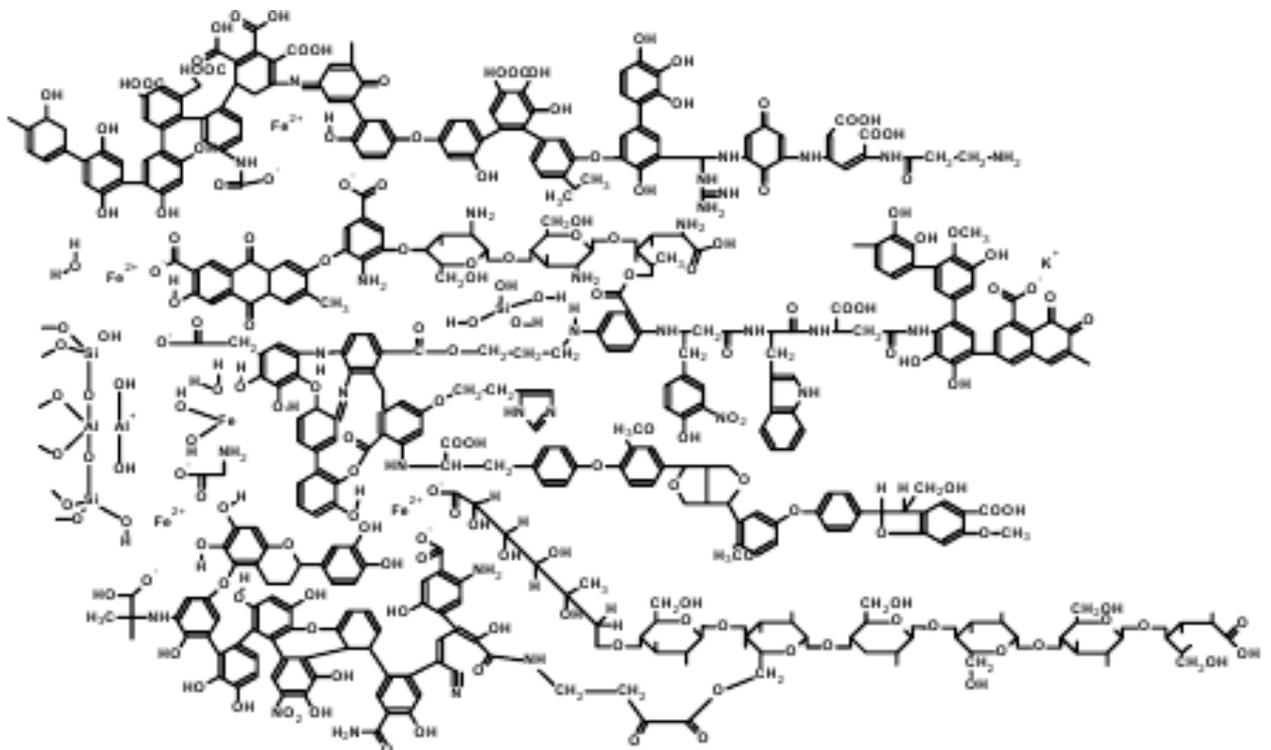
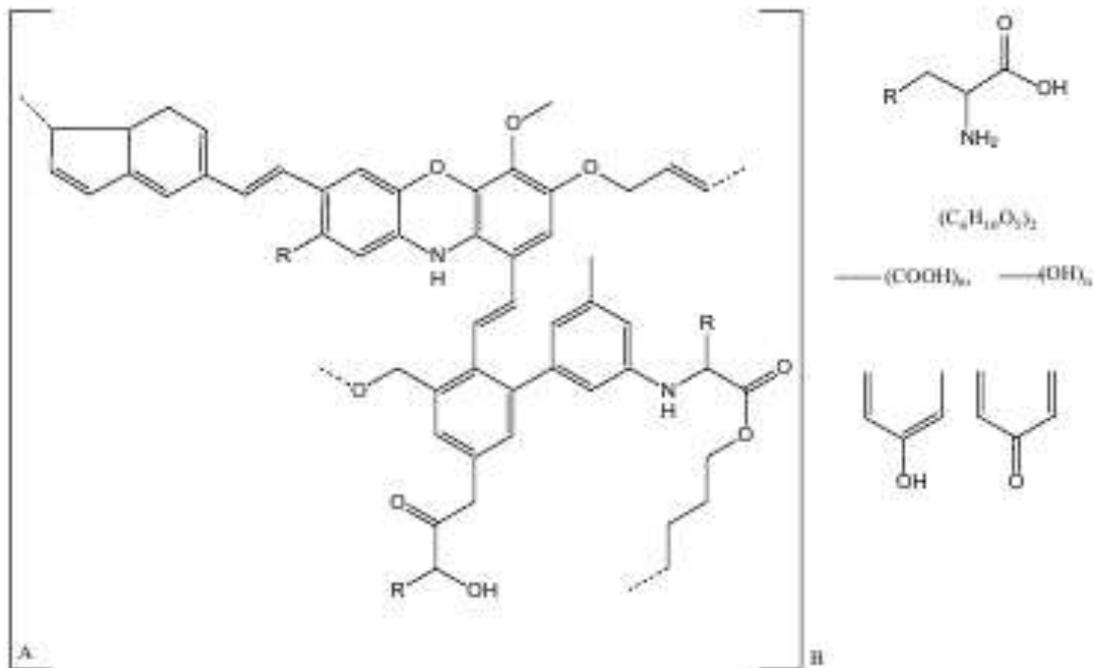


Рисунок 1.4 – Гипотетическое строение молекулы гуминовой по Кляйнхемпелю, 1970 (цит. по [80])

Наибольшее признание в научном сообществе получила блок-схема академика Орлова Д.С. 1990 г. [14] (рисунок 1.5). Данная блок-схема хорошо

согласуется с гипотетическим описанием строения ядерной части молекул гуминовых кислот входящих в гидролизуемую периферию [14].



A – негидролизуемая «ядровая» (каркасная) часть, *B* – функциональные группы

Рисунок 1.5 – Блок-схема гипотетического фрагмента гуминовых кислот почвы по Орлову Д.С., 1990 г.

Гипотетические формулы строения «ядровой» (каркасной) части по Драгунову (рисунок 1.6) и Стивенсону (рисунок 1.7), также имеют линейное строение.

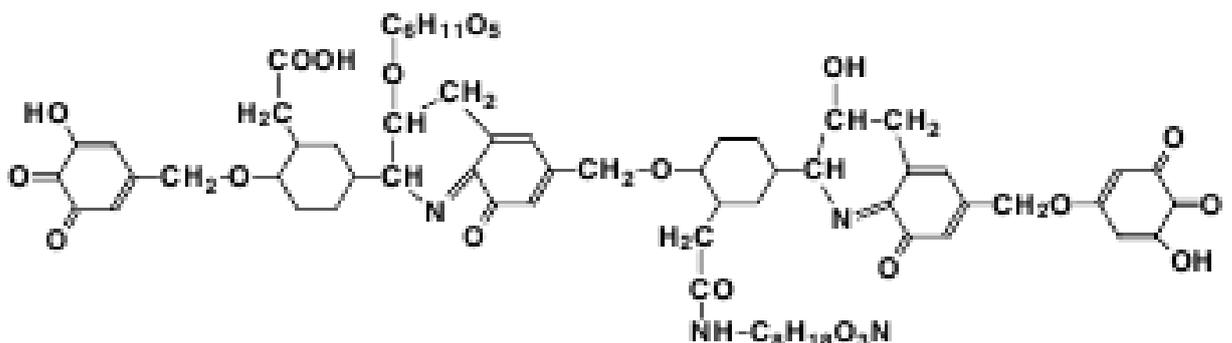


Рисунок 1.6 – Гипотетическая формула строения молекулы гуминовой кислоты по Драгунову [14]

Наряду с полисахаридами и аминокислотами, в формировании гуминовых кислот могут принимать участие длинноцепочечные насыщенные спирты и оксикислоты. Гипотетическая структурная формула, учитывающая подобные

длинноцепочечные структуры, применена Шульценом 1994 г. (цит. по [80],[98]) (рисунок 1.8).

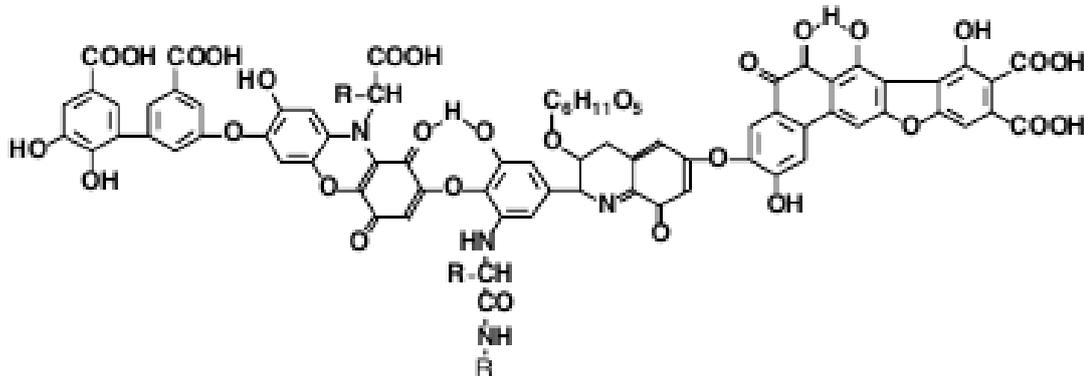


Рисунок 1.7 – Гипотетическая формула строения молекулы гуминовой кислоты по Стивенсону, 1982 [14]

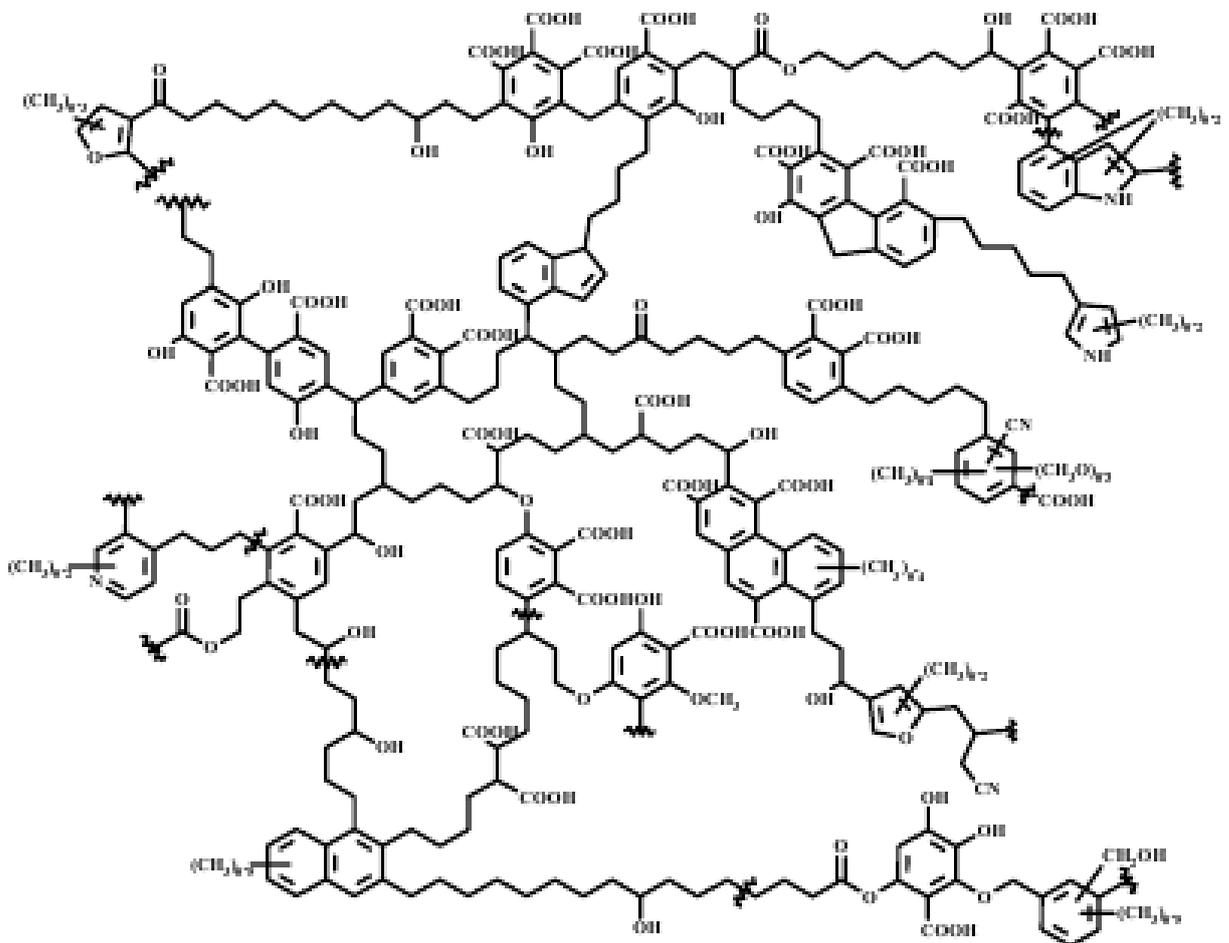


Рисунок 1.8 – Гипотетическая формула строения «ядровой» (каркасной) части молекулы гуминовой кислоты почв по Шульценом, 1994 (цит. по [80],[98])

* * *

Таким образом, наиболее предпочтительной формой производства гуминовых веществ, как биологически активных соединений, является форма

коллоидных растворов. Стахостический характер строения гуминовых кислот может существенным образом варьироваться от условий их химического получения.

1.1.4 Образование гуминовых веществ

Гуминовые вещества – продукт сложной трансформации компонентов клеточной стенки растений, их прижизненных выделений, остатков грибного и животного происхождения [4, 99, 100]. Процесс образования гуминовых веществ принято называть гумификацией. Многообразие определений гумификации отображает существующую неопределенность в понимании данного процесса на современном уровне научно-технического развития. Гумификация это:

- новообразование гуминовых веществ в условиях высокой биологической активности [22];
- превращение растительных и животных остатков в гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумин, осуществляемое биохимическим путем посредством идущих одновременно реакций разложения остатков и синтеза высокомолекулярных продуктов [101];
- сложный и многостадийный процесс, представляющий собой окислительно-гидролитическую деструкцию отмершего растительного материала и микробных метаболитов в совокупности с синтезом специфических веществ и осложнёнными взаимодействиями с минеральными компонентами почвы [102];
- образование высокомолекулярных азотсодержащих гуминовых веществ специфической природы из промежуточных продуктов распада свежих органических веществ [103];

– процесс биохимического окислительного кислотообразования, т. е. образование в природе особого класса органических соединений – класса гуминовых кислот [104];

– сложный биофизико-химический процесс формирования особого класса органических кислот, образующихся из высокомолекулярных продуктов разложения органических остатков [4].

В природных условиях процесс гумификации протекает при активном участии грибов, микроорганизмов и беспозвоночных животных в почве, торфяной залежи, природных водах [4, 22, 31, 105-116].

Упрощённым образом гумификацию можно описать как набор сложных химических и биохимических реакций, продуктом которых является образование устойчивых к дальнейшей трансформации органических соединений – гуминовых веществ [100, 106, 112, 117]. Процесс гумификации катализируется ферментами, образующимися в процессе жизнедеятельности консументов, разлагающими растительные остатки. В качестве ферментов в гумификации задействованы пероксидаза, полифенолоксидаза и лакказа [21, 118, 119]. Также реакция катализируется оксидами марганца и железа [120-122]. Образующиеся гуминовые вещества сорбируются на разлагающемся растительном материале, блокируя тем самым дальнейшую гумификацию [4, 106, 123]. Структура образующихся гуминовых веществ детерминирована гидротермическими условиями процесса [124]. Так, «рыхлая» структура гуминовых веществ возникает в случае анаэробных условий гумификации, т.е. в условиях избыточного увлажнения [125, 126].

Образовавшиеся в биокосных телах гуминовые вещества могут и подвергаются вторичным изменениям [104]. Так, Попов А.И. выделяет две фазы процесса гумификации: образование «молодых» гуминовых веществ и «созревание» гуминовых веществ [1]. С увеличением возраста гуминовых веществ в их составе уменьшается доля алифатической части (углеводов), метоксильных групп. Происходит увеличение числа ароматических

фрагментов с одновременным увеличением степени окисленности гуминовых веществ за счёт накопления карбоксильных групп [1]. При этом образованные гуминовые вещества могут выступать в качестве «матрицы» [125], формируя химический состав вновь образуемых гуминовых веществ посредством взаимодействия с продуктами трансформации растительных остатков.

Общей теории гумификации на сегодняшний день не существует. Тем не менее, можно выделить четыре основные гипотезы образования гуминовых веществ (цит. по [1]):

- гипотеза образования гуминовых веществ в результате трансформации растительного материала;
- гипотеза химической полимеризации гуминовых веществ из низкомолекулярных органических соединений;
- гипотеза клеточного автолиза;
- гипотеза биосинтеза гуминовых веществ.

На современном этапе научного развития, каждая из перечисленных гипотез не является отброшенной, имея при этом свои достоинства и недостатки. Существующие гипотезы взаимно дополняют друг друга. Допускается, что гумификация с учётом различных экологических условий может протекать различным образом, приводя к общему продукту – гуминовым веществам (цит. по [1]).

1.1.4.1 Гипотеза образования гуминовых веществ в результате трансформации растительного материала

Теоретические основы гипотезы разработаны Ваксманом С.А. [10] и Александровой Л.Н. [4]. Согласно данной гипотезе, различная

микробиологическая устойчивость компонентов клеточной стенки растений приводит к разрушению углеводной части растительных остатков и накоплению в биокосном веществе производных лигнина и дубильных веществ [4]. Процессы гумификации и минерализации протекают параллельно [4, 10]. В результате, в биокосном веществе накапливается смесь высоко- и низкомолекулярных соединений. Окисление высокомолекулярной части, по мнению Александровой Л.Н., приводит к образованию гуминовых веществ.

Состав образующихся при этом гуминовых веществ обусловлен компонентным составом растительных материалов, участвующих в гумификации. Образование гуминовых веществ происходит в направлении уменьшения молекулярной массы продуктов гумификации. Первоначально происходит образование гуминовых кислот, которые впоследствии частично трансформируются в фульвокислоты путем окислительной деструкции, сопровождающейся уменьшением молекулярной массы и фракционированием фульвокислот.

По мнению Александровой Л.Н., процесс новообразования гуминовых веществ проходит как гетерогенный процесс на твердой поверхности растительных остатков. Его интенсивность определяется: «напряжённостью деятельности микроорганизмов» [4]. К факторам, влияющим на скорость и характер гумификации, относят: скорость и характер поступающих растительных остатков, режим аэрации и увлажнения, групповой состав микроорганизмов, химический и гранулометрический состав минеральной части биокосного вещества. Изменение химического состава новообразованных гумусовых кислот происходит на протяжении всего периода их существования. Данные изменения можно охарактеризовать, как окислительную деструкцию периферической части молекул гуминовых кислот, сопровождающуюся накоплением карбоксильных групп, уменьшением массовой доли элементного азота посредством потери его

гидролизуемой части. Возрастает степень ароматичности новообразованных гуминовых кислот.

В рамках предложенной гипотезы, Александрова Л.Н. выделяла три стадии гумификации [4]. Первая, наиболее быстрая стадия (15-30 суток) приводит к накоплению гуминовых веществ в биокосном веществе. Во время второй стадии происходит фракционирование гуминовых веществ на гуминовые кислоты и фульвокислоты, «молодые» гуминовые кислоты приобретают окончательно сформировавшийся химический состав и молекулярно-массовое распределение. На третьей стадии происходит частичная (до 9 % гуминовых кислот за 300 суток) минерализация гуминовых веществ.

На современном этапе научного развития данная гипотеза находит наибольшее подтверждение [14, 88]. Новейшие дополнения к данной теории, наряду с описанным образованием гуминовых веществ из гумина, предполагают также возможным их некоторое образование из фульвокислот путем конденсационных превращений [27].

1.1.4.2 Гипотеза химической полимеризации гуминовых веществ из низкомолекулярных органических соединений

Автором данной гипотезы считается Трусев А.Г. [127]. Согласно данной гипотезе, первоначально происходит микробное разрушение растительных материалов до низкомолекулярных соединений фенольной и аминокислотной природы. Впоследствии, эти соединения подвергаются полимеризации и поликонденсации по свободно-радикальному механизму с участием семихинонных радикалов. Согласно данной концепции, состав образующихся гуминовых веществ не должен зависеть от компонентного

состава растительных остатков, подвергающихся гумификации. Кононова М.М. считала, что возможным путём образования гуминовых веществ в условиях лесных почв является абиотическая полимеризация фенолов растительных остатков на поверхности кремнекислоты или гидроксида железа в качестве гетерогенного катализатора [22]. Роль обеспечения микробиологической сохранности образующихся гуминовых веществ Конова М.М. отводила глинистым минералам и ионам кальция, химическое взаимодействие с которыми позволяет гуминовым веществам аккумулироваться в почве.

Схожие взгляды на образование гуминовых веществ имел Флайг В. [128]. В понимании Флайга В., фенолы, как исходное вещество, могут образовываться не только в результате разрушения лигнина, но и быть синтезированы микроорганизмами. Гумификация основывается на поликонденсации встречающихся в субстрате и способных к реакции мономеров самого различного происхождения (рисунок 1.9).

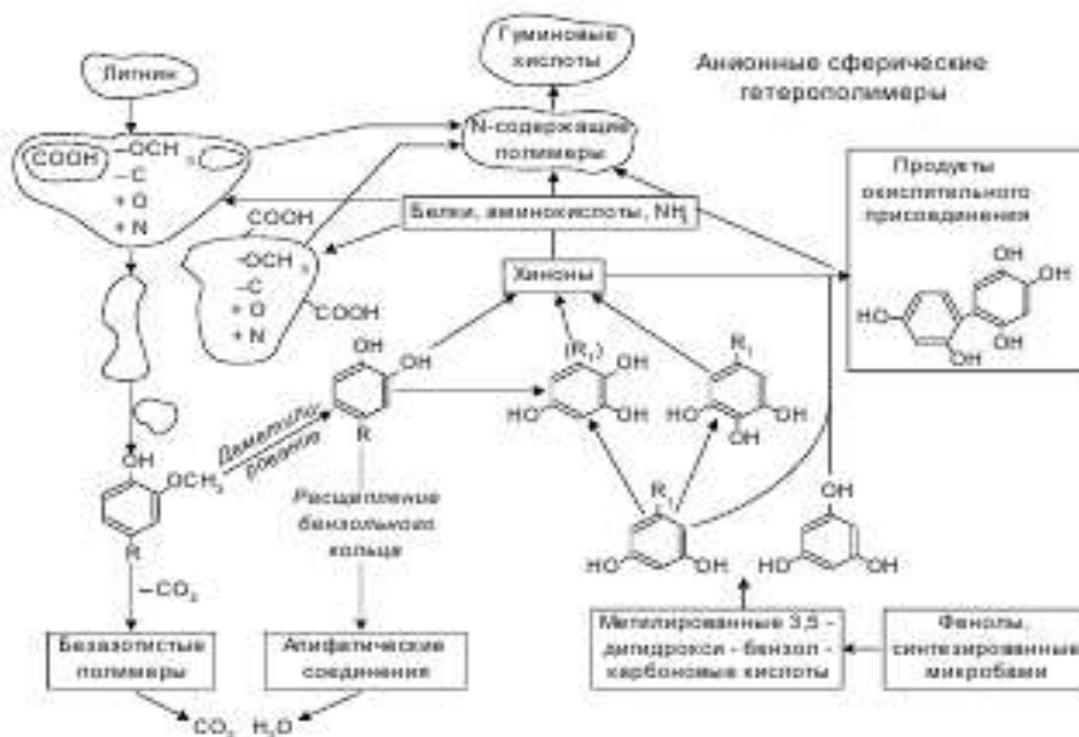


Рисунок 1.9 – Схема поликонденсационной гумификации по Флайгу В. 1988 г.

(цит. по [1]).

Схожих позиций в отношении гумификации придерживался и Комиссаров И.Д. [7]. По Комиссарову И.Д. допускается возможность участия в поликонденсационных процессах, наряду с мономерами, олигомеров в виде полифенолов, олигосахаридов и дериватов липидов. Подобное представление сближает данную гипотезу с гипотезой трансформации растительных материалов.

1.1.4.3 Гипотеза клеточного автолиза

Авторы гипотезы клеточного автолиза – Лукошко Е.С. и Раковский В.Е. [5, 107]. Под автокатализом понимается саморастворение растительных клеток и тел микроорганизмов после их отмирания под влиянием ферментов, содержащихся в клетках этих же организмов. Высвобождаемые таким образом продукты ферментного саморазрушения клетки – фенолы, хиноны, аминокислоты и сахара, подвергаются поликонденсации по радикальному механизму. В рамках гипотезы выделяют две стадии. На первой стадии внутриклеточным образом происходит взаимодействие уроновой кислоты пентоз и глюкозы с образованием мономеров типа дифуранбензола. Вторая стадия конденсации мономеров в гуминовые вещества осуществляется вне клетки.

В качестве доказательства данной гипотезы, на примере окислительного взаимодействия ароматических веществ метаболизма грибов, показана возможность образования гуминоподобных веществ из культурной среды под действием фенолоксидаз или свободных радикалов [122, 129-132].

1.1.4.4 Гипотеза биосинтеза органических веществ

Теоретической основой данной гипотезы является способность к меланогенезу грибов и бактерий [43, 108, 133-135]. Грибы, способные к гумификации, Виноградский С.Н. называл зимогенными [108]. Предполагается [133, 134], что трансформация меланинов в гуминовые вещества происходит в результате отщепления пептидных (аминокислотных) радикалов и изменения уровня окисленности.

1.1.5 Химические пути получения и производства гуминовых веществ

Наряду с описанными гипотезами, гуминовые вещества могут быть получены искусственным путём. Уже на рубеже 19-го и 20-го столетий было показано, что длительный нагрев до 75 °С белков в водных растворах минеральных кислот приводит к образованию бурых и чёрных осадков (цит. по [1]), химический состав которых близок гуминоподобным соединениям – меланинам. Установлено, что в данной реакции происходит взаимодействие углеводов с аминокислотами по именной реакции Майра Л. (цит. по [1]). Ряд современных исследователей допускают подобный путь образования гуминовых веществ [3]. Методами количественной ¹³С ЯМР спектроскопии установлено, что продукты взаимодействия глюкозы и глицина с молекулярной массой 12000 Да идентичны по химическому составу гуминовым кислотам почв [136]. На основании ряда исследований, Манская С.М и Дроздова Т.В. сформулировали меланоидиновую гипотезу образования гуминовых веществ (рисунок 1.10) [137].

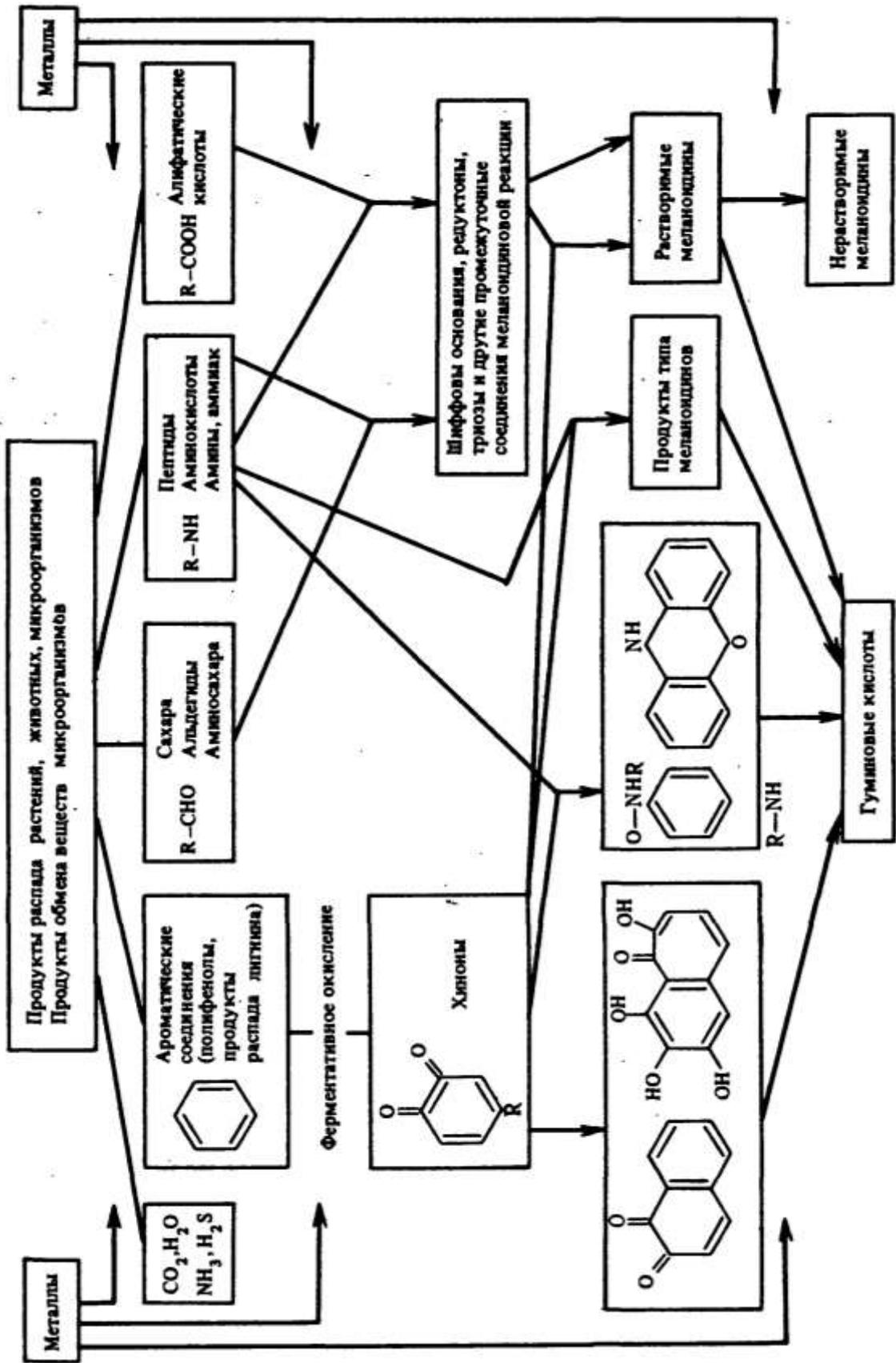


Рисунок 1.10 – Пути образования гуминовых веществ (Дроздова Т.В. [137])

Авторы полагают, что реакция Майра является лишь частным случаем browning-реакции (карбонил-аминная реакция) взаимодействия аминокрупп и кетогрупп различных соединений, взаимодействующих уже при 30-37 °С. Данная реакция является первым этапом образования гуминовых веществ. При этом, образуются тёмноокрашенные меланоидины, которые могут как оставаться в растворенном состоянии, так и выпадать в осадок [137].

При этом, ведущую роль в формировании гуминовых веществ большинство исследователей отводит лигнинным дериватам, а не углеводам [137-139]. Согласно представлениям Манской С.М. (рисунок 1.11) [138], лигнин подвергается ферментативной гидролитической деструкции с образованием димеров и мономеров, которые впоследствии окисляются до хинонов. Последние, наряду с пигментами грибов, участвуют в конденсационном формировании молекул гуминовых кислот.

Практически значимым развитием описанной гипотезы стали исследования гидролитической трансформации лигносодержащих материалов в кислой и щелочной средах [140-144]. При кислотном и щелочном гидролизе древесины, в равной степени, происходит образование высокомолекулярной тёмноокрашенной фракции, отсутствующей в исходном растительном материале [145]. Данная фракция может присутствовать в гидролизате в виде истинного или коллоидного раствора. При этом показано, что кислотный гидролиз приводит к образованию соединений, близких по строению к фульвокислотам [146], щелочной – к гуминовым кислотам [142].

Процесс трансформации лигнина в щелочной среде сопровождается деметоксилированием и образованием карбоксильных групп в структуре лигнина [142]. При этом показано, что гидролитическая деструкция лигнина с образованием низкомолекулярных веществ происходит в незначительной степени.

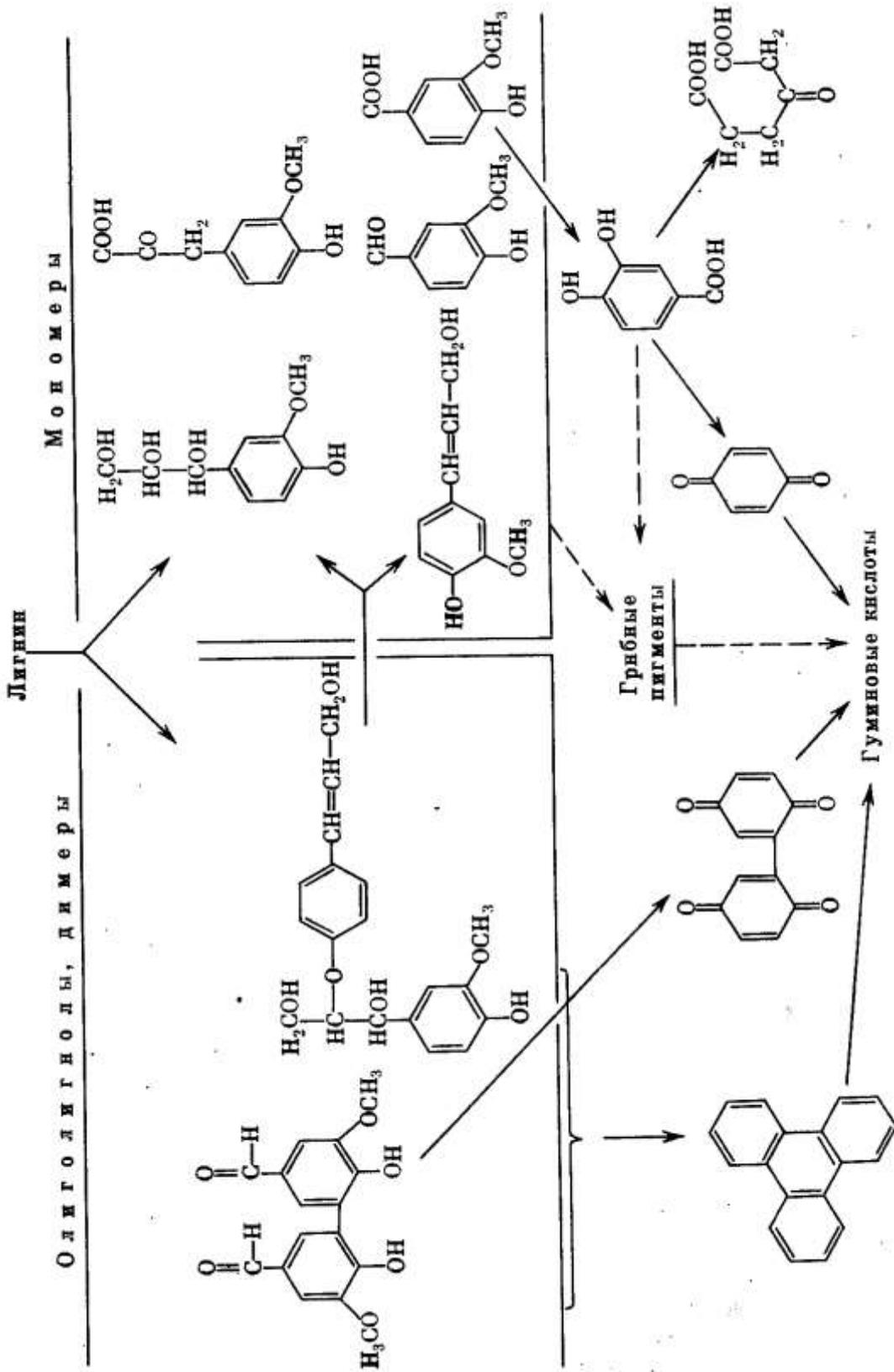


Рисунок 1.11 – Формы вхождения лигнина в состав гуминовых кислот (Манская С.М. [138])

Высказано предположение, что образующиеся в результате гидролиза древесины гуминоподобные вещества – продукт поликонденсации фенольных соединений фурфурола и оксиметилфурфурола [147]. Установлено, что практический выход гуминоподобных веществ в условиях щелочного гидролиза повышается в более «жестких» условиях [140]. При этом повышается и молекулярная масса получаемых веществ [145]. Возникает агрегатная неустойчивость растворов, сопровождающаяся образованием плоской гексагональной сетки [145].

Производство гуминовых веществ на основе торфа, бурых углей и лигнита также основано на гидролитической трансформации органического сырья [148-154]. Известные гидролитические процессы получения растворов гуминовых веществ направлены на окислительную гидролитическую деструкцию. Целесообразность использования именно торфа в качестве сырья для получения стимуляторов роста растений выявлена уже в конце 30-х годов двадцатого века Драгуновым С.С. [155]. Установлено, что среди гуминовых веществ гуминовые кислоты проявляют наибольшую физиологическую активность в отношении высших растений [16, 42, 55, 57, 155-161]. Установлено, что при химической обработке торфов и углей щелочными растворами происходит разрушение органоминерального комплекса, сопровождающееся экстракцией гуминовых кислот в водно-щелочной раствор [2, 14, 42, 162].

Первое в СССР опытно-промышленное производство биологически активных веществ на основе водно-щелочной экстракции гуминовых кислот из торфа реализовано в г. Тюмень под руководством Комиссарова И.Д. в конце 60-х годов 20 века [161]. В настоящее время данный препарат продолжает выпускаться и реализуется под торговой маркой «Росток» [163, 164]. Недостатком в данной технологии является исключительно экстракционный способ выделения гуминовых кислот из торфа, сравнительная длительность и многостадийность процесса. Технология

производства не предполагает комплексного использования сырья. При этом экономическая эффективность, в значительной степени, обусловлена массовой долей гуминовых кислот в используемом торфяном сырье. Перечисленные недостатки, наряду с геоботанической обусловленностью качественных показателей биологической активности выпускаемой продукции, стимулируют дальнейшее развитие технологий производства гуминовых препаратов, основанных на окислительно-гидролитических способах переработки древесных отходов и торфа [150-154]. Практическая реализация данного подхода воплотилась в производстве препаратов «Хлоргумат» (окисление торфа хлором) на опытной установке Института торфа АН БССР [165], «Нитрогумат» (окисление торфа азотной кислотой) в Калининградском филиале ВНИИТП [151], «СРТ» (окисление торфа кислородом воздуха в щелочной среде) в ВНИИТП [166]. Однако в силу экологических и экономических причин, данные разработки не получили широкого практического применения.

Историческое развитие технологий производства гуминовых веществ из торфа и древесных отходов с применением окислителей базируется на разработках научной школы «Института природопользования» НАН Беларусь. Практическим результатом этой деятельности является разработка технологии производства трёх коммерческих препаратов: «Оксидат торфа», «Гидрогумат» и «Оксигумат» [149, 166]. Выпуск опытной партии и отработка технологических режимов осуществлена в 80-е годы на единой опытной установке завода «Горного воска» п. Свислочь, Минской обл. республики Беларусь.

Важным историческим фактом, отразившемся на технологии производства «Оксидат торфа», «Гидрогумат» и «Оксигумат», является применение концепции комплексной переработки растительного сырья в рамках гидролизного производства [166]. С 30-х годов 20-го века в Институте торфа АН БССР проводились исследования по гидролизу

малоразложившихся сфагновых видов торфа [167-169]. В 60-70-е годы, совместно с АН Латвийской ССР, технология автоклавных варок под давлением трансформируется в механохимическую, в рамках адаптации Рижского метода гидролиза к верховым видам торфа [166, 170, 171]. В соответствии с данным технологическим решением, Институтом торфа АН БССР разрабатывается способ окисления остатка от гидролиза торфа в щелочной среде при избыточном давлении кислорода воздуха [172]. Установленное Институтом микробиологии АН БССР увеличение выхода белковых дрожжей из оксидата и гидролизата торфа, объяснявшееся наличием в их составе биологически активных гуминовых веществ, побудило проводить дальнейшие исследования с растительными материалами, содержащими более высокую долю лигнина или гуминовых веществ. Гидролитическая переработка древесной щепы с добавлением 10-20 % торфяной фрезерной крошки различной геоботанической природы, показала ещё более высокий выход и качество по протеину белковых дрожжей [173]. Полученные результаты показали целесообразность разработки на основе данных технологических решений новых биологических препаратов ростостимулирующего действия [166]. Так, «Оксигумат» является продуктом предварительного щелочного гидролиза верхового торфа и последующего окисления [174-176]. «Гидрогумат» – продукт последовательной двухступенчатой гидролитической обработки торфа в кислой и щелочных средах [177, 178]. Иными словами, проводится кислотный гидролиз полисахаридов, протеинов верхового торфа с последующей конденсацией сахаров и аминокислот по реакции Майра в щелочной среде [149, 166]. Лишь «Оксидат торфа», получаемый прямым окислением торфа пероксидом водорода в одном растворе аммиака, является препаратом гуминовой природы в полной мере, так как состоит более чем на 80 % из гумата аммония [179, 180].

Установлено, что глубокое окисление в условиях окислительно-гидролитической деструкции торфа приводит к образованию в гидролизате низкомолекулярных фенольных соединений, источником образования которых служат продукты деструкции гуминовых кислот, фульвокислот и лигнина [149, 181]. Массовая доля низкомолекулярных фенольных соединений достигает 2,0-2,5 % [149]. Таким образом, подобное аппаратное оформление окислительно-гидролитической деструкции торфа достигло предела технологических возможностей повышения практического выхода гуминовых веществ.

Механохимическое оформление окислительной гидролитической деструкции является следующим шагом эволюции технологии получения биологически-активных гуминовых веществ из древесных отходов и торфа [29, 182-187]. Так, трибохимическое воздействие в присутствии твёрдой NaOH 3 % и 0,5 % целлюлозолитического фермента – целловиридина, приводит к повышению выхода гуминовых кислот из торфа до 1,5 раз [186, 188]. При этом, существенно сокращается общая продолжительность процесса, расход реагентов, общий расход материальных и трудовых затрат [186]. Установлено, что продукты механохимической активации торфа в щелочных средах также обладают биологической активностью [186-189]. Установлено, что наилучшие количественные показатели практического выхода гуминовых кислот достигаются при механохимической обработке верховых торфов в присутствии фермента. Использование щёлочи при механоактивации верхового торфа менее эффективно и увеличивает выход лишь на 14,3 % [187]. Механохимическая обработка низинных видов торфа в присутствии щёлочи, напротив, снижает массовую долю гуминовых кислот на 24,0 % вследствие механодеструкции, сопровождающейся образованием водорастворимых соединений [186, 187].

На основании данных УФ-спектроскопии, сделан вывод об уменьшении числа полисопряженных ароматических структур в составе гуминовых

кислот механоактивированного торфа. При этом, данные количественной ^{13}C ЯМР-спектроскопии показывают неизменность числа ароматических структур гуминовых кислот для верхового торфа и низинного торфа [186, 187]. Установлено, что интенсивное протекание окислительных процессов в молекулах гуминовых кислот при механохимическом воздействии затрагивает как алифатические, так и ароматические атомы углерода. Важным количественным изменением в химическом строении гуминовых кислот, установленном Ивановым А.А., но оставшемся без должного внимания [186, 187], является увеличение общего числа метоксильных и $\text{C}_{\alpha,\beta-\text{O}4}$ связей, явно свидетельствующее о включении структурных лигно-углеводных фрагментов механодеструкции клеточной стенки растений в уже существующие гуминовые кислоты через реакции конденсации (таблицы 1.4, 1.5).

Таблица 1.4 – Фрагментный состав гуминовых кислот механоактивированного торфа (по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии) [187]

В процентах относительных

Образец	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах						
	$\text{C}=\text{O}$ 220-160мд	$\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$ 160-140мд	$\text{C}_{\text{ар}}\text{C},\text{H}$ 140-113мд	$\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$ 106-93мд	$\text{C}_{\alpha,\beta-\text{O}4}$ 93-66мд	$-\text{OCH}_3$ 66-54мд	$\text{C}_{\text{алк}}$ 54-0мд
Верховой торф							
Исходный	12,1	2,3	18,5	6,5	14,1	11,4	35,1
Без добавок	12,9	3,7	16,1	6,1	20,8	12,9	27,5
Фермент	11,0	2,1	16,9	11,0	17,4	12,0	29,6
NaOH	8,9	2,2	19,0	6,4	18,8	12,2	32,5
Низинный торф							
Исходный	11,0	4,5	30,8	3,1	5,5	7,7	37,4
Без добавок	13,2	5,6	30,1	4,9	5,0	12,1	29,1
Фермент	13,7	4,8	31,6	5,3	4,5	12,8	27,3
NaOH	10,5	5,8	29,5	5,0	5,5	8,5	35,2

Отмечено общее увеличение числа гидрофильных групп в структуре гуминовых кислот всех видов механоактивированного торфа. Установлено, что механохимическая обработка низинного торфа приводит к снижению его молекулярной массы, наряду с устранением полидисперсного молекулярно-массового распределения [186, 187]. Данный факт, наряду с

вышеперечисленным, свидетельствует об одновременном протекании процессов деструкции и конденсации при механохимической обработке торфа. При этом, большая выраженность процессов деструкции или конденсации обусловлена геоботаническим составом торфа [186, 187]. Гидролитической деструкции при механоактивации подвержены, в первую очередь, алкильные атомы углерода (см. таблицу 1.4).

Таблица 1.5 – Параметры фрагментного состава гуминоподобного вещества, полученного в результате окислительного аммонолиза лузги подсолнечника при трибохимическом воздействии из спектров ЯМР ^{13}C [185]

Содержание углерода в процентах относительных

Обозначение	Содержание углерода в структурных фрагментах q_x	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	0,9	220-186	Атомы углерода карбонильных групп
CO _{хин.}	2,5	186-180	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH	10,2	185-168	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{неорг}	1,3	168-164	Атомы углерода неорганических карбонатов, не входящих в макромолекулу гуминового вещества
C _{ар-O} , C _{ар-N}	6,1	164-140	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар. C, H}	19,2	140-103	C- и H- замещенные ароматические атомы углерода
C1 _{углеводов}	2,3	103-96	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α, β-O-4}	2,6	93-80	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CHN	10,0	80-65	Атомы углерода –CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₂ O	4,7	65-58	Атомы углерода –CH ₂ -O-фрагментов
CH ₃ O	3,9	58-54	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	36,3	54-20	Атомы углерода алкильных фрагментов
f_a	25	164-103	$f_a = I_{ар}/I_{общ}$

Использование щёлочи при механоактивации подавляет кислотную среду и гидролитическую кислотность исходного торфа [190], снижает интенсивность процессов деструкции и способствует протеканию конденсационных процессов (см. таблицу 1.4).

Установлено, что крактовременное механохимическое воздействие окислителей и водно-аммиачных сред, приложенное к древесной биомассе, способно приводить к образованию гуминоподобных веществ, химический состав которых идентичен гуминовым кислотам торфа [29, 185]. Данный метод получения также основан на трибохимическом воздействии щелочных сред [191], поскольку компоненты клеточной стенки растений практически не содержат органически связанный азот [192], а древесные отходы не были подвержены микробной окислительной деструкции. Следовательно, процесс механоактивации совмещён с процессом окислительного аммонолиза [191, 193-198]. Продукты окислительного аммонолиза древесных отходов, содержащие в своём составе гуминоподобные вещества, обладают биологической активностью и сорбционной способностью, аналогично гуминовым кислотам [185, 199-202]. Использование водного раствора аммиака позволяет ввести в состав всех компонентов клеточной стенки растений органически связанный азот [29, 185, 203, 204]. Показано, что процесс образования гуминоподобных веществ происходит вследствие конденсации продуктов окислительной деструкции лигнина [29, 185, 203, 204]. Поскольку делигнификация при низком численном значении гидромодуля процесса затруднена, то сохраняющиеся лигноуглеводные фрагменты включаются в состав образующихся гуминоподобных веществ. На основании сопоставления фрагментарного состава гуминоподобного вещества, полученного при окислительном аммонолизе [29, 185] и гуминовых кислот, механоактивированных торфов в присутствии щёлочи [187] (таблица 1.5), установлена близость химического состава полученных веществ, указывающая на однотипность происходящих химических превращений.

Таким образом, механохимическое воздействие, фактически, является прологом искусственной трансформации компонентов клеточной стенки в гуминовые вещества. Однако трибохимическое оформление процесса не

является достаточным для создания на его основе промышленной технологии, поскольку увеличение практического выхода гуминовых кислот является незначительным. Практический выход гуминовых кислот может быть повышен при усилении гидромодуля процесса вследствие усиления гидролитической деструкции образующихся гуминовых веществ.

Данная инновация не может быть реализована в рамках трибохимического оформления процесса механоактивации, поскольку затрудняет перемещение растительного сырья в проточном механореакторе. Альтернативой трибохимической механоактивации может стать сонолиз древесных отходов и торфа в аппаратах гидродинамической кавитации.

Исследование процесса кавитационной обработки торфа и древесных отходов изучено крайне неполно. Основные исследования данного вопроса посвящены инженерному оформлению процесса получения гуминовых удобрений [205-214]. Общим для всех исследований является окисление торфа в щелочной среде [205-216]. Описание научных основ химической трансформации компонентов клеточной стенки растений в гуминовые вещества в литературе отсутствует.

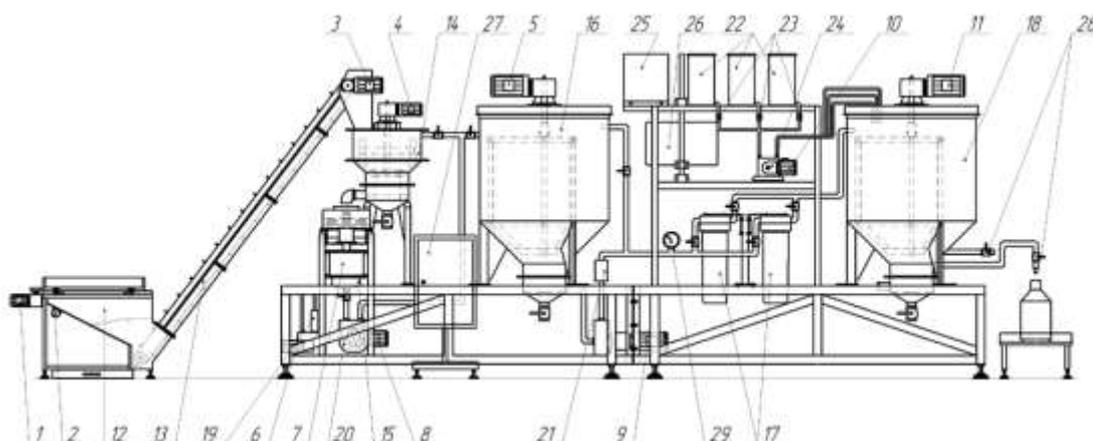
Установлено, что использование в качестве основания водного раствора аммиака позволяет вводить в состав образующихся водорастворимых органических веществ органически связанный азот [207, 216]. Так, на основе окислительного аммонолиза торфа Касимовой Л.В. и коллективом СибНИИСХиТ (г. Томск) создан высокоэффективный гуминовый стимулятор роста растений «Гумостим» (№2167 от 03.03.2011) [217, 218]. Наиболее детальное инженерное оформление производства жидких гуминовых удобрений с использованием кавитационной обработки на основе торфяного сырья выполнено коллективом ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт механизации сельского хозяйства» (ВНИМС) [206, 208-214]. Органическим сырьём для производства гуминовых удобрений служит фрезерный торф со степенью разложения 20-45 %,

зольностью 14-15 % и размером частиц не более 25 мм [214]. Сонолиз торфа осуществляют в водном растворе щёлочи (рН более 12), предварительно получаемом электролизом водного раствора хлорида натрия в течение 5-10 минут в кавитаторе оригинальной конструкции [206]. Генерация каверн в данном аппарате осуществляется путём непрерывного барботирования воздуха из ресивера компрессора находящегося под постоянным давлением 6 атм. Авторы рассматривают процесс экстракции гуминовых веществ исключительно как физический, не уделяя внимания сложным химическим превращениям, происходящим при этом, хотя известно, что даже «сравнительно мягкая обработка торфа 0,1 н NaOH приводит к искусственной гумификации растительных остатков торфа» [215]. А фактически двукратное увеличение практического выхода гуминовых кислот посредством ультразвуковой обработки сопряжено с изменением их химического строения [216]. Тем не менее, в работе Сорокина К.Н. [206, 219] актами о внедрении подтверждается реализуемость предложенной технологической схемы производства (рисунок 1.12), её практическая значимость и экономическая целесообразность для сельскохозяйственного производства.

Наряду с кислородом воздуха, в качестве окислителя при кавитационной обработке также возможно использование перекисных соединений, распад которых генерирует свободнорадикальные состояния кислорода [205, 207, 220, 221]. Известно, что сонолиз водно-щелочных растворов способен генерировать ряд свободнорадикальных состояний кислорода, а также пероксида водорода [222].

Таким образом, при кавитационном воздействии, наряду с трибохимическим воздействием, имеет место свободно-радикальное механоиницирование в водных растворах щелочей [185, 219, 223, 224]. Очевидно, что интенсивность механохимического воздействия будет определять концентрацию перекиси водорода и свободных радикалов в

рабочем растворе. Установлено, что повышение концентрации окислителя способно приводить к окислительной щелочной деструкции лигнина [220]. Таким образом, существуют научные предпосылки для существенного уменьшения концентрации окислителя при производстве гуминовых веществ, в рамках обсуждаемых кавитационных технологий.



1 – привод вибросепаратора; 2 – привод вибробункера; 3 – привод транспортёра; 4 – привод мешалки емкости гидратации; 5 – привод мешалки реактора; 6 – привод насоса подачи воды; 7 – привод мельницы; 8 – привод шлангового насоса; 9 – привод насоса кавитатора; 10 – привод насоса-дозатора; 11 – привод мешалки накопительной ёмкости; 12 – вибросепаратор; 13 – транспортер ленточный скребковый; 14 – емкость гидратации; 15 – механический измельчитель торфа; 16 – реактор; 17 – блок фильтров; 18 – накопительная ёмкость готового продукта; 19 – насос подачи воды; 20 – шланговый насос; 21 – кавитационный диспергатор; 22 – блок дозаторов микроэлементов; 23 – электромагнитные клапаны; 24 – насос-дозатор трёхканальный; 25 – пульт управления дозаторами; 26 – стол откидной для ноутбука; 27 – пульт управления линией; 28 – розлив готового продукта; 29 – манометр.

Рисунок 1.12 – Конструктивная схема узлов и агрегатов технологической линии по производству гуминовых удобрений [206]

* * *

Выявлено, что наиболее технологически и экономически оправданным способом производства жидких гуминовых веществ является гидродинамическая кавитационная обработка торфа или древесных отходов в водно-щелочных средах. Использование водного раствора аммиака для создания щелочной среды процесса, воспроизводит процесс окислительного аммонолиза, при котором гипотетически возможно образование гуминовых веществ из компонентов клеточной стенки растений. Это позволяет

разработать теоретические основы производства биологически активных жидких гуминовых веществ на основе изучения процесса окислительного аммонолиза древесных отходов и торфа в условиях гидродинамического кавитационного воздействия.

1.1.6 Механохимические методы переработки высокомолекулярных органических веществ

Применение механохимических методов переработки полимеров, находящихся в твёрдой фазе, является чрезвычайно привлекательным направлением для создания новых технологических решений в области химии высокомолекулярных соединений. Основанием для этого утверждения является ряд ограничений, зачастую технически непреодолимых для иных способов инициирования химических превращений в твёрдой фазе. Перечислим лишь ключевые из них. Механоактивация – единственный способ интенсивного направленного ведения химической трансформации вещества в твёрдой фазе, затрагивающий весь объём вещества. Механохимия является одним из наиболее энергоэффективных способов инициирования химических реакций в твёрдой фазе, поскольку энергия, затрачиваемая на активацию химических реакций, генерируется и локализована в минимальных элементарных объёмах [222, 223], в непосредственной близости от активных центров реакции. Механодеструкция вещества в твёрдой фазе существенно повышает его реакционную способность вследствие увеличения удельной поверхности твёрдой фазы, протекающей зачастую до предельных значений линейных размеров твёрдого вещества, измеряемых десятками микрометров [184, 223, 224]. Механодеструкция полимеров буквально приводит к гемолизу макромолекул,

сопровождающемуся интенсивным образованием радикалов с концентрацией 10^{17} – 10^{18} на 1 г полимера [223], вызывающему течение вторичных, как правило, свободнорадикальных процессов превращения. Широкая гамма реакций свободнорадикальной полимеризации, окисления, свободнорадикального замещения позволяет реализовать многообразное модифицирование перерабатываемого полимера механохимическими методами, существенно варьируя при этом его потребительские свойства. Молекулярно-массовое распределение перерабатываемого полимера в процессе механохимической деструкции приобретает унимодальное распределение [223].

Механохимическая обработка является чрезвычайно эффективным методом экстракции из сложного органического сырья, имеющего зачастую химическую природу сетчатого полимера. Так, например, еще в семидесятых годах двадцатого века был разработан способ экстракции лигнина ацетоном в условиях ультразвукового воздействия [225]. Разработаны способы водно-щелочной экстракции гуминовых веществ из бурых углей и низинных торфов с применением трибохимического воздействия, повышающие выход гуминовых кислот в 2-7 раз [226-233].

Наибольший интерес для решения поставленных автором задач представляют исследования изменения свойств и выходов гуминовых кислот в результате экстракции щелочными растворителями при кавитационной и ультразвуковой обработке. Показано, что использование данных методов механохимического воздействия приводит к значительному увеличению практического выхода гуминовых кислот, однако сопровождается изменениями их структур, главным образом, разрушению углеводов периферической части молекул гуминовых кислот. Установлено, что водно-щелочная экстракция с применением NaOH на 20 % эффективнее использования KOH [234].

Перечисленные в данном разделе научные работы подтверждают актуальность работы автора и применимость выбранного механохимического подхода в разработке технологии получения гуминовых веществ из древесных отходов и торфа.

1.2 Химические превращения основных компонентов клеточной стенки растений при окислении растительного сырья в водных растворах щелочей

Исследование окислительных превращений основных компонентов клеточной стенки сопряжено с развитием технологий щелочных варок древесины и гидролизных процессов переработки лигноуглеводного сырья. Водные растворы щелочей вызывают почти полное деацилирование биомассы дерева, расщепление микрофибрилл целлюлозы, появление межфибриллярной пластификации [235]. Водные растворы аммиака вызывают аналогичные, но более ярко выраженные необратимые изменения в химическом строении и структуре древесины [236]. Так, обработка 25 % водным раствором аммиака древесины березы при 20 °С приводит к растворению до 11,4 % веществ [237]. Растворению подвержена часть лигнина и порядка 10 % пентозанов. Так, пятиминутная обработка аммиаком приводит к отщеплению до половины всех ацильных групп, уменьшается количество метоксильных групп вследствие растворения лигнина. При этом не исключается возможность образования нестабильных радикалов.

Показано также, что происходит расщепление микрофибрилл целлюлозы на элементарные фибриллы. Рентгенографические исследования показали, что деацилирование древесины увеличивает кристалличность целлюлозы,

происходит увеличение содержания карбоксильных групп. Высказано предположение, что основным химическим процессом, переводящим древесину в качественно новое состояние, является разрыв лигноуглеводных связей.

Не смотря на очевидные достижения в области изучения реакций взаимодействия аммиака и углеводов, требуются дополнительные исследования данного вопроса в отношении полисахаридов.

В работе [238] описывается воздействие водного раствора аммиака на глюкозу, галактозу, ксилозу, ксилан и пектиновые вещества. Так, в водном растворе, полученном после обработки глюкозы аммиаком, найдены манноза и фруктоза, галактозы, сорбоза и тагатоза. В случае ксилозы эпитеризации не обнаружено, что свидетельствует о различном характере изомеризации мономеров, протекающей под воздействием аммиака. Основным продуктом взаимодействия сахаров с аммиаком являются глюкозиламины и имидазолы.

Так, например, глюкозиламин образуется в количестве 92 % от всей взятой маннозы. Разрыв углевод-углеводной цепи, характерный для открытых форм, приводит к образованию имидазолов. Показано [239], что образование имидазолов происходит через образование глиоксаля, при одновременном его взаимодействии с формальдегидом (рисунок 1.13).

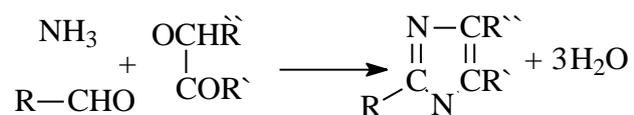


Рисунок 1.13 – Схема образования производных имидазола при окислительном аммонолизе растительного сырья

Взаимодействие водного раствора аммиака с ксиланом приводит к накоплению азота в виде соли этого полисахарида. Этот факт объясняется связыванием аммиака карбоксильными группами остатков глюкуроновых кислот, также снижается молекулярный вес за счёт щелочного гидролиза концевых восстанавливающих группировок. Кислотный гидролиз продукта взаимодействия ксилана с аммиаком показал наличие в его составе лейцина,

аланина, глицина и глютаминовой кислоты. Окислительный аммонолиз в условиях механохимического воздействия приводит к механическому разрушению растительного материала, сопровождающегося частичным разрушением клеточной стенки растений и образованию частиц размером порядка 50 мкм [185]. Вследствие низкого гидромодуля делигнификации древесных отходов не происходит. Целлюлоза лигноуглеводного материала сохраняет свою полимерную структуру, а гемицеллюлозы подвержены интенсивной гидролитической деструкции. Все компоненты клеточной стенки растений подвержены окислению. Окисляясь, полимерные молекулы лигнина и полиоз взаимодействуют с аммиаком, образуя органически-связанный азот [185, 194-204]. Особенностью процесса механохимического окисления древесных отходов является преимущественное окисление и гидролитическая деструкция углеводной части, сочетающиеся с преимущественно конденсационными превращениями лигнина [185]. Сложные превращения лигнина, сочетающие в себе конденсационные, окислительные и гидролитические превращения, приводят к образованию гуминоподобных веществ [29, 205].

Применение более сильных оснований (по константе основности), чем водный раствор аммиака, а также исключение из реакционной смеси окислителя, приводит к гидролитической механодеструкции основных компонентов торфа [186-189]. Интенсивность деструкции компонентов торфа до водорастворимых веществ пропорциональна массовой доле углеводной части в растительном сырье.

1.2.1 Окисление полисахаридов древесины

В литературе отсутствуют прямые свидетельства избирательности действия окислителей в щелочных средах и водно-аммиачном растворе. В работе Каверзнева Е.Д. [240] доказывалось образование α -оксимонокетонных групп в оксицеллюлозах при обработке ее пероксидом водорода. Установлено образование карбоксильных групп в структуре окисленной таким образом целлюлозы.

Исследование по окислению ксилана кислородом воздуха в щелочной среде [241] показало, что происходит окисление альдегидных групп, образование карбоксильных и кетонных групп. Доля последних возрастает на 20,2 %. Установлено, что при окислении в щелочной среде, наряду с гидролизом с редуцирующего конца, происходит накопление новых кетонных групп по всей длине цепи. Накопление кетонных групп объясняется окислением гидроксильных групп при C_2 и C_3 . Однако, исходя из строения глюкоарабиноксилана, окисление происходит преимущественно по гидроксильной группе при втором атоме углерода. Показано, что кинетика окисления ксилана, окисление лигносульфоната кислородом воздуха в щелочной среде, окислительный аммонолиз лигноуглеводных материалов при механохимическом воздействии описываются уравнением первого порядка [185, 241].

Окислительный процесс и сопряжённые с ним конденсационные превращения, инициированы набором свободно-радикальных состояний. Источником свободных радикалов может выступать некое перекисное соединение или кислород, генерирующий в жестких условиях в щелочной среде ряд частиц со свободной валентностью. Независимо от химической природы перекисного соединения, используемого в качестве окислителя, в водном растворе основания генерируется общий набор свободно-

радикальных состояний. Иными словами, все реагенты, инициирующие свободно-радикальные превращения, имеют общее действующее начало [242]. Так, барботирование кислорода в водном растворе основания приводит к образованию пероксида водорода (рисунок 1.14).

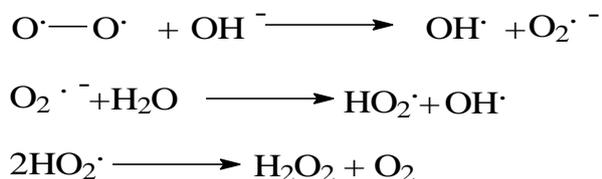


Рисунок 1.14 – Схема образования перекиси водорода при барботировании кислорода в раствор щёлочи

Последующая реакция перекиси водорода с двумя гидроксид-ионами может приводить к образованию молекулярного кислорода и одной молекулы перекиси водорода (рисунок 1.15).

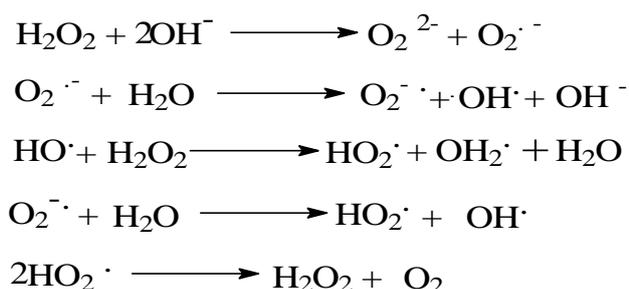


Рисунок 1.15 – Схема превращений молекулы пероксида водорода в щелочной среде

Соединение $\text{HO}_2\cdot$ – является инициатором окислительных процессов древесных отходов и торфа. Помимо этого, в работах [243-245] доказано образование синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ и его участие в окислительных процессах лигнина при щелочной делигнификации. Синглетный кислород может образовываться:

- при переносе энергии возбуждения с триплетных состояний альдегидов и кетонов на молекулярный кислород [246],
- при диспропорционировании пероксидных радикалов [244],
- в результате диспропорционирования супероксиданион-радикалов [247].

Ультразвуковые поля в водных растворах щелочей генерируют перекись водорода [222]. Образующийся или привносимый извне в окислительно-восстановительную систему молекулярный кислород ингибирует процесс дальнейшего окисления [248-252] по схеме [253, 254] (рисунок 1.16).

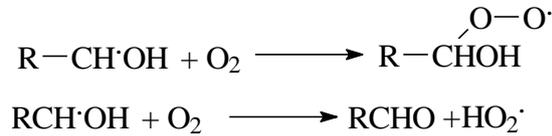


Рисунок 1.16 – Схема ингибирования окисления кислородом воздуха органического сырья

Далее свободно-радикальное состояние, как правило, переносится на фениларильные структуры лигнина. В этой связи, наиболее существенные изменения затрагивают лигнин при окислении в щелочной среде лигноуглеводных материалов.

Поскольку в условиях трибохимического окислительного воздействия происходит механическая деструкция молекул целлюлозы, сопровождающаяся образованием макрорадикалов, то часть перекисных радикалов целлюлозы подвергается частичному окислению с образованием преимущественно карбоксильных групп [185, 203, 204]. Окисление затрагивает преимущественно первичную гидроксильную группу, которая в результате взаимодействия с аммиаком приводит к образованию карбамидной группы (рисунок 1.17) [185].

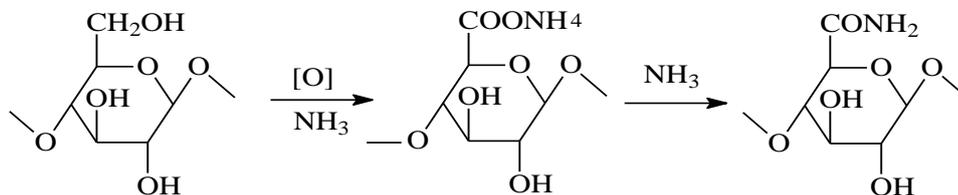


Рисунок 1.17 – Схема химического связывания аммиака углеводной частью древесных отходов и торфа при окислительном аммонолизе

В результате механической и гидролитической деструкции происходит кратное уменьшение степени полимеризации целлюлозы до 150-230 полимерных звеньев [185]. Гемицеллюлозы при этом гидролизуются до водорастворимых веществ (таблица 1.6). В отсутствии окислителя в

щелочной среде, основным актом превращения полиоз является гидролитическая деструкция, сопровождающаяся разрывом глюкозидной связи [186].

Таблица 1.6 – Содержание сахаров в виде моно- и олигосахаридов в фильтрах продукта окисления древесины берёзы кислородом воздуха в растворе аммиака [185]

В процентах массовых

Сахара	Концентрация моносахаридов	Концентрация в олигосахаридах
Арабиноза	0,92	–
Ксилоза	0,60	0,26
Глюкоза	6,92	0,06
Галактоза	11,23	0,08
Глюкуроновая кислота	6,02	0,13

1.2.2 Химические превращения лигнина при окислении лигноуглеводных материалов в щелочной среде

В условиях автоклавной варки [255-259], в процессе окисления ароматических соединений кислородом в щелочной среде происходит раскрытие бензольного цикла, с образованием не только двухосновных кислот, но и CO_2 , CH_4 , H_2 . По мнению ряда исследователей [258], это возможно при протекании реакции по нескольким направлениям. Чем больше заместителей содержит ароматический цикл, тем большей деструкции он подвергается. Алкилированный фенольный гидроксил способствует протеканию окисления по нескольким направлениям: окисление боковой цепи, деметилирование, деметоксилирование с последующим распадом ароматического ядра. Кольцо расщепляется в результате разрыва связи между C_1 - C_6 , C_3 - C_4 , и C_4 - C_5 . В среде кислорода ароматический цикл эпоксируется, повышается его реакционная

способность и происходит разрыв кольца между атомами C₅ и C₆. Схематически это выглядит так (рисунок 1.18).

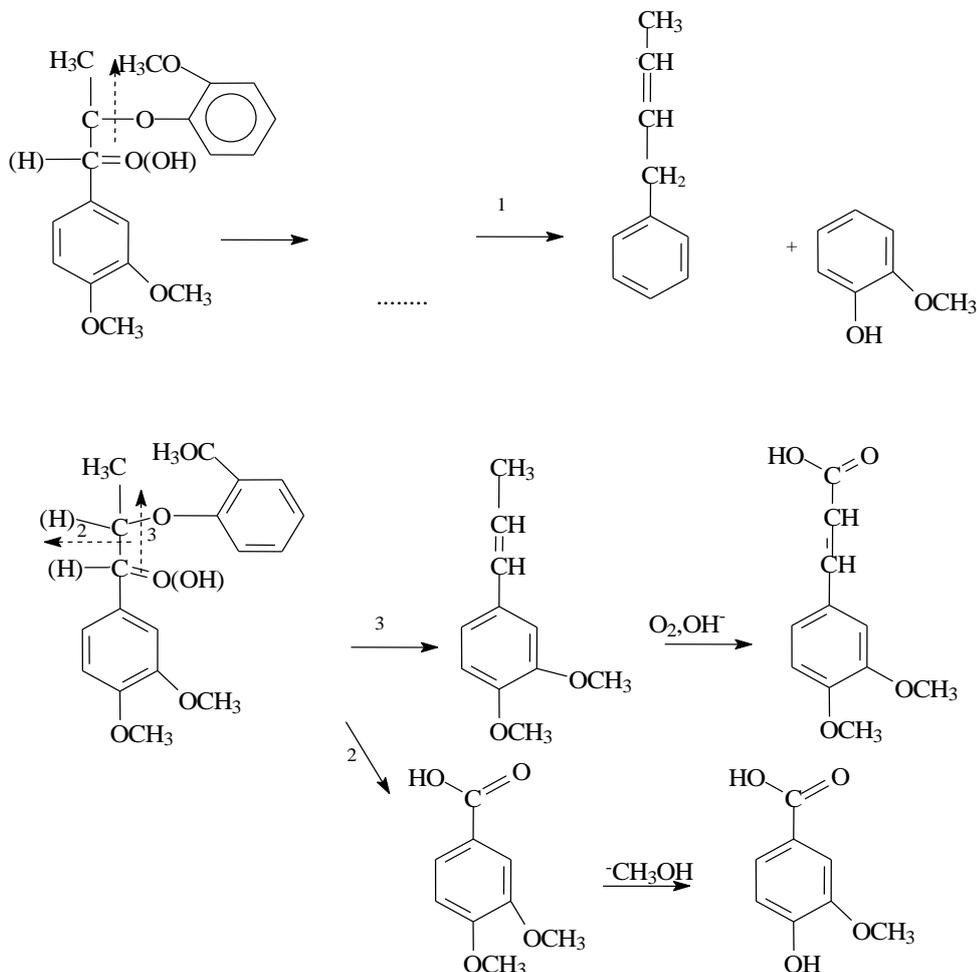


Рисунок 1.18 – Схема окислительной деструкции лигнин-лигнинных связей в условиях щелочных окислительных автоклавных варок древесины

Окислительная деструкция по 3-му направлению является наиболее распространённым случаем, поскольку образующиеся структуры типа *m*-оксикоричных спиртов наиболее стабильны в условиях окисления в щелочной среде.

Деметоксилирование в наиболее активном *m*-положении происходит вследствие атаки гидроксилрадикала (OH \cdot) и последующего отщепления молекулы метанола. Поскольку реакционная способность гидроксильных радикалов выше метильных радикалов, то возможна их частичная рекомбинация и образование небольших количеств *m*-оксибензойной кислоты.

В работе [258] показано также, что структуры типа: ванилинового спирта, изоэвгенола, 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропанона-1 окисляются до ферулловой кислоты, по механизму, который может быть описан следующей схемой (рисунок 1.19).

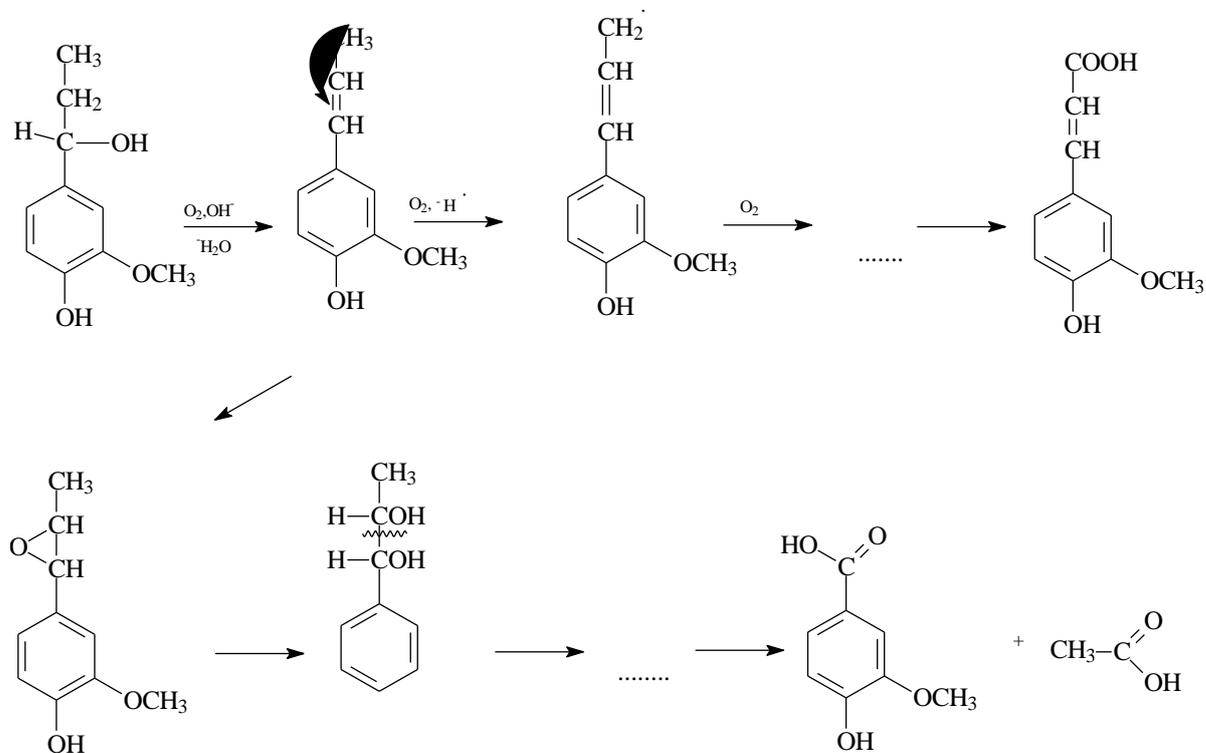


Рисунок 1.19 – Схема окислительной деструкции фенилпропановой единицы лигнина с образованием ферулловой кислоты

Окисление таких модельных соединений, как: 1-(3,4-диметоксифенил)-пропанон-1, вератрол, диизоэвгенол и дигидродиизоэвгенол с образованием 4-метокси-о-фталевой кислоты, дает возможность предполагать протекание процесса по схеме, представленной ниже (рисунок 1.20).

Дальнейшее деметоксилирование и декарбоксилирование 4-метокси-о-фталевой кислоты может приводить к образованию бензойной кислоты. Обнаружение гидромуконной кислоты в продуктах окисления гваяцилового эфира вератрилпропанола подтверждает хорошо известный процесс окисления фенола кислородом в щелочной среде через лактон муконной кислоты с последующим его раскрытием.

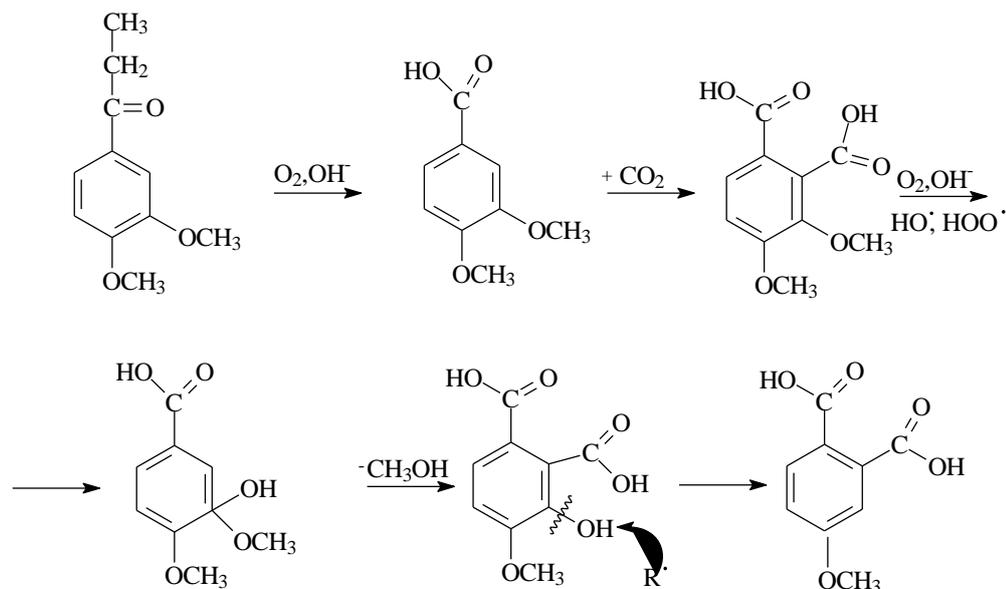


Рисунок 1.20 – Схема окислительной деструкции фенилпропановой единицы лигнина до 4-метокси-о-фталевой кислоты

Так как в результате расщепления алкиларилэфирной связи образуется гваякол, то его дальнейшее окисление может происходить через образование гидромуконовой кислоты (рисунок 1.21).

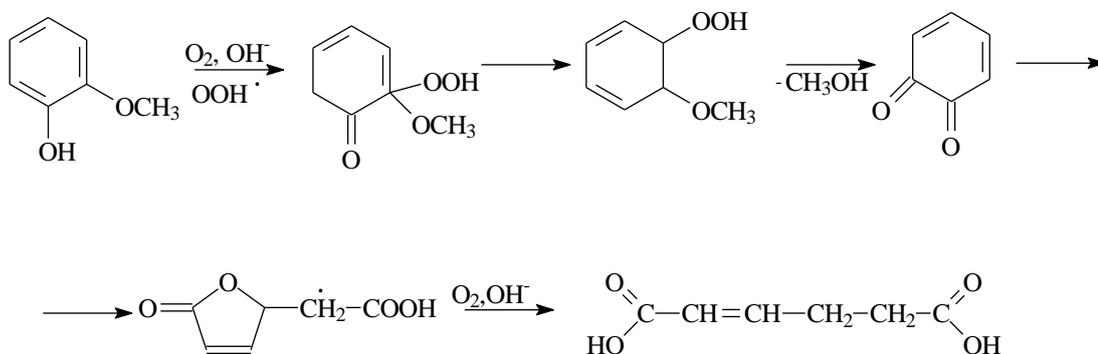


Рисунок 1.21 – Схема окисления гваякола при щелочных окислительных варках

Возможность превращения вератроловой кислоты по этому пути затрудняется стерическими и энергетическими факторами. Наряду с реакциями деструкции лигнина в щелочной среде, также возможны реакции конденсации с образованием оксифенилметана [260].

Согласно гипотезе Тищенко Д.В., не менее 80 % структурных единиц хвойного лигнина являются гваяцил-пропановыми, имеющими атом водорода в орто-положении к фенольному гидроксилу, способному конденсироваться по механизму, указанному на рисунке 1.22.

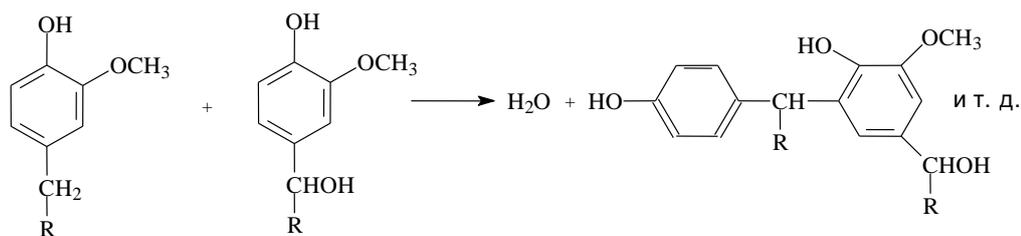


Рисунок 1.22 – Схема конденсации фрагментов лигнина хвойных пород древесины в орто-положения согласно представлениям Тищенко Д.В. при щелочных варках

Не менее 80 % структурных единиц лиственного лигнина являются производными оксидиметоксифенилпропана, не имеют атома водорода в орто-положении к фенольному гидроксилу, и поэтому не способны конденсироваться по предложенному механизму.

Конденсации предшествует щелочной гидролиз простых эфирных связей лигнина с образованием сравнительно низкомолекулярных веществ, являющихся гомологами *n*-оксибензилового спирта [260], а затем эти вещества конденсируются по механизму, указанному на рисунке 1.23 [261].

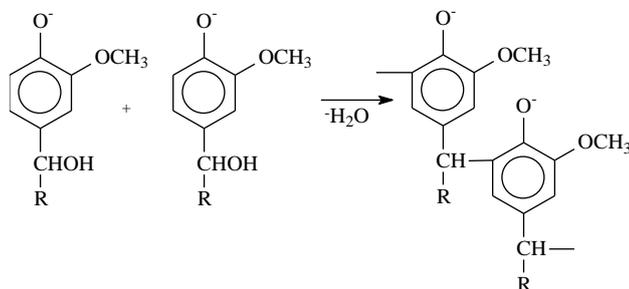


Рисунок 1.23 – Схема конденсации структурных звеньев лигнина в α -положения при щелочных варках

Подобным образом в щелочном растворе могут образовываться поликарбоновые кислоты. Изучение состава образующихся кислот позволило выявить основные закономерности превращений модельных соединений лигнина в условиях кислородно-щелочной делигнификации на примере гваяцилового эфира вератрилпропандиола-1,2. Превращение можно обобщить схемой, представленной ниже (рисунок 1.24).

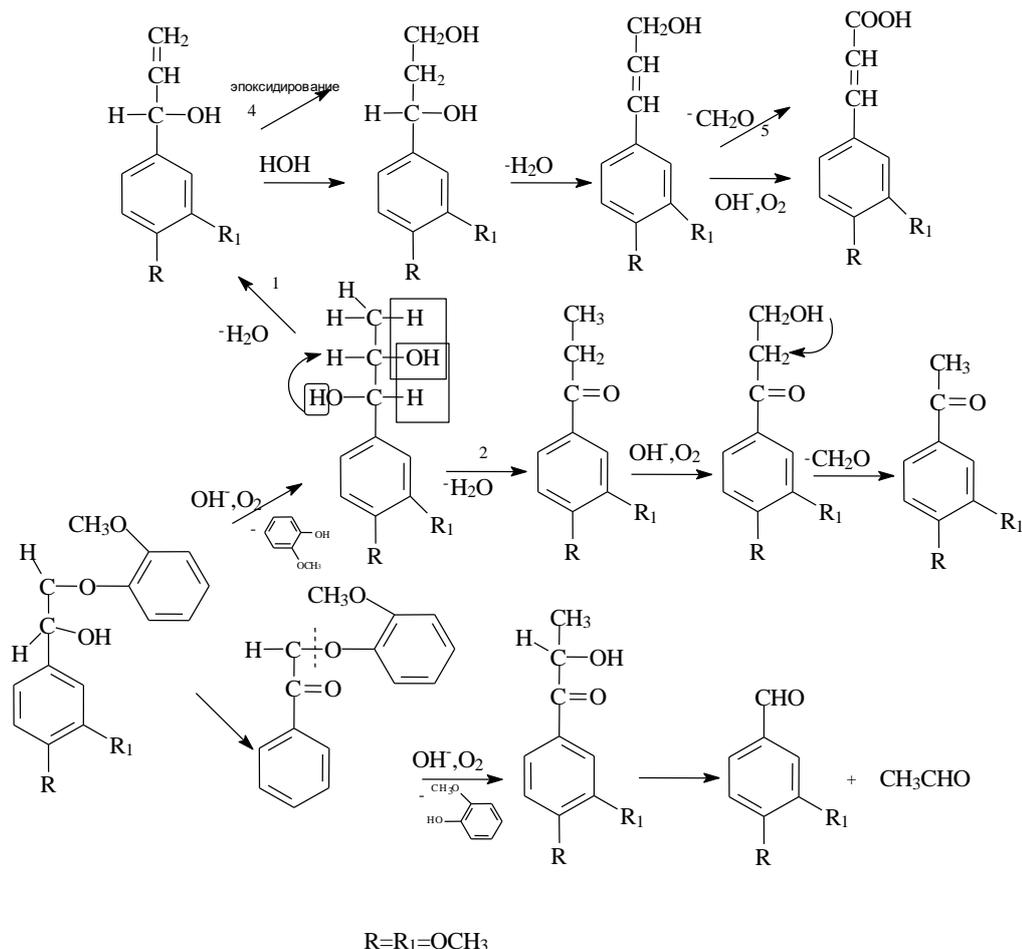


Рисунок 1.24 – Схема превращений фенолпропановой единицы лигнина на примере гваяцилового эфира вератрилпропандиола-1,2

Применение водного раствора аммиака в качестве щелочного агента, вносит в химизм процесса ряд специфических особенностей. Продукты окисления лигнина способны взаимодействовать с аммиаком, приводя к образованию органических азотсодержащих фракций. Конденсационные процессы с участием азотсодержащих фракций затрудняют процесс делигнификации [259], образуемый в результате варки щелочной раствор делает возможным применять его в качестве азотсодержащего органоминерального удобрения [262-265].

Изучение процесса азотфиксации лигнина проведено на основе окислительного аммонолиза его простейших модельных соединений. Одним из путей фиксации лигнином азота является замещение фенольных гидроксильных групп на аминогруппы. Для одноатомных фенолов эта реакция

протекает в жестких условиях, однако у двух- и многоатомных фенолов реакционная способность повышается. Так, например, флюороглюцин уже на холоде с количественным выходом образует 5-аминорезорцин [266].

Флайг В. [267] и Дейнеко И.П. [268] показали, что при окислении лигнина и его модельных соединений на начальных стадиях происходит гидрокселирование фенолов. Для выявления возможности образования аминогрупп из двухатомных фенолов в условиях проведения окислительного аммонолиза, в работе [269] исследовались реакции с аммиаком гидрохинона и 2,5-дитрет-бутилгидрохинона в присутствии и в отсутствии кислорода. Пирокатехин, орто-бензохинон и их производные в изучаемых условиях быстро конденсируются с образованием высокомолекулярных, плохорастворимых соединений, анализ которых затруднен.

В отсутствие кислорода 2,5-дитрет-бутилгидрохинон возвращается из реакции аммонолиза неизменным. Из гидрохинона в этих условиях образуется чёрный, труднорастворимый полимер, содержащий следы азота. В условиях окислительного аммонолиза 2,5-дитрет-бутилгидрохинон на 85 % превращается в 2,5-дитрет-бутилбензохинон. Остальной продукт (общий выход около 7 %) представляет собой высокомолекулярные соединения различного строения. Среди них обнаружены два полимерных соединения, содержащие азот. Методом ПМР-спектроскопии установлено, что полимер состоит из алифатических фрагментов, образовавшихся путем расщепления ароматического кольца. Второй полимер имеет ароматическую природу.

Окислительный аммонолиз гидрохинона приводит к образованию единственного труднорастворимого полимера, содержащего в своём составе 5,21 % азота, что соответствует одному атому азота на 2-3 структурные единицы. Эти полимеры, по-видимому, получаются при конденсации в щелочной среде гидрохинона и бензохинона с включением в цепь азотсодержащих фрагментов [269]. Полимер образуется в результате реакции

присоединения аммиака или алифатических аминов в свободное *o*- или *p*-положение к карбонильной группе хинонов (рисунок 1.25) [270].

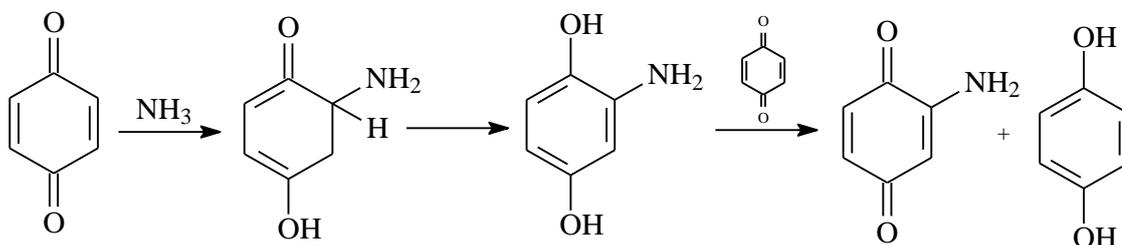


Рисунок 1.25 – Схема конденсации хинонов и аммиака при окислительном аммонолизе гидрохинона с образованием полимера линейного строения

Наряду с этим, происходит обычная конденсация бензохинона в щелочной среде с включением в цепь полимера азотсодержащих фрагментов [271]. Получаемые таким образом высокомолекулярные соединения содержат прочносвязанный азот, стойкий к гидролизу в жестких условиях: при кипячении в 20 % HCl в течение 3 ч. потери азота составляют, в среднем, только 10 % (цит. по [271]).

Интересным направлением образования ароматических аминогрупп является известная реакция замещения метоксильных групп на аминогруппу при действии аммиака на замещённые хиноны [272]. Для изучения возможности её протекания в изученных условиях в работе [269] в качестве модельного соединения использовали 2-метокси-5-трет-бутилбензохинон.

При анализе полученных продуктов, среди прочих других, было обнаружено соединение, идентифицированное как полимер следующего строения (рисунок 1.26).

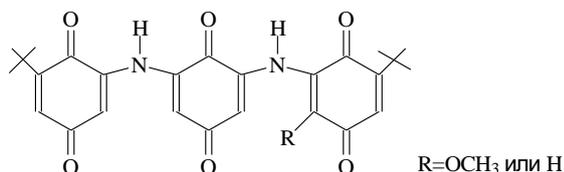


Рисунок 1.26 – Строение полимера образующегося при окислительном аммонолизе 2-метокси-5-трет-бутилбензохинона

При окислении лигнина в среде аммиака, содержание прочносвязанного азота в продуктах реакции увеличивается пропорционально уменьшению

содержания метоксильных групп. Вероятно для объяснения этой зависимости, обнаруженной и другими исследователями [273, 274], может быть привлечена указанная реакция замещения метоксильных групп на аминогруппу в хинонных структурах, тем более что появление последних убедительно доказано.

При трибохимическом ведении процесса окислительного аммонолиза процессы гидролитической деструкции лигнина протекают незначительно [185]. Конденсационные превращения протекают более интенсивно. На примере лигнина берёзы бородавчатой, методом количественной ^{13}C ЯМР-спектроскопии, показано, что наибольшие изменения затрагивают сиригильные фрагменты лигнина, доля которых уменьшается в три раза [185]. Доля гваяцильных фрагментов возрастает. Происходит разрушение связей α -O-4, β -O-4 (т.е. алкиларильных связей) в 3-8 раз. Образующиеся гваяцильные фрагменты подвержены конденсации посредством образования новых $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-C}_{\text{ар}}$ (увеличивается в 2 раза) и $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$ (увеличивается в 4,3 раза) связей (рисунок 1.27, структуры 1 - 3).

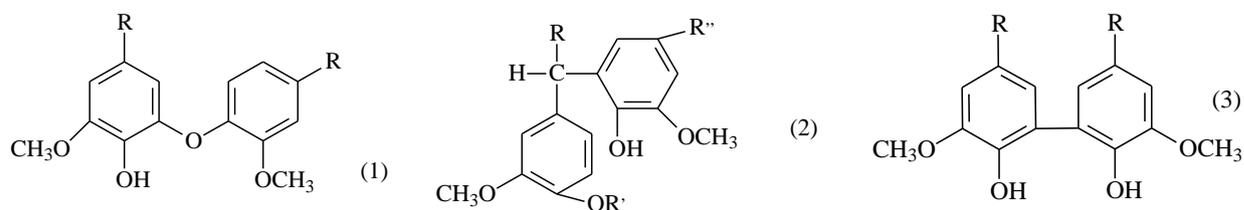


Рисунок 1.27 – Фрагменты молекул лигнина, образующихся в результате конденсации его гваяцильных и сиригильных единиц, в результате трибохимического окислительного аммонолиза биомассы дерева

Происходит уменьшение числа атомов, принадлежавших боковой цепи фенилпропановой единицы лигнина за счёт разрыва $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$ и $\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}$. Происходит увеличение кетонных и альдегидных групп. Доля карбоксильных и сложноэфирных групп увеличивается в 8-10 раз. Основные превращения лигнина при механохимическом ведении окислительного аммонолиза могут быть описаны схемой, представленной ниже (рисунок 1.28) [185].

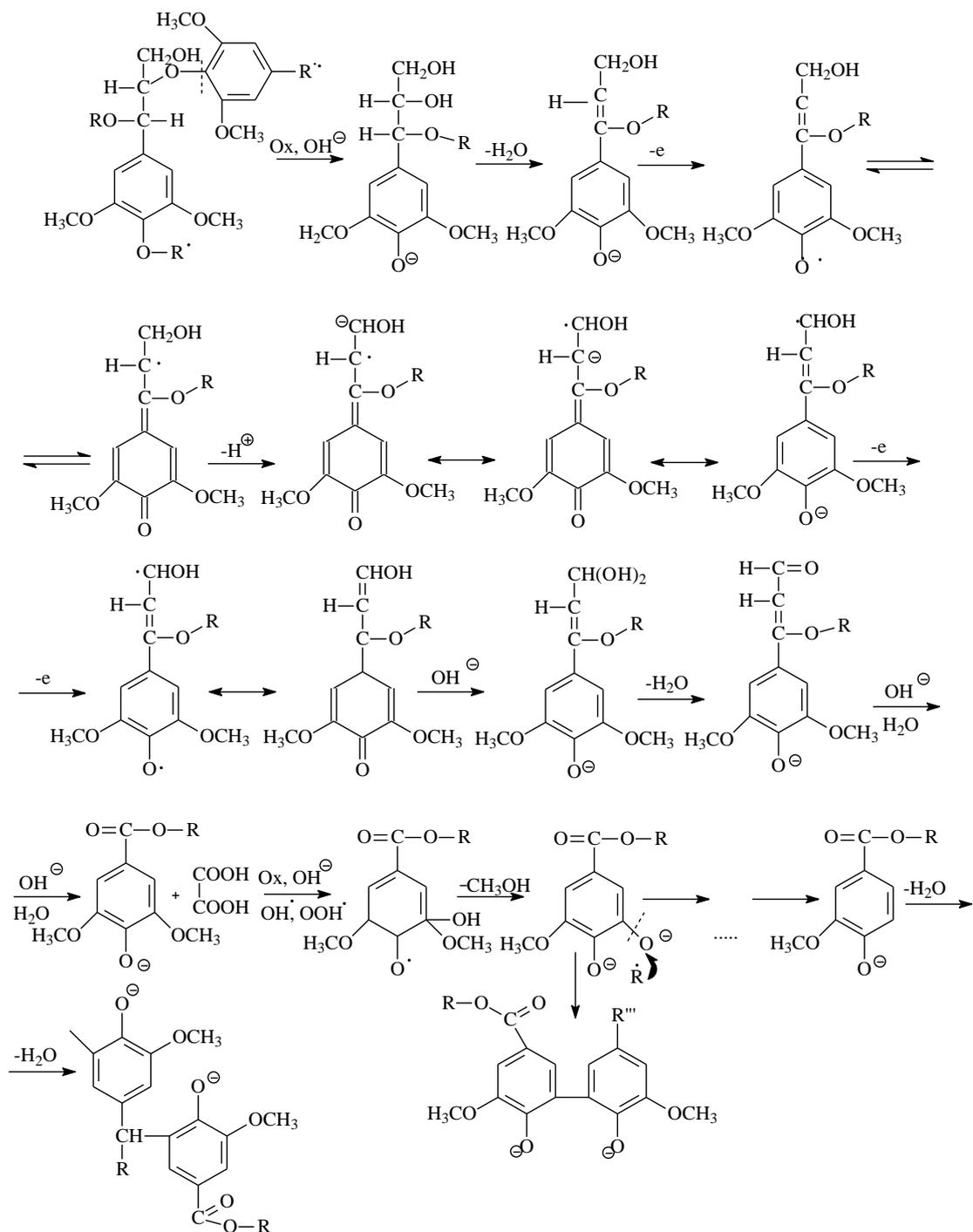


Рисунок 1.28 – Гипотетическая схема окислительной конденсации лигнина лиственной древесины под действием окислительного аммонолиза в условиях трибохимического воздействия

* * *

Таким образом, окислительный аммонолиз лигноуглеводных материалов в условиях механохимического воздействия, частично сохраняя лигноуглеводные связи, трансформирует лигноуглеводный комплекс в

гуминоподобные вещества [29, 185]. Дополнительная гидролитическая деструкция продукта окислительного аммонолиза в водно-щелочных средах должна способствовать трансформации образованных гуминоподобных веществ в раствор гумусовых кислот. Наиболее предпочтительно проведение дополнительной стадии гидролитической деструкции в условиях гидродинамической кавитационной обработки. Изучение процесса гидродинамической кавитационной обработки торфа в водно-щелочных средах может приблизить к созданию одностадийной и универсальной технологии получения растворов биологически активных гуминовых веществ из древесных отходов и торфа.

1.3 Характеристика растительного сырья, пригодного для химического производства гуминовых веществ на территории ХМАО – Югры

Ханты-Мансийский автономный округ – Югра расположен в центральной части Западно-Сибирской равнины между 58° и 66° с.ш. и 59° и 86° в.д. Общая площадь составляет 534,8 тыс. км². Меридианальная протяжённость округа – 900 км, широтная – 1400 км [275]. Округ всецело находится в таёжной природно-климатической зоне, с характерным для неё гидрологическим режимом избыточного увлажнения [275-277]. При этом, две трети атмосферных осадков выпадает в тёплое время года, период вегетации характеризуется как короткий и очень короткий [275, 278, 279]. Среднемноголетняя температура самого теплого месяца не превышает 18 °С, самого холодного – минус 23 °С.

Фоновая переувлажнённость, низкая теплообеспеченность, феноменальная заболоченность формируют условия для развития на территории округа таёжных ландшафтов [275]. Доля земель лесного фонда

составляет 91 % (48 662,6 тыс. га) [280]. При этом, к землям лесных угодий отнесено 53,7 % (28 695,6 тыс. га), болота – 37,2 % (19 929,7 тыс. га).

Среди пород в насаждениях на землях лесного фонда ХМАО – Югры преобладают сосна обыкновенная (45,8 %) и сосна сибирская (21,5 %). Большая часть лесов (57,3 %) относится к категории спелых и перестойных. Средний объём спелого и переспелого леса на одном гектаре насаждений составляет 142 м³. Фактическое освоение расчётной лесосеки предприятиями лесопромышленного комплекса округа составляет 10,3 % или около 3 млн. м³ [281].

В состав лесопромышленного комплекса округа входят 18 крупных и средних предприятий. Особенностью географического местонахождения их хозяйственной деятельности, является их расположение в западной части округа (таблицы 1.7, 1.8). Это обусловлено хорошей транспортной доступностью для лесозаготовок и вывоза готовой продукции.

Таблица 1.7 – Распределение расчётной лесосеки и фактической рубки в ХМАО – Югре на 2009 год [281]

Районы	Расчетная лесосека тыс. м ³	В т. ч. по хвойному хозяйству, тыс. м ³	Фактическая рубка, тыс. м ³	Освоение расчетной лесосеки, %	Освоение по хвойному хозяйству, %
Кондинский	2150,9	1099,3	164,1	7,6	7,1
Белоярский	2680,1	2374,4	2,2	0,08	0,09
Берёзовский	3156,9	2662,0	64,4	2	2,4
Нефтеюганский	1665,5	493,3	130,4	7,8	6,5
Нижневартовский	5075,1	3951,8	121,7	2,4	2,1
Октябрьский	1722,6	1331,5	181,2	10,5	12,3
Советский	2127,3	1824,9	821,2	38,6	44,7
Сургутский	3538,9	1858	269,6	7,6	3,9
Ханты-Мансийский	2539,6	1745,4	83,7	3,3	3,6
Итого по округу	24656,9	17340,6	1838,5	7,5	7,9

При доле эксплуатационных лесов в 94,4 %, использование расчётной лесосеки в ХМАО – Югре не превышает 5 % [281, 282]. Распределение площади, покрытой лесной растительностью, по классам бонитета: V класс

бонитета – 40,5 %, Va-Vб классы бонитета – 27,4 %, IV класс насаждений – 23,3 %, III класс бонитета – 7,6 %, II и I класс бонитета – 1,2 % [281].

Таблица 1.8 – Динамика производства продукции лесопромышленного комплекса [282]

Наименование	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.
Древесина необработанная, тыс. м ³	1497,1	1413,8	1366,5	1391,4	1268,3	1400,0
Пиломатериалы, тыс. м ³	315,5	298,3	280,7	299,2	285,5	300,0
Блоки оконные в сборе (комплектно), тыс. м ²	18,1	21,8	15,3	12,4	10,1	10,6
Топливные гранулы (пеллеты), тыс. т	7,7	11,8	11,5	14,8	23,3	23,3
ЛВЛ-брус, тыс. м ³	7,0	4,3	3,2	4,1	2,0	6,5
Древесностружечные плиты (ДСП), тыс. м ³	2,6	101,0	110,0	82,2	156,8	180,0

Основная часть хозяйственной деятельности по лесозаготовке и лесопереработке текущего периода осуществляется на территории Советского района ХМАО – Югры [281, 282] (см. таблицу 1.7). Лесистость данной территории составляет 70-90 %. Более 95 % древостоя составляет сосна обыкновенная [275]. Так как доля хвойных в древостое, в среднем по округу, превышает 80 % [281], предприятия отрасли нацелены на заготовку и переработку древесины хвойных пород. Средний оборот древесины округа предполагает отведение под вырубку порядка 15 млн. м³ [282]. При этом, образуется порядка 1 млн. м³ отходов биомассы дерева. В лесопереработку поступает порядка 13-14 млн. м³ древесины [282]. При механической обработке кругляка накапливается ещё порядка 200 тыс. т отходов лесопереработки.

Высокий уровень отходов, образующийся при производстве пиломатериалов, предопределяет структуру лесоперерабатывающего комплекса ХМАО – Югры, локализованного на территории Советского и Октябрьского районов округа (см. таблицу 1.8) [282].

Таким образом, основная лесохозяйственная деятельность сопряжена с производством пиломатериалов. В результате образуются отходы из

ствольной части древесины (опил гидролизный, щепа и стружка); отходы из коры (кора сосны обыкновенной). Отходы ствольной части биомассы дерева, в качестве вторичного сырья, находят применение в производстве плитных материалов и топливных брикетов. При этом, часть опила гидролизного, в силу ограниченности спроса, остаётся невостребованной в производстве. Кора сосны обыкновенной, в силу высокой зольности и низкой калорийности, не может быть использована в качестве вторичного сырья в производстве топливных брикетов, и является невостребованным отходом лесоперерабатывающих предприятий округа. Годовой объём накопления данного отхода на лесопильных предприятиях ХМАО – Югры составляет 11,3 тыс. м³. Кора сосны имеет насыпную плотность в воздушно-сухом состоянии 126 кг/м³ при цене в 50 руб./м³.

Западная Сибирь – это крупнейший торфяной регион мира с запасами торфа 108 млрд. т, что составляет порядка 39 % ресурсов (цит. по [283]). Около 10 % мировых запасов торфа (44 971 031 тыс. т) сосредоточено на территории ХМАО – Югры [284]. Учтённые торфяные месторождения занимают 34,64 % общей площади округа. В настоящее время разведанными считаются 3,2 % торфа, остальные запасы оценены как прогнозные.

Согласно резолюции Генеральной ассамблеи ООН № №33/148 от 1978 г., торф отнесён к категории возобновляемых ресурсов. Резолюцией Европарламента ОЭС 311 Е от 31.10.2000 торф считается возобновляемым ресурсом в объёмах его ежегодного накопления. Для территории ХМАО – Югры восполняемый объём изъятия торфа составляет 0,04 % от его разведанных запасов, то есть 575 626 т/год. Заторфованность территории очень высока и, в среднем, составляет 38 %. Так, на 1 км² территории приходится 90,98 тыс. т торфа, удельный вес торфяных залежей, в среднем, равен 332,73 тыс. т, средний коэффициент удельного веса промышленной площади – 0,72. Все показатели довольно значительны, что ещё раз подтверждает наличие высокого ресурсного потенциала торфяных

месторождений ХМАО – Югры. Распределение торфяных ресурсов по территории ХМАО неравномерно. Наиболее заторфованными являются административные районы: Кондинский, Ханты-Мансийский, Сургутский, Нижневартовский (таблица 1.9) [284].

Таблица 1.9 – Заторфованность территории ХМАО – Югры по административным районам

Административный район	Заторфованность, %	Плотность запасов, тыс. т/км ²	Удельные запасы, тыс. т/га	Площадь района, тыс. км ²
Белоярский	28,44	48,733	246,822	39,6
Березовский	65,28	196,852	392,694	9,03
Кондинский	56,08	188,120	410,682	48,2
Нефтеюганский	28,05	88,827	365,043	22,6
Нижневартовский	34,81	74,072	290,668	118,5
Октябрьский	3,58	9,359	344,154	25,6
Советский	14,65	57,954	486,386	30,7
Сургутский	70,7	62,288	142,216	93,8
Ханты-Мансийский	37,83	92,638	315,891	57,4
Среднее	38,0	90,983	332,729	
Всего				534,8

До 2006 г. на территории округа числилось 61 торфяное месторождение общей площадью, в границах промышленной глубины торфяной залежи, 320 461 га, с суммарными балансовыми запасами торфа 1 235 367 тыс. т, разведанных по категориям А+В+С₁+С₂. Из общих запасов по категориям А+В разведано 8 месторождений с балансовыми запасами торфа 14 661 тыс. т; по категориям С₁+С₂ – 48 месторождений с запасами 1 220 706 тыс. т, из них по категории С₁ – 71 892 тыс. т, по категории С₂ – 1 148 814 тыс. т. Забалансовые запасы составляют 4 540 тыс. т, из которых 4 316 тыс. т – некондиционного торфяного сырья, а запасы сырья пяти месторождений площадью от 16 до 31 га каждое в количестве 224 тыс. т отнесены к забалансовой группе из-за малой мощности пласта торфа. Суммарные прогнозные ресурсы 2113 торфяных месторождений равны 38 992 549 тыс. т.

В большинстве районов округа имеются перспективы выявления новых торфяных месторождений на основе анализа крупномасштабных карт и

аэрофотоснимков и космоснимков высокого разрешения. На территории округа выделено 336 контуров общей площадью около 1 млн. га, в пределах которых можно ожидать наличие промышленных запасов торфа. Наибольшие перспективы ожидаются от геологоразведки в Березовском районе, где предполагается наличие 124 новых месторождений, общей площадью 486 тыс. га, в Нижневартовском районе – 88 месторождений площадью 118 тыс. га, в Белоярском районе – 38 месторождений площадью 94 тыс. га, в Октябрьском районе – 21 месторождение площадью 151 тыс. га. Незначительно могут быть увеличены торфяные ресурсы Кондинского и Ханты-Мансийского районов за счёт обследования соответственно 30 и 10 тыс. га перспективных площадей.

Торф представляет собой продукт неполного разложения наземных и болотных растений [285]. Торф состоит из тех же групп веществ, что и растения-торфообразователи, но к ним добавляются гуминовые вещества [5]. Разрушение органического вещества растений-торфообразователей в торфяной залежи характеризуется степенью разложения [283]. Степень разложения есть отношение количества бесструктурной части, включающей гуминовые кислоты и мелкие частицы негумифицированных растительных остатков к общему количеству торфа [5]. Согласно представлениям профессора Маслова С.Г. и члена-корреспондента РАН Инишевой Л.И., торф, по химическому составу, занимает промежуточное положение между растительным сырьём и твердыми горючими ископаемыми, и чем меньше его степень разложения, тем он генетически ближе к растениям-торфообразователям [285]. Степень разложения изменяется в интервале 5-70 % и взаимосвязана с массовой долей целлюлозы в растении-торфообразователе. Предельное значение степени разложения торфа не может превышать массовой доли углеводной части растения-торфообразователя [5]. Таким образом, химический состав торфа взаимосвязан с видами растений-торфообразователей. Тюремнов С.Н.

разработал генетическую классификацию торфа с видами растений-торфообразователей [286]. Тюремнов С.Н. выделяет 40 видов торфа, в соответствии с ботаническим видом растения-торфообразователя, объединив их в три типа – верховой, низинный и переходный, в зависимости от потребностей растений в минеральном питании [286].

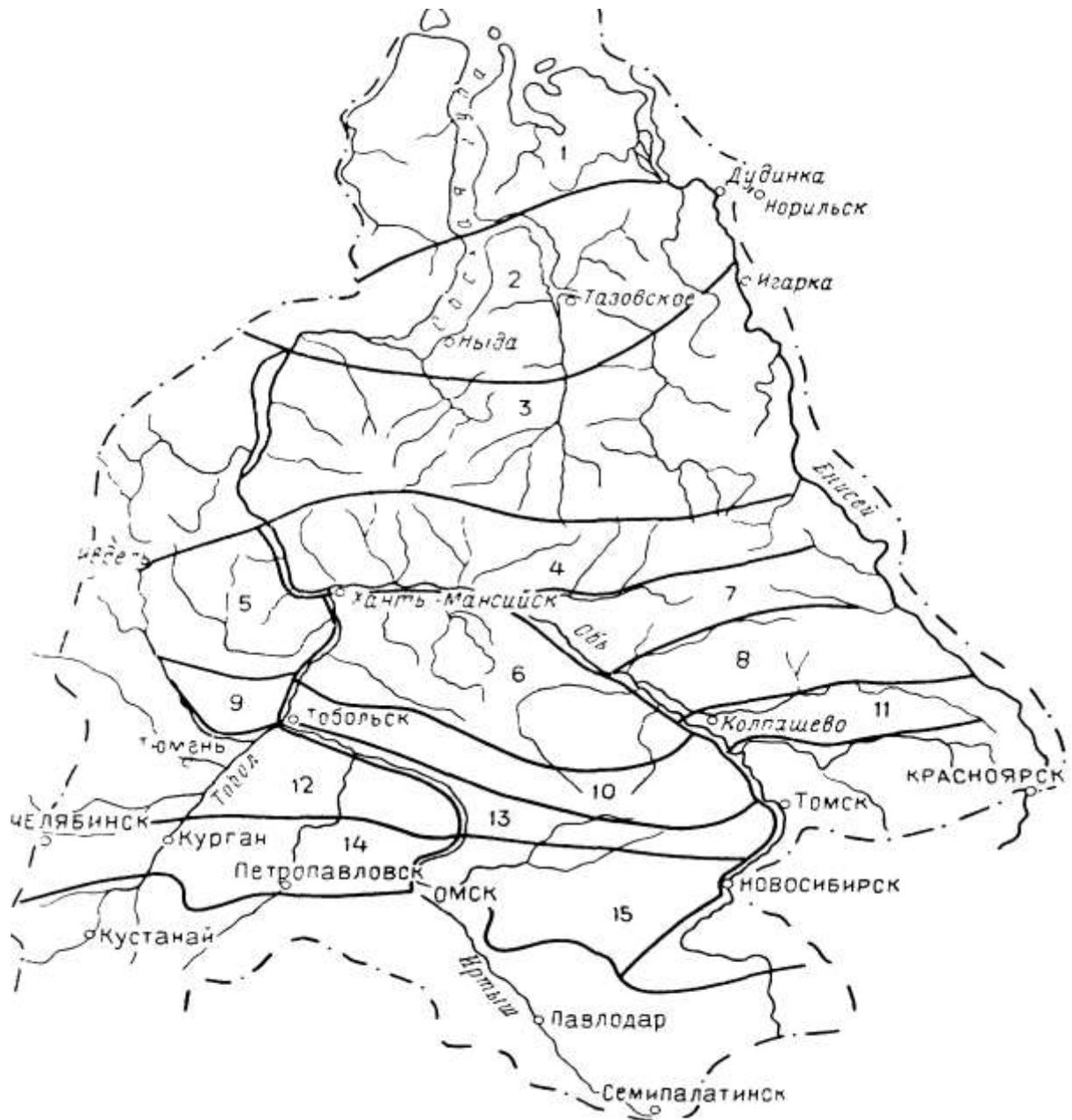
Районируя Западно-Сибирскую равнину, Тюремнов С.Н., на территории ХМАО – Югры, выделил четыре торфяно-болотные области: Северо-Обская, Средне-Обская, Кондинская и Тым-Вахская (рисунок 1.29) [286].

Северо-Обская торфяно-болотная область характеризуется чрезвычайно высокой заболоченностью. Торфяные месторождения занимают более 80 % территории области. Господствуют верховые выпуклые сильно обводненные сфагновые торфяники с грядово-озерковыми комплексами на плоских вершинах и грядово-озерково-мочажинными на их склонах. Распространены фускум и сосново-сфагновые фитоценозы с большим количеством различных лишайников. Низинные торфяные месторождения располагаются, главным образом, на первых надпойменных террасах крупных рек. Залежи верховых торфяников неглубокие, в среднем около 2 м, с преобладанием в них фускум-торфа.

Кондинская торфяно-болотная область характеризуется чрезвычайно высокой обводненностью. Характерно преобладание верховых грядово-озерковых, грядово-озерково-мочажинных и грядово-мочажинных торфяных месторождений. Низинные, осоковые, тростниковые, вейниковые, березово-вейниковые торфяники приурочены к руслам рек. Переходные осоково-сфагновые, древесно-сфагновые и сфагновые болота встречаются по низким террасам и в местах сочленения их в болотные системы.

Средне-Обская торфяно-болотная область характеризуется господством верховых сфагновых болот с грядово-озерково-мочажинным и грядово-мочажинным комплексами. Преобладают верховые торфяники, общая площадь которых достигает 90 % территории. Центральная часть

такой залежи представлена фускум и комплексными видами торфа с глубиной 4-6 м. Периферия залежи несёт на поверхности растительность сфагновых топей.



1 – область арктических минеральных болот; 2 – область плоскобугристых болот; 3 – область крупнобугристых болот.

Торфяно-болотные области: 4 – Северо-Обская; 5 – Кондинская; 6 – Средне-Обская; 7 – Тым-Вахская; 8 – Кеть-Тымская; 9 – Тавдинская; 10 – Васюганская; 11 – Кеть-Чулымская; 12 – Тура-Ишимская; 13 – Северо-Барабинская; 14 – Тоболо-Ишимская; 15 – Южно-Барабинская

Рисунок 1.29 – Торфяно-болотное районирование Западно-Сибирской равнины [286].

Тым-Вахская торфяно-болотная область географически приурочена к Средне-Вахской равнине. Представлена дренируемыми верховыми сфагновыми болотами с грядово-мочажинно-озерковым и грядово-мочажинным комплексами. Залежь отличается большой однородностью и сложена комплексным верховым, шейхцеревым и фускум-торфом. Залежь переходных болот представлена переходными топиями и лесо-топяными видами. Низинные торфяники встречаются редко и сложены осоковым торфом.

Классификация торфа и торфо-болотное районирование СССР нацелены на решение академического круга вопросов в области геохимического ландшафтоведения, геоботаники и геоэкологии. Для целей практического использования торфа, в качестве сырья химической промышленности, более применима и востребована химическая классификация торфа, разработанная членом-корреспондентом АН БССР Раковским В.Е. [5, 190, 287]. Основной таксономической единицей у Раковского В.Е. является степень разложения. Классификация нацелена на отображение максимального извлечения одного компонента из конкретной группы сырья. В рамках химической классификации торф разделён на группы, с учётом степени разложения: а) верховой торф с $R=10-18\%$; б) верховой торф с $R=25-35\%$; в) верховой торф с $R=40-60\%$; г) низинный торф с $R=25-35\%$; д) низинный торф с $R=50-60\%$.

Первая группа предназначена для гидролизного производства [288], поскольку характеризуется высоким содержанием углеводов (до 45%), достаточным содержанием гуминовых кислот (10-15%) и торфяных битумов (до 6%). Вторая группа предназначена для производства полукокса, кокса, активных углей [289, 290] поскольку сочетает в себе низкую зольность (3-5%), высокое содержание гуминовых кислот (до 25%) и битумов (6-8%), обеспечивающих высокую калорийность и спекаемость соответственно. Третья группа предназначена для производства торфяного воска, в силу

наибольшей битуминозности сырья [291-293]. Четвертая группа торфов, богатая ароматическими соединениями (лигнин до 20 %, гуминовых кислот до 35 %), предназначалась в качестве сырья при газификации торфа [289, 294]. Пятая группа, в силу высокой зольности и степени разложения, а также в силу высокого содержания гуминовых кислот, предназначена для производства удобрений и биологически активных веществ [190].

Согласно данным инвентаризации торфяного фонда ХМАО – Югры [295], к пятой группе могут быть отнесены запасы торфа в количестве 39 038 тыс. тонн, что составляет менее 2,9 % (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Распределение запасов торфа по видам сырья на 2006 г. [294]

В тысячах тонн

Размеры площадей в границах промышленной глубины	Общие запасы	Виды сырья		
		топливо и удобрение	в том числе топливо	подстилка и изоплиты
Торфяные месторождения с площадью от 11 до 100 га	1070	935	532	81
Торфяные месторождения с площадью от 101 до 300 га	4100	3760	3754	291
Торфяные месторождения с площадью от 301 до 1000 га	21945	18927	18741	1541
Торфяные месторождения с площадью свыше 1000 га	1329159	937639	899136	383384
Итого	1356274	961261	922163	385297

С учётом ежегодного торфообразования в 0,04 %, допустимый ежегодный объём изъятия не должен превышать 15,6 тыс. тонн. Таким образом, при колоссальных общих запасах торфа в регионе, его крупнотоннажная переработка в торфяные удобрения и биологически активные вещества в рамках технологических решений, базирующихся на экстракции гуминовых веществ, экономически нецелесообразна и требует поиска качественно новых технологических решений. Примечательно, что мартовским (1965 г.) Пленумом ЦК КПСС и XXIII Съездом КПСС, принято решение относительно торфяных ресурсов Западной Сибири, предполагающее их постепенное мелиорационное преобразование (преимущественно залежей с

низинным торфом) в сельхозгодья [296]. Следует отметить, что в значительной степени современные представления о запасах и составе торфяных ресурсов Западной Сибири сформированы на основе геологической разведки выполненной до 1965-1967 гг.

Основная масса торфяных ресурсов округа формируется в условиях верховых олиготрофных болот за счёт накопления растительных остатков моховой группы. Важная геохимическая особенность верховых болот ХМАО – Югры заключается в том, что торфонакопление здесь происходит в условиях сильной отрицательной геохимической аномалии по большинству химических элементов [297]. В этой связи целесообразно развитие технологий комплексной химической переработки верхового и переходного торфа (таблица 1.11) в биологически активные жидкие гуминовые вещества, производство которых основано на методах гидролитической деструкции.

Таблица 1.11 – Распределение запасов торфа ХМАО – Югры по типам торфяной залежи на 2006 г. [294]

В тысячах тонн

Размеры, га	Тип торфяной залежи				
	низинный	верховой	смешанный	переходный	многотипные
11-100	108	129	129	556	94
101-300	1111	–	–	2266	674
301-1000	4172	1085	–	4165	11046
свыше 1000	81492	286696	12882	160807	779146
Итого	86883	287910	13011	167794	790960

Так, известно [298, 299], что отдельные виды верхового торфа травяной группы на территории Западной Сибири могут содержать в своём составе до 30 % гуминовых кислот при $R=35\%$, что сопоставимо с их содержанием в низинных видах торфа. Разрабатываемая технология производства биологически активных гуминовых веществ должна учитывать возможный дефицит элементов питания растений в составе готовой продукции и восполнять недостаток с учётом биологической потребности возделываемых культур.

Наибольшие запасы торфа сосредоточены на территории Нижневартовского, Нефтеюганского, Советского, Ханты-Мансийского и Сургутского административных районов ХМАО – Югры (таблица 1.12). На территории всех перечисленных районов, за исключением Советского района, ведётся интенсивная производственная деятельность крупнейших в мире нефтедобывающих компаний [300]. Их деятельность в ХМАО – Югре за последние 47 лет привела к значительным нефтяным загрязнениям почвы на площади более 40 тыс. га [301]. Процесс химической рекультивации торфяных почв является технически нерешённой задачей [301, 302]. Кроме того, торфяные месторождения могут находиться на территории действующих или будущих лицензионных участков по добыче нефти компаний, работающих на территории ХМАО – Югры. Таким образом, наибольший практический интерес для химической переработки представляет торфяные месторождения Советского района.

Таблица 1.12 – Распределение торфяных ресурсов по территории ХМАО – Югры на 2006 г. [294]

В миллионах тонн

Административный район	Всего	Резервные (А+В)	Перспективные для разведки		Высоко-зольные (А>35%)
			(С ₁ +С ₂)	в том числе С ₂	
Кондинский	1,230	1,207	–	–	0,023
Нефтеюганский	275,114	0,079	273,626	273,626	–
Нижневартовский	435,873	12,378	418,506	321,482	4,989
Октябрьский	9,816	–	9,766	9,766	0,028
Советский	171,062	–	171,062	171,062	–
Сургутский	123,028	4,376	117,983	84,077	0,669
Ханты-Мансийский	154,967	–	154,967	154,967	–

Все виды торфяных месторождений имеют весьма близкие характеристики по степени разложения, зольности и средней мощности пласта, что позволяет использовать единую технологию их добычи и переработки в биологически активные жидкие гуминовые препараты, без разделения сырья на группы (таблица 1.13). Основная доля торфяных

месторождений района представлена верховыми торфами (84 %) со степенью разложения 24,2 %, зольностью 4,2 % и средней мощностью пласта 3,6 м.

Таблица 1.13 – Характеристика торфяных ресурсов Советского района ХМАО – Югры на 2006 г. [294]

Характеристика	Верховой	Переходный	Низинный
Запасы торфа, тыс. тонн	1446915	253839	9868
Доля от общих запасов района, %	84,6	14,8	0,6
Средняя степень разложения, %	24,2	24,7	27,7
Средняя зольность, %	4,2	7,9	8,4
Средняя мощность торфяного пласта, м	3,6	2,9	2,9

Абсолютное преобладание верховых сфагновых болот с атмосферным водным питанием является типичной чертой для территории всего ХМАО – Югры [303-313]. Профессор Лапшина Е.Д. отмечает, что характерной чертой переходных и низинных болот ХМАО – Югры является крайняя бедность элементного минерального питания [303].

Верховые торфяные болота ХМАО – Югры объединяют сосново-кустарничковые сфагновые рямы, кустарничково-пушицево-сфагновые сообщества кочек и гряд в основе из *Sphagnum fuscum* с участием *S. angustifolium*, *S. magellanicum*, а также топи и мочажины выпуклых болот атмосферного питания с доминированием *Sphagnum balticum*, *S. jensenii*, *S. papillosum*, *S. majus*, реже *S. lindbergii* [303].

Переходные торфяные болота в основе напочвенного покрова сохраняют господство сфагновых мхов, среди которых преобладают *Sphagnum obtusum*, *S. fallax*, *S. riparium*, *S. flexuosum* и др. [303].

Низинные торфяные болота встречаются спорадически в спущенных озёрах (хасыряях) и местах выхода грунтовых вод в пределах крупных верховых и переходных болотных систем. Они объединяют сильно обводнённые сообщества мезотрофных и мезоолиготрофных открытых осоковых (*Carex lasiocarpa*) и осоково-моховых топей в умеренно богатых и слабокислых условиях среды. Сфагновые мхи образуют незначительную примесь, чаще вовсе отсутствуют. Наиболее характерными доминантами

выступают *Warnstorfia exannulata* и значительно реже – *Scorpidium scorpioides* [303].

Характеристика группового химического состава сфагновых торфов типичной для ХМАО – Югры верховой залежи [314] показывает, что массовая доля гуминовых кислот для торфов с низкой степенью разложения ($R = 0-10\%$) изменяется в интервале 11-26 % (таблица 1.14). Массовая доля фульвокислот в торфе сравнительно велика (22 %) и не зависит от степени разложения или вида сфагнового торфа. Групповой химический состав сфагновых видов торфа ХМАО – Югры сопоставим с аналогичными торфами южной и средней тайги Томской области [315, 316].

Таблица 1.14 – Групповой химический состав типичных для ХМАО – Югры верховых видов торфов [314]

В процентах массовых

Вид торфа	Степень разложения торфа, %	Битумы	Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты	Целлюлоза и лигнин
Сфагновый верховой	5	7,6	31,3	11,2	22,7	27,2
Фускум-торф	0	2,3	44,7	11,4	22,91	18,6
Пушицево-сфагновый	10	2,6	28,3	25,9	21,65	21,5

Исходя из значений первичной продуктивности сфагновых мхов верхового болота для территории ХМАО – Югры, составляющей 1,5-4 г/дм² для *Sphagnum fuscum* и 0,5-2,1 г/дм² *S. magellanicum* [317], для территории Советского района допустимо ежегодное изъятие верхового и переходного видов торфа в объёмах порядка 449, 7 тыс. т/год. Данное численное значение эквивалентно 38,3 % коммерческого общероссийского объёма добычи торфа на 2009 г. [318]. Таким образом, торфяные ресурсы, даже в объёмах Советского района ХМАО – Югры, являются достаточной сырьевой базой для развития на её основе больших производственных мощностей по добыче и химической переработке торфа.

Исследования химического состава зольных веществ верховых и низинных торфов показали, что содержание всех макро- и микроэлементов в торфах Западной Сибири существенно ниже кларков концентрации почв [297, 319-323]. Верховые торфяные залежи таёжной зоны Западной Сибири, в целом, содержат меньше практически всех элементов, в сопоставлении с низинными залежами торфа [319]. Взаимосвязь ботанического состава и суммарного содержания элементов зольных веществ верхового торфа может быть описана рядом: сфагново-мочажинный > пушицево-сфагновый > комплексный > фускум-торф [319]. Таким образом, использование торфяных ресурсов ХМАО – Югры в качестве сырья для производства биологически активных веществ является экологически безопасным, однако требует дополнительного введения в состав сырьевой смеси элементов минерального питания растений.

Большой интерес в этом отношении представляет совместная переработка верховых торфов и корка сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*), зольность которой, по разным оценкам, колеблется в интервале 1,5-5,6 % [324-326]. Установлено, что 1 г золы, полученной от озоления корки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) содержит 82-89 % кальция, 4-5 % калия, 2-3 % железа, 2-3 % магния, 1-3 % марганца, цинка 0,4 %, меди до 0,06 % [327]. С возрастом растения, у спелых лесов массовая доля кальция увеличивается на 6 %, за счёт уменьшения массовой доли остальных элементов. Таким образом, основным зольным элементом корки сосны является кальций, массовая доля которого достигает 89 %.

Органическое вещество коры сосны обыкновенной характеризуется заметным содержанием лигнина, танинов и смоляных кислот (таблица 1.15), способных экстрагироваться водными растворами щелочей с количественным выходом до 45,7 % [328]. Наряду с веществами, экстрагируемыми щёлочью, в состав отдельных частей коры также входит заметное количество водорастворимых веществ.

Элементный состав органической части коры содержит в своём составе важные для минерального питания растений азот и фосфор [328]. По суммарному содержанию углерода, водорода и кислорода, а также массовой доли зольных веществ, элементный состав корки близок к элементному составу высокозольных видов торфа (таблица 1.16).

Таблица 1.15 – Групповой химический состав отдельных частей коры нижней и средней части ствола

В процентах массовых

Компоненты	Нижняя часть ствола		Средняя часть ствола	
	луб	корка	луб	корка
Эфирорастворимые вещества	8,3±0,7	4,5±0,5	6,1±0,3	3,53±0,14
Водорастворимых вещества	28,3±3,5	5,0±0,2	26,6±0,6	8,3±0,9
Таннины	11,9	1,25±0,05	9,3±0,5	3,56±0,9
Щелочерастворимые вещества	33,4±2,2	45,7±3,0	36,8±0,1	32,1±0,5
Целлюлоза	18,8	17,5	17,6±0,8	26,1±0,2
Лигнин	2,90±0,09	21,6	3,2±0,6	24,4±4,6

Таблица 1.16 – Элементный состав и содержание золы в образцах коры нижней и средней части ствола

В процентах массовых

Элемент	Нижняя часть ствола		Средняя часть ствола	
	луб	корка	луб	корка
Зола	5,2±0,2	2,1±0,4	2,57±0,13	1,09
Углерод	47,6±0,5	52,8±0,3	46,1	50,5
Водород	6,15±0,01	5,73±0,13	6,43	6,64
Кислород	40,5	39,0	44,2	41,2
Азот	0,45	0,34	0,76	0,58
Фосфор	0,072	0,016	0,079	0,22

Таким образом, кора сосны обыкновенной, учитывая её химический состав и объёмы образования в качестве отхода лесопиления на территории ХМАО – Югры (Советский район), представляет практический интерес для изучения возможности её механохимической переработки в водно-щелочных средах совместно с верховыми видами малозольного торфа.

Исследования химического состава гуминовых кислот торфов ХМАО – Югры выявили существенные отличия в их строении от гуминовых кислот торфов Европейской части РФ [329]. Гуминовые кислоты, выделенные из

торфов ХМАО – Югры характеризуются существенно меньшим, чем описано Орловым Д.С. [14], содержанием элементного углерода (39-58 %), азота (1,0-2,5 %), при существенно большем содержании элементного кислорода (35-55 %) [330, 331]. Химический состав гуминовых кислот обусловлен ботаническим видом торфа и степенью разложения [330]. Химический состав гуминовых кислот торфа является однородным в рамках ботанического вида, независимо от местоположения торфяной залежи (ландшафтного районирования) на территории ХМАО – Югры. Степень разложения оказывает большее влияние на химический состав гуминовых кислот, нивелируя различия, обусловленные ботаническим составом торфа при численном значении $R=35\%$ (таблица 1.17) [330].

Таблица 1.17 – Среднее значение элементного состава на беззольное вещество гуминовых кислот Среднего Приобья [330]

Элементный состав в процентах массовых

Ботанический вид торфа	$R, \%$	$A, \%$	C	H	N	O	$\alpha, \%$	E_{465}
Сфагновый	5	0,63	45,81	4,15	2,43	47,64	27	0,039
	15	0,84	49,03	3,93	1,34	45,69	30	0,052
	20	1,03	54,78	4,59	1,94	38,69	32	0,056
	35	0,99	55,90	4,48	1,82	37,81	34	0,058
Травяно-сфагновый	10	1,27	53,50	4,43	2,40	39,67	32	0,043
	65	0,85	54,98	4,24	1,17	39,61	34	0,064
Травяной	15	0,94	46,05	4,15	2,53	47,27	27	0,043
	25	1,14	57,55	4,78	2,03	35,64	34	0,061
	40	1,01	57,43	4,36	1,66	36,55	35	0,063
Осоковый	15	0,96	55,48	4,46	2,29	37,77	34	0,065
	40	1,25	56,62	4,24	1,98	37,15	35	0,066
Древесно-травяной	35	0,84	55,62	4,92	1,98	37,48	32	0,049

Данные изменения связаны с гидролитической деструкцией периферической части, сопровождающейся конденсационными процессами, выражающимися в увеличении степени бензоидности (α) и коэффициента экстинкции (E_{465}) до предельных, сопоставимых между собой численных значений.

Более полное представление об особенностях строения гуминовых кислот, с учётом их ботанического состава и степени разложения, дают результаты термогравиметрического анализа. Анализ зависимости отношения потери массы периферической части к ядровой части гуминовых кислот (Z) от степени разложения различных ботанических групп торфа ХМАО – Югры (таблица 1.18) показывает, что увеличение массовой доли ядровой части молекулы гуминовой кислоты прямо пропорционально степени разложения торфа [330].

Таблица 1.18 – Потеря массы гуминовыми кислотами ботанических групп торфа ХМАО – Югры при термическом разложении [330]

Ботанический вид торфа	R , %	Z	α , %
Сфагновый	5	0,90	27
	15	0,84	30
	20	0,52	32
	35	0,59	34
Травяно-сфагновый	10	0,64	32
	65	0,56	34
Травяной	15	0,55	27
	25	0,59	34
	40	0,41	35
Осоковый	15	0,62	34
	40	0,61	35
	45	0,58	34
	50	0,46	36

Гуминовые кислоты торфа с низкой степенью разложения имеют периферическую часть молекулы, превышающую ядровую часть на 30-40 %. По мере увеличения степени разложения торфа, периферическая часть гуминовых кислот уменьшается, предположительно, вследствие гидролитической деструкции, в то время как ядровая часть, напротив, увеличивает свои массовые характеристики, вследствие конденсационных процессов.

Данные процессы сопряжены с изменением структуры кислых функциональных групп. С увеличением степени разложения торфа, массовая доля в структуре гуминовых кислот карбоксильных групп уменьшается, а

фенольных – увеличивается [330-333] (таблица 1.19). Сравнение гуминовых кислот торфов Западной Сибири с гуминовыми кислотами торфов Белоруссии, позволяет говорить о более высоком содержании у первых фенольных гидроксидов, и пониженном содержании карбоксильных групп [332]. В среднем, для гуминовых кислот торфов Западной Сибири порядка 70 % кислых групп составляют фенольные гидроксиды [332]. Таким образом, процесс получения гуминовых кислот из торфов ХМАО – Югры в качестве биологически-активных веществ должен включать в себя химическую трансформацию фенольных гидроокислов.

Таблица 1.19 – Содержание кислых функциональных групп в торфяных гуминовых кислотах ХМАО – Югры [330]

В процентах массовых

Ботанический вид торфа	R, %	-COOH _{общ}	-OH _{фен}	-OH _{алиф}	Кислых групп
Сфагновый	5	4,06	17,66	0,87	22,59
	15	3,37	23,77	0,87	28,02
Осоковый	40	11,9	2,92	0,89	15,71
	45	10,20	2,04	0,00	12,60
Травяной	45	7,00	2,48	0,00	9,48
	60	13,14	3,05	0,00	16,19

Иными словами, гумификация торфа сопряжена с образованием фульвокислот, в качестве основного продукта микробиологической гумификации. При этом, основная масса гуминовых кислот находится в связанном состоянии и требует методов дополнительной гидролитической деструкции для их водно-щелочной экстракции. Поэтому метод должен способствовать химической трансформации фульвокислот в гуминовые кислоты.

Особенностью гуминовых веществ торфа таёжной зоны Западной Сибири является высокое содержание фульвокислот, по отношению к гуминовым кислотам, а также преобладающее присутствие последних, преимущественно в связанном виде (таблица 1.20) [333].

Исследование фракционного состава гуминовых кислот торфов Западной Сибири различного ботанического состава и степени разложения показало,

что, в среднем, порядка 60 % гуминовых кислот представлено восстановленной формой бурых гуминовых кислот [334]. Поскольку химический состав последних имеет существенное сходство с прогуминовыми веществами, профессор Инишева Л.И. даёт им количественную характеристику, как разность суммы всех гуминовых кислот торфа и массовой доли других фракций гуминовых кислот. Доля черных гуминовых кислот не превышает 2,3 % для верховых торфов, и 10,5 % – для низинных торфов (таблица 1.21) [334].

Таблица 1.20 – Содержание гуминовых веществ в торфах таёжной зоны Западной Сибири [333]

Содержание в процентах массовых

Вид и тип торфа	R, %	Гуминовые кислоты		Фульво-кислоты
		связанные	свободные	
Верховой сфагновый фускум	5	7,7	1,5	28,8
Верховой шейхцеривый	15	25,7	1,6	33,8
Низинный гипновый	25	16,6	0,6	45,5
Низинный древесный	40	13,9	7,8	45,9

Таблица 1.21– Среднее содержание отдельных фракций гуминовых веществ торфов Западной Сибири [334]

В процентах массовых от общего углерода

Ботанический состав	Сумма гуминовых кислот	Свободные гуминовые кислоты	Черные гуминовые кислоты	Сумма фульвокислот
Тип – верховой				
Сфагновый фускум	10,9	4,1	0,8	15,2
Пушицево-сфагновый	16,8	6,6	0,7	11,6
Шейхцеривый	21,1	9,7	–	14,7
Тип – низинный				
Травяной	28,1	5,6	2,9	18,0
Осоковый	24,0	9,9	1,8	17,2
Древесно-травяной	–	9,3	3,3	16,5

* * *

Таким образом, основная массовая доля гуминовых веществ торфов Западной Сибири, включая ХМАО – Югру, представлена фульвокислотами и восстановленной формой бурых гуминовых кислот, химический состав

которых имеет промежуточное строение между гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Суммарное содержание гуминовых кислот в торфах ХМАО – Югры, с учётом подавляющего преобладания верховых сфагновых торфов с низкой степенью разложения, является недостаточным для применения известных методов получения гуминовых кислот. В этой связи, химическая переработка торфа ХМАО – Югры (наряду с отходами биомассы дерева) в биологически активные жидкие гуминовые вещества должна предполагать химическую гумификацию растительного сырья. С учётом всего вышеописанного, наиболее приемлемым способом такой переработки древесных отходов и торфа представляется гидродинамическое кавитационное воздействие в водно-щелочных средах. Совместная химическая переработка высокозольных отходов лесопиления (коры сосны обыкновенной) с малозольными верховыми торфами ХМАО – Югры должна способствовать обогащению производимых биологически активных веществ макро- и микроэлементами минерального питания растений.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходного сырья и реагентов

В качестве объекта исследования были использованы обезсмоленные опилки ствольной части древесины сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*), кора сосны обыкновенной, произрастающей в ХМАО – Югре (Советский район), фракцией менее 1,25 мм с влажностью 5-6 % и верховой сфагновый торф со степенью разложения 5-7%. Отбор древесных отходов (коры и опила) осуществлён на Пионерском лесопильном заводе. Торф отобран на типичном для ХМАО – Югры верховом олиготрофом болоте в районе Обь-Иртышской поймы (полевой стационар «Мухрино» Югорского государственного университета).

Анализ сырья проводили по известным методикам [11, 335, 336], данные представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исходного сырья

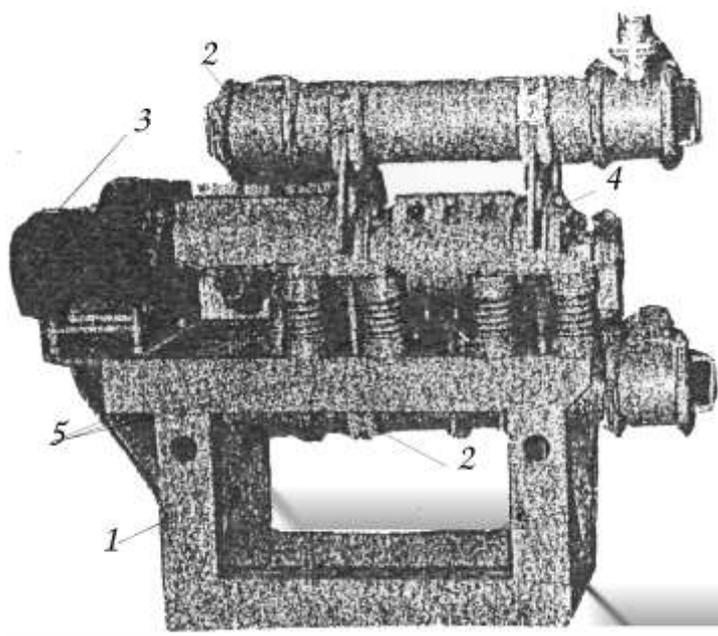
В процентах на абсолютно сухое вещество

Компоненты	Содержание		
	в коре сосны	в древесине сосны	в торфе верховом
Лигнин	21,74	26,88	52,83
Целлюлоза	19,63	39,63	19,45
Зольные вещества	5,10	0,20	0,33
Общие метоксильные группы	5,60	4,66	–
Ацетильные группы	–	1,45	–
Общий азот	0,32	0,22	0,37
Гуминовые кислоты	–	–	19,94
Спирто-бензольный битум	–	–	10,64
Эфирорастворимые вещества	4,6	–	–
Танины	3,8	–	–

2.2 Описание вибромельницы МВ-30

Воздушно-сухой торф, кора сосны подвергались предварительному диспергированию в МВ-30. Для получения водно-щелочного раствора гуминовых кислот из опилок сосны, последние подвергались предварительному трибохимическому окислительному аммонолизу согласно [185] в МВ-30.

Мельница состоит из 2-х больших деталей: рамы и 2-х помольных камер с трансмиссией. Обе детали соединяются вместе при помощи 8-ми пружин (рисунок 2.1) таким образом, чтобы верхняя часть мельницы могла бы совершать колебательные движения.



1 – рама, *2* – помольные камеры, *3* – электродвигатель, *4* – трансмиссия с эксцентриками, *5* – пружины

Рисунок 2.1 – Вибромельница МВ – 30

Сварная рама (*1*) прикреплена 4-мя анкерными болтами к фундаменту конструкции, что делает невозможным перемещение мельницы в пространстве во время работы. Возбуждение вибрации происходит за счёт вращения эксцентриков, размещённых по краям трансмиссии (*4*). Последние приводятся в движение посредством электродвигателя (*3*), соединённого с

узлом трансмиссии посредством карданной передачи. Трансмиссия снабжена рубашкой для водяного охлаждения. Помольные камеры (2) представляют собой два одинаковых толстостенных металлических цилиндра, расположенных под небольшим отрицательным (верхняя помольная камера) и положительным углом наклона (нижняя помольная камера) по отношению к линии горизонта. Помольные камеры последовательно соединены между собой резиновым рукавом так, чтобы сырьё, поступающая в верхнюю часть мельницы, под действием гравитационных сил и колебательных движений помольных камер, могло самопроизвольно продвигаться в процессе эксплуатации ВМ-30. Технические характеристики ВМ-30 представлены в таблице 2.2.

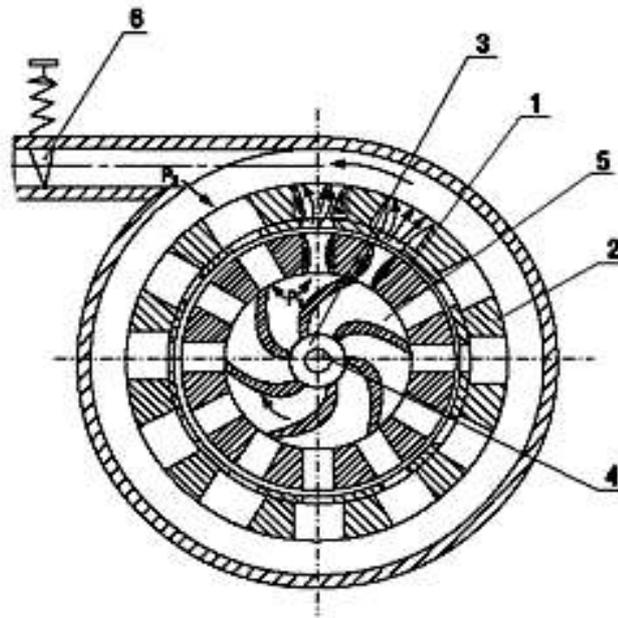
Таблица 2.2 – Технические характеристики ВМ-30

Характеристика	Значение
Производительность л/ч	До 200
Размер исходного материала мм, не более	10
Вместимость помольных камер, л не менее	15
Вид помола	сухой, мокрый
Мелящие тела	стержни диаметром 25 мм
Форма колебаний	круговая
Частота колебаний, Гц	25
Амплитуда, мм	4+0,5
Электродвигатель мощность, кВт	5,5
Масса, кг	630

2.3 Описание роторно-дисперсионного кавитационного аппарата

Для получения из продуктов окислительного аммонолиза и торфа гуминовых кислот использовался роторно-дисперсионный кавитатор конструкции Петракова А.Д. (Патент РФ № 2159901) [337]. Данное устройство представляет собой насос, приводом которого является трехфазный электродвигатель мощностью 11 кВт и частотой вращения ротора 3000 об./мин. В насосе создаётся давление 0,2-0,4 мПа при расходе

жидкости 0,15-0,50 л/с. Принцип работы роторно-дисперсионного аппарата (рисунок 2.2) заключается в том, что в результате вращения ротора 4 в статоре струи нагреваемой жидкости выбрасываются из радиальных цилиндрических отверстий его кольца 1 в соосных с ними и тоже цилиндрических отверстиях неподвижного кольца статора 2.



1 – кольцо ротора, 2 – статор, 3 – вал ротора, 4 – полость, 5 – лопатка ротора, 6 – регулятор давления

Рисунок 2.2 – Схема роторно-дисперсионного аппарата

Конструкция напоминает «Ультразвуковой активатор» Кладова А.Ф (Патент РФ № 2054604) [338]. Отличие от почти таких же колец ротора и статора аппарата Кладова А.Ф. состоит в том, что отверстие в кольце статора теплогенератора Петракова А.Д. чуть больше, чем соосное с ним отверстие в кольце ротора, и имеет ступеньку, которую Петраков называет «внезапно расширяющейся насадкой».

При вращении вала ротора 3 нагреваемая жидкость засасывается в полость 4 и поступает в ротор, выполненный в виде двустороннего рабочего колеса центробежного насоса. Лопатки 5 вращающегося ротора отбрасывают жидкость к кольцу ротора 1. Здесь жидкость проходит через множество цилиндрических радиальных отверстий в этом кольце, называемых автором изобретения «круглоцилиндрическими насадками Вентури». Обладая

большой кинетической энергией, поток жидкости образует в этих отверстиях водоворотные зоны с пониженным давлением.

Процессы, происходящие в отверстиях кольца 2 статора состоят в следующем. В момент совмещения отверстий ротора и статора жидкость, проходя через внезапно расширяющиеся отверстия, образует области пониженного давления. При этом в расширенной части отверстий статора 2 происходит местная потеря напора жидкости. При понижении давления ниже давления насыщенного пара, жидкость интенсивно закипает, насыщая транзитную струю кавитационными пузырьками. После прохода этой зоны, давление в транзитной струе повышается, и кавитационные пузырьки схлопываются, образуя первую волну гидравлических ударов, нагревающих жидкость.

В момент перекрытия отверстий ротора 1 сплошными стенками кольца статора 2 происходит резкое повышение давления по всей длине цилиндрических отверстий кольца ротора. Возникающий прямой гидравлический удар интенсифицирует схлопывание кавитационных пузырьков в жидкости, что порождает кавитационные ударные волны, усиливающие прямой гидравлический удар. Схлопыванию кавитационных пузырьков помогает постоянное избыточное давление P_1 , наличие которого обеспечивается пружинным регулятором б.

2.4 Механическая обработка древесных отходов и торфа

Древесные отходы и торф (древесную биомассу сосны обыкновенной, торф или кору сосны обыкновенной) высушивали в сушилках с притоком воздуха, подогретым до 35 °С в течение двух недель и подвергали предварительному размолу на вибрмельнице ВМ-30 в течение 15 минут с

амплитудой 4 мм при температуре 20-22 °С. В качестве мелющих тел использованы 40 стальных стержней 1500×25Ø мм. Далее была отобрана фракция менее 1,25 мм, которая была использована в дальнейшем для окислительного аммонолиза в планетарной мельнице (биомасса древесины сосны (см. раздел 2.4.1)) или для гидродинамической кавитационной обработки в щелочных средах (торф и (или) кора сосны (см. раздел 2.4.2)).

2.4.1 Методика окислительного аммонолиза древесины сосны системой аммиак – персульфат аммония

В предварительно доведенный до постоянной температуры реактор планетарной мельницы АГО-3, содержащий загруженные мелющие тела – металлические шары диаметром 10 мм, помещали навеску предварительно измельченной в виброцентробежной мельнице ВМ-30 биомассы древесины сосны обыкновенной массой 50 г, далее в реактор помещалось соответствующее опыту количество персульфата аммония и водного раствора аммиака. Крышка реактора закрывалась резьбовым соединением реактора и его крышки, снабженной резиновой прокладкой. Реактор уравнивался в планетарной мельнице двумя другими аналогичными реакторами во избежание дисбаланса. После чего крышка мельницы АГО-3 закрывалась, и, в течение 5 минут, при включенной подаче теплоносителя с постоянной температурой, производилось выравнивание температуры реактора и его содержимого с последующим термостатированием при размоле. Считая, что за это время содержимое реактора приняло постоянную температуру, производили механическое воздействие на систему при постоянной температуре, выдерживая необходимый временной интервал.

После остановки мельницы производилось отключение теплоносителя и

выгрузка реакторов и их содержимого. Полученный продукт помещался на стеклянный фильтр Шотта с размерами пор 40-100 мкм, где отмывался от сульфата аммония и непрореагировавшего аммиака. Отсутствие аммиака контролировалось в промывных водах реактивом Несслера. Высушенный и доведенный до постоянной массы продукт трибохимического окислительного аммонолиза древесины сосны использовался в качестве сырья при гидродинамической кавитационной обработке (см. раздел 2.4.2)

2.4.2 Методика гидродинамического кавитационного воздействия на древесные отходы и торф

Процесс получения гуминовых кислот из древесных отходов и торфа проводился следующим образом: навеску древесных отходов и (или) торфа (торфа, коры сосны или продукта трибохимического окислительного аммонолиза древесины сосны) обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции Петракова А.Д. (Патент РФ № 2159901) [337] с частотой вращения ротора 3000 об/мин в водно-щелочной среде. В качестве оснований использовались водный раствор аммиака, гидроксид калия, гидроксид натрия. Механохимическое воздействие осуществлялось в отсутствие внешнего окислителя или с использованием персульфата аммония или кислорода воздуха в качестве окислителей. Критерием полноты превращения компонентов клеточной стенки в гуминовые кислоты являлся их практический выход, определяемый гравиметрическим способом.

2.5 Методика получения спектров гуминовых кислот, лигнина, полиоз, ВОСКОВ

Для снятия ИК-спектров готовили смесь из 10 мг анализируемого вещества и 490 мг сухого KBr («чистый для спектроскопии»). Таким образом, получали твёрдую 2 %-ю смесь анализируемого препарата в иммерсионной среде (KBr) и прессовали из неё таблетки под давлением 10 атм.

ИК-спектры полученных смесей записывали на спектрофотометре «Spectrum One FT-IR Spectrometer» фирмы «Perkin Elmer Instruments» в атмосфере воздуха в интервале частот 4000-500 см⁻¹.

ЯМР ¹³C, ¹H-спектры исходного и аммонизированного лигнина снимались по методике [339], описанной для лигнина Пеппера в дейтерированном гексаметилфосфотриамиде. ЯМР ¹³C, ¹H-спектры гуминовых кислот снимали по методике [340] в системе растворителей D₂O-NaOD. Спектры получены на импульсном ЯМР-спектрометре Varian частотой 400 МГц после 400 проходов.

Спектры поглощения гуминовых кислот в видимой и УФ-области снимались на приборе фирмы «Perkin Elmer Instruments» модели «Lambda 35 UV/VIS Spectrometer» в кюветах толщиной 1 см. Навески препаратов 5-8 мг растворяли в 0,1 NaOH согласно [11].

2.6 Элементный анализ продуктов окислительного аммонолиза древесных отходов и торфа

Количественное определение содержания элементного углерода, водорода, азота определялось путём сжигания единой пробы в органическом

элементном CHNS-O анализаторе модели «Thermo Flash 2000» или CHN-анализаторе фирмы «EuroVector» модель «EA 3000» [341]. В исходном растительном сырье, а также при изучении форм органически связанного азота, определение последнего производилось по методу Кьельдаля в виде аммиака на приборе «Kjeltec 2200 FOSS». [342].

2.7 Функциональный анализ продуктов окислительного аммонолиза древесных отходов и торфа

Метоксильные группы в аммонизированных продуктах и исходных древесных отходах и торфе определяли по методу Цейзеля с применением газожидкостной хроматографии по методике, описанной в [335] для лигнина. Гидроксильные группы определялись методом ацетилирования в запаянных ампулах по методике, описанной для лигнина [335]. Карбонильные группы определялись методом оксимирования, описанным для лигнина [335].

Карбоксильные группы определялись обратным кондуктометрическим титрованием. Образец массой около 0,3-0,4 г помещают в колбу, добавляют 15 мл 70 % C_2H_5OH , оставляют на 10 минут. Затем добавляют 3 мл 0,05 н NaOH и 200 мл дистиллированной воды. Закрывают пробкой и оставляют на 4 часа при периодическом перемешивании. Для наиболее достоверного анализа проводят два параллельных опыта. По истечении времени проводят кондуктометрическое титрование. Для этого содержимое колбы переливают в стакан для титрования, колбу ополаскивают тремя порциями по 50 мл дистиллированной воды и тоже выливают в стакан. Титруют 0,4 н HCl. Строят кондуктометрические кривые, из них находят разности объёмов. Процентное содержание карбоксильных групп рассчитывают по формуле 2.1.

$$COOH\%=(V_2-V_1)\cdot 45\cdot 0,4\cdot 100/g\cdot 1000, \quad (2.1)$$

где

V_2, V_1 – объёмы, пошедшие на титрование, мл;

45 – молекулярная масса COOH , а.е.м.

0,4 – нормальность HCl , моль/л

Одновременно с карбоксильными группами оттитровываются фенольные группы, которые рассчитываются по формуле 2.2.

$$\text{OH}\% = (V_2 - V_1) \cdot 17 \cdot 0,4 \cdot 100 / g \cdot 1000, \quad (2.2)$$

где

V_2, V_1 – объёмы, пошедшие на титрование, мл;

45 – молекулярная масса COOH , а.е.м.;

0,4 – нормальность HCl , моль/л.

2.8 Определение лигнина в продуктах оксиаммонолиза

Определение количества лигнина в продуктах оксиаммонолиза проводилось 72 % серной кислотой по методу Комарова, описанному в работе [336].

2.9 Выделение и определение холоцеллюлозы

Выделение и определение холоцеллюлозы проводилось 10 % надуксусной кислотой по методике, описанной в работе [336].

2.10 Выделение диоксанлигнина

Выделение лигнина из древесных отходов, торфа и продуктов их переработки проводилось смесью диоксан-вода (9:1) в присутствии соляной кислоты по методике Пеппера, описанной в [335, 343].

2.11 Определение влажности древесных отходов и торфа

Влажность древесины определяли в фарфоровых тиглях высушиванием в сушильном шкафу по методике, описанной в [336].

2.12 Определение средней степени полимеризации целлюлозы

Средняя степень полимеризации целлюлозы определялась по вязкости её медно-аммиачного раствора в соответствии с ГОСТ 9105-74.

2.13 Выделение гуминовых кислот

Гуминовые кислоты извлекались 0,1 н NaOH путём однократной обработки раствором щёлочи при комнатной температуре, согласно [343], с рядом незначительных изменений. Образец торфа или аммонизированных древесных отходов просеивали через сито 1 мм и помещали в одногорлую колбу ёмкостью 250 мл. К навеске приливали 200 мл 0,1 н NaOH и оставляли

на 24 ч при комнатной температуре. При получении жидких гуминовых препаратов данная стадия опускалась, выделение проводилось непосредственно из навески раствора. На следующий день приливали к содержимому колбы насыщенный раствор NaCl (50 мл) и оставляли колбу на 10-15 минут. Отфильтровывали полученный раствор через стеклянный фильтр ПОР 100, до получения прозрачного раствора. Раствор подкисляли концентрированной H_2SO_4 до $pH=2$. Осадок гуминовых кислот отделяли центрифугированием или фильтрованием и промывали от остаточного количества кислоты, контролируя отсутствие последней по качественной реакции соответствующего анионного остатка в промывных водах. Далее осадок сушили при $55\text{ }^{\circ}C$, доводя массу до постоянной. Практический выход гуминовой кислоты определяют гравиметрическим методом.

2.14 Термогравиметрический анализ гуминовых кислот

Термогравиметрический анализ гуминовых кислот выполнялся на термогравиметрическом анализаторе фирмы «Mettler Toledo Star» модель «TGA/SDTA 851e» при свободном доступе воздуха в печное пространство. Скорость подъема температуры для всех образцов – $5\text{ }^{\circ}C$ в минуту. Масса навески образца на термовесах не превышала 20 мг.

2.15 Гель-хроматография гуминовых кислот и лигнина

Молекулярно-массовые распределения препаратов гуминовых кислот и лигнина получены на адсорбенте Sephadex G-75, объем аликвоты растворов

лигнина и гуминовых кислот – $0,1 \text{ см}^3$, скорость элюирования – $0,5 \text{ см}^3 / \text{мин.}$, длина волны светофильтра – 315 нм . Определение рабочей области геля проводили с использованием растворов голубого декстрана и 1 мг/см^3 , градуировку колонки осуществляли по глобулярным белкам. Предварительно растворы гуминовых кислот в концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ в $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$ очищали от низкомолекулярных соединений пропусканием через колонку, заполненную гелем Sephadex G-10 (сшитый декстран, диапазон фракционирования для глобулярных белков до 700 Да). В качестве элюата гуминовых кислот использовали Tris-HCl-буфер с pH 8,2 с содержанием додецилсульфата натрия ($0,1 \%$) для предотвращения специфической адсорбции гумусовых веществ на геле, азида натрия ($0,02 \%$) как антибактериального вещества и хлорида натрия ($0,05 \text{ моль/дм}^3$) для постоянной ионной силы и предотвращения эффекта сверхэксклюзии. В качестве элюата лигнина использовали 1,4-диоксан с добавкой 1% LiCl, собирая по 1 мл раствора.

2.16 Методы определения физико-механических свойств бетонов, приготовленных с применением синтетических гуминовых кислот

Определение прочности производилось в соответствии с ГОСТ 10180-90 «Бетон. Методы определения прочности по стандартным образцам». При определении прочности на сжатие, использованы образцы в форме куба с размерами $70 \times 70 \text{ мм}$. При определении прочности на растяжение при изгибе, использованы образцы в форме балки с размерами $40 \times 40 \times 160$.

При приготовлении бетонов руководствовались ГОСТ 10180-90, при этом, для получения ячеистых бетонов вместо воды использовали водно-щелочные растворы соответствующих гуматов с заданной концентрацией.

Определение плотности бетона производили путём измерения массы образцов (не менее 4 шт.), выраженной в граммах с точностью до второго знака после запятой и отнесении массы изделия к его объёму.

2.17 Методы статистической обработки результатов

Статистическая обработка результатов осуществлялась в соответствии с методическими рекомендациями [344].

2.18 Отбор проб и геоботаническое описание торфа

Для оценки влияния ботанического состава и степени разложения на химический состав образующихся гуминовых кислот, выполнен отбор проб и их геоботаническое описание. Объектом исследования являлись три стратиграфические колонки торфа, выбранные как наиболее типичные для торфяных месторождений средней тайги Западной Сибири. Отбор проб был произведен в сентябре 2013 года в районе полевого стационара «Мухрино» (Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск), расположенного в 25 км к юго-западу от города Ханты-Мансийска. Два объекта исследования отбирались как наиболее характерные виды торфа для: верховых олиготрофных биогеоценозов средней таёжной зоны Западной Сибири, – расположенные на левобережной террасе реки Иртыш; и пойменного кочкарно-осокового низинного болота, – занимающего притеррасный участок, отделённый от центральной поймы реки Иртыш протокой Байбалакской.

Ландшафт олиготрофного болота, использованного для отбора проб, характеризуется следующим образом. По периферии болотного массива широкой полосой развиты сосново-кустарничково-сфагновые сообщества, представленные рослыми и типичными рядами; всю его центральную часть занимают обширные грядово-топяные, грядово-мочажинные и грядово-озерковые комплексы. Перепад высот от центра болотного массива к его периферии достигает 2,5 м, средняя глубина торфяной залежи составляет 3,3 м, максимальная – 5,5 м, минеральное дно сложено глинами и тяжёлыми суглинками. Наиболее часто встречаемыми видами торфа на данном типе биогеоценоза являются: верховой сфагновый фускум-торф, отлагаемый сообществами рядов и гряд, сфагновый топяной и пушицево-сфагновый виды торфа, характерные для мочажинных растительных сообществ, а также торфа древесной и древесно-травяной групп низинного типа, занимающие придонные слои залежи [286].

Третья стратиграфическая колонка торфа отбиралась на низинном типе болота, для которого характерно регулярное или периодическое подтопление полыми водами, что отражается на процессах торфонакопления [345]. Современная растительность данного биогеоценоза представлена лугово-болотными сообществами – кочкарно-осоковыми, ивовыми и березово-ивовыми. Средняя глубина торфяной залежи составляет 2,5 м, максимальная – 3,5 м, минеральное ложе выстлано тяжёлыми голубоватыми глинами. В стратиграфическом профиле болота выделяются две основные стадии его формирования – придонные слои торфа, сформированные травянистой растительностью (вахта, хвощ, папоротник болотный), и поверхностные горизонты, сложенные кочкарно-осоковыми и древесно-кочкарноосоковыми растительными остатками.

Образцы торфа были отобраны с помощью торфяного бура в типичных участках: на гряде, в мочажине (грядово-мочажинный комплекс верхового олиготрофного болота) и в ивово-кочкарно-осоковом сообществе (низинное

эвтрофное болото). В лаборатории Югорского государственного университета был исследован ботанический состав по ГОСТ 28245-89. С использованием программного продукта «PeatGraph» на основе методических рекомендаций [346] было построено описание стратиграфических колонок.

2.19 Методика лабораторного определения гранулометрического состава

Гранулометрический состав древесных отходов и торфа, использованного в исследовании, определялся ситовым анализом в соответствии с ГОСТ 12536-2014. Для определения гранулометрического состава фракции с размером частиц менее 1×10^{-4} м применен метод рассеивания лазерного света. Для этого использован прибор марки HORIBA LA-300. В качестве диспергирующей жидкости использована дистиллированная вода. Отбор необходимого объёма образца и обработка полученных результатов осуществлялись программно-аппаратным комплексом прибора, работающем под управлением персонального компьютера. Равномерное распределение частиц образца в дисперсионной среде осуществлялось ультразвуковым воздействием, также управляющимся программно-аппаратным способом в автоматическом режиме в течение 180 с. Результаты исследования определены в табличном виде и трансформированы в графическую форму представления в программной среде приложения MS Excel 2010.

2.20 Методика и условия оценки биологической активности и агрохимических свойств в условиях полевых испытаний

Оценка биологической активности полученных гуминовых веществ проводилась посредством проведения ряда полевых опытов в лесостепной зоне Алтайского края и среднетаёжной зоне ХМАО – Югры, заложенных и проведённых в 2010, 2012, 2013, 2017 гг. на опытных полях Алтайского научно-исследовательского института сельского хозяйства Сибирского отделения Российской академии сельскохозяйственных наук (АНИИСХ СО РАСХН), Научно-исследовательском институте садоводства Сибири им. М.А. Лисавенко Сибирского отделения Российской академии сельскохозяйственных наук (НИИСС им. М.А. Лисавенко СО РАСХН), Западно-Сибирской овощной опытной станции Всероссийского научно-исследовательского института овощеводства (ФГБНУ ЗСОС ВНИИО), Югорском государственном университете (ФГБОУ ВО ЮГУ).

2.20.1 Методика оценки биологической активности и агрохимических свойств продуктов механохимической гумификации на зерновых культурах в условиях лесостепной зоны Западной Сибири

Оценка биологической активности продуктов механохимической гумификации древесины сосны и верхового олиготрофного торфа в виде 1 % водно-щелочного раствора гумата аммония, гумата натрия, гумата калия, проводилась в двух полевых опытах в 2010 и 2011 годах на опытном поле НИИ сельского хозяйства СО РАСХН.

Объекты полевых исследований:

- полевая культура – яровая мягкая пшеница сорт «Алтайская 530»;

- полевая культура – озимая мягкая пшеница сорт «Жатва Алтай»;
- почва – чернозём обыкновенный маломощный, малогумусный, среднесуглинистый.

Схема опыта:

Фактор А (вид гуминового препарата):

- без удобрений;
- «Росток» (зарегистрированный препарат);
- гумат аммония, полученный из торфа;
- гумат натрия, полученный из торфа;
- гумат калия, полученный из древесины сосны.

Фактор В (способ применения):

- обработка семян;
- обработка семян и всходов.

Площадь делянок: общая $1,65 \times 9 = 14,85$ м², учётная – 1 м², повторность опыта – 4-х кратная.

Условия проведения эксперимента:

Почва опытного участка – чернозём обыкновенный маломощный среднесуглинистый, типичный для лесостепи Алтайского Приобья, характеризуется следующими показателями: содержание гумуса 4,8-4,9 %, рН_{сол} 6,4-6,6, гидролитическая кислотность 2,8-2,9 мг-экв/100 г почвы. Исходное содержание элементов питания в почве: N-NO₃ – 5,6 мг/кг (низкое), P₂O₅ – 225 мг/кг (среднее), K₂O – 165 мг/кг (повышенное).

Предшественник – пшеница (2009 г.), соя (2008 г.)

Посев проведён 19 мая, сеялкой СН-16.

Гуминовые удобрения применяли предпосевной обработкой семян 0,5 л 1 %-го раствора на 10 л/т, за 20 часов до посева; некорневая обработка в фазу кущения – начало трубкования (25 июня) 0,001 %-м рабочим раствором, из расчёта 300 л/га ранцевым опрыскивателем. Фоновая обработка гербицидами 2,4Д+Калибр (трибенурон-метил+тифенсульфурон-метил) (22 июня).

Посев яровой пшеницы проведен 22 мая сеялкой СН-16 с нормой высева из расчета 4,5 млн. всхожих зёрен на гектар с последующим прикатыванием почвы кольчато-шпоровым катком. Из-за дефицита влаги наблюдалась задержка всходов: единичные всходы отмечены 30 мая, а полные – только 3 июня. Полевая всхожесть растений была очень низкой: около 72 %, без существенных различий по вариантам опыта. Посев озимой пшеницы проведён 25 сентября, сеялкой СН-16. Гуминовые удобрения применяли предпосевной обработкой семян 0,5 л 1 %-го раствора на 10 л/т, за 20 ч до посева; некорневая обработка в фазу кущения – начало трубкования (20 мая) 0,001 %-м рабочим раствором, из расчёта 300 л/га ранцевым опрыскивателем. Обработка гербицидами не проводилась.

Климатические условия полевого опыта с зерновыми культурами

2010 г.

За период май – август выпало 88 % осадков от среднемноголетнего, причём очень засушливым оказался начальный период вегетации (май – 1-я, 2-я декады июня) всего 26 % осадков от нормы (рисунок 2.3).

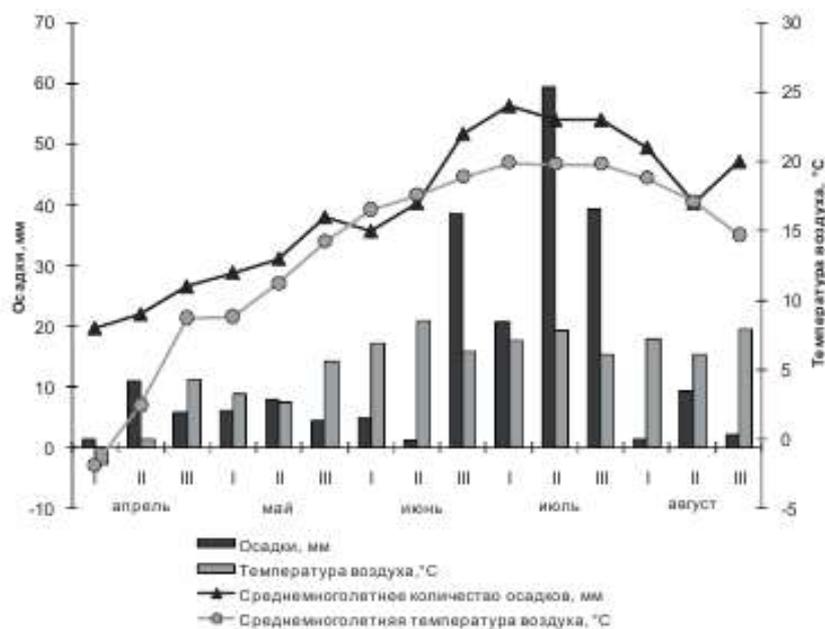


Рисунок 2.3 – Характеристика метеорологических условий полевого опыта с яровой пшеницей в лесостепной зоне в 2010 г.

Температурный режим в начальный период вегетации был на 1,5 °С выше среднемноголетнего. Период формирования зерна проходил при достаточно благоприятных условиях, однако на период налива зерна наблюдался дефицит осадков (за август выпало 13 мм или 22 % от нормы).

Климатические условия полевого опыта с зерновыми культурами 2011 г.

За период сентябрь (2010 г.) – август (2011 г.) выпало 73 % осадков от среднемноголетнего, причём недобор осадков начался с момента посева озимой пшеницы и с периода её активного роста, т.е. с завершающей стадии кущения, вплоть до образования и налива зерна (рисунок 2.4).

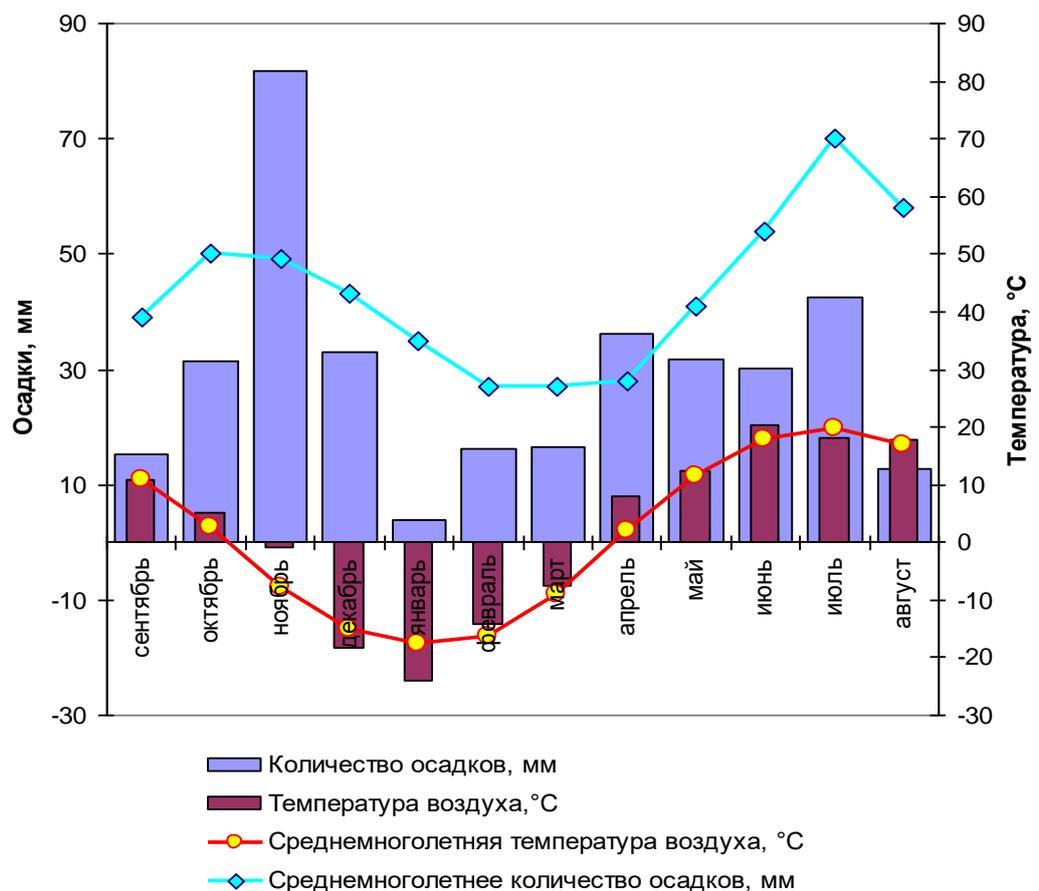


Рисунок 2.4 – Характеристика метеорологических условий полевого опыта с озимой пшеницей в лесостепной зоне в 2010-2011 гг.

Тем не менее, запас продуктивной влаги за счёт твёрдых осадков и достаточно обильные осадки ранневесеннего периода способствовали хорошему росту и развитию растений и формированию удовлетворительной продуктивности растений.

2.20.2 Методика оценки биологической активности и агрохимических свойств продукта механохимической гумификации «Гумовит» на овощных культурах в условия лесостепной зоны Западной Сибири

Оценка биологической активности продуктов механохимической гумификации верхового торфа в виде 1 % водно-щелочного раствора гумата аммония, полученного как опытно-промышленный образец «Гумовит», проводилась в трёх полевых опытах в 2013 году на опытном поле ФГБНУ ЗСОС ВНИИО в соответствии с методическими рекомендациями Доспехова Б.А. [347].

Объекты полевых исследований:

- полевая культура – огурец, сорт «Серпантин»;
- полевая культура – томат, сорт «Земляк»;
- полевая культура – капуста белокочанная, сорт «Черкаш»;
- почва – чернозём обыкновенный маломощный, малогумусный, среднесуглинистый.

Схема опытов:

Опыт №1.

Фактор А – обработка семян:

а) огурец:

- контроль. Обработка семян водой;
- «Гумовит». Замачивание семян на 16 часов – 500 мл на 10 л воды.

Высев семян в открытый грунт осуществляли вручную 26 мая, по 2-х строчной схеме 75+150+10 см, с густотой стояния 80-150 тыс. шт/га, что определялось спецификой проводимых исследований. Общая площадь учетной делянки 1,2 м², повторность 4-х кратная.

Исследования проведены на сорте «Серпантин»;

б) томат:

- контроль. Обработка семян в 1 %-м растворе марганцовокислого калия в течение 30 мин с последующим промыванием в проточной воде;
- «Гумовит». Замачивание семян на 16 ч – 500 мл на 10 л воды.

Исследования проводили на рассадной культуре сорта «Земляк». Посев произведён 12 апреля в кассеты в плёночной теплице конструкции СИБЭМе.

Условия для роста и развития рассады были удовлетворительными. В поле рассаду высадили 10 июня рассадопосадочной машиной по схеме 75×50 см, 26666 шт./га. Повторность четырёхкратная, по 60 растений на делянке, делянки трёхрядковые. Общая площадь учётной делянки 22,5 м², повторность 4-х кратная;

в) капуста:

- контроль. Гидротермическая обработка (замачивание семян в горячей воде при температуре 48°С в течение 20 мин с последующим промыванием в проточной воде);
- «Гумовит». Замачивание семян на 16 часов – 500 мл на 10 л воды.

Посев среднепоздней капусты в кассеты № 144 провели 25 апреля. Высаживали рассаду в открытый грунт – 4 июня по схеме 75×50 см. 26666 шт/га. Общая площадь учётной делянки 22,5 м², делянки двухрядковые, повторность 4-х кратная. Исследования проведены на сорте «Черкаш».

Опыт №2.

Фактор В – обработка зелёных всходов (подкормка):

- без обработки;

– 5 мл «Гумовит» на 1 л воды. Расход рабочего раствора – 2 л/м².
Обработки однократные через 10 дней после посева или посадки культуры.

В результате аномальных погодных условий внекорневую подкормку проводить было нецелесообразно.

Опыт № 3

Изучение эффективности применения препарата «Гумовит» на биохимические показатели качества урожая овощных культур.

Объекты исследований – плоды овощных культур.

Повторность опыта трёхкратная.

Элементы учёта и наблюдения в опытах:

- сухое вещество: согласно – ГОСТ 31640-2012;
- кислотность: согласно – ГОСТ ISO 750-2013;
- нитраты: согласно ГОСТ 29270-95;
- витамин С: согласно ГОСТ 24556-89;
- общий сахар: по ГОСТ 8756.13-87.

Климатические условия полевых опытов 2013 г. с овощными культурами

Период май-сентябрь 2013 года можно охарактеризовать как близкий к средним многолетним нормам. Сумма положительных температур за этот период составила 2287 °С, что выше нормы (2238,9 °С) на 48,1°С. Осадков выпало на 20,3 мм больше среднемноголетней нормы (262,3 мм при норме 242 мм).

Последний весенний заморозок наблюдался в воздухе 20 апреля (минус 1 °С), а первый осенний – 5 октября (минус 4 °С) и безморозный период в 2013 году продолжался 168 дней. Однако, на почве безморозный период составил 122 дня (13.05 – 13.09).

Распределение влаги в период с июня по август было также близко к средним многолетним показателям. Однако, в мае осадков выпало на 20,5 мм

больше нормы, и основная их масса пришлась на первую и вторую декаду. В первой декаде было 4 дня с осадками более 1 мм, а во второй – таких дней было 5. Сравнительно невысокие температуры в этот период не позволяли просыхать почве и соответственно делали невозможным провести посевные работы в оптимальные сроки.

Ещё одним недостатком условий года можно отнести тот факт, что вторая и третья декада мая, первая и вторая декада июня были прохладнее средних многолетних норм. А первая декада июня характеризовалась и низкими ночными температурами: 2 дня она опускалась до 0 °С, 2 дня – до 1–2 °С, и 5 дней не превышала 10 °С. Что способствовало слабому прорастанию, росту и развитию растений.

Вышеописанные условия привели к тому, что культурные растения в 2013 году отставали в своём росте и развитии на 10–14 дней от оптимальных, что не могло не отразиться на урожайности.

2.20.3 Методика оценки биологической активности и агрохимических свойств продуктов механохимической гумификации «Гумовит» и «Лигновит» при промышленном вегетативном размножении плодовых культур

Оценка биологической активности опытно-промышленных образцов механохимической гумификации верхового торфа – «Гумовит», и коры сосны обыкновенной – «Лигновит», в виде 1 %-ых водно-щелочных растворов гумата аммония и гумата калия, проводилась в трёх полевых опытах в 2013 году на экспериментально-производственных отделениях № 1, № 2 и № 3 Научно-исследовательского института садоводства Сибири им. М.А. Лисавенко Сибирского отделения Российской академии

сельскохозяйственных наук (НИИСС им. М.А. Лисавенко СО РАСХН).

Объекты полевых исследований:

– полевая культура – вишня степная сортов «Алтайская ласточка», «Шадринская», «Максимовская»;

– полевая культура – рябина (арония) черноплодная;

Схема опытов.

Опыт № 1 «Изучение влияния препарата Гумовит на окореняемость и развитие зелёных черенков вишни степной» заложен по типу трехфакторного эксперимента по следующей схеме:

а) фактор А – сорт:

- Алтайская ласточка;
- Максимовская.

б) фактор В – обработка зелёных черенков (концентрация препарата):

- вода (контроль);
- 25,0 мл/л;
- 50,0 мл/л;
- 75,0 мл/л;
- индолилмасляная кислота (ИМК) 50 мг/л (эталон);

в) фактор С – обработка окоренённых черенков (подкормка):

- без обработки;
- 5,0 мл на 1 л воды (4-х кратная).

Опыт № 2 «Изучение влияния препарата «Гумовит» на окореняемость и развитие зелёных черенков рябины черноплодной» заложен по типу двухфакторного эксперимента по следующей схеме:

а) фактор А – обработка зелёных черенков (концентрация препарата):

- вода (контроль);
- 25,0 мл/л;
- 50,0 мл/л;
- 75,0 мл/л;

- индолилмасляная кислота 50 мг/л (эталон);
- г) фактор В – обработка окоренённых черенков (подкормка):
 - без обработки;
 - 5,0 мл на 1 л воды (4-х кратная).

Объекты исследований – однолетние саженцы вишни степной и рябины черноплодной.

Зелёное черенкование проводили 3 и 4 июля в крупногабаритной плёночной теплице с автоматическим регулированием мелкодисперсного полива туманообразующей установкой в соответствии с рекомендациями, разработанными в НИИСС им. М.А. Лисавенко СО РАСХН [348]. Эталоном в опытах служил водный раствор индолилмалеиновой кислоты в концентрации 50 мг/л, контролем – вода.

Продолжительность выдержки зелёных черенков в растворах препаратов составляла 16 часов. Схема посадки – $7 \times 5-7$ см. Повторность трёхкратная, по 30 черенков на делянке. Размещение вариантов систематическое, последовательное, в один ярус.

Жидкие некорневые подкормки раствором препарата «Гумовит» проводили после массового окоренения черенков с интервалом в 10 дней ручным опрыскивателем. Расход рабочего раствора – 2 л/м².

Однолетние саженцы вишни степной и рябины черноплодной выкапывали в третьей декаде сентября и проводили учёт их окореняемости и развития (выход однолетних саженцев, высота надземной части, диаметр условной корневой шейки, количество корней, средняя длина скелетных корней 1-го порядка).

По биометрическим показателям однолетние саженцы вишни степной сортировали на два сорта:

1 – саженцы высотой более 15 см, с длиной скелетных корней 1-го порядка более 10 см и диаметром условной корневой шейки более 4 мм;

2 – саженцы высотой 10-15 см, с длиной скелетных корней 5-10 см и диаметром условной корневой шейки 2-4 мм.

В соответствии с ГОСТ Р 53135-2008 однолетние саженцы рябины черноплодной также сортировали на два сорта:

1 – саженцы высотой более 20 см, с числом основных корней более 4 шт., с длиной основных корней более 15 см и диаметром условной корневой шейки более 6 мм;

2 – саженцы высотой 15-20 см, с числом основных корней 2-4 шт., с длиной основных корней 10-15 см и диаметром условной корневой шейки 4-6 мм.

Опыт № 3 «Изучение эффективности применения «Гумовит» при доращивании саженцев вишни степной» заложен по типу двухфакторного эксперимента по следующей схеме:

а) фактор А – сорт:

- Алтайская ласточка;
- Шадринская;

б) фактор В – концентрация препарата «Гумовит»:

- без обработки;
- 2,5 мл/л (5-и кратная);
- 5,0 мл/л (5-и кратная);
- 7,5 мл/л (5-и кратная).

Объекты исследований – двухлетние саженцы вишни степной.

Повторность опыта трёхкратная, по 30 саженцев на делянке. Схема размещения растений – 70 × 15-20 см. Расход рабочего раствора препарата «Гумовит» – 2 л/м². Некорневые подкормки проводили с 1 июля по 12 августа с интервалом в 10 дней. Двухлетние саженцы вишни степной выкапывали в первой декаде октября и проводили учёт их развития (высота надземной части, диаметр штамба, количество и средняя длина скелетных корней диаметром более 2 мм).

2.20.4 Методика оценки биологической активности продукта механохимической гумификации коры сосны

Исследование проводилось в формате вегетационного опыта. Исследовалась биологическая активность продукта гидродинамической кавитационной обработки коры сосны обыкновенной в водно-щелочном растворе гидроксида калия, как 1 % раствор гумата калия («Лигновит Б») и продукт гидродинамической кавитационной обработки коры сосны обыкновенной и верхового сфагнового торфа ($R = 5 \%$, $A = 0,71 \%$), соотношение 1:1 (масс) в водно-щелочном растворе гидроксида калия, как 1 % раствор гумата калия («Лигновит А»).

Цель исследований: изучить влияние опытных образцов «Лигновит» на рост, развитие и урожайность пшеницы сорта Алтайская 70.

В опыте были предусмотрены следующие учеты и наблюдения:

- Фенологические наблюдения;
- Элементы структуры биологического урожая;
- Учёт биологической урожайности;
- Определение показателей качества полученной продукции (масса 1000 семян, содержание белка и клейковины);
- Статистическая обработка данных.

Объект исследований: полевая культура – яровая мягкая пшеница, сорт «Алтайская – 70».

Схема опыта:

Фактор А – применение препаратов «Лигновит»

- Контроль;
- Препарат «Лигновит А» (замачивание семян перед посевом, обработка посевов по вегетации);

– Препарат «Лигновит Б» (замачивание семян перед посевом, обработка посевов по вегетации).

Обработка проводилась путём замачивания семян препаратами «Лигновит» (в соответствии с рекомендациями производителя). Посев проведён 28.02.2014 г. Норма высева семян (16 шт./повторение) определена в соответствии с общепринятой для лесостепной зоны Алтайского края нормой в количестве 5 млн. шт./га всхожих зёрен с учётом лабораторной всхожести 98 %. Повторность в опыте четырёхкратная.

2.20.5 Методика оценки эффективности жидких гуминовых удобрений, как почвенных мелиорантов и стимуляторов роста, на подзолистой целинной почве средней тайги Западной Сибири

Объект исследования

Агроклиматически пригодные для возделывания в средней тайге Западной Сибири, малотребовательные к теплу и обеспеченности минеральным питанием корнеплоды и листовой салат ранних сроков созревания: морковь столовая сорта «Нантская 4», редис сорта «Жара»; репа столовая сорта «Луна»; лук-севок репчатый сорта «Штутгартер Ризен»; картофель сортов «Невский» и «Розара»; свёкла столовая сорта «Цилиндра»; листовой салат сорта «Дубрава».

Предмет исследования

Опытные образцы жидких гуминовых удобрений: а) «Гумовит», полученный на основе типичного для средней тайги Западной Сибири верхового сфагнового торфа низкой степени разложения ($R = 10 \%$) и зольности ($A = 1,0 \%$), содержащий в качестве действующего вещества 1 % водно-аммиачный раствор гумата аммония (таблица 2.3), произведённый на

основании патента [349]; б) «Лигновит», полученный на основе смеси органических веществ (соотношение 1:1), состоящей из типичного для средней тайги Западной Сибири верхового сфагнового торфа низкой степени разложения ($R = 10 \%$) и зольности ($A = 1,0 \%$) и коры сосны обыкновенной (отход лесопиления ООО «Лесопильные заводы Югры», п.г.т. Малиновский Советский район, ХМАО – Югра), содержащий в качестве действующего вещества 1 % водно-щелочной раствор гумата калия (таблица 2.3), произведённый на основании патента [350]; в) «Гумовит» с добавлением сухого монофосфата калия («Гумовит Р») в соответствии с патентом (таблица 2.3) [351]; г) «Лигновит» с добавлением сухого монофосфата калия («Лигновит Р») в соответствии с патентом (таблица 2.3) [351].

Таблица 2.3 – Массовая доля элементов минерального питания в исследуемых гуминовых препаратах

В процентах массовых

Название препарата	Гуминовые кислоты	N	K ₂ O	P ₂ O ₅
«Гумовит»	1,0	0,712	0,0078	0,0053
«Лигновит»	1,0	0,030	1,03	0,0005
«Гумовит Р»	1,0	0,602	3,12	4,77
«Лигновит Р»	1,0	0,010	1,68	2,48

Климатические условия полевого опыта

Сумма активных температур ($\sum t_{акт}$) с биологическим нулём выше $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ в 2017 году составила 1931°C , характеризует вегетационный период по теплообеспеченности, как типичный. Сумма активных температур в мае 2017 г. составила $173,5 \text{ }^\circ\text{C}$, в июне – $501 \text{ }^\circ\text{C}$, в июле – $598,8 \text{ }^\circ\text{C}$, в августе – $473,4 \text{ }^\circ\text{C}$, в сентябре – $178,95 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимальная температура воздуха зафиксирована 04.06.2017 г. и составила $+29,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Закладка опыта осуществлена 28 мая 2017 г., уборка урожая салата листового – 22 июля, лука репчатого – 5 августа, свеклы, моркови, репы, картофеля – 5 сентября.

Сумма осадков за 2017 год составила 505 мм. Количество дней с осадками – 242 дня. За вегетационный период с 01.05.2017 г. по 01.10.2017 г. выпало 290 мм осадков. Число дней периода вегетации с осадками – 95.

Схема полевого опыта и характеристика агрофона

Схема посадки картофеля 35×70 см, размер опытной деляны 14×10 м, учетная площадь 28 м², повторность четырёхкратная, размещение делянок систематическое. Почва опытного участка подзолистая иллювиально-железистая, целинная на среднем суглинке (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Агрохимическая характеристика почвенного профиля опытного участка, использованного под посадку картофеля

Горизонт	Глубина залегания, см	Органическое вещество, %	pH _{сол.} , ед.	Азот аммонийный, мг/кг	Подвижные соединения фосфора мг/кг	Калий (водной вытяжки), мг/кг
A ₀	0-2	7,40	5,72	15,30	373,17	11
A ₁ A ₂	2-4	0,96	5,28	<5	41,95	7,2
A ₂	4-26	1,94	5,38	<5	32,20	<5
B ₁	26-43	1,25	4,60	<5	92,20	<5
B ₂	43-76	1,85	4,90	<5	113,17	<5

Предшественник – естественная луговая растительность, состоящая из: тимофеевки луговой (*Phleum pratense*) – 20 %, пырея ползучего (*Elytrigia répens*) – 15 %, осоки двудомной (*Carex dioica*) – 15 %, мятлика лугового (*Poa praténsis*) – 10 %, клевера гибридного (*Trifólium hybridum*) – 10 %, лапчатки гусиной (*Potentilla anserina*) – 10 %, лютика многоцветкового (*Ranunculus polyanthemos*) – 5 %, лютика едкого (*Ranúnculus ácris*) – 5 %, одуванчика лекарственного (*Taráxacum officinále*) – 5 %, подорожника среднего (*Plantágo média*) – 5 %.

Схема посадки лука-севка 7×12 см. Учётная площадь делянки 4,9 м² (1,4×3,5 м), общая площадь делянки 6,3 м² (1,4×4,5 м). Повторность четырёхкратная. Почва опытного участка подзолистая иллювиально-железистая, слабокультуренная.

Схема посадки моркови столовой, свёклы столовой 5×12 см. Учётная площадь делянки 10,5 м² (1,4×7,5 м), общая площадь делянки 11,9 м²

(1,4×8,5 м) для каждой из культур. Повторность четырёхкратная. Почва опытного участка подзолистая иллювиально-железистая, слабоокультуренная.

Схема посадки репы столовой 7×12 см. Учётная площадь делянки 10,5 м² (1,4×7,5 м), общая площадь делянки 11,9 м² (1,4×8,5 м). Повторность четырёхкратная. Почва опытного участка подзолистая иллювиально-железистая, слабоокультуренная.

Схема посадки салата листового 7×12 см. Учётная площадь делянки 4,9 м² (1,4×3,5 м), общая площадь делянки 6,3 м² (1,4×4,5 м). Повторность четырёхкратная. Почва опытного участка подзолистая иллювиально-железистая, слабоокультуренная. Пахотный слой почвы на период посадки характеризовался слабокислой реакцией среды (рН_{сол} 5,4), содержанием подвижного фосфора – 110,0 мг/кг, обменного калия – 5,3 мг/кг, обменного аммония – 5,1 мг/кг, органического вещества почвы – 2,93 %.

Дозы и способ внесения агрохимикатов

Обработка гуминовыми препаратами осуществлялась дождеванием при поливе рабочим раствором, приготовленном из 1 %-го раствора разведением водой, из расчёта 5 мл/л и при норме внесения рабочего раствора из расчета 2 л/м². Обработка растений гуминовыми препаратами производилась в вечерние часы с 17 до 21 ч. Контрольные образцы обрабатывались водой питьевой (ГОСТ Р 51232-98) с нормой расхода воды 2 л/м². Обработка растений водой и гуминовыми препаратами производилась в период вегетации пять раз, с интервалом 10 суток с момента посадки растений в грунт. Из-за короткого периода вегетации редис был обработан дважды.

2.20.6 Методика оценки эффективности применения механохимически полученных жидких гуминовых удобрений на естественных суходольных лугопастбищных угодьях в условиях среднетаёжной подзоны Западной Сибири

Агрономические исследования проводились на опытном поле Югорского государственного университета в окрестностях п.г.т. Шапша Ханты-Мансийского района в вегетационные периоды 2016-2018 гг. Оценивалось влияние удобрений на продуктивность естественного сенокоса, изменение его флористического разнообразия, а также агрохимического состава почвенных горизонтов сенокоса. Агрофоном опытного участка служил подзол иллювиально-железистый на среднем суглинке. Флористическое разнообразие луговой растительности на начальном этапе опыта представлено разнотравно-осоково-злаково-бобовым сообществом с высоким содержанием осоки двудомной (30 %); мезофильными корневищными злаками: тимофеевкой луговой (5 %), мятликом луговым (5 %), пыреем ползучим (5 %); разнотравьем, представленным семейством астровых: тысячелистником (19 %), одуванчиком (5 %) и семейством лютиковых (21 %), и бобовыми, представленными двумя видами клевера (10 %).

Погодные условия периода проведения опытов и предшествующих лет можно охарактеризовать, как типичные по климату для данной территории. Вегетационный период достаточно обеспечен теплом и осадками для луговой растительности на учётных делянках.

Изучалось влияние опытно-промышленных образцов жидких гуминовых удобрений «Гумовит», «Гумовит-NPK», «Лигновит» и «Лигновит-КР», произведённых по механохимической технологии автора.

Обработка гуминовыми препаратами осуществлялась дождеванием рабочим раствором с концентрацией гуминовой кислоты $5 \cdot 10^{-3}$ % (масс.), с

расходом рабочего раствора 2 л/м². Обработка луговой растительности проводилась на протяжении двух лет (2017-2018 гг.) пятикратно с интервалом 10 дней, начиная с первой декады июня. Контрольные деляны обрабатывали водой по ГОСТ Р 51232-98 с нормой расхода воды 2 л/м². Учётный размер деляны – 50 м². Повторность четырёхкратная. На третий год (2019 г.) удобрения не вносили и оценивали последствие препаратов.

Наряду с гуминовыми кислотами, опытные образцы удобрений содержали азот в аммонийной форме, фосфор и калий в растворимой форме гидрофосфата калия (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Агрохимические характеристики гуминовых удобрений

Показатель, единица измерения	Метод исследований	Фактическое значение для удобрения			
		Гумовит	Лигновит	Гумовит-НРК	Лигновит-КР
рН сол	ГОСТ 27979	13,8	13,6±0,3	10,0	6,9
Массовая доля золы, %	ГОСТ 26714	64,03±1,10	64,03±1,10	66,57±1,10	69,29±1,10
Массовая доля (в сухом веществе) общего азота, %	ГОСТ 26715, п.2	7,18±0,30	0,81±0,10	3,62±0,30	0,37±0,10
Массовая доля (в сухом веществе) общего фосфора (P ₂ O ₅), %	ГОСТ 26717	0,44±0,05	0,10±0,05	3,20±0,20	3,00±0,20
Массовая доля (в сухом веществе) общего калия (K ₂ O), %	ГОСТ 26718	3,75±0,10	6,05±0,10	8,40±0,10	8,80±0,10
Массовая доля (в сухом веществе) органического вещества в пересчёте на углерод, %	ГОСТ 27980, п. 1	21,40±1,20	18,00±1,50	16,70±1,50	15,40±1,50
Массовая доля аммонийного азота, мг/100 г	ГОСТ 27894.3, п. 3	17,50±1,80	15,50±1,50	11,25±1,10	12,50±1,30
Массовая доля подвижных форм фосфора, мг/ 100 г	ГОСТ 2794.5, п. 3	245,00±73,00	7,00±1,40	1960,00±196,00	1960,00±196,00
Массовая доля подвижных форм калия, мг/ 100 г	ГОСТ 27894.6	775,00±43,00	988,00±43,00	1073,00±43,00	1058,00±43,00

ГЛАВА 3. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ГУМИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ТОРФА

3.1 Влияние условий окислительной гидродинамической деструкции на выход гуминовых кислот

Исследования, выполненные автором ранее, показали принципиальную возможность получения гуминовых веществ в условиях трибохимического ведения процесса окислительного аммонолиза древесных отходов [29] в области малых значений гидромодуля процесса механохимического воздействия. Однако подобное технологическое оформление процесса направлено на получение гуминовых веществ в виде твёрдых малорастворимых веществ. Низкая доля гуминовых кислот в составе продуктов реакции не позволяет реализовать данный технологический подход для их направленного механохимического получения. Включение в технологический процесс дополнительной стадии механохимической обработки, направленной на гидролитическую деструкцию и окисление твёрдой фазы продуктов окислительного аммонолиза древесных отходов, позволяет, вследствие интенсификации процессов окислительной гидролитической деструкции оксиаммонизированного сырья, существенно повысить практический выход гуминовых веществ в водно-щелочной раствор.

Применение, наряду с трибохимическим, дополнительного кавитационного воздействия, позволяет существенно повысить практический выход гуминовых кислот из продуктов окислительного аммонолиза древесных отходов или торфа. Получаемый при этом водно-щелочной раствор гуминовых веществ является оптимальной товарной формой для их

использования в сельском хозяйстве в качестве биологически активных веществ. Близость химического состава продуктов трибохимического окислительного аммонолиза биомассы дерева и верховых торфов низкой степени разложения, позволяет рассматривать их как однотипное по химическому составу растительное сырье. Поскольку исследование, в значительной степени, направлено на рациональное использование растительного сырья, в качестве объектов исследования были выбраны отходы лесопиления сосны обыкновенной и верховые сфагновые виды торфа с низкой степенью разложения и малой зольностью. Представленный ранее анализ ресурсной базы таёжной зоны Западной Сибири выявил преобладание в регионе исследования данных общедоступных видов древесных отходов и торфа.

Поскольку природа химической трансформации растительного сырья в условиях трибохимического ведения процесса окислительного аммонолиза, а также влияние его отдельных факторов, были исследованы автором ранее [185], эти результаты в данном разделе не приводятся. Однако, механохимическая обработка древесных отходов и торфа и продуктов окислительного аммонолиза требует более детального анализа. Сопоставимость качественных и количественных характеристик продукта механохимического окислительного аммонолиза биомассы дерева с характеристиками торфов региона исследования, позволяет использовать их, в равной степени, в качестве объекта исследования химизма и влияния условий гидродинамического воздействия водно-щелочных сред в условиях механохимического ведения процесса переработки древесных отходов торфа. При этом, поскольку торф не был предварительно подвержен механодеструктивному воздействию, а его компоненты не подвергались предварительной трибохимической обработке, использование его в качестве объекта исследования при изучении гидродинамического воздействия водно-

щелочных сред и окислителя, можно считать более адекватным для осмысления природы химической трансформации древесных отходов.

Изучение влияния различных факторов на процесс образования гуминовых кислот было выполнено на примере верхового сфагнового торфа со степенью разложения 5-7% и древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), предварительно подвергнутой 10 минутному трибохимическому окислительному аммонолизу персульфатом аммония с расходом 0,2 г персульфата аммония на один грамм сырья (0,2 г/г) в водном растворе аммиака с концентрацией 25 % с расходом 0,4 г водного аммиака на один грамм сырья. Влияние продолжительности кавитационного воздействия изучалось с интервалом 1 минута, варьирование количества аммиака производилось с интервалом расхода аммиака 0,1 г/г (сырья) при прочих равных условиях. В качестве изменяемого параметра при изучении влияния количества кислорода воздуха, использовалось давление воздуха, измеряемое через интервал в 0,1 атмосферу. При окислительном аммонолизе персульфатом аммония в водно-аммиачном растворе аммиака, расход персульфата аммония варьировался с интервалом 0,1 г/г (сырья). В качестве критерия оценки протекания процесса был выбран выход гуминовых кислот.

Анализ данных по влиянию концентрации водного раствора NH_3 на выход гуминовых кислот и лигнина из торфа (рисунок 3.1) показывает, что выход гуминовых кислот находится в зависимости от концентрации водного аммиака в интервале концентраций 0,1-1,0 моль/л. В данном интервале концентраций происходит закономерное увеличение практического выхода гуминовых кислот. Кривые выхода гуминовых кислот и массовой доли лигнина в торфе и древесных отходах имеют экстремальные значения с максимальным и минимальным значениями (соответственно) в области концентраций аммиака порядка 1 моль/л, что свидетельствует об образовании гуминовых кислот из лигнина торфа в процессе его окислительного аммонолиза при данной концентрации. Больше количество

аммиака в растворе снижает практический выход гуминовых кислот и увеличивает массовую долю лигнина. Это связано с конкуренцией гидролитических и конденсационных процессов, затрагивающих, в том числе, и образующиеся гуминовые кислоты.

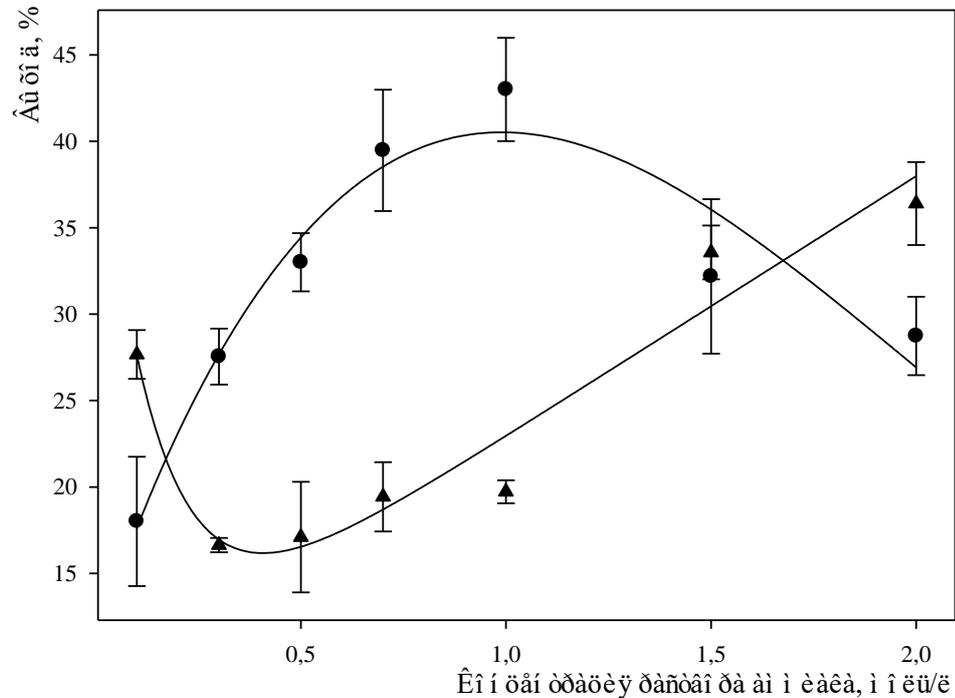


Рисунок 3.1 – Зависимость количества гуминовых кислот (●) и лигнина (▲) в составе торфа от концентрации аммиака в условиях кавитационной обработки: продолжительность механохимического воздействия – 300 с, гидромодуль – 1:400 г:мл

Можно предположить, что более высокие концентрации аммиака приводят к конденсации молекул лигнина и гуминовых веществ (рисунок 3.2, 3.3), трансформируя их в негидролизуемый остаток, интерпретированный автором, как лигнин по Комарову.

Исходя из обширной базы литературных источников (процитированных в первой главе), автор предположил свободно-радикальный характер механоинициирования окислительных и конденсационных превращений древесных отходов и торфа. В этой связи, автором был проведён опыт по определению возможного образования перекисных соединений при кавитационной обработке водного-аммиачного раствора. Определение

образования пероксида водорода в кавитируемом растворе проводили йодометрическим методом (рисунок 3.4).

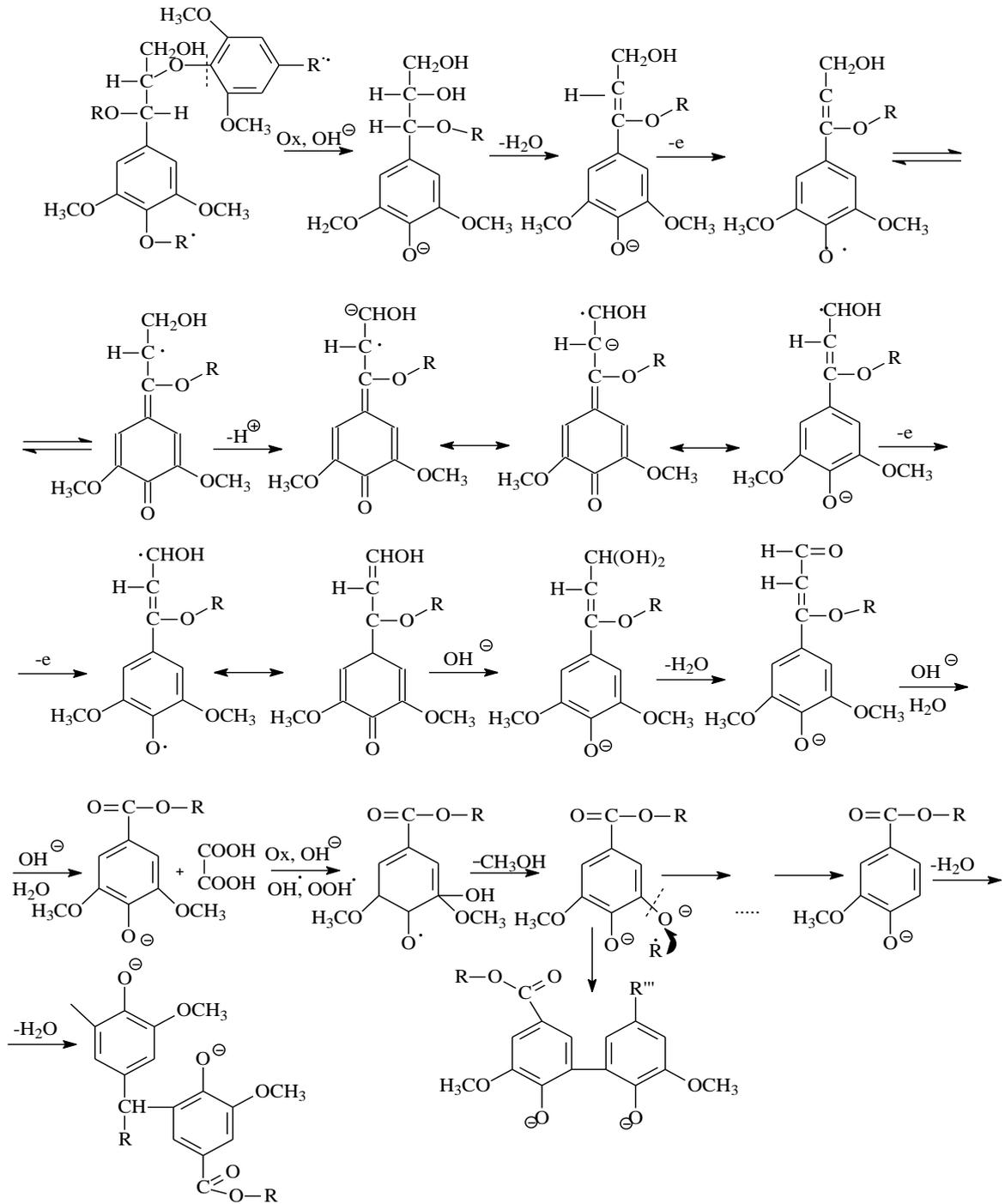


Рисунок 3.2 – Гипотетическая схема конденсации продуктов деструкции лигнина в водно-щелочном растворе

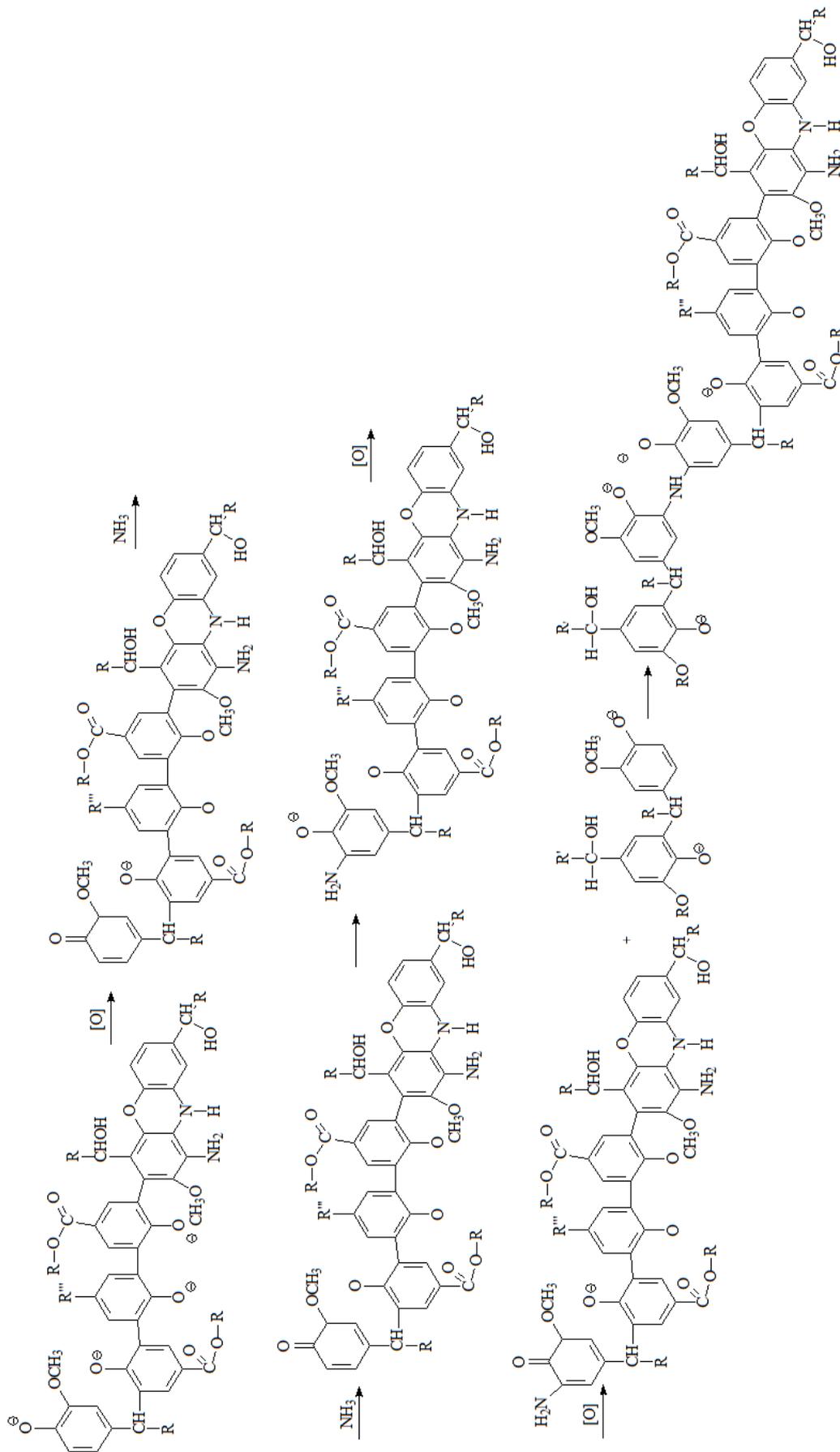


Рисунок 3.3 – Гипотетическая схема конденсации конденсированных фрагментов деструкции лигнина и гуминовых веществ в водно-аммиачной среде при кавитационной обработке

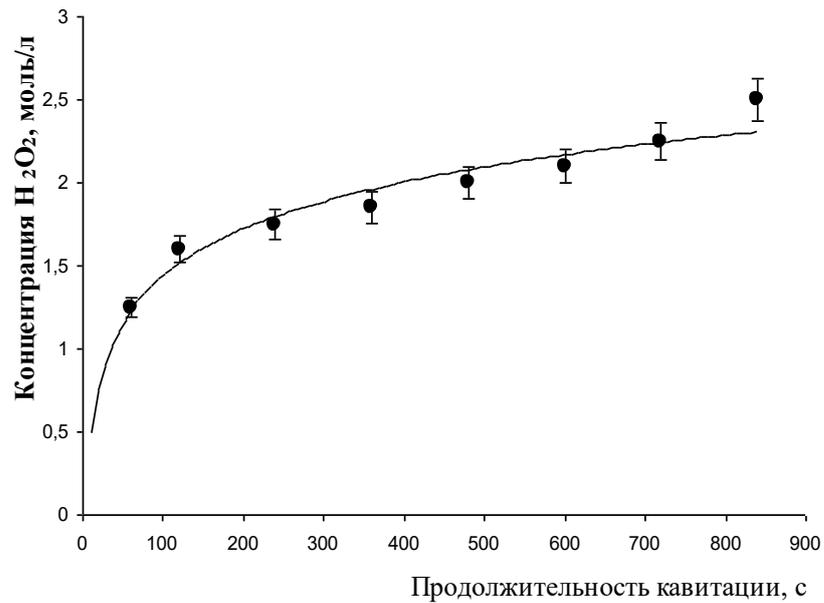
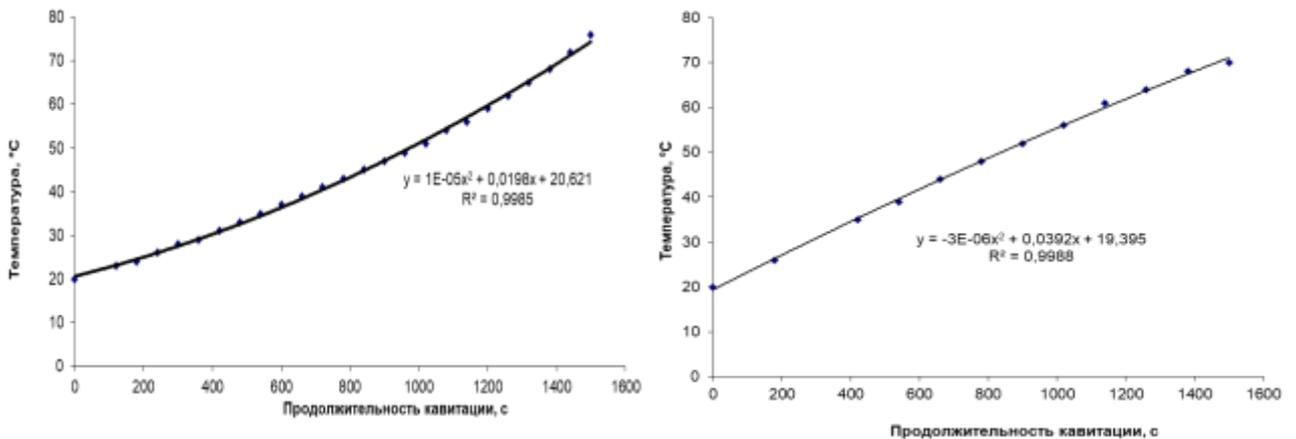


Рисунок 3.4 – Влияние продолжительности кавитационной обработки на образование перекиси водорода в водном растворе аммиака концентрацией 1 моль/л

Данный процесс сопровождается ростом температуры реакционной смеси (y), в зависимости от продолжительности процесса (x), и описывается степенным уравнением второго порядка: $y = 1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0198x + 20,621$, с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9985$ (рисунок 3.5).



а) кора сосны в водном растворе гидроксида калия с концентрацией 1 моль/л

б) торф в водном растворе гидроксида аммония с концентрацией 1 моль/л

Рисунок 3.5 – Влияние продолжительности механохимической обработки древесных отходов и торфа на температуру процесса

Таким образом, данные рисунков 3.4. и 3.5 подтверждают эффект кавитации при гидродинамическом воздействии водно-щелочных сред на древесные отходы и торф, что хорошо согласуется с литературными данными [222]. Иными словами, источником механоинициирования сложных химических превращений изучаемого процесса является сонохимическое воздействие.

Так, Ефанов М.В и автор диссертации использовали при кавитационной обработке биомассы дерева или торфа в качестве внешнего окислителя кислород воздуха и персульфат аммония [220, 353].

Автором диссертации исследовано влияние количества внешнего окислителя на практический выход гуминовых кислот (рисунки 3.6 и 3.8) из торфа. Данные рисунка 3.6 фактически описывают конкуренцию деструктивных и конденсационных превращений лигнина, приводящих к различному выходу гуминовых кислот, в зависимости от количества окислителя (рисунки 3.7, 3.9). Экстремальные точки кривых являются точками равновесия двух процессов – деструкции и конденсации (рисунок 3.6).

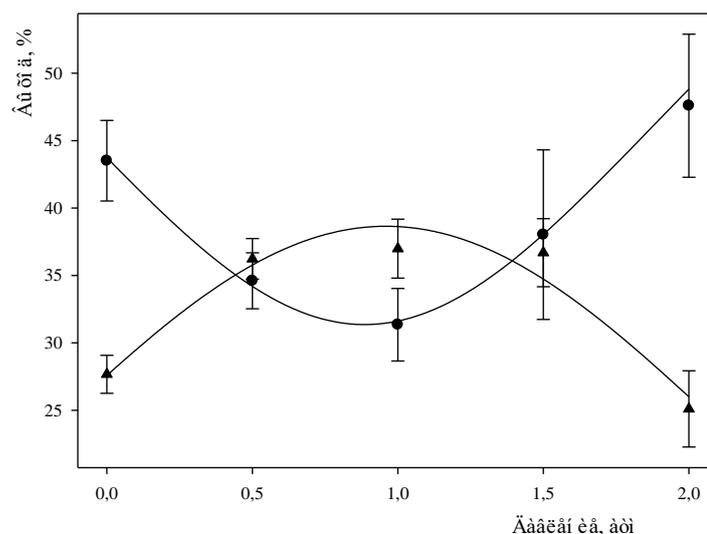


Рисунок 3.6 – Зависимость выхода гуминовых кислот (●) и лигнина (▲) из торфа от количества кислорода воздуха в условиях кавитационной обработки: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, продолжительность кавитационного воздействия – 300 с, гидромодуль – 1:400 г:мл

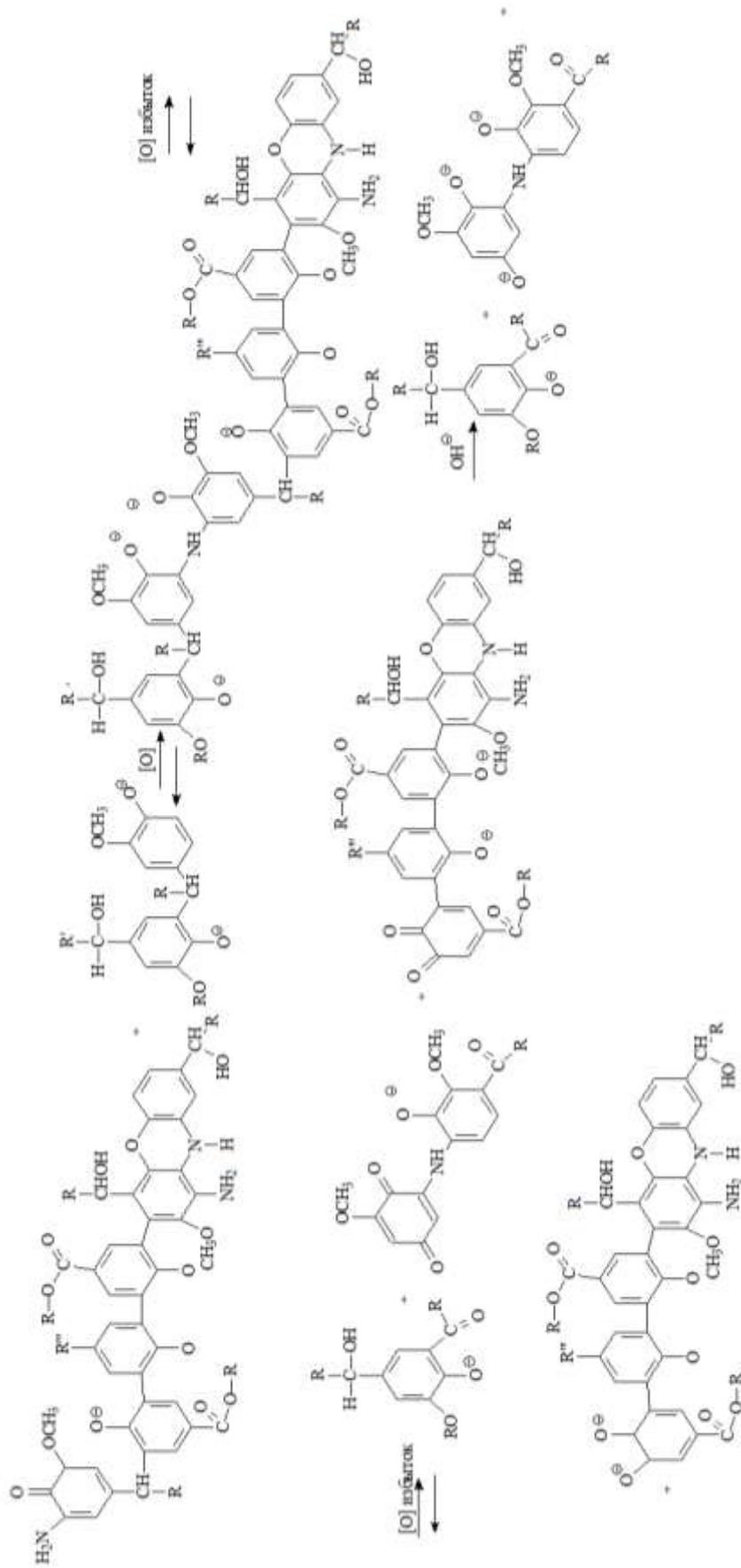


Рисунок 3.7 – Гипотетическая схема, описывающая окислительную деградацию гуаниновых веществ до водорастворимых веществ при избытке внешнего окислителя

Зависимость практического выхода гуминовых кислот от количества внешнего окислителя – персульфата аммония, описывается графически в виде нисходящей кривой (рисунок 3.8).

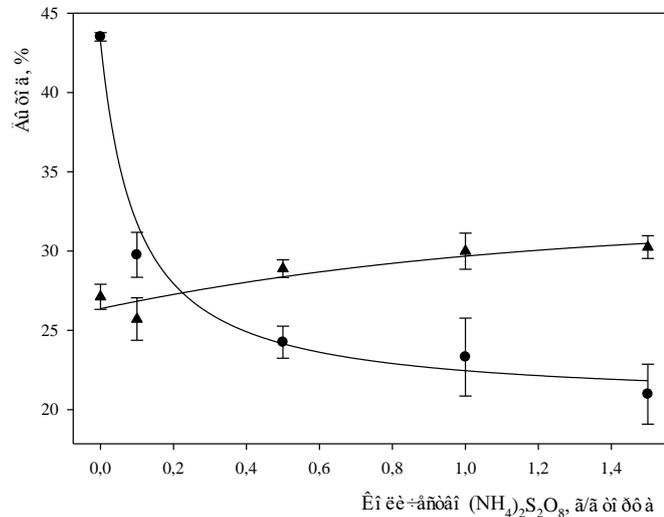


Рисунок 3.8 – Зависимость количества гуминовых кислот (●) и лигнина (▲) в составе торфа от количества персульфата аммония в условиях кавитационной обработки: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, продолжительность кавитационного воздействия – 300 с, гидромодуль – 1:400 г:мл

Характер кривой свидетельствует о неуклонном росте деструктивных процессов с ростом количества окислителя (рисунок 3.8). Содержание лигнина при этом остается постоянным в пределах ошибки опыта.

Таким образом, можно сделать вывод о достаточной генерации окислителя (в виде перекиси водорода) механохимическим воздействием, достаточным для полноты получения и извлечения гуминовых веществ в водно-щелочную фазу. Дополнительное использование внешнего окислителя является избыточным и негативно влияет на практический выход гуминовых кислот (рисунок 3.9). Влияние гидромодуля процесса кавитационной обработки торфа на практический выход гуминовых кислот и лигнина (рисунок 3.10) описывается зеркальной формой кривых. Гидромодуль 1:200 г:мл является наиболее благоприятным для максимального выхода гуминовых кислот из торфа. Дальнейшее увеличение гидромодуля усиливает конденсационные процессы, снижая выход гуминовых кислот.

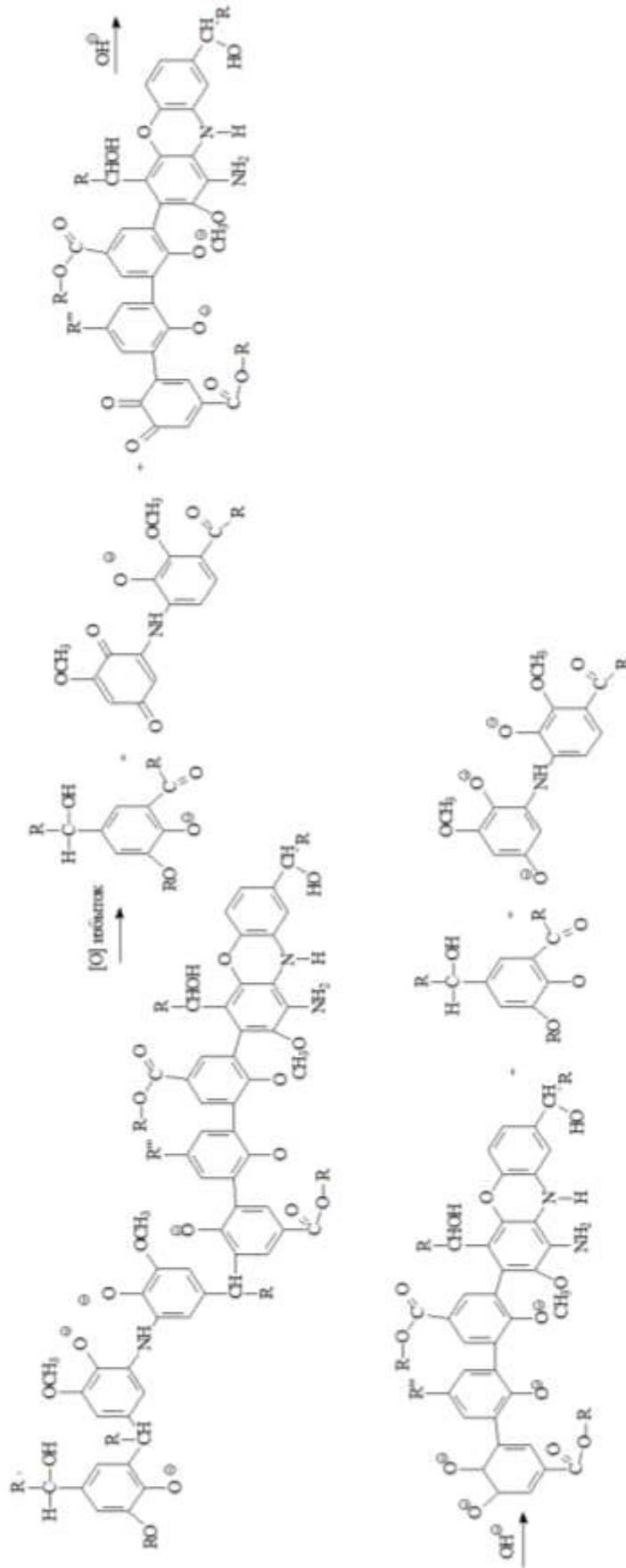


Рисунок 3.9 – Гипотетическая схема окислительной деструкции гуминовых веществ до водорастворимых веществ в условиях избыточной концентрации внешнего окислителя

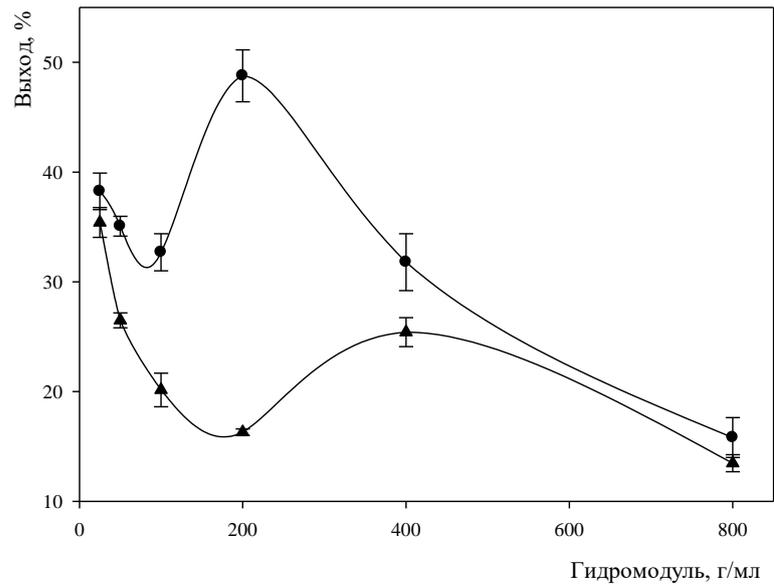


Рисунок 3.10 – Зависимость выхода гуминовых кислот (●) и лигнина (▲) из торфа от гидромодуля: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, продолжительность – 300 с

Описывая влияние продолжительности кавитационной обработки на практический выход гуминовых кислот и лигнина (рисунок 3.11), следует также отметить взаимосвязанность кривых (рисунки 3.6 и 3.8).

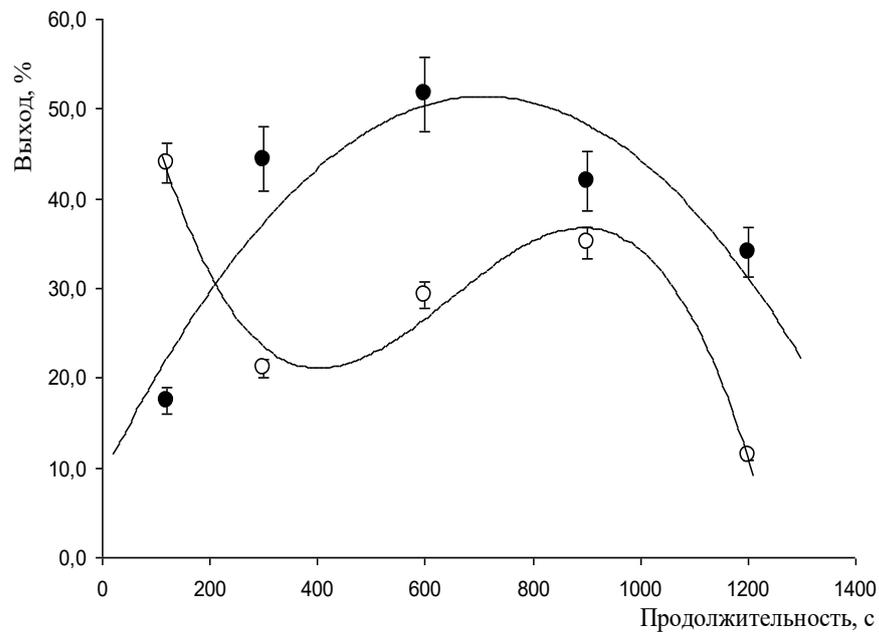


Рисунок 3.11 – Зависимость выхода гуминовых кислот (●) и лигнина (○) из торфа от продолжительности кавитационной обработки: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, гидромодуль – 1:200 г:мл

Продолжительность кавитационной обработки в 600 с является оптимальной для наибольшего выхода гуминовых кислот. Дальнейшее механохимическое воздействие приводит к деструкции гуминовых кислот. Массовая доля лигнина при этом также снижается. Причина описанных зависимостей скрыта в механохимическом воздействии, непрерывно генерирующем перекись водорода, являющуюся внутренним окислителем процесса кавитационной обработки.

Изучение влияния условий процесса кавитационной обработки трибохимически оксиаммонизированной древесины сосны обыкновенной привело к аналогичным результатам. Исследовано влияние количества окислителя, концентрации щёлочи, продолжительности механохимического воздействия и гидромодуля на практический выход гуминовых кислот (рисунки 3.12–3.14).

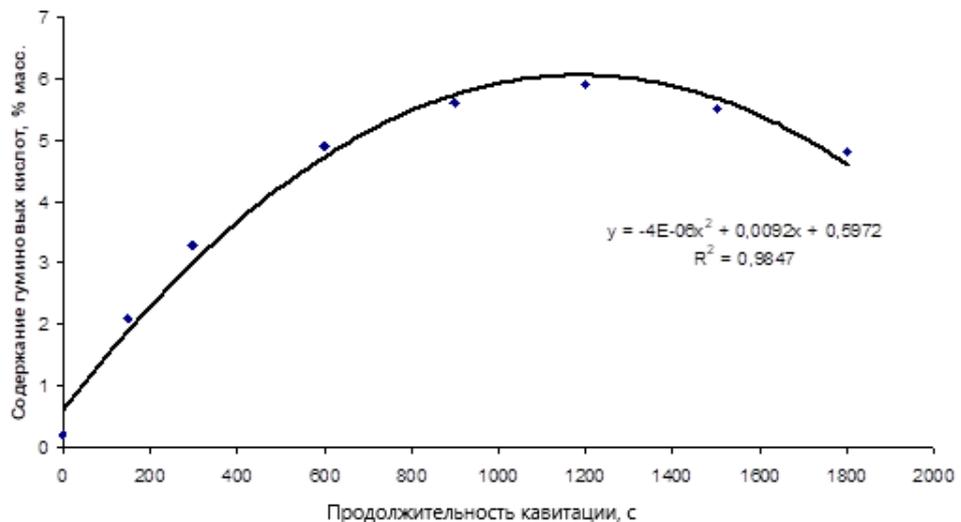


Рисунок 3.12 – Влияние продолжительности механохимического воздействия на выход гуминовых кислот при гидролизе оксиаммонизированной древесины сосны в условиях кавитационной обработки, концентрация щёлочи – 0,5 моль/л, гидромодуль – 1:200 г:мл

Оптимальные условия кавитационной обработки оксиаммонизированной древесины: продолжительность – 1200 с (см. рисунок 3.12), концентрация щёлочи – 0,75 моль/л (см. рисунок 3.13), гидромодуль – 1:133 г:мл (см. рисунок 3.14).

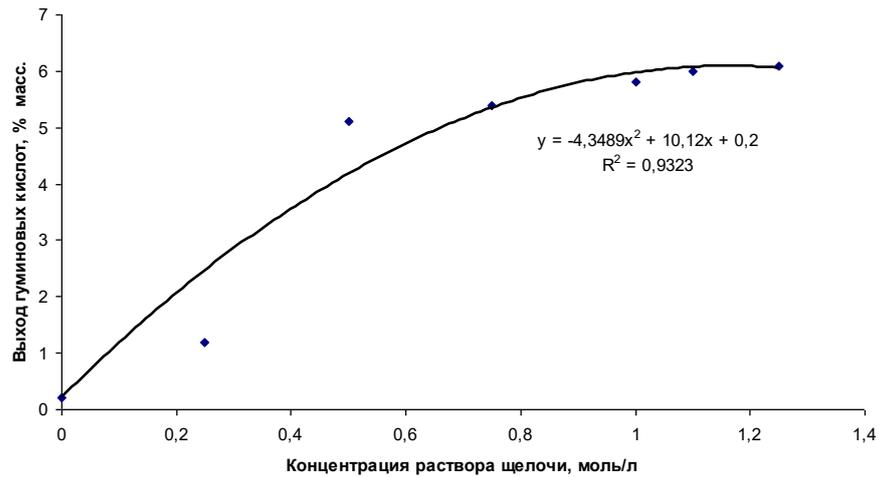


Рисунок 3.13 – Влияние концентрации раствора гидроксида натрия на выход гуминовых кислот при гидролизе оксиаммонизированной древесины сосны в условиях кавитационной обработки при гидромодуле – 1:200 г:мг и времени щелочной кавитационной обработки – 1200 с

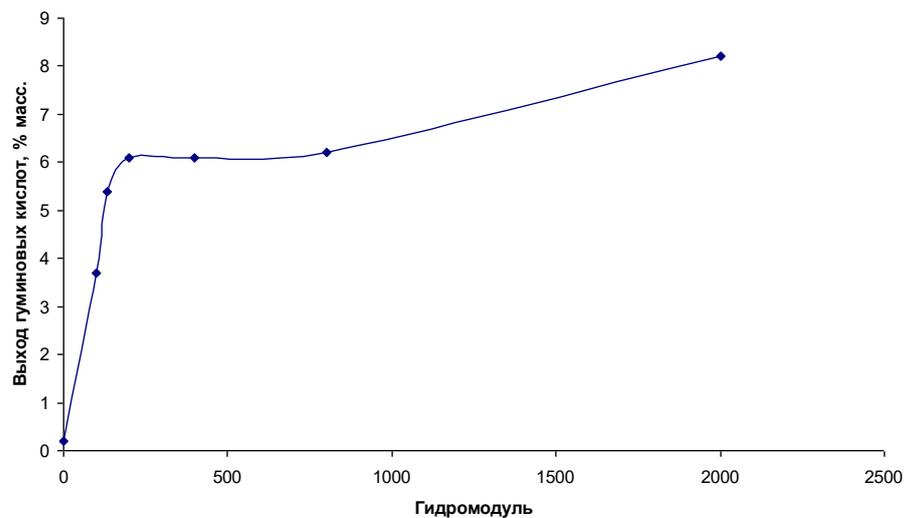


Рисунок 3.14 – Влияние гидромодуля на выход гуминовых кислот при гидролизе оксиаммонизированной древесины сосны в условиях кавитационной обработки при концентрации гидроксида натрия 0,75 моль/л и времени щелочной кавитационной обработки – 1200 с

Близость численных значений оптимальных условий для различного растительного сырья является косвенным доказательством близости химической природы трибохимически оксиаммонизированных древесины

сосны и верхового торфа и однотипности происходящих химических превращений.

Практический выход гуминовых кислот находится в прямой зависимости от размера частиц древесных отходов и торфа (рисунок 3.15).

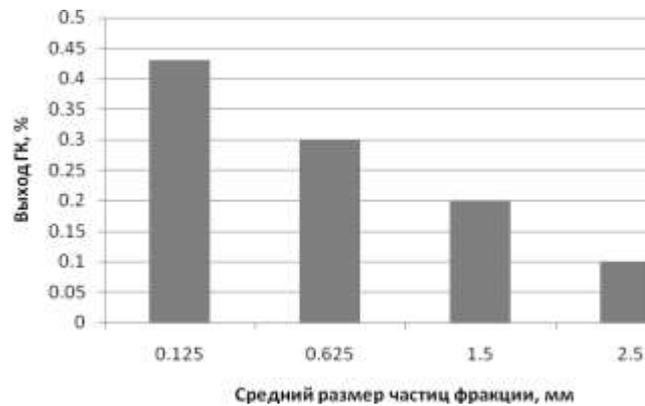
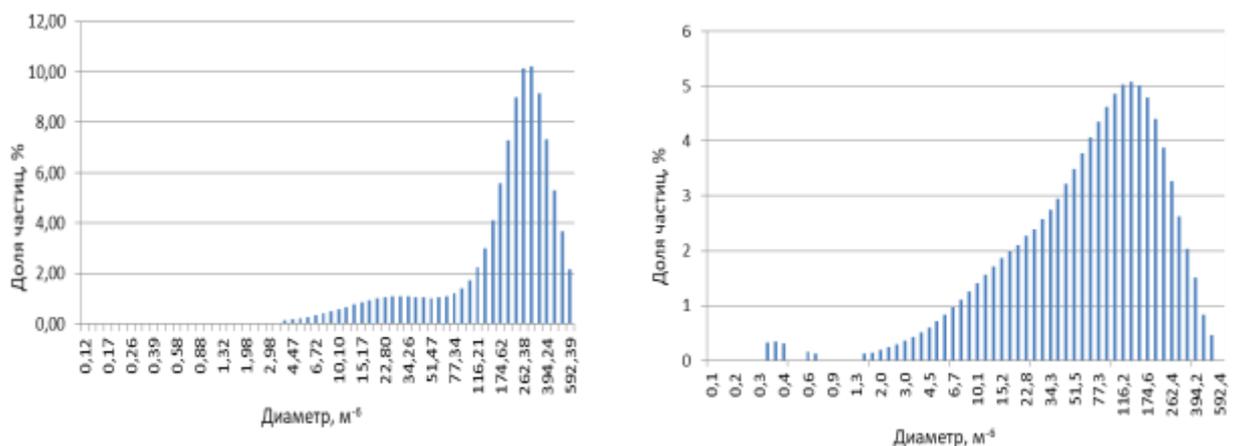


Рисунок 3.15 – Влияние фракционного состава коры сосны на выход гуминовых кислот; концентрация водного раствора гидроксида калия – 0,5 моль/л, продолжительность кавитационного воздействия – 600 с, гидромодуль – 1:200 г:мл

Так, конверсия торфа в гуминовые кислоты более выражена, чем у коры сосны, вследствие большей дисперсности растительного сырья и большей пространственной доступности лигнина в отношении свободно-радикальных состояний, генерируемых в жидкой фазе (рисунок 3.16).



а) кора сосны

б) верховой торф

Рисунок 3.16 – Гранулометрический состав фракции менее 1 м⁴

Совместная механохимическая обработка смеси коры сосны и верховых сфагновых видов торфа со степенью разложения менее 5 % позволяет

существенно повысить практический выход гуминовых кислот (рисунок 3.17).

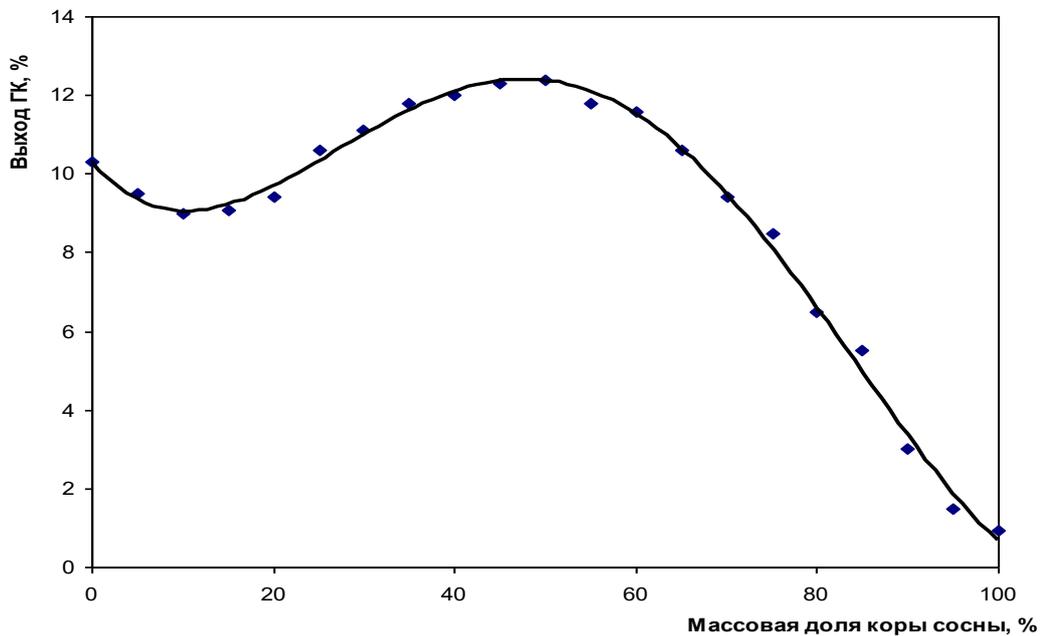


Рисунок 3.17 – Влияние массовой доли коры сосны в составе растительного сырья на выход гуминовых кислот; продолжительность – 1200 с, концентрация основания – 0,61 моль/л, гидромодуль – 1:100 г:мл

Оптимальным составом смеси, обеспечивающим максимальный выход гуминовых кислот, является состав с массовым соотношением коры и торфа 1:1.

Таким образом, сочетание трибохимического и гидродинамического кавитационного воздействия в отношении древесных отходов и торфа в водно-щелочных средах, позволяет последовательно химически трансформировать его в гуминовые вещества с количественно значимым практическим выходом. Автором диссертации установлено, что трибохимическая обработка биомассы дерева окислителем в водно-аммиачной среде вызывает интенсивную конденсацию лигнина (см. рисунки 3.2 и 3.3) и механодеструкцию полиоз (рисунок 3.18), делая его схожим по химическому составу и строению с торфяным сырьём верхового типа [203, 204, 222].

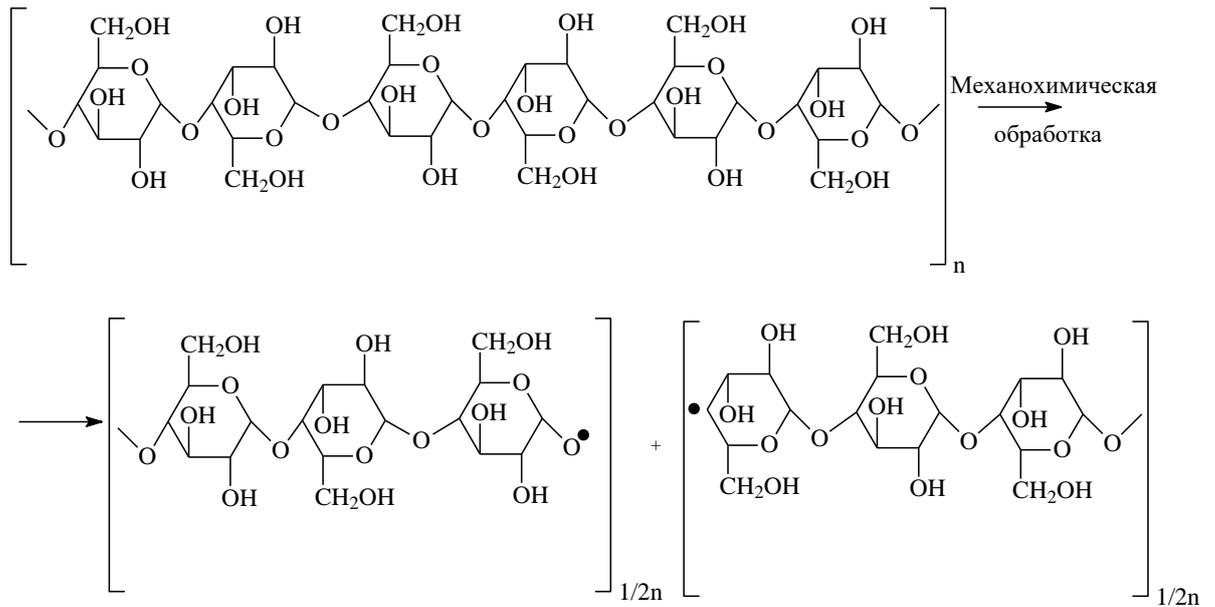


Рисунок 3.18 – Схема механодеструкции целлюлозы

Повторная механохимическая обработка при существенно большем гидромодуле в условиях кавитационного воздействия усиливает гидролитические процессы, переводя продукты конденсации в водно-щелочной раствор, гидролизуя продукты механодеструкции полисахаров и лигнина до растворимых в водно-щелочной среде соединений. Такого рода механохимическое воздействие фактически является уникальным способом трансформации древесных отходов и верхового торфа в водно-щелочные растворы гуминовых кислот. Поскольку торфяное сырьё содержит в своём составе гуминовые вещества, его кавитационная обработка приводит не только к образованию гуминовых кислот из компонентов торфа, но и к их экстракции, и, возможно, частичному видоизменению нативной химической природы гуминовых кислот. Внедрение подобного механохимического способа переработки растительного сырья позволяет вовлечь в производство гуминовых веществ неиспользуемые в настоящее время для этих целей отходы биомассы дерева и сфагновые виды торфа, вовлечь в хозяйственную деятельность обширные запасы верхового типа торфа с низкой степенью разложения, являющегося наиболее распространённым в России типом

торфа, а также делает возможным более рациональное использование низколиквидных видов вторичного растительного сырья, позволяя существенно повысить его конверсию в гуминовые кислоты.

Технологические условия, обеспечивающие максимальный практический выход гуминовых кислот из древесных отходов и торфа в исследуемом процессе, обобщены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Условия, обеспечивающие максимальный практический выход гуминовых кислот из древесных отходов и торфа в условиях механохимического воздействия

Растительное сырье	Продолжительность, с	Гидро модуль, г:мл	Концентрация основания, моль/л сырья	Выход гуминовых кислот, %
Торф	600	1:200	1,10	51,7
Оксиаммонизированная древесина сосны	1200	1:133	0,75	10,5
Кора сосны	1200	1:50	0,50	0,65
Кора сосны и торф (1:1)	1200	1:100	0,61	12,4

Применение гидродинамического кавитационного воздействия исключает необходимость использования «внешнего» окислителя, позволяет сократить число стадий до одной, объединяя в едином технологическом процессе стадии получения и экстракции гуминовых кислот. Физико-химическими причинами увеличения практического выхода гуминовых кислот являются:

- химическая трансформация компонентов древесных отходов и торфа в гуминовые кислоты;
- уменьшение концентрации до оптимальных значений получения гуминовых кислот;
- предварительное измельчение древесных отходов и торфа до предельных минимальных значений.

3.2 Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на практический выход и элементный состав гуминовых кислот

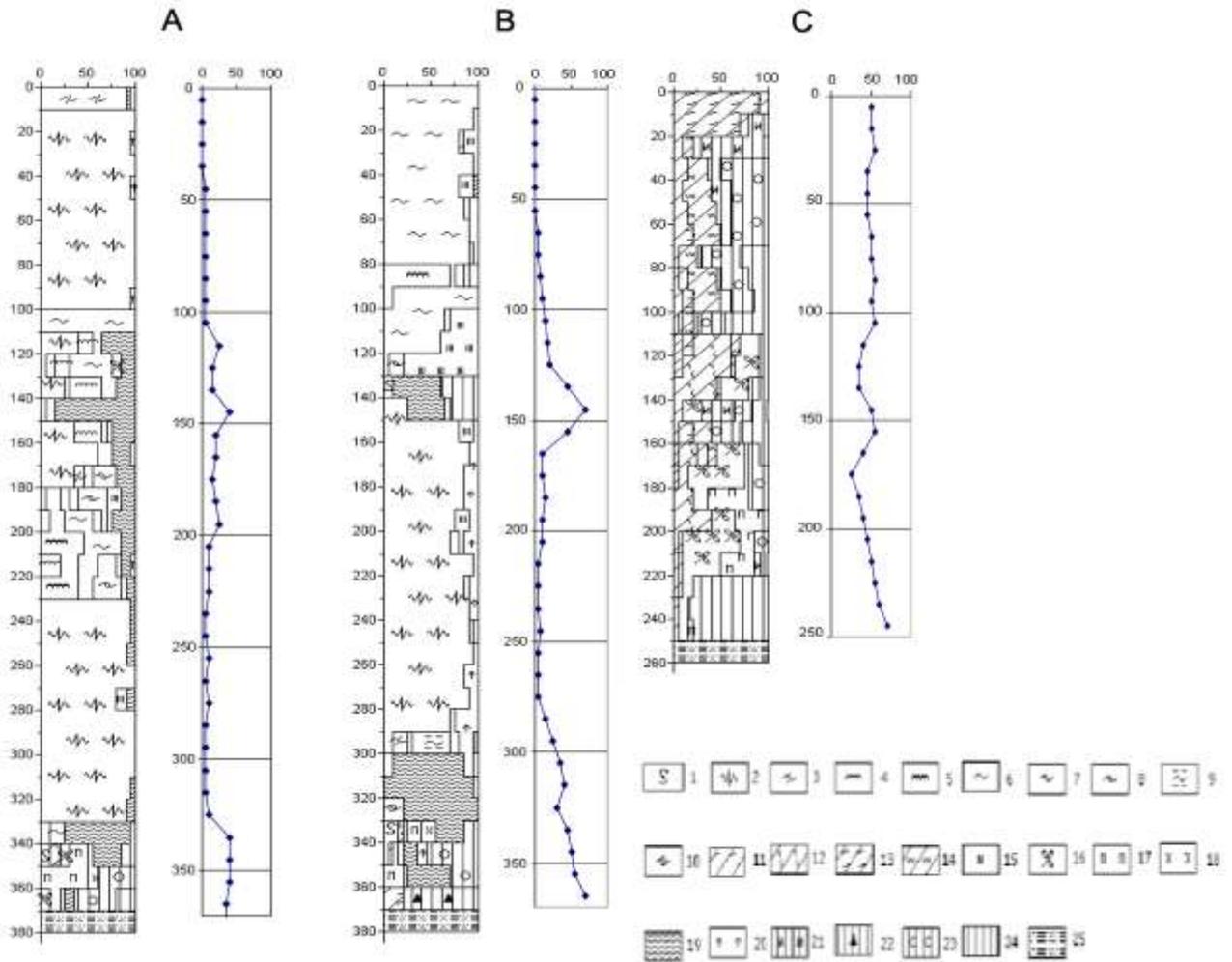
Поскольку гуминовые кислоты характеризуются полиморфизмом химического состава [1-5], а их строение обусловлено химической природой и ботаническим составом исходных древесных отходов и торфа [1-5], целесообразно оценить влияние химического состава (ботанического состава) торфа на практический выход и химический состав гуминовых кислот, получаемых механохимически.

С этой целью были отобраны три стратиграфические колонки торфа, сложенные ботанически однородными видами торфа, из числа наиболее типичных для Западной Сибири, характеризующиеся различной степенью разложения.

Отбор проб осуществлялся в конце сентября 2013 года, на наиболее типичных для таёжной зоны Западной Сибири месторождениях торфа, в окрестности оз. Мухрино, юго-западнее г. Ханты-Мансийска, в 25 км от него.

Две колонки отобраны на типичном для среднетаёжной зоны Западной Сибири верховом олиготрофном болоте.

В стратиграфической колонке (рисунок 3.19) «Гряды» слои 10-100 см и 230-330 см образованы фускум-торфом (*Sphagnum fuscum* – 90-100 %, кустарнички и пушица – 5-10 %), с низкой степенью разложения (5 %) и отложены сосново-кустарничково-сфагновым сообществом. Интервал 100-230 см соответствует топяным пушицево-сфагновым сообществам в мочажине и имеет степень разложения порядка 15 %, сформирован пушицево-сфагновым (массовая доля пушицы – до 75 %; *Sphagnum magellanicum*, *S. balticum*, *S. papillosum* – до 25 %) и сфагновым мочажинным (*S. balticum*, *S. papillosum*, *S. jenseni*, *S. majusi* – 100 %) видами торфа.



Левый график – ботанический состав, правый график – степень разложения, %.

По оси ординат – глубина, см. А – гряды; В – мочажина; С – пойма.

1. – Сфагны; 2. – *Sph. fuscum*; 3. – *Sph. angustifolium*; 4. – *Sph. magellanicum*; 5. – *Sph. papillosum*; 6. – *Sph. balticum*; 7. – *Sph. majus*; 8. – *Sph. jensenii*; 9. – Сфагнум топяной олиготрофный; 10. – *Sph. fallax*; 11. – *C. rostrata*; 12. – *C. lasiocarpa*; 13. – *C. cespitosa*; 14. – *C. juncella*; 15. – Шейхцерия; 16. – Вахта; 17. – Папоротник; 18. – Хвощ; 19. – Пушица; 20. – Кустарнички; 21. – Кора и древесина ивы; 22. – Кора и древесина березы; 23. – Кора и древесина ели; 24. – Кора и древесина сосны; 25. – Минеральный грунт.

Рисунок 3.19 – Описание стратиграфических колонок исследуемых образцов торфа

Интервал с глубины 300 см до минерального ложа сформирован эвтрофными древесно-травяным (древесина и кора берёзы, ивы, сосны – 50-65 %; папоротник – *Thelypteris palustris*, хвощ – *Equisetum fluviatile*, вахта – *Menyanthes trifoliata* – 35-40 %) и травяным видами торфа (папоротник – 60-65 %; *C. vesicaria*, *C. cespitosa*, с единичной примесью мезотрофных сфагновых мхов – до 40 %), имеет высокую степень разложения (35 %), что соответствует первичной стадии заболачивания.

В колонке «Мочажина» интервал 0-130 см сформирован балтикум-торфом (*Sphagnum balticum* – до 100 % с примесью шейхцерии), имеющим крайне низкую степень разложения (5 %). Интервал 150–290 см сформирован фускум-торфом (до 95 %) из кустарничков, со степенью разложения 10 %. Интервал 300–340 см сформирован переходным пушицевым торфом (пушица – до 70 %). Интервал от 340 см до минерального ложа, сформирован травяной (пушица, хвощ – до 50 %), древесно-травяной (пушица, хвощ – 45 %, кора и древесина берёзы – и древесной (кора и древесина ели и кедра – 70 %) группами торфов, имеющими степень разложения 40 %.

Стратиграфическая колонка «Пойма» в интервале 0-100 см сформирована осоковым (*Carex cespitosa* и *C. juncella* – до 100 %) и древесно-осоковым (кора и древесина березы и ивы – 40–50 %; осоки – *C. cespitosa*, *C. juncella*, *C. rostrata* – до 50 %) видами торфа со степенью разложения порядка 50 %. Интервал 100-240 см сложен травяными (вахта, хвощ, папоротник, осока волосистоплодная – *Carex lasiocarpa* – до 75 %) и древесно-травяным (кора и древесина ивы, сосны, берёзы – до 50 %; вахта, хвощ, папоротник, *C. lasiocarpa*, *C. cespitosa*, *C. juncella* – до 50 %) видами торфа со степенью разложения около 45 %.

В таблицах 3.2 – 3.4 обобщена взаимосвязь химического состава торфа с практическим выходом гуминовых кислот. Известно, что основным исходным веществом для образования гуминовых кислот является лигнин, участвуя в формировании негидролизующих веществ торфяной залежи [5].

Также известно, что изменение степени разложения торфа обусловлено интенсивностью микробиологического разрушения углеводной части растений-торфообразователей [5]. Таким образом, предельная степень разложения торфа и массовая доля лигнина predetermined химическим составом клеточной стенки растения-торфообразователя и может быть оценена ботаническим составом торфа [5].

Таблица 3.2 – Элементный состав полученных гуминовых кислот

Номер образца	Глубина отбора, м	Вид торфа	Степень разложения (R), %	Масс. доля гуминовых кислот, %	С, %	Н, %	Н, %	О, %
<i>Торфяная залежь гряды</i>								
9	0,10 – 1,00	фускум торф	<5	5,8	34,4	4,7	2,3	61,0
10<*>	0,10 – 1,00	фускум торф	<5	12,6	45,7	6,1	2,4	49,5
1<*>	1,00 – 2,30	сфагновый	10	16,7	38,6	7,0	2,6	56,2
2	1,00 – 2,30	сфагновый	10	10,6	32,5	6,2	2,7	62,1
5	2,50 – 3,00	фускум торф	10	12,3	34,4	4,7	2,3	61,0
6<*>	2,50 – 3,00	фускум торф	10	20,8	44,6	6,5	3,2	49,0
7	3,00 – 3,50	пушицево-сфагновый	20	23,0	44,6	5,7	2,9	49,6
8<*>	3,00 – 3,50	пушицево-сфагновый	20	31,9	47,5	6,4	2,4	47,7
3	3,50 – 4,15	древесно-хвощёвый	45	30,6	40,8	4,9	2,4	54,4
4<*>	3,50 – 4,15	древесно-хвощёвый	45	40,2	40,1	5,6	2,5	54,9
<i>Торфяная залежь мочажины</i>								
11	0 – 1,30	сфагновый мочажинный	<5	3,5	35,4	4,8	2,7	57,1
12<*>	0 – 1,30	сфагновый мочажинный	<5	12,8	45,5	5,7	3,1	45,7
13	1,50 – 3,00	фускум торф	10	14,9	44,7	5,3	2,8	47,2
14<*>	1,50 – 3,00	фускум торф	10	25,2	50,7	6,1	3,6	39,6
15	2,80 – 3,50	пушицевый	35	12,7	52,0	4,6	2,7	40,7
17<*>	2,80 – 3,50	пушицевый	35	27,7	59,0	5,1	2,8	33,1
18	3,50 – 4,00	древесно-хвощёвый	30	19,2	45,5	4,4	2,7	47,4
19<*>	3,50 – 4,00	древесно-хвощёвый	30	32,6	50,8	4,3	2,6	42,3
<i>Торфяная залежь поймы</i>								
20	0 – 1,00	древесно-осоковый	50	20,2	46,3	4,5	3,0	46,2
21<*>	0 – 1,00	древесно-осоковый	50	29,0	44,1	4,4	3,1	48,4
22	1,00 – 2,00	древесно-осоковый	30	15,3	44,6	4,6	2,7	48,1
23<*>	1,00 – 2,00	древесно-осоковый	30	21,2	48,9	4,8	2,9	43,4
<*> – гуминовые кислоты, полученные по способу [341]								

С точки зрения максимального производства гуминовых кислот из единицы торфяного сырья, наиболее желательными являются ботанические виды торфа древесной группы с высокой степенью разложения, наименее предпочтительны – торфа моховой группы. При этом соотношение каркасной

и периферической частей в молекулах гуминовых кислот, полученных из перечисленных ботанических групп, существенно различны.

Таблица 3.3 – Характеристика исследуемых образцов гуминовых кислот, выделенных из торфяной залежи водно-щелочной экстракцией

Образец	Глубина отбора, см	Вид торфа	Степень разложения (R), %	Масс. доля гуминовых кислот, %	D ₄₆₅ /D ₆₅₀	Брутто формула	Негидролизуемый остаток в растении-торфообразователе (ω), %	Теплота сгорания, Дж/г
<i>Торфяная залежь гряды</i>								
1	0,10–1,00	фускум торф	<5	5,8	2,31	C ₆₉ H ₁₁₃ O ₉₁ N ₄	9,3	4925
2	1,00–2,30	сфагновый	10	10,6	2,76	C ₄₃ H ₉₉ O ₆₂ N ₃	10,3	13648
3	2,50–3,00	фускум торф	10	12,3	2,30	C ₁₇ H ₂₈ O ₂₃ N	9,3	4925
4	3,00–3,50	пушицево-сфагновый	20	23,0	2,93	C ₇₄ H ₁₁₃ O ₅₈ N ₄	25,9	11552
5	3,50–4,15	древесно-хвощовой	45	30,6	3,01	C ₄₁ H ₅₉ O ₃₆ N ₂	25,0	8690
<i>Торфяная залежь мочажины</i>								
6	0–1,30	сфагновый мочажинный	<5	3,5	2,03	C ₄₇ H ₇₇ O ₅₇ N ₃	10,3	5866
7	1,50–3,00	фускум торф	10	14,9	2,52	C ₇₄ H ₁₀₆ O ₅₉ N ₄	9,3	11351
8	2,80–3,50	пушицевый	35	12,7	3,26	C ₄₃ H ₄₆ O ₂₅ N ₂	25,9	15079
9	3,50–4,00	древесно-хвощовой	30	19,2	2,80	C ₄₁ H ₄₁ O ₂₇ N ₂	25,0	13539
<i>Торфяная залежь поймы</i>								
10	0–1,00	осоково-сфагновый низинный	50	20,2	3,62	C ₃₈ H ₄₅ O ₂₈ N ₂	19,4-23,0	12175
11	1,00–2,00	древесно-осоковый	30	15,3	2,54	C ₃₇ H ₄₆ O ₃₀ N ₂	14,5	10975

Различия оценены по элементному составу и коэффициенту цветности (D₄₆₅/D₆₅₀) гуминовых кислот. Массовая доля каркасной части гуминовых кислот увеличивается в ряду торфов: моховой, травяной, древесно-травяной и древесный. Прослеживается закономерное снижение содержания элементного кислорода.

Аналогичные изменения прослеживаются при увеличении степени разложения – R при анализе ботанически чистого торфа.

Таблица 3.4 – Характеристика исследуемых образцов гуминовых кислот, полученных механохимически

Образец	Глубина отбора, см	Вид торфа	Степень разложения (R), %	Масс. Доля гумино-вых	D_{465} / D_{650}	Брутто формула	Негидролизуемый остаток в растении-торфообразователе (ω), %	Теплота сгорания, Дж/г
<i>Торфяная залежь гряды</i>								
1	0,10–1,00	фускум торф	<5	12,6	1,80	$C_{91}H_{146}O_{74}N_4$	9,3	11799
2	1,00–2,30	сфагновый	10	16,7	2,82	$C_{39}H_{112}O_{42}N_2$	10,3	13544
3	2,50–3,00	фускум торф	10	20,8	2,51	$C_{33}H_{58}O_{27}N_2$	9,3	12167
4	3,00–3,50	пушицево-сфагновый	20	31,9	2,65	$C_{79}H_{128}O_{55}N_3$	25,9	12807
5	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>								
6	0–1,30	сфагновый мочажинный	<5	12,8	2,07	$C_{38}H_{57}O_{28}N_2$	10,3	12268
7	1,50–3,00	фускум торф	10	25,2	2,30	$C_{84}H_{122}O_{50}N_5$	9,3	15790
8	2,80–3,50	пушицевый	35	27,7	2,86	$C_{49}H_{51}O_{20}N_2$	25,9	19280
9	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>								
10	0–1,00	древесно-осоковый	50	29,0	2,71	$C_{37}H_{44}O_{30}N_2$	19,4-23,0	11012
11	1,00–2,00	древесно-осоковый	30	21,2	2,89	$C_{41}H_{48}O_{27}N_2$	14,5	13707

Данные закономерности не зависят от способа получения гуминовых кислот. Преимущество механохимической технологии получения гуминовых кислот перед экстракционными способами тем очевидней, чем меньшую степень разложения имеет исходный торф.

Для верховых месторождений торфа, способ автора эффективнее экстракционного в 1,7 раза, и в 1,4 раза – для низинного торфяного месторождения. Отмечено увеличение практического выхода гуминовых кислот при использовании этого способа для «Гряды» в 1,5 раза, для мочажины – в 1,95 раза. Предложенный автором способ получения гуминовых кислот делает различные типы торфяного сырья более равнозначными с точки зрения практического выхода гуминовых кислот.

Средний практический выход гуминовых кислот из верхового месторождения, разрабатываемого на полную глубину (экскаваторным методом), составит 24,5 %. Такой уровень практического выхода считается достаточным для эксплуатации месторождения с целью получения гуминовых препаратов. Для региона ХМАО – Югры добыча торфа ведется только экскаваторным методом в объемах на уровне $\frac{1}{4}$ от всей добычи РФ [284].

Взаимосвязь химического состава механохимически получаемых гуминовых кислот со степенью разложения торфа имеет более сложный характер. Особенностью механохимического способа получения гуминовых кислот является протекание взаимосвязанных процессов – окислительной деструкции и конденсации компонентов торфяного сырья. Как показано при изучении кинетики процесса, его движущей силой служат свободно-радикальные состояния, генерируемые силой кавитации.

Как известно, полифенолы являются сильными акцепторами свободно-радикальных состояний. Подвергаясь конденсации, полифенолы, в случае лигнина, образуют гуминовые кислоты [354]. При этом, молекулы полифенола (включая гуминовые кислоты) сохраняют устойчивость к окислительной деструкции до тех пор, пока не происходит полного окисления фенольных групп. Полное отсутствие фенольных групп в составе гуминовых кислот приводит к гидролитической деструкции, вследствие которой массовая доля гуминовых кислот в процессе механохимического воздействия начинает уменьшаться [355].

Кавитационная обработка гуминовых кислот торфов с низкой и средней степенью разложения, независимо от ботанического вида, приводит к конденсационным превращениям, выражающимся в увеличении массовой доли углерода и уменьшении массовой доли кислорода в составе гуминовых кислот. Для торфов с высокой степенью разложения (максимально возможной для конкретного ботанического вида торфа), протекает

окисление, характеризующееся накоплением массовой доли кислорода и уменьшением массовой доли углерода. Подтверждает это характер изменений численных значений коэффициента цветности – D_{465}/D_{650} . Коэффициент цветности растет для торфов со средней и низкой степенью разложения. В составе такого растительного сырья сохраняются лигноуглеводные связи, пространственно затрудняющие образование полиядерных арильных структур. Наиболее заметна данная зависимость для одного вида торфа в мочажине и в гряде. В мочажине лигноуглеводные связи подвержены более длительному гидролитическому воздействию кислых торфяных вод.

Таким образом, кавитационная обработка торфяного сырья в водно-щелочных средах – уникальный способ получения гуминовых кислот, позволяющий более рационально использовать торфяные ресурсы и вовлечь в хозяйственную деятельность основной для территории России верховой тип торфа, характеризующийся низкой степенью разложения. Технологическим преимуществом торфа, как сырья, в сопоставлении с отходами лесопиления, является одностадийность процесса получения на их основе гуминовых веществ.

3.3 Химические превращения основных компонентов клеточной стенки древесных отходов и торфа при механохимическом воздействии

Наиболее общие представления о степени вовлеченности в процесс отдельных компонентов древесных отходов и торфа можно получить на основе простого сопоставления их массовых долей в составе сырья и в составе продуктовой смеси технологического процесса получения гуминовых веществ. С этой целью исследовано содержание основных

компонентов в исходном сырье и продуктах механохимического воздействия. Для продукта двуступенчатой механохимической переработки древесных опилок (полученного последовательным трибохимическим окислительным аммонолизом древесины сосны (ОМДС) персульфатом аммония в среде аммиака, и последующей гидродинамической кавитационной щелочной обработкой в среде гидроксида калия), определено содержание битума, холоцеллюлозы, лигнина и гуминовых кислот (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Содержание основных компонентов в составе древесины сосны, подвергнутой механохимическому воздействию в водном растворе основания

В процентах массовых

Компонент	Древесина сосны	Продукт трибохимического окисления древесины сосны персульфатом аммония в среде водного аммиака (ОМДС)	Продукты гидродинамического кавитационного воздействия ОМДС	
			твёрдый остаток	жидкая фаза
Смолы	2,45	0,43	0,83	–
Холоцеллюлозы	72,30	33,60	–	–
Лигнин	26,30	35,02	49,89	–
Гуминовые кислоты	–	0,23	–	10,50
Водорастворимые вещества без гуминовых кислот	–	30,95	–	38,78

Анализ представленных данных свидетельствует о значительном снижении массовой доли полисахаридов. Данные изменения (таблица 3.6), по мнению автора, обусловлены процессами механодеструкции целлюлозы, как линейного жесткоцепного полимера [185, 223, 224].

При этом продукты механодеструкции полиоз, в силу повышения их гидрофильности, мигрируют из твёрдой фазы в водно-щелочной раствор, в результате чего увеличивается массовая доля лигнина в твёрдой фазе. Однако рост массовой доли лигнина в твёрдой фазе не может свидетельствовать о его стойкости к гидролитическим и механодеструктивным окислительным

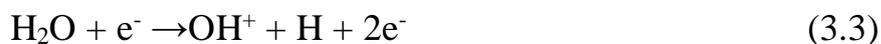
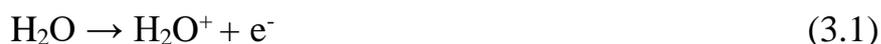
процессам, поскольку происходит интенсивное накопление гуминовых кислот в водно-щелочной среде. И, как было показано ранее (см. раздел 3.1), выход гуминовых кислот в раствор прямо пропорционален уменьшению массовой доли лигнина в твёрдой фазе. Единственным возможным объяснением роста массовой доли лигнина в твёрдой фазе, на фоне снижения массовой доли полиоз, являются конденсационные превращения лигнина в щелочной среде, протекающие наравне с гидролизом и окислительной деструкцией лигнина. В силу химической природы, конденсационные превращения возможны для полифенольных соединений и невозможны для полиоз.

Таблица 3.6 – Содержание основных компонентов в составе верхового торфа, подвергнутого гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе щёлочи

В процентах массовых

Компоненты	Исходный торф	Твёрдый остаток гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе основания:		
		аммиака	гидроксида калия	гидроксида натрия
Битумы	10,64	3,0	3,6	2,2
Целлюлоза	15,95	5,55	6,1	6,75
Лигнин	37,30	16,5	8,5	10,16
Гуминовые кислоты	19,94	51,1	52,4	51,75
Водорастворимые вещества	16,17	23,85	29,4	29,14

Конкурентное протекание процессов гидролиза и поликонденсации фенольных соединений в водно-щелочной среде является, по мнению автора, причиной образования высокомолекулярных гуминовых кислот, что не позволяет разрушаться лигнину до низкомолекулярных соединений. Иными словами, в водно-щелочной фазе происходит трансформация продуктов окислительной деструкции лигнина в гуминовые вещества, вследствие их склонности к свободно-радикальной конденсации в щелочных средах. При этом, источником свободных радикалов, как показано ранее, является сонолиз водно-щелочных сред, приводящий к образованию перекисных соединений (рисунок 3.20).



В присутствии кислорода радикалы H^* и OH^* рекомбинируются с образованием радикала HO_2^* .



Рисунок 3.20 – Схема элементарных сонохимических реакций, приводящих к образованию перекиси водорода [222]

Согласно представленным данным, битуминозные вещества, в силу специфики своей химической природы, включаются в превращения, схожие с превращениями лигнина. Автор предполагает, что совместные превращения битуминозных веществ и лигнина, приводят к химическому связыванию продуктов и трансформации в водно-щелочной среде. Вовлечение битуминозных веществ в химическое связывание с продуктами деструкции лигнина, на ряду с сохранением части лигно-углеводных связей в гидролизированных осколках лигнина [222], формирует ядровую и периферические части образующихся гуминовых веществ, как будет показано далее. При этом, полнота конверсии древесных отходов и торфа в водорастворимые вещества, включая гуминовые вещества, позволяет утверждать практическую применимость данного способа для получения гуминовых веществ в качестве технологического процесса получения жидких гуминовых удобрений. Иными словами, в формировании структуры молекул гуминовых кислот принимают участие все компоненты древесных отходов и торфа.

Данные по изменению содержания основных компонентов торфа (см. таблицу 3.6), подвергнутого гидродинамическому кавитационному воздействию в водно-щелочных средах, также согласуются с описанными

выше закономерностями. Прослеживается явная закономерность в уменьшении массовой доли лигнина, полисахаридов и битумных веществ и увеличении доли гуминовых кислот, прямо указывающая на их взаимосвязь в изучаемом процессе. Иными словами, продукты деструкции полимерных молекул являются строительным материалом для образующихся молекул гуминовых кислот, не зависимо от ботанической природы древесных отходов и торфа. Следует также подчеркнуть, что убыль полиоз и битумов тем значительнее, чем выше сила основания, используемого для получения гуминовых кислот. Происходит образование водорастворимых веществ, интенсивность образования которых обусловлена силой гидролитического действия основания. Суммарный уровень конверсии торфяного растительного сырья в гуминовые вещества и водорастворимые продукты при этом достигает 80 %, уже при одностадийном механохимическом воздействии в отсутствие внешнего окислителя. Таким образом, можно утверждать, что гидродинамическое кавитационное воздействие на торф позволяет получать гуминовые кислоты с большим количественным выходом. В формировании структур молекул гуминовых кислот принимают участие все компоненты древесных отходов и торфа.

3.3.1 Химические превращения лигнина при механохимическом воздействии

Поскольку лигнин является основным компонентом древесных отходов и торфа, участвующим в образовании гуминовых кислот, автором исследованы препараты лигнина, выделенного из верхового олиготрофного торфа Обь-Иртышской поймы со степенью разложения (R) 20 %, до (ДЛ_{ИТ}) и после кавитационной обработки в водных растворах гидроксида натрия (ДЛ_{NaOH}) и

аммиака ($ДЛ_{NH_3}$). Лигнин выделялся смесью диоксан-вода (9:1) в присутствии соляной кислоты по методике Пеппера из исходного торфа и твёрдого остатка торфа после кавитационной обработки. Экстракция лигнина производилась после предварительного удаления жирорастворимых веществ и гуминовых кислот.

Элементный состав лигнина претерпевает существенные изменения в процессе кавитационного воздействия (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Элементный состав и атомные отношения образцов лигнина

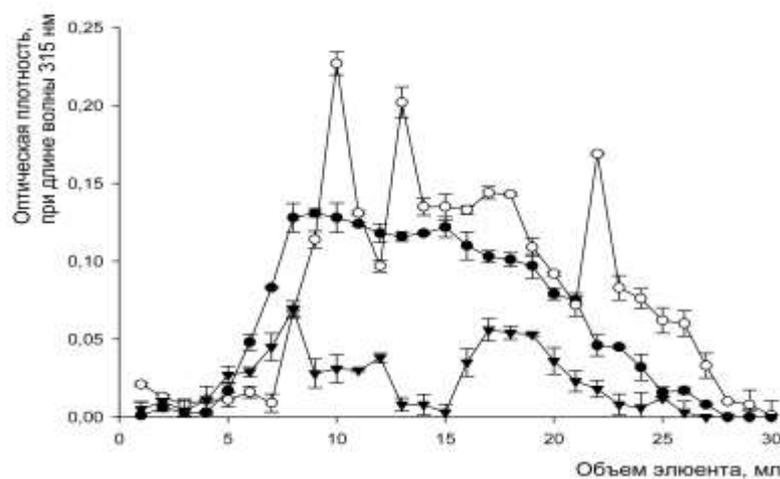
Содержание элементов в процентах массовых

Образец	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

На фоне снижения доли кислорода, происходит увеличение массовой доли углерода и водорода, свидетельствующее о конденсационном характере превращений лигнина, подверженного механохимическому воздействию в кавитаторе. Близость атомных отношений полученных препаратов лигнина указывает на незначительный характер конденсационной трансформации. На основании изменений атомного отношения Н/С сделан вывод о снижении степени ароматичности лигнина. Данные изменения химической структуры могут быть обусловлены окислением арильных фрагментов в фенилпропановых структурных элементах лигнина. Тем не менее, данный процесс менее значителен на фоне конденсационных превращений. На конденсацию лигнина указывает уменьшение степени окисленности лигнина ω . Это, в свою очередь, указывает на сопряжённость процессов конденсации и деметоксилирования лигнина, приводящих к образованию дополнительного количества углерод-углеродных связей арил-арильной природы.

Гипотетически, превращения лигнина в процессе кавитационного воздействия могут быть описаны как двухстадийный процесс (см. рисунок 1.28). На начальных этапах развития процесса кавитационного воздействия лигнин интенсивно подвержен гидролизу по всем типам эфирных связей. Следствием чего является увеличение количества гидроксильных групп лигнина [222], чувствительных к окислительному действию перекиси водорода, генерируемой механохимически из водно-щелочного раствора. Далее происходит перенос свободно-радикальных состояний на лигнинные фрагменты с образованием долгоживущих полифенольных макрорадикалов, способных рекомбинироваться между собой. В результате чего происходят конденсационные превращения хинонных и гидрохинонных фрагментов, образующихся при окислении фенольных групп.

Справедливость данной гипотезы подтверждают данные гель-хроматографии лигнина (рисунок 3.21). В процессе механохимического воздействия происходит накопление двух фракций лигнина существенно отличных от фракционного состава препарата исходного лигнина (см. рисунок 3.21).



(●) – лигнин, выделенный из исходного торфа, (○) – лигнин, выделенный после кавитационной обработки торфа в растворе аммиака, (▼) – лигнин, выделенный после кавитационного воздействия на торф в растворе гидроксида натрия

Рисунок 3.21 – Гель-хроматограмма препаратов лигнина

В результате конденсационных превращений образуются фракции с большей молекулярной массой. Результатом щелочного гидролиза α -О-4 и β -О-4 эфирных связей является накопление фракции лигнина с меньшей молекулярной массой. В процессе кавитационного воздействия на торф в водном растворе аммиака наблюдается изменение характера кривой гель-хроматограммы лигнина, заключающееся в появлении четырёх чётко выраженных высокомолекулярных фракций.

Использование более сильного основания (по теории Бренстеда-Лоури, таблица 3.8), приводит к «исчезновению» среднемолекулярных фракций лигнина исходного торфа и появлению трёх пиков в низкомолекулярной области кривой гель-хроматограммы, т.е. интенсивной деструкции лигнина в результате кавитационного воздействия в растворе NaOH.

Таблица 3.8 – Константы основности K_b некоторых оснований [356]

Основание		NH ₃ ·H ₂ O	NaOH	KOH
Константа основности K_b		$1,8 \cdot 10^{-5}$	5,9	2,9

Гипотетически именно низкомолекулярные фракции лигнина, конденсируясь, формируют каркасные части гуминовых кислот при механохимическом воздействии. ИК-спектроскопия также описывает химические превращения лигнина (рисунки 3.22-3.25, таблица 3.9).

Из данных ИК-спектроскопии следует, что гваяцильные фрагменты (полоса поглощения при 1270 см^{-1} , характеризующая скелетные колебания гваяцильного кольца) являются основным структурным фрагментом полученных образцов лигнина, химически связанные между собой простыми эфирными связями (полоса поглощения при 1084 см^{-1} , характеризующая деформационные колебания C–O во вторичных спиртах и эфирах [357]).

Согласно представленным данным, кавитационная обработка торфа в водно-щелочных средах приводит к гидролизу эфирных связей, включая β -углеродные связи фенилпропанового звена. Происходит его деметоксилирование (полоса поглощения при 2920 см^{-1} , характеризующая валентные колебания C–H алкильных фрагментов лигнина [357]).

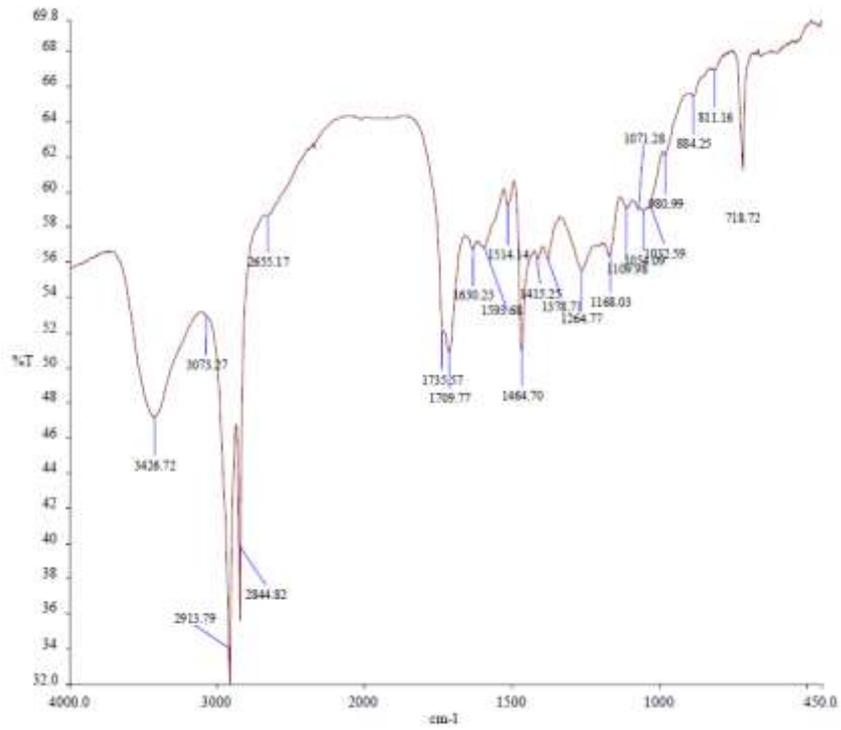


Рисунок 3.22 – ИК-спектр лигнина, выделенного из исходного торфа

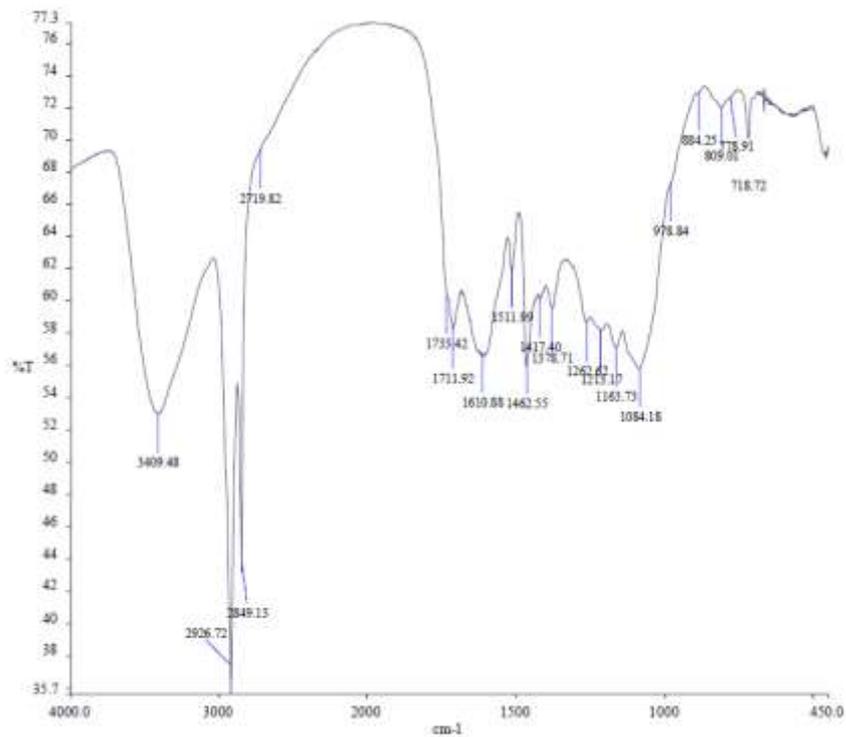


Рисунок 3.23 – ИК-спектр лигнина, выделенного из торфа, подвергнутого кавитационному воздействию в водном растворе аммиака

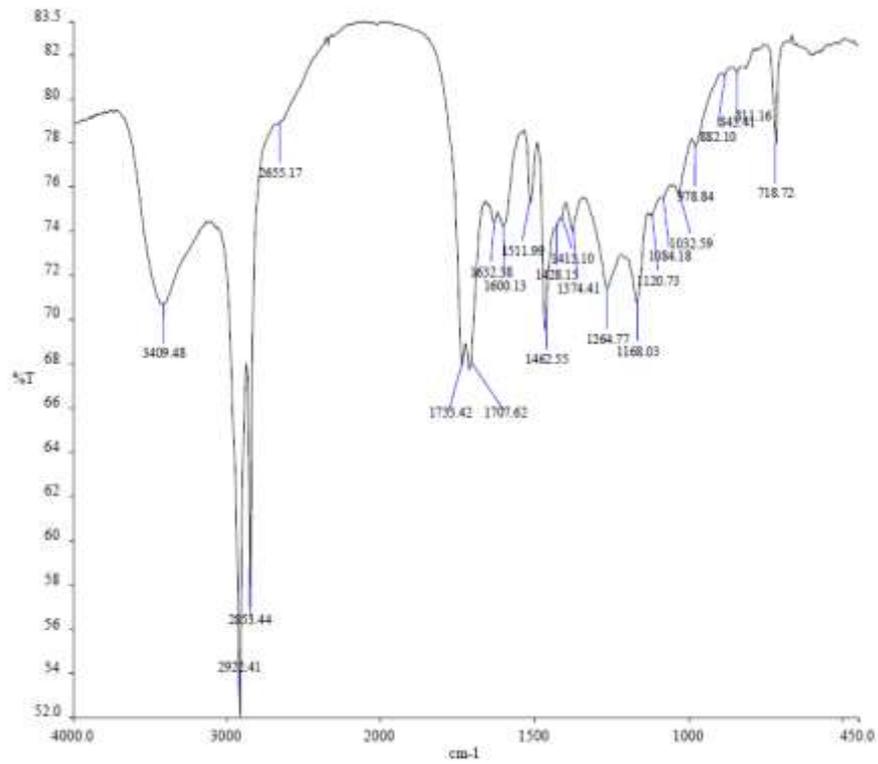


Рисунок 3.24 – ИК-спектр лигнина, выделенного из торфа, подвергнутого кавитационному воздействию в водном растворе гидроксида натрия

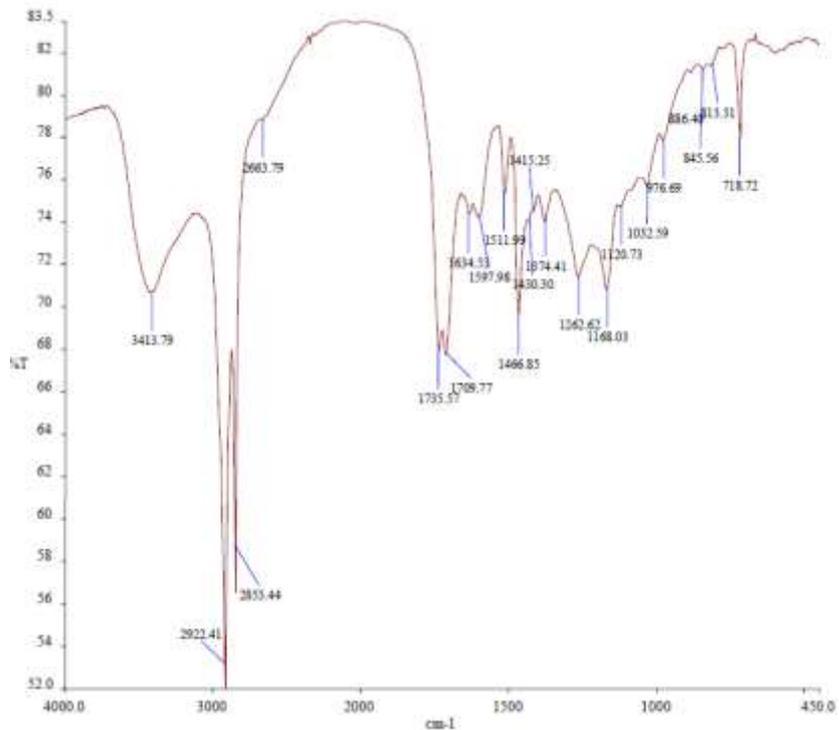


Рисунок 3.25 – ИК-спектр лигнина, выделенного из торфа, подвергнутого кавитационному воздействию в водном растворе гидроксида калия

Таблица 3.9 – Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах лигнинов к оптическим плотностям лигнина исходного торфа

Образец	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 _{KOH}	0,55	0,71	0,67	0,59	0,59	0,64	0,60

Интенсивность гидролиза и последующего окисления тем выше, чем больше константа основности щёлочи, которая была применена при кавитационном воздействии. Отмечено окисление гидроксильных групп, образующихся в результате гидролиза (уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3400 см⁻¹, характеризующей валентные колебания O–H). Продуктами их окисления являются карбонильные и карбоксильные группы. Однако, уменьшение интенсивности полос поглощения при 1630 см⁻¹ (валентные колебания C=O в карбонильных несопряженных группах [357]) и 1740 см⁻¹ (валентные колебания C=O в карбоксильных группах [357]) указывает на их участие в дальнейших превращениях лигнина. Допустимо предположить протекание реакций декарбоксилирования образующихся карбоксильных групп.

Процесс окисления бензольных колец лигнина (полоса поглощения при 1600 см⁻¹, характеризующая скелетные колебания бензольного кольца) взаимосвязан с изменением числа бензольных и карбонильных групп. Возможно, причина этого связана с бензохинонной природой основной части образующихся карбонильных групп.

Таким образом, ароматические ядра лигнина характеризуются наибольшей химической устойчивостью к трансформации в исследуемых условиях. С учетом описанных изменений лигнина, следует ожидать наиболее частого присутствия в его структуре ароматических фрагментов. Дальнейшая интерпретация спектров основана на сопоставлении спектральных характеристик (полос поглощения) функциональных групп и интенсивности

полосы при 1600 см^{-1} [357], характеризующей число ароматических полисопряженных связей в препаратах лигнина (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах лигнинов

Образец	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 _{ИТ}	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

Основными структурными звеньями образцов лигнина являются окисленные гваяцильные и гидрохинонные фрагменты, соединенные С–С связями метиленовой группы или эфирными связями. Гваяцильные фрагменты подвержены окислительной трансформации в производные 3,4-дигидроксибензойной кислоты (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Функциональный состав лигнинов торфа, подвергнутого кавитационной обработке в различных щелочах

В процентах массовых

Образец	Содержание групп		
	–COOH	–ОН _{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

В процессе механохимического воздействия препараты лигнина накапливают фенольные и карбонильные группы, гипотетически входящие в состав хинонных и гидрохинонных фрагментов. Дальнейшее окисление фрагментов 3,4-дигидроксибензойной кислоты приводит к образованию пирокатехинных и орто-бензохинонных структур. Последующее окисление приводит к разрушению целостности бензольного кольца с образованием двух карбоксильных групп по месту разрыва С–С связи.

Всё сказанное выше можно обобщить в виде следующей схемы химических превращений лигнина (рисунок 3.26).

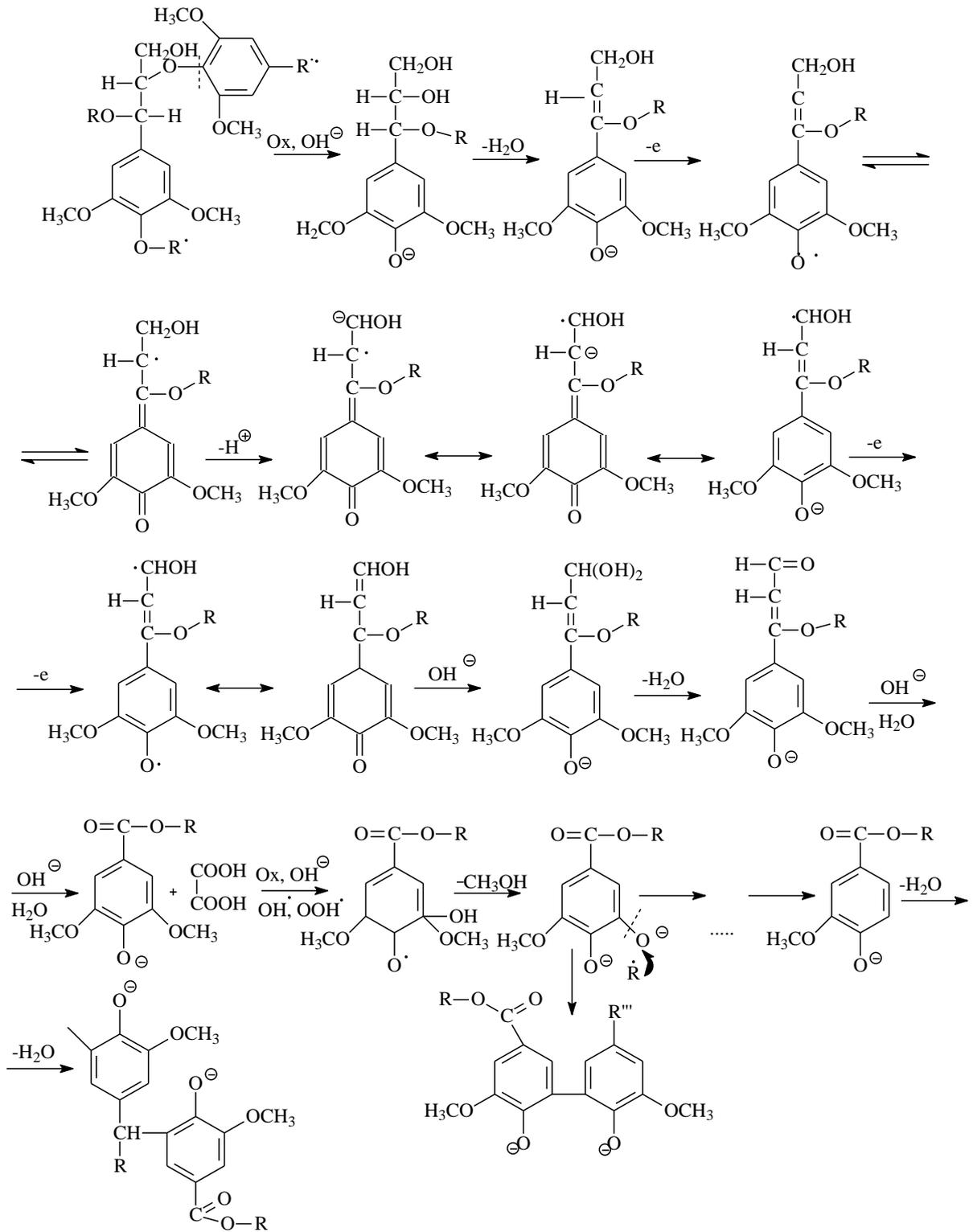


Рисунок 3.26 – Схема химических превращений лигнина при кавитационном воздействии на древесные отходы и торф в щелочной среде

3.3.2 Химические превращения полиоз при механохимическом воздействии

До 70 % биомассы дерева сложены углеводными компонентами [192]. Некоторое количество из них в процессе гумификации формируют периферическую часть молекул гуминовых кислот [5]. В этой связи, участие полиозных фрагментов древесных отходов и торфа в процессе его механохимического преобразования требует отдельного исследования и повествования.

Объектами исследования являлись:

– холоцеллюлоза, выделенная из продуктов, полученных в процессе кавитационного воздействия на торф или трибохимически оксиаммонизированную древесину сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) в растворе щёлочи с концентрацией 1 моль/л;

– целлюлоза, выделенная из: продукта кавитационной обработки торфа; исходного торфа; оксиаммонизированной древесины сосны и оксиаммонизированной древесины сосны, подвергнутой кавитационному воздействию.

Объекты исследования выделены из продукта гидродинамического кавитационного воздействия водно-щелочных растворов верхового олиготрофного торфа со степенью разложения (R) 20 %, трибохимического окислительного аммонолиза древесной биомассы сосны обыкновенной, произрастающей на территории Советского района ХМАО – Югры (таблицы 3.12, 3.13).

Углеводная часть клеточной стенки также подвержена значительным изменениям (таблица 3.14). Снижение её массовой доли в твёрдом остатке (см. таблицу 3.13), наряду с существенным уменьшением степени полимеризации целлюлозы (таблица 3.14), указывает на гидролитическую

деструкцию в процессе кавитационной обработки древесных отходов и торфа в растворе щёлочи.

Таблица 3.12 – Содержание основных компонентов в составе древесины сосны, подвергнутой механохимическому воздействию в водном растворе щёлочи

В процентах массовых

Компонент	Древесина сосны	Продукт трибохимического окисления древесины сосны персульфатом аммония в среде водного аммиака	Продукт сонолиза оксиаммонизированной древесины сосны
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 3.13 – Содержание основных компонентов в составе верхового торфа, подвергнутого сонолизу в водном растворе щёлочи

В процентах массовых

Компонент	Исходный торф	Твёрдый остаток сонолиза торфа в водном растворе щёлочи		
		NH ₃ ·H ₂ O	KOH	NaOH
Экстрактивные вещества	10,6±0,6	3,0±0,9	2,2±0,8	3,6±1,1
Целлюлоза	37,3±1,4	16,48±0,3	10,1±1,1	8,5±0,9
Лигнин	15,9±1,3	5,55±0,9	6,7±1,5	6,1±1,8
Гуминовые кислоты	19,9±3,1	51,15±1,2	51,7±3,9	52,4±2,3
Водорастворимые вещества	16,2	23,8	29,1	29,4

Таблица 3.14 – Степень полимеризации целлюлоз, выделенных из твёрдого остатка торфа и оксиаммонизированной древесины сосны после кавитационного воздействия в водных растворах щелочей

Образец целлюлозы	Степень полимеризации
выделенный из исходного торфа	215
выделенный из оксиаммонизированной древесины сосны	130
выделенный из твёрдого остатка торфа в водном растворе NH ₃ ·H ₂ O	84
выделенный из твёрдого остатка торфа в растворе NaOH	72
выделенный из твёрдого остатка торфа в растворе KOH	70
выделенный из продукта кавитационной обработки оксиаммонизированной древесины сосны	70

Гидролитическая деструкция полиоз 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 3.15).

Таблица 3.15 – Элементный состав и атомные отношения целлюлоз, выделенных из твёрдого остатка торфа и оксиаммонизированной древесины сосны после кавитационной обработки в водных растворах щелочей

Содержание элементов в процентах массовых

Образец целлюлозы	С	Н	N	О	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
Оксиаммонизированная древесина сосны	38,5±0,3	5,9±0,1	0,9±0,0	54,7	1,8	1,1	0,02
Торфа, окисленного в NH ₃ ·H ₂ 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 кавитационной обработки оксиаммонизированной древесины сосны	38,4±0,3	5,1±0,0	1,1±0,0	55,4	1,6	1,1	0,02

Согласно представленным данным, в условиях сонолиза древесных отходов и торфа их углеводная часть подвержена окислению. Интенсивность окислительной трансформации целлюлозы тем выше, чем больше сила основания, которое используется в качестве щелочной среды процесса сонолиза.

Другой немаловажной особенностью полученных полиоз является наличие в составе их молекул элементного азота. Сонолиз торфа приводит к отщеплению некоторого количества элементного азота, причём этот процесс напрямую коррелирует с силой используемого в процессе основания. Очевидным объяснением такого рода превращений может стать интенсивный щелочной гидролиз β-D-глюкозидной связи, приводящий, в том числе, к

переходу в раствор мономеров полиоз, содержащих в своём составе органически связанный азот.

Согласно представленным экспериментальным данным, увеличение числа кислородных атомов в структуре молекул целлюлоз происходит одновременно с уменьшением числа углеродных атомов. Столь значительные изменения структуры молекулы целлюлозы могут быть объяснены окислением гидроксильных групп и накоплением заметного числа карбоксильных и карбонильных групп.

Интенсивность окисления целлюлозы также определяется константой основности щелочи (см. таблицу 3.8), использованной в процессе кавитационной обработки. Деструкция полиозы сопровождается значительным уменьшением элементного углерода. Предположительно, на стадии трибохимической обработки сырья окислению подвергается первичный гидроксил глюкозидного кольца [185], трансформируя окисленные участки цепи целлюлозы в структуру, напоминающую полиглюкуроновую кислоту. Дальнейшее кавитационное воздействие водно-щелочных растворов приводит к декарбоксилированию. В результате, глюкуроновый фрагмент окисленной целлюлозы трансформируется в ксилозидный. Молекула окисленной целлюлозы превращается в нерегулярный полимер полиглюкуроноксилозной химической природы (рисунок 3.27).

Результаты анализа функционального состава целлюлоз подтверждают правоту данного предположения (таблица 3.16). Интенсивность описанного процесса трансформации определяется величиной константы основности использованного основания. Данный критерий предопределяет интенсивность щелочного гидролиза полиоз и возможность окислительного расщепления глюкозидного кольца в полимере.

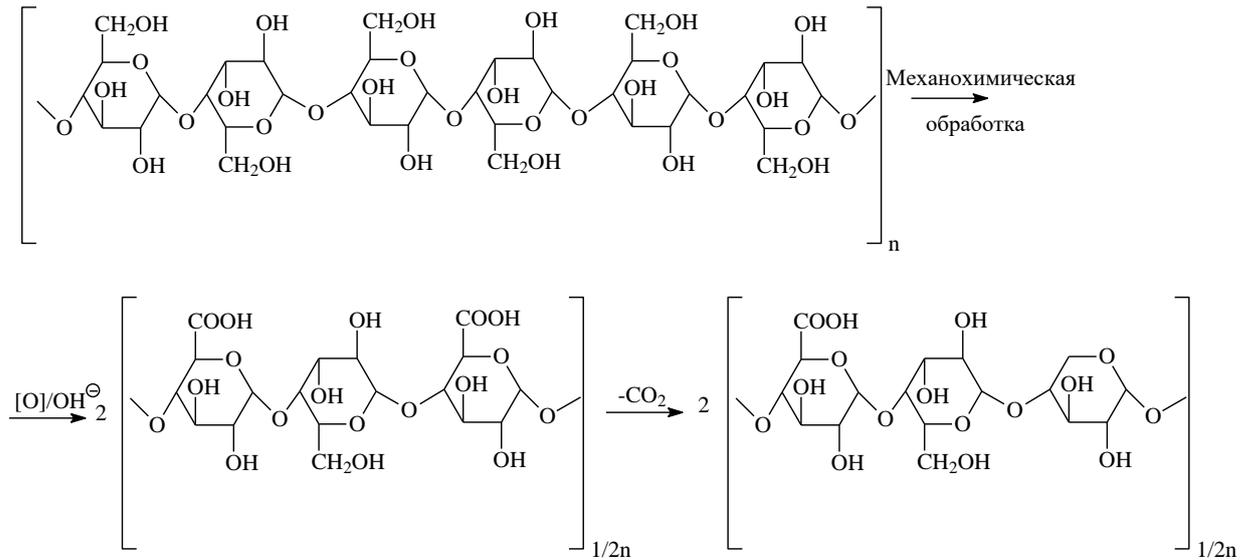


Рисунок 3.27 – Схема механохимически обусловленной окислительной трансформации целлюлозы

Таблица 3.16 – Функциональный состав целлюлозы, выделенной из торфа, подвергнутого кавитационному воздействию в водных растворах щелочей

В процентах массовых

Образец целлюлозы	-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 описанного процесса трансформации определяется величиной константы основности использованного основания (см. таблицу 3.8). Данный критерий предопределяет интенсивность щелочного гидролиза полиоз.

Данные ИК-спектроскопии целлюлоз, подтверждают справедливость сказанного (рисунки 3.28-3.31).

Так, в молекуле целлюлозы происходит уменьшение числа первичных гидроксильных групп (полосы поглощения при 2922 см^{-1} 1280 см^{-1}). Происходит уменьшение общего числа карбоксильных (полоса поглощения при 1740 см^{-1}) и карбонильных групп (полоса поглощения при 1630 см^{-1}).

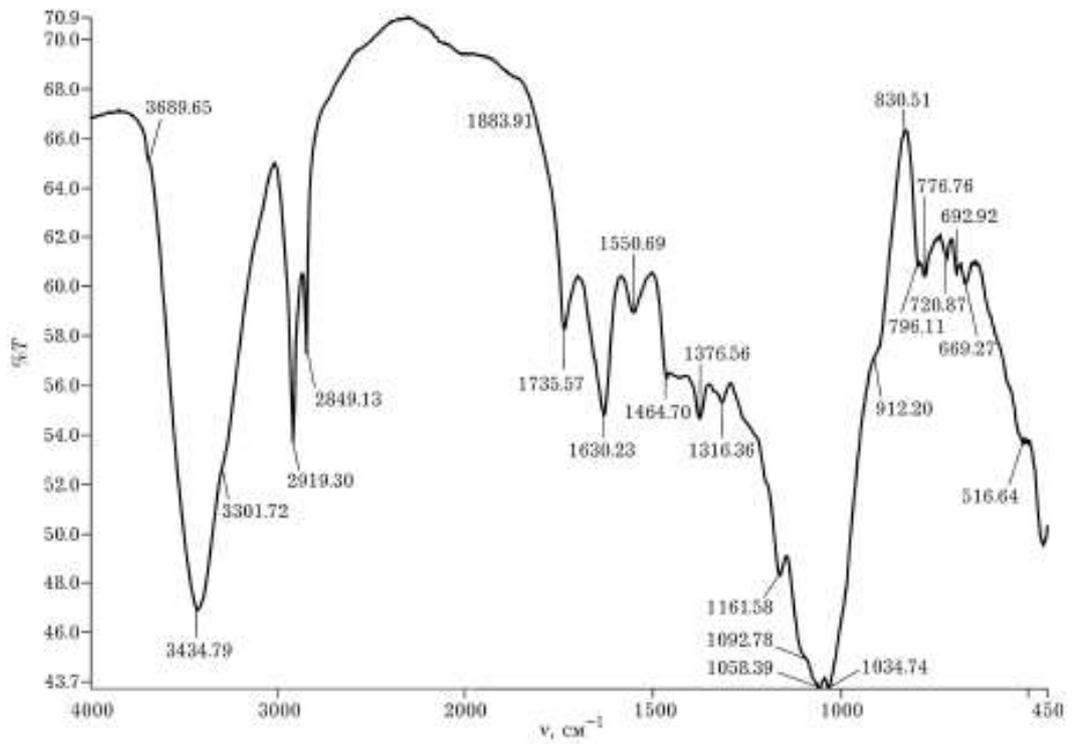


Рисунок 3.28 – ИК-спектр целлюлозы исходного торфа

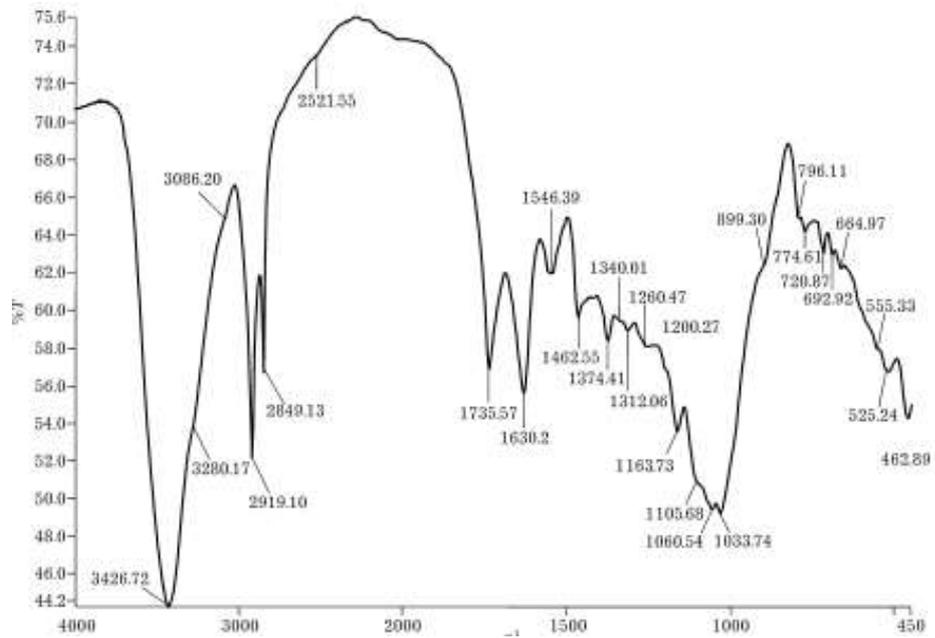


Рисунок 3.29 – ИК-спектр целлюлозы, выделенной из торфа после кавитационного воздействия в водном растворе аммиака

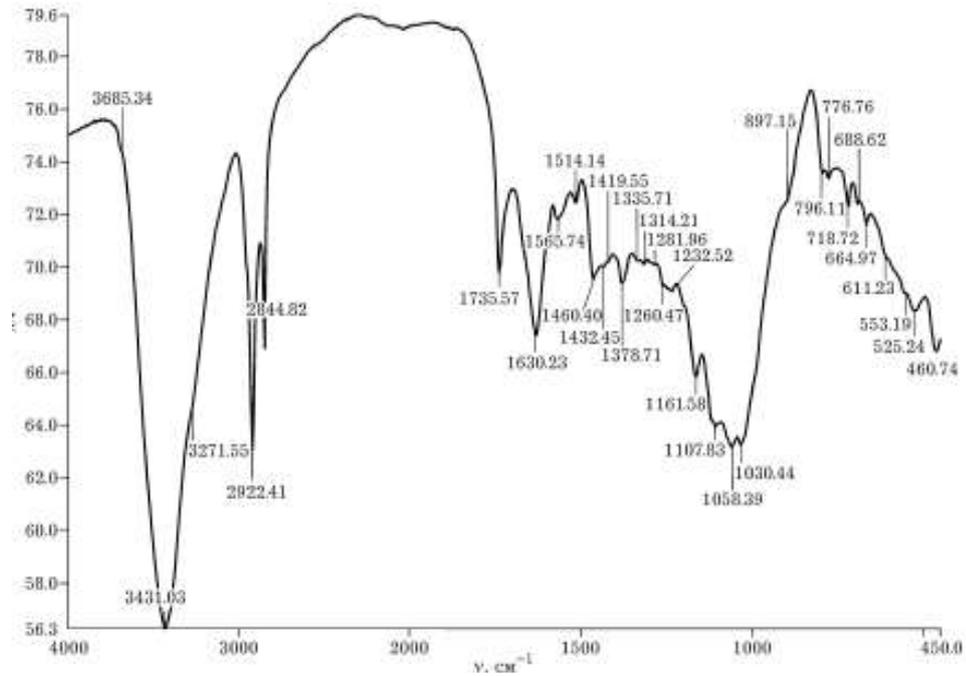


Рисунок 3.30 – ИК-спектр целлюлозы, выделенной из торфа после кавитационной обработки в водном растворе гидроксида натрия

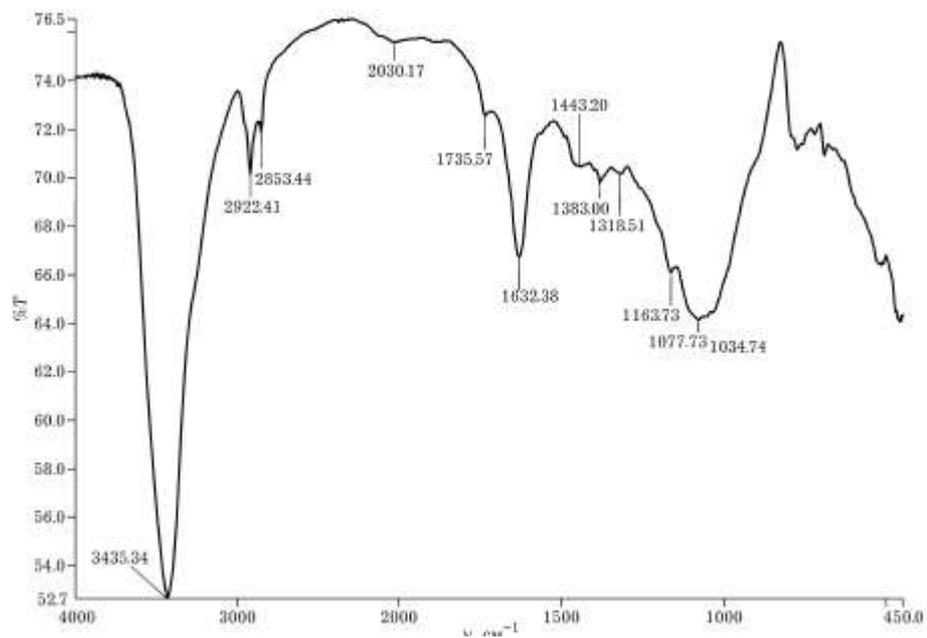


Рисунок 3.31 – ИК-спектр целлюлозы, выделенной из торфа после кавитационной обработки в водном растворе гидроксида калия

Сохранение полос поглощения при 2922 см^{-1} и 1280 см^{-1} при уменьшении их интенсивности указывает на то, что первичные гидроксилы окисляются в цепи полимера не регулярно. Вследствие этого, молекула окисленной

целлюлозы построена из случайно повторяющихся мономеров глюкозы, глюкуроновой кислоты, ксилозы и продуктов их дальнейшего окисления.

Химическая трансформация углеводной части древесных отходов и торфа описывается следующей схемой (рисунок 3.32):

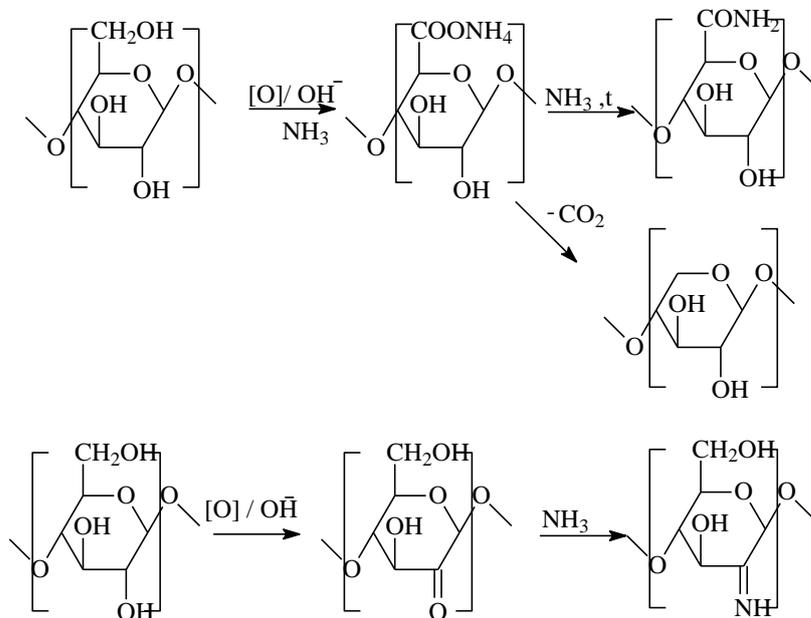


Рисунок 3.32 – Схема окислительного аммонолиза целлюлозы при механохимическом воздействии

3.3.3 Химические превращения торфяных восков при кавитационном механохимическом воздействии

Объектом исследования был торфяной воск, выделенный методом экстракции петролейным эфиром 40-70 по Грefe из твёрдого остатка кавитационной обработкой верхового олиготорофного торфа ($R = 20\%$), произведённой в водно-аммиачном растворе. Для сравнительного описания в качестве эталона из исходного торфяного сырья выделен воск.

Исследование петролейных экстрактов торфяного воска, выделенных из твёрдого остатка торфа, показало, что его массовая доля в процессе кавитационной обработки существенно снижается (таблица 3.17). При этом

воск подвержен окислению и фиксации азота из водно-аммиачного раствора реакционной среды (таблица 3.18).

Таблица 3.17 – Практический выход торфяного воска

В процентах массовых

Исследуемый образец	Практический выход воска
Исходный торф	2,57±0,30
Твёрдый остаток торфа	2,34±0,39
Твёрдый остаток торфа в пересчете на исходное вещество	1,17

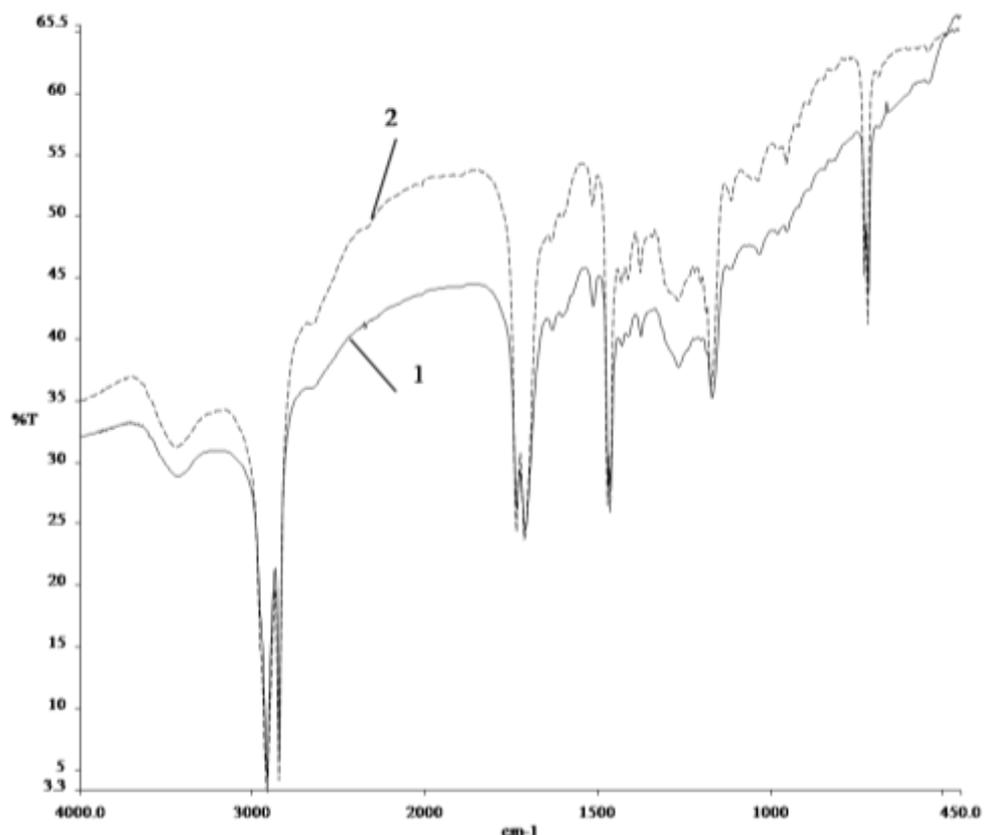
Таблица 3.18 – Элементный состав и атомные отношения воска

Содержание элементов в процентах массовых

Образец воска	N	C	H	O	H/C	O/C	N/C
Исходного торфа	0	77,2±0,9	10,9±1,4	12,6±2,3	0,847	0,058	0,000
Оксиаммонизированного торфа	0,4±0,0	79,0±0,7	12,6±0,1	8,0±0,7	0,957	0,038	0,004

Кавитационная обработка торфяного сырья в водно-щелочных средах способствует протеканию конденсационных превращений торфяного воска, выражающихся в уменьшении числа кислородсодержащих групп и образованием на их месте углерод-углеродных связей. Согласно данным атомных отношений для воска процесс образования С-С связей более выражен, в сравнении с окислительными процессами. Рост отношения О/С указывает на вовлеченность кислородсодержащих функциональных групп в конденсационные процессы воска. Наиболее вероятный механизм конденсационных превращений торфяных восков при кавитационной обработке в щелочных средах – альдольная конденсация [358].

Данные элементного анализа также допускают взаимодействие воска с аммиаком посредством взаимодействия образующихся в результате окисления карбонильных групп с молекулами аммиака, с образованием иминов. Альтернативным может быть фиксация азота через образование карбамидных групп. Возможность такого рода превращений подтверждается данными ИК-спектроскопии (с оговоркой о неразличимости связей С-N и С-O (рисунок 3.33, таблица 3.19)).



1 – воск, полученный из исходного торфа; 2 – воск, полученный из твёрдого остатка торфа

Рисунок 3.33 – ИК-спектры восков

Таблица 3.19 – Характеристические частоты ИК-спектров торфяных восков
В обратных сантиметрах

Максимум полосы поглощения		Отнесение полосы поглощения
воск продукта оксиаммонолиза	воск торфа	
3402	3383	Валентные колебания ОН-групп
2970	2970	Валентные колебания С–Н метильных и метиленовых групп (и (или) альдегидов)
2870	2870	
2607	2607	Валентные колебания ОН-групп
1720	1720	Валентные колебания карбоксильных и карбонильных групп
1462	1462	Деформационные колебания С–Н связей
1420	1420	Метиленовые группы, связанные с карбоксильной или карбонильной группами
1266	1266	Валентные колебания СО-связей простых эфиров
1080	1080	Деформационные колебания С–О связей во вторичных спиртах
720	720	Валентные колебания С–С связей

Так, у торфяного воска, выделенного из твёрдого остатка, наблюдается увеличение полос поглощения при длине волн 720, 1462, 2920 и 2850 см⁻¹,

указывающее на рост числа метиленовых групп. Образование дополнительного числа карбонильных и карбоксильных групп подтверждается повышением интенсивности полос поглощения при 1720 и 1740 см^{-1} соответственно. На образование дополнительного количества гидроксильных групп, связанных с вторичным атомом углерода, указывает рост интенсивности полосы при 1080 см^{-1} .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают высказанное ранее предположение об интенсивно протекающем в составе торфяного воска щелочном гидролизе, сопровождающемся окислением спиртов до альдегидов с их последующей альдольной конденсацией, по приведенной ниже схеме, на примере цетилового эфира пальметиновой кислоты (рисунок 3.34):

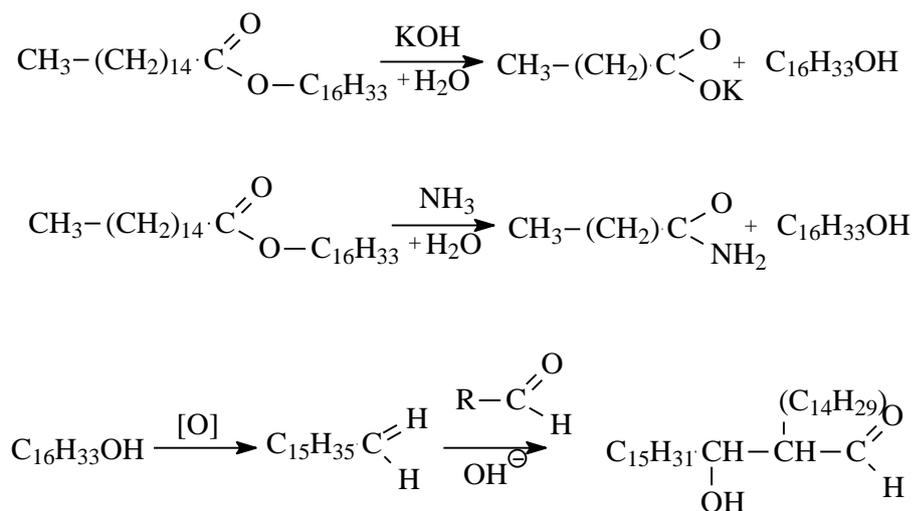


Рисунок 3.34 – Схема основных направлений химических превращений восков торфа, на примере цетилового эфира пальметиновой кислоты, протекающих при кавитационном воздействии водно-щелочных сред

3.4 Образование гуминовых веществ при механохимическом кавитационном воздействии в водно-щелочных средах

В разделе 3.1 показано, что кавитационное воздействие в водно-щелочных средах является наиболее полным методом количественного извлечения гуминовых кислот из торфа. Таким образом, можно полагать, что твёрдый остаток торфа после такого воздействия лишён гуминовых кислот. Ранее представленные факты, а также излагаемый далее материал указывает на возможность искусственного образования гуминовых веществ из компонентов древесных отходов и торфа. Для проверки данной гипотезы, твёрдый остаток торфа, полученный в рамках механохимической кавитационной обработки торфа и являющийся отходом, был отделен от жидкой фазы, промыт 0,1 моль/л раствором соответствующей щёлочи до бесцветной окраски промывных вод, высушен и доведён до постоянной массы. Полученный таким образом твёрдый остаток торфа далее использовался в качестве сырья для проведения дальнейших опытов.

Навеску твёрдого остатка торфа обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции А.Д. Петракова с частотой вращения ротора 3000 об/мин раствором щёлочи с концентрацией 1 моль/л, продолжительностью 10 минут с последующим разделением смеси центрифугированием. В качестве щелочей применяли водные растворы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH и KOH .

Из жидкой фазы добавлением раствора 10 %-ной серной кислоты до значения $\text{pH}=2$ осаждали исследуемые вещества, промывали их дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах сульфат-ионов, высушивали, доводя до постоянной массы, гравиметрическим методом определяли выход исследуемых веществ и проверяли их на предмет соответствия гуминовым кислотам. Для установления соответствия

полученных веществ гуминовой природе, параллельно выделяли гуминовые кислоты из исходного сырья стандартной для почвоведения методикой [359]. Для всех полученных образцов исследовался элементный состав и производилось снятие ИК-спектров в бромиде калия с массовой долей образца 1 %. Вискозиметрическим методом была оценена молекулярная масса полученных веществ.

Данные таблицы 3.20 указывают на то, что дополнительная кавитационная обработка твёрдого остатка торфа позволяет извлечь вещества, растворимые в щёлочи и не растворимые в воде. Для установления природы полученных веществ определён их элементный состав (таблица 3.21).

Таблица 3.20 – Выход веществ, полученных водно-щелочной экстракцией
В процентах массовых

Тип основания, используемый в опыте	Выход веществ после кавитационной обработки твёрдого остатка торфа	Выход гуминовых кислот по способу [341]	Выход гуминовых кислот по способу [346]
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,0±0,8	51,2±1,2	–
NaOH	15,4±0,9	51,8±3,9	19,9±3,1
KOH	15,1±0,9	52,4±2,3	–

Таблица 3.21 – Элементный состав веществ, полученных в растворе NaOH
Содержание элементов в процентах массовых

Образец	Содержание элементов				H/C	N/C	O/C
	C	H	N	O			
Гуминовые кислоты, полученные по методике [346]	55,41±0,40	5,33±0,08	3,36±0,01	35,90	1,1	$5,2 \times 10^{-2}$	0,5
Гуминовые кислоты, полученные по методике [341]	57,76±0,08	6,16±0,07	2,25±0,03	33,83	1,3	$3,3 \times 10^{-2}$	0,4
Вещество, полученное из твёрдого остатка торфа	57,71±0,18	6,72±0,01	2,09±0,01	33,48	1,4	$3,1 \times 10^{-2}$	0,4

Близость элементного состава полученных веществ подтверждает гипотезу автора об образовании гуминовых кислот при кавитационной

обработке торфа. Особенностью элементного состава образующихся веществ является большее количество углерод-углеродных и углерод-водородных связей в их составе, по сравнению с гуминовыми кислотами природного генезиса. Такое увеличение происходит за счёт уменьшения общего количества кислородсодержащих функциональных групп в составе образующихся молекул гуминовых кислот.

Более детальное представление о родстве химической природы полученных веществ можно сделать на основе данных ИК-спектроскопии (рисунок 3.35). Характеризуя отношения интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах полученных веществ (таблица 3.22), следует также отметить их сходство с химической природой гуминовых кислот природного генезиса по набору функциональных групп и отношению каркасной и периферической частей молекулы гуминовой кислоты (D_{2920}/D_{1610}).

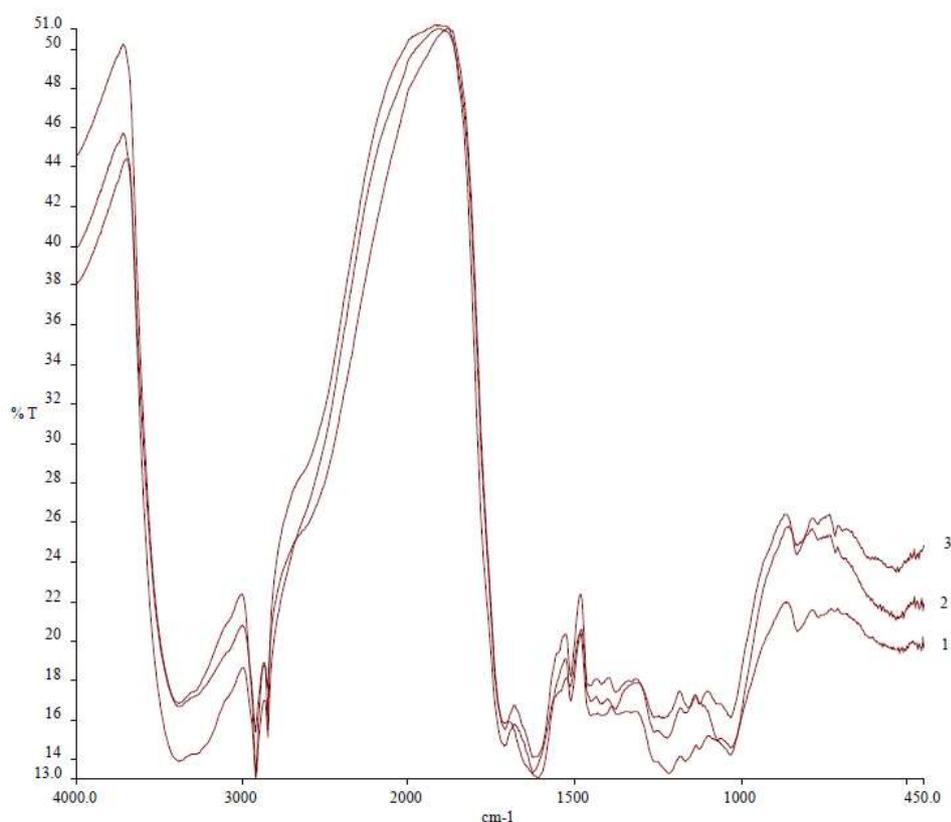


Рисунок 3.35 – ИК-спектры гуминовых кислот по способу [349] (1), гуминовых кислот по способу [359] (2) и вещества, полученного из твёрдого остатка торфа (3)

Таблица 3.22 – 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}
Гуминовые кислоты, полученные по методике [346]	0,96	0,98	0,99	0,98	0,98
Гуминовые кислоты, полученные по методике [341]	0,99	0,97	0,97	1,01	0,98
Вещество, полученное из твёрдого остатка торфа	0,99	1,04	1,07	0,92	–

Гуминовые кислоты, полученные кавитационным воздействием твёрдого остатка торфа, отличает большая доля гидроксильных (D_{3400}/D_{1610}), карбоксильных (D_{1710}/D_{1610}) и карбонильных групп (D_{1260}/D_{1610}), по отношению к общему числу ароматическому углеродному скелету молекулы гуминовой кислоты. Это должно придавать молекуле большую гидрофильность и, возможно, большую биологическую активность.

Отличительной особенностью искусственно полученных гуминовых кислот является значение их молекулярных масс, а также их унимодальное молекулярно-массовое распределение (таблица 3.23). Наряду с образованием «новых» молекул, «нативные» гуминовые кислоты торфа в процессе кавитационной обработки увеличивают молекулярную массу в 1,7 раза вследствие конденсационных процессов.

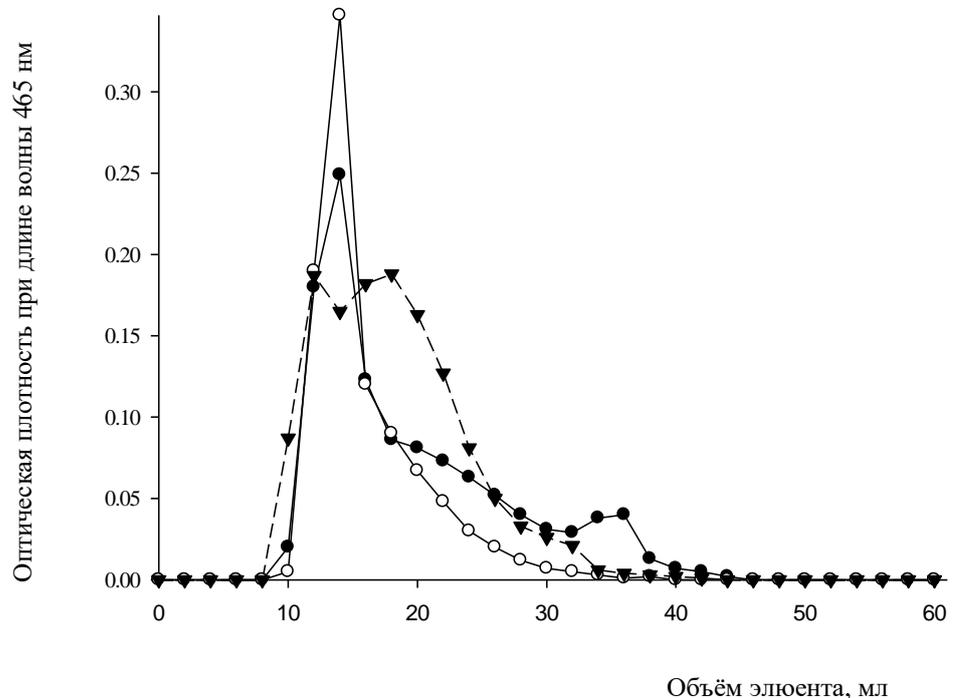
Таблица 3.23 – Молекулярные массы веществ, полученных в растворе NaOH

В дальтонах

Название образца	<i>ММ</i>
Гуминовые кислоты, полученные по методике [359]	61400±2250
Гуминовые кислоты, полученные по методике [349]	105500±5000
Вещество, полученное из твёрдого остатка торфа	517000±3260

Анализ молекулярно-массового распределения полученных полимеров показывает, что механохимическое воздействие уменьшает распределение

полиmodalности фракций, входящих в состав образующихся гуминовых кислот (рисунок 3.36).



▼ – Гуминовые кислоты, полученные по методике [346]; ● – Гуминовые кислоты, полученные по методике [341]; ○ – вещество, полученное из твёрдого остатка торфа путём повторной кавитационной обработки

Рисунок 3.36 – Гель-хроматограммы полученных гуминовых кислот

Исходя из представленных данных, можно с уверенностью говорить о тенденции к образованию унимодального молекулярно-массового распределения образующихся при механохимическом воздействии гуминовых кислот. Данное обстоятельство должно положительным образом влиять на регулярность свойств получаемых гуминовых кислот.

Результаты исследования химической природы вещества, полученного механохимически из твёрдого остатка, на основе сопоставления его элементного состава (см. таблицу 3.21), качественного и количественного состава функциональных групп (см. рисунок 3.35, таблицу 3.22), величины молекулярной массы (см. таблицу 3.23) и характера молекулярно-массового распределения (см. рисунок 3.23) с гуминовыми кислотами, выделенными и полученными кавитационной обработкой, свидетельствуют об идентичности

их строения. На основании чего можно утверждать, что кавитационное воздействие водно-щелочных сред на лигноуглеводные материалы трансформирует их основные компоненты в гуминовые кислоты со значительным практическим выходом (см. рисунки 3.13, 3.14). Причиной образования гуминовых веществ в процессе кавитационного воздействия на древесные отходы и торф в водно-щелочных средах является общий с процессом гумификации набор химических превращений. Так, подобно микробному разрушению в процессе гумификации, при кавитационном воздействии происходит механодеструкция молекул полиоз до водорастворимых веществ (см. рисунок 3.19). Механодеструкция целлюлозы, наряду с сонолизом водных сред (см. рисунок 3.12), генерирует большое количество свободнорадикальных состояний, которые переносятся на ароматические структуры лигнина. Сложные свободно-радикальные реакции лигнина при кавитационной обработке (см. рисунок 3.28) по своей природе идентичны процессам образования гуминовых веществ в природе (см. рисунок 1.9). Частичное сохранение в структуре древесных отходов и торфа лигноуглеводных связей, наряду с конденсацией восков и экстрактивных веществ с лигнином (см. рисунок 3.34), генерирует периферическую часть гуминовых кислот, завершая процесс их формирования при кавитационной обработке. Отличительной особенностью искусственно полученных веществ гуминовой природы является размер молекулы, характеризующийся на порядок большей молекулярной массой, а также её унимодальным молекулярно-массовым распределением.

3.5 Особенности молекулярного строения гуминовых кислот, полученных механохимическим способом при кавитационном воздействии

Количественная ^{13}C ЯМР спектроскопия – один из наиболее информативных методов физико-химического исследования химической природы гуминовых кислот [29, 339, 360, 361]. Метод позволяет на основе анализа численных интегральных интенсивностей уширенных сигналов спектра и результатов элементного анализа охарактеризовать функциональный состав химических групп, входящих в состав исследуемых гуминовых кислот. Такой подход делает возможным при минимальных трудозатратах получить наиболее достоверные и полные сведения о химическом строении исследуемых веществ. В качестве объектов исследования использовались образцы гуминовых кислот, полученные в результате гидродинамического кавитационного воздействия (сонолиза) водно-щелочных растворов торфа, а также продукта трибохимического окислительного аммонолиза древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*). Механохимическая обработка воспроизводила способы [349] и [362] соответственно. Основное и единственное различие в методике сонолиза торфяного сырья заключается в химической природе раствора щёлочи, используемого для обработки. Для получения образца гуминовых кислот №2 в качестве щёлочи был использован водный раствор гидроксида калия, образца гуминовых кислот №3 – водный раствор гидроксида натрия, образца гуминовых кислот №4 – водный раствор аммиака.

Получение образца гуминовых кислот №5 из древесных отходов (опила гидролизного сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*)) проводили следующим образом. Опил гидролизный подвергался окислительному аммонолизу под действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в условиях механохимического воздействия в

виброцентробежной мельнице ВМ-30. Далее продукт окислительного аммонолиза, после высушивания и доведения до постоянной массы, подвергался сонолизу в водном растворе КОН с концентрацией 1 моль/л в течение 10 мин с последующим разделением смеси центрифугированием. Сонолиз продукта окислительного аммонолиза проводился в роторном кавитационном аппарате конструкции А.Д. Петракова [337] с частотой вращения ротора 3000 об/мин. Полученную суспензию разделяли центрифугированием. Затем из жидкой фазы осаждали гуминовые кислоты подкислением 10 %-ым раствором серной кислоты до pH 2. Дальнейшие действия по выделению гуминовых кислот проводили согласно методике Д.С. Орлова [363]. Для сравнительного анализа химического состава гуминовых кислот исходного торфа по методике Д.С. Орлова [363] был выделен образец №1 истинных (нативных) гуминовых кислот.

Полученные образцы гуминовых кислот исследовались методами элементного анализа, а также методом количественной ^{13}C ЯМР спектроскопии (рисунки 3.37-3.44). Количественная ^{13}C ЯМР спектроскопия гуминовых кислот проводилась по методике [339]. Для этого навеску образца гуминовых кислот массой 20-50 мг растворяли в 0,5 моль/л NaOH/D₂O и помещали в ампулу с внешним диаметром 5 мм. Спектры ЯМР ^{13}C были получены на спектрометре Bruker DRX-500 на частоте 125,76 МГц. Для исключения ядерного эффекта Оверхаузера запись спектров ЯМР ^{13}C проводилась с подавлением протонов в режиме INGATE. В качестве внешнего стандарта использовался тетраметилселан (ТМС). Спектры снимались с задержкой между импульсами в 1 с. Для количественной оценки спектральных характеристик гуминовых кислот использовались результаты анализа элементного состава (таблица 3.24).

Отнесение отдельных диапазонов химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H проведено в соответствии с работой [339]. Результаты

количественного анализа препаратов методом ЯМР ^1H и ^{13}C представлены в виде относительного содержания $q_x = I_x/I_{\text{общ}}$ (таблица 3.25).

Таблица 3.24 – Элементный состав и атомные отношения гуминовых кислот

В процентах массовых на беззольное вещество

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6<*>
С	55,27±0,40	41,50±1,16	57,76±0,08	57,95±0,28	55,13±0,14	50,05±0,13
Н	5,34±0,08	5,18±0,12	6,16±0,07	6,42±0,15	6,20±0,02	5,34±0,11
N	3,56±0,01	1,51±0,02	2,25±0,03	1,99±0,21	3,86±0,10	0,78±0,02
О	35,53	51,51	33,53	33,64	34,51	43,83

<*> – продукт кавитационного воздействия на кору сосны в КОН

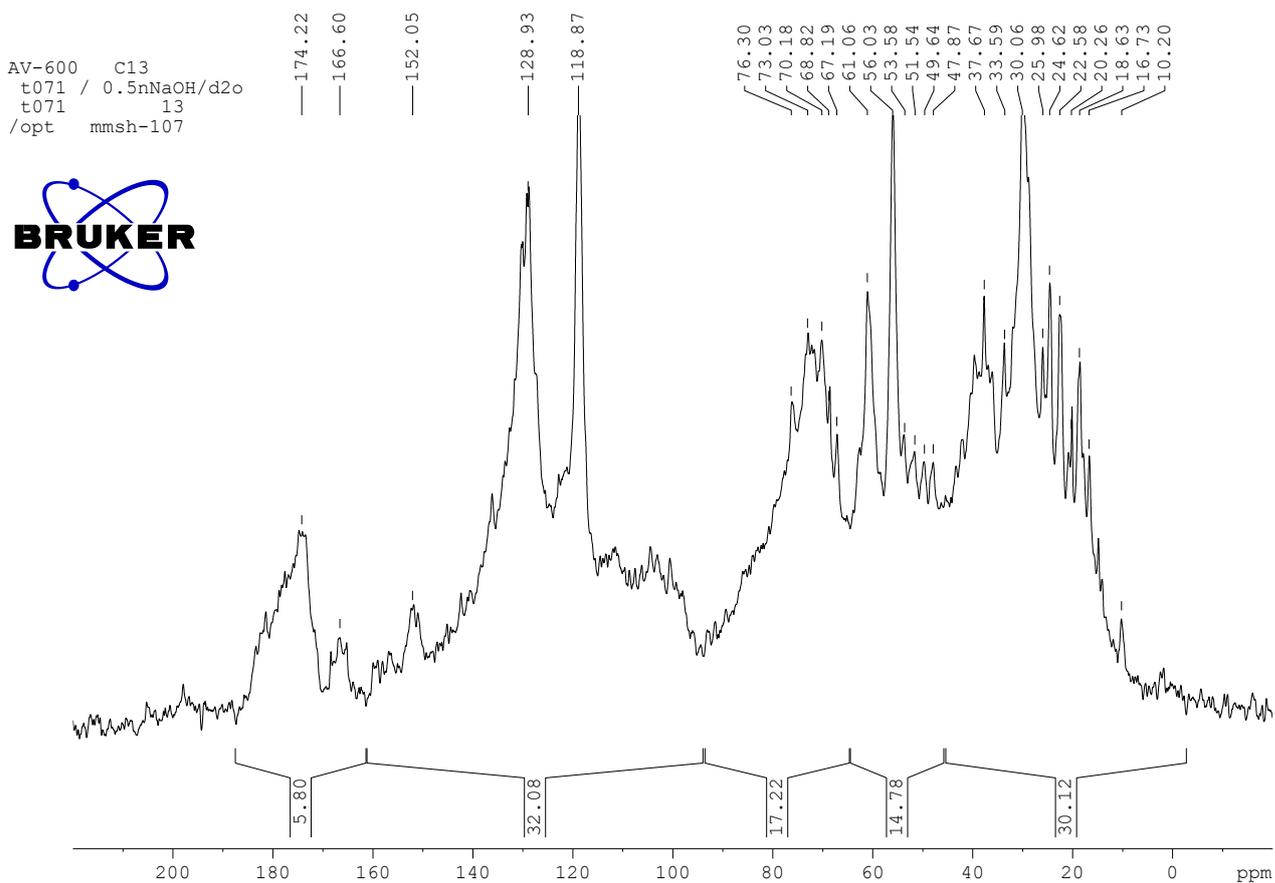


Рисунок 3.37 – ^{13}C ЯМР-спектр гуминовой кислоты исходного торфа

AV-600 C13
 t072 / 0.5nNaOH/d2o
 t072 13
 /opt mmsh-107

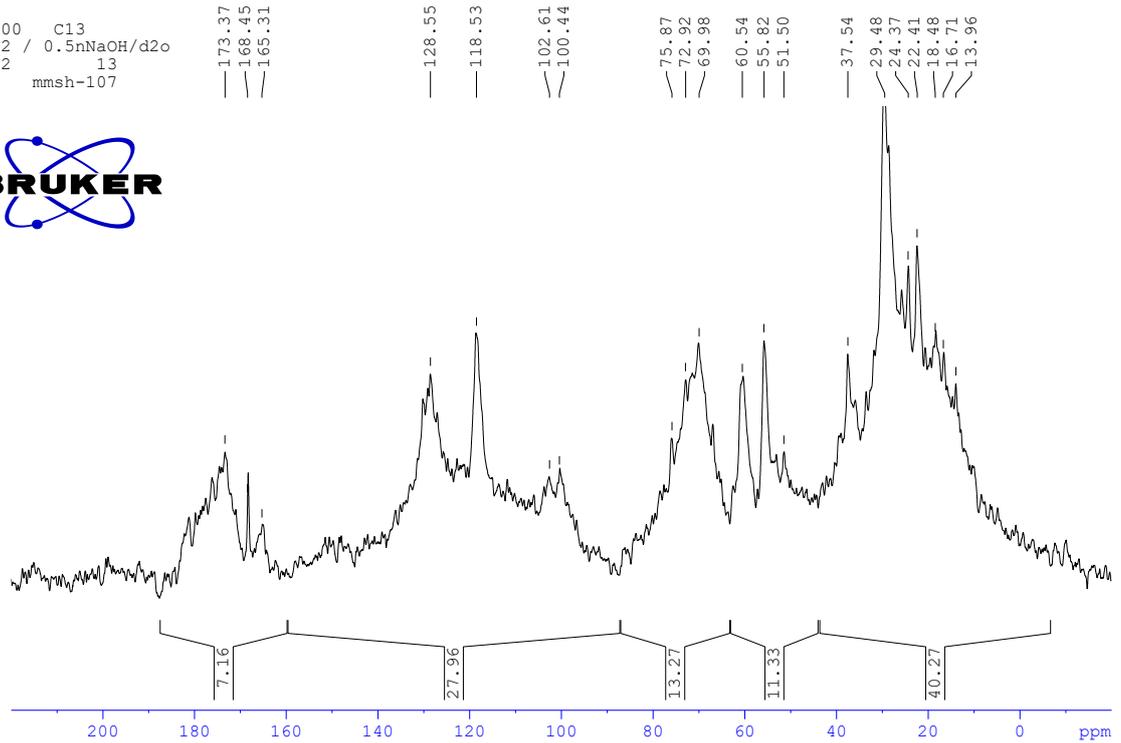


Рисунок 3.38 – C^{13} ЯМР-спектр гуминовой кислоты, выделенной из торфа после кавитационного воздействия в водном растворе аммиака

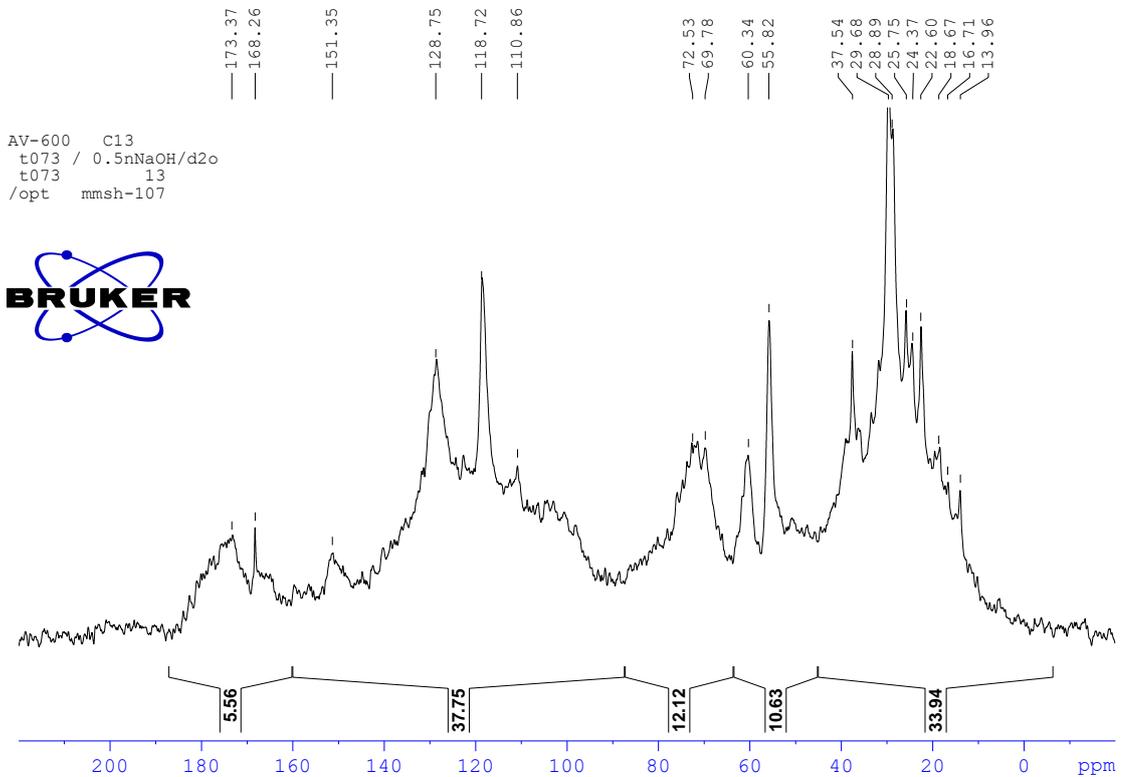


Рисунок 3.39 – C^{13} ЯМР-спектр гуминовой кислоты, выделенной из торфа после кавитационного воздействия в водном растворе гидроксида натрия

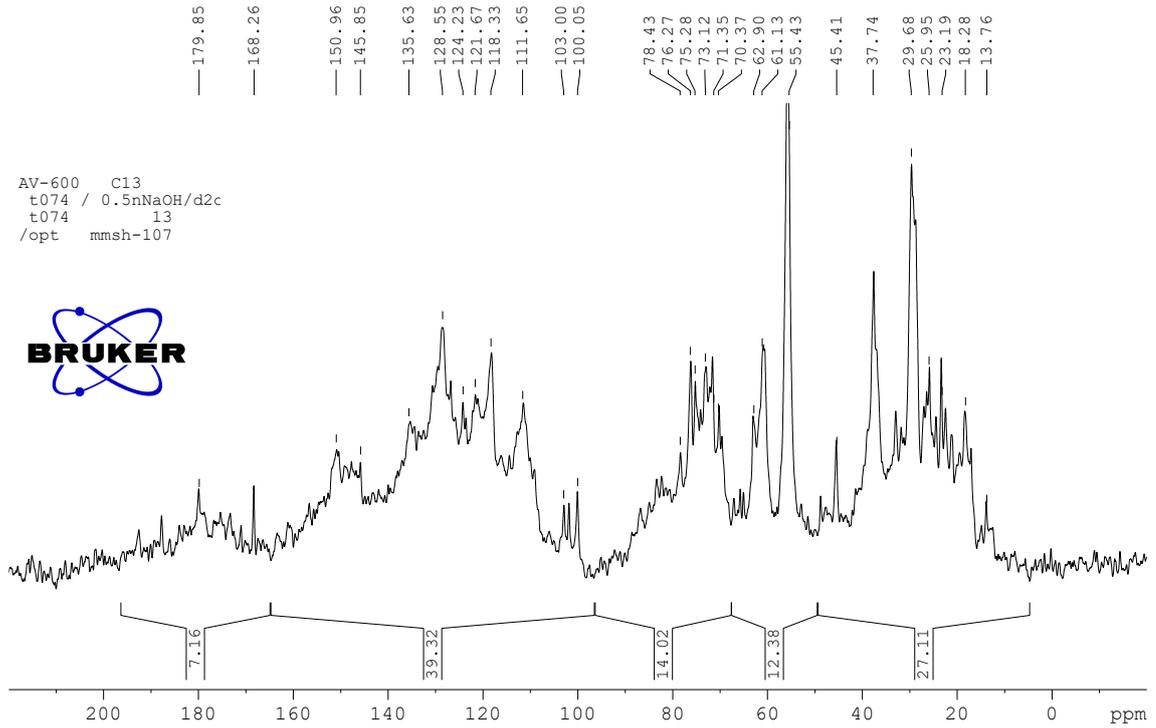


Рисунок 3.40 – ^{13}C ЯМР-спектр гуминовой кислоты, выделенной из трибохимически оксиаммонизированной древесины сосны после кавитационной обработки в водном растворе гидроксида калия

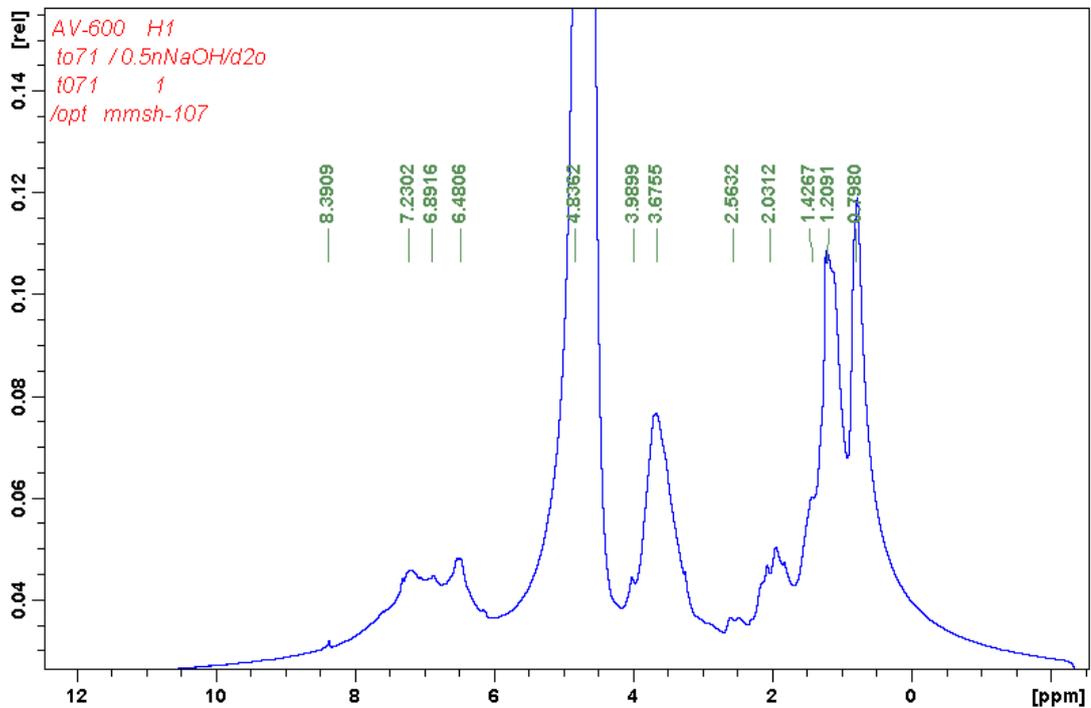


Рисунок 3.41 – ^1H ЯМР-спектр гуминовой кислоты исходного торфа

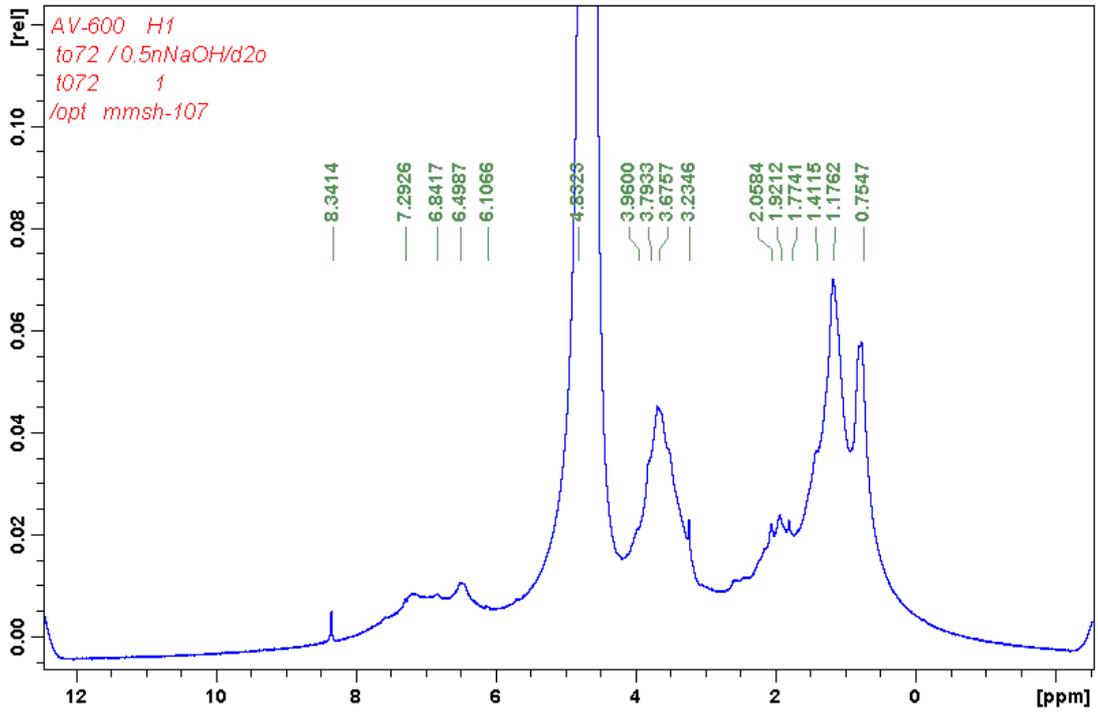


Рисунок 3.42 – ^1H ЯМР-спектр гуминовой кислоты, выделенной из торфа после кавитационной обработки в водном растворе аммиака

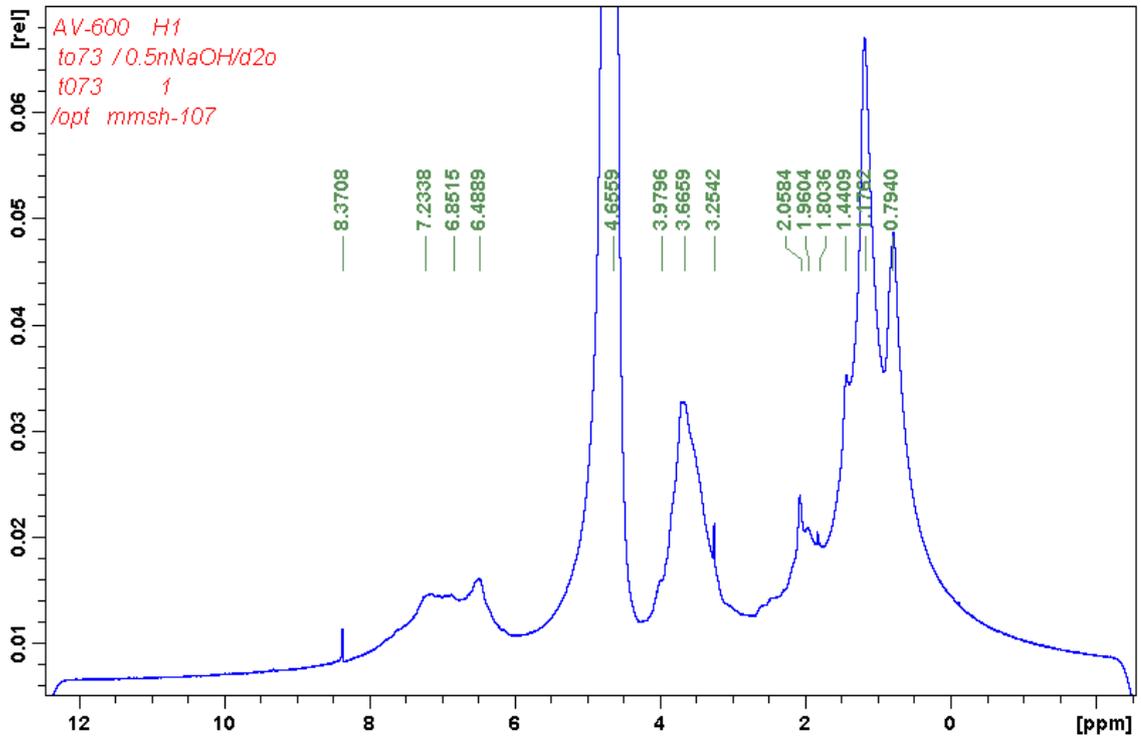


Рисунок 3.43 – ^1H ЯМР-спектр гуминовой кислоты, выделенной из торфа после кавитационной обработки в водном растворе гидроксида натрия

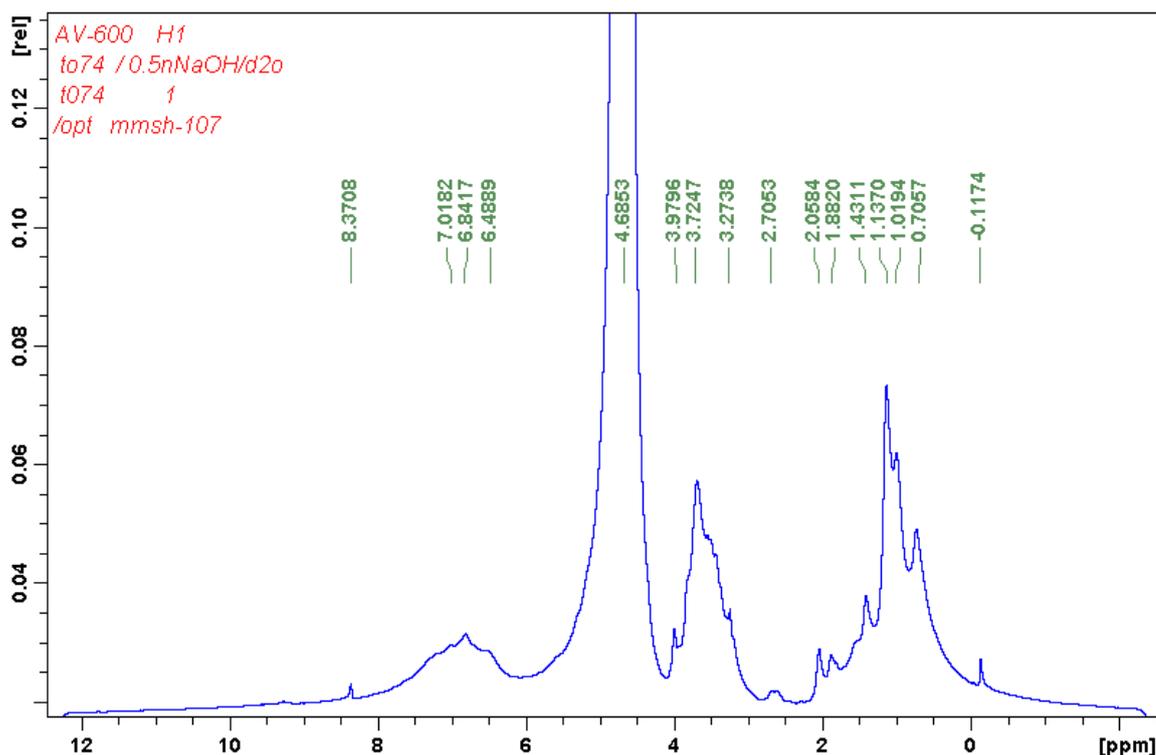


Рисунок 3.44 – ^1H ЯМР-спектр гуминовой кислоты, выделенной из трибохимически оксиаммонизированной древесины сосны после кавитационной обработки в водном растворе гидроксида калия

Таблица 3.25 – Параметры фрагментного состава гуминовых кислот из спектров ЯМР ^1H

Доля атомов водорода в процентах относительных

Обозначение	Доля атомов водорода				Химический сдвиг, м.д.
	образец №1	образец №2	образец №3	образец №4	
$\text{H}_{\text{C(O)OH}}$	–	–	–	–	14,0 – 12,0 ОН карбоновых кислот
$\text{H}_{\text{OH фен.}}$	–	–	–	–	12,4 – 8,4 ОН фенолов
$\text{H}_{\text{ар}}$	2,59	2,19	1,92	2,36	8,4 – 6,3 атомы водорода ароматического кольца
$\text{H}_{\text{O-ал}}$	88,56	88,89	88,23	92,61	6,3 – 2,9 CH- , CHO- , $\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_3\text{O-}$ группы, CHO углеводов
$\text{H}_{\alpha,\beta,\gamma}$	8,84	8,92	9,83	5,02	2,9 – 0,3 CH- , CH_2- , CH_3- группы

Качественный анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показал, что фрагментный состав гуминовых кислот различного происхождения представлен алифатическими и ароматическими фрагментами, набором функциональных

групп: фенольных, спиртовых, метоксильных, сложноэфирных, карбоксильных, карбонильных [340].

Анализ результатов количественной ЯМР ^{13}C спектроскопии гуминовых кислот показал, что содержание ароматических фрагментов в большинстве препаратов составляет 19-37 % отн. (см. таблицу 3.24). Значение общей ароматичности (f_a) гуминовых кислот, полученных механохимически близко к значениям f_a гуминоподобных веществ, выделенных из оксиаммонизированных растительных остатков – 25 % отн., технических лигнинов – 25-27 % отн., и гуминовых кислот торфа – 31-38 % отн. [29].

Наличие интенсивных сигналов с химическими сдвигами (ХС) 138 и 130-128 м.д. в диапазоне ароматических атомов углерода спектра свидетельствует о том, что синтетические гуминовые кислоты содержат незамещенные (неокисленные) ароматические фрагменты.

Используя данные таблицы 3.26, количественно оценён вклад лигнина в формирование образующихся молекул гуминовых кислот.

Таблица 3.26 – Параметры фрагментного состава гуминовых кислот из спектров ЯМР ^{13}C

В процентах относительных

Обозначение	Доля атома углерода в составе гуминовых кислот					
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4	образец 5	образец 6
$\text{CO}_{\text{хин}}$	4,7	5,5	3,8	–	7,1	3,5
C(O)OH	1,1	1,7	1,7	12,6	0,9	8,4
$\text{C}_{\text{неорг}}$	–	–	–	1,1	–	0,6
$\text{C}_{\text{ар-O}}, \text{C}_{\text{ар-N}}$	2,5	2,2	2,7	1,0	8,8	1,7
$\text{C}_{\text{ар. C,H}}$	55,0	47,6	45,1	40,8	39,6	19,2
$\text{C}_{\text{углеводо}}$	8,1	9,4	11,9	–	1,4	1,5
$\text{C}_{\alpha,\beta\text{-O-4}}$	–	–	–	–	4,3	0,4
CHO, CHN	17,6	13,3	12,6	11,9	9,5	11,5
CH_2O	5,14	3,6	3,32	4,5	5,7	0,8
CH_3O	8,9	7,7	7,29	6,6	6,4	3,1
$\text{C}_{\text{алк}}$	30,3	40,3	34,1	45,2	27,4	51,2
f_a	24,5	18,4	25,2	24,0	37,3	15,4

Заметное присутствие фрагментов деструкции лигнина в структуре молекул гуминовых кислот установлено для образца № 5, полученного из

древесины сосны. Это подтверждается сигналами в области 93-80 м.д., отнесенных к атомам углерода в связях α -O-4- и β -O-4 ($C\alpha$, β -O-4), а также по наличию сигнала в области 58 м. д., интерпретируемого как метоксильная группа. Расчёт основан на относительном содержании атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C , входящих в состав метоксильных групп. Количество арильных фрагментов определено из расчёта и соответствует количеству атомов углерода в CN_3O -группе, приходящихся на одно ароматическое кольцо лигнинов растений $n = 0,97$ [340] (по аналогии с лигнином травянистых растений). Доля ароматических атомов углерода лигнина ($q_{Cар}$), определена формуле (3.6)

$$q_{Cар} = q_{CN_3O} \cdot \frac{6}{n}. \quad (3.6)$$

Рассчитанные значения $q_{Cар}$, свидетельствуют о значительном участии лигнина в формировании ароматической части молекул гуминовых кислот посредством конденсации. При этом, участие лигнина в формировании структуры гуминовых кислот тем заметнее, чем больше его доля в составе используемых древесных отходов или торфа.

Наиболее полно степень вовлеченности молекул лигнина при формировании структуры гуминовых кислот оценена на основании параметра $q_{лигнина}$, рассчитанного по формуле (3.7)

$$q_{лигнина} = q_{Cар} + q_{CN_3O} + q_{\alpha,\beta-O-4} \quad (3.7)$$

Участие лигнина в формировании молекулы гуминовых кислот при механохимическом способе её получения из древесины сосны, достигает 34 % отн. Для гуминовых кислот, полученных в результате кавитационного воздействия на торф в водно-щелочной среде, не удалось выявить α,β -O-4 лигнин-лигнинные связи, что позволяет говорить об отсутствии в структуре данных гуминовых кислот лигнинных фрагментов.

Доля ароматических и алифатических атомов углерода в скелете полученных гуминовых кислот, определенная по уравнению (3.8),

$$\frac{f_a}{C_{алк} + CHO + CH_2O + CH_3O}, \quad (3.8)$$

показывает, что доля алифатической части гуминовых веществ превышает в 1,5-2 раза долю ароматической части: образец № 1 – 0,46; образец № 2 – 0,49; образец № 3 – 0,45; образец № 4 – 0,44; образец № 5 – 0,99.

Для образцов гуминовых кислот № 5 и № 2 следует отметить большую ароматичность, что подтверждает гипотезу об образовании дополнительного количества хиноиминных структур при наличии водного раствора аммиака в качестве среды процесса. Наряду с этим, для образца №5 отмечено существенно большее участие лигнина в формировании структур гуминовых кислот, по причине его большего содержания в исходных древесных отходах или торфе.

Автором предлагается следующий механизм трансформации лигнина в ядровую часть гуминовых кислот в процессе сложных механохимических трансформаций (рисунок 3.45).

Так как значительная часть α -О-4 лигноуглеводных связей при этом сохраняется, то отдельные полиозные звенья образуют периферическую часть гуминовой кислоты. Частичный щелочной гидролиз глюкозидных связей приводит к трансформации полиоз в олигосахариды. Процесс гидролиза углеводной части гуминовых кислот протекает тем интенсивнее, чем более сильное основание (см. таблицу 3.8) используется для гидродинамического кавитационного воздействия (рисунок 3.46).

Анализ распределения углеродных атомов в области 103-96 м.д. (аномерные атомы углеводов) и 80-65 м.д. (СНО- и СН₂О-фрагменты) спектров ЯМР ¹³С гуминовых кислот свидетельствует о заметном участии углеводных фрагментов в образовании молекул гуминовых кислот при кавитационной обработке. Приняв за основу расчета углеводной части в структуре гуминовых кислот относительное содержание аномерных атомов углерода в углеводных фрагментах спектра ЯМР ¹³С (С₁_{угл}, таблица 3.26), в пересчете на ксиланы и маннаны определена их доля в образцах [340]:

$$C_{\text{угл}} = q_{\text{угл}} \cdot [C] \cdot \frac{M_{\text{угл}}}{12}, \quad (3.9)$$

где $C_{\text{угл}}$ – 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).

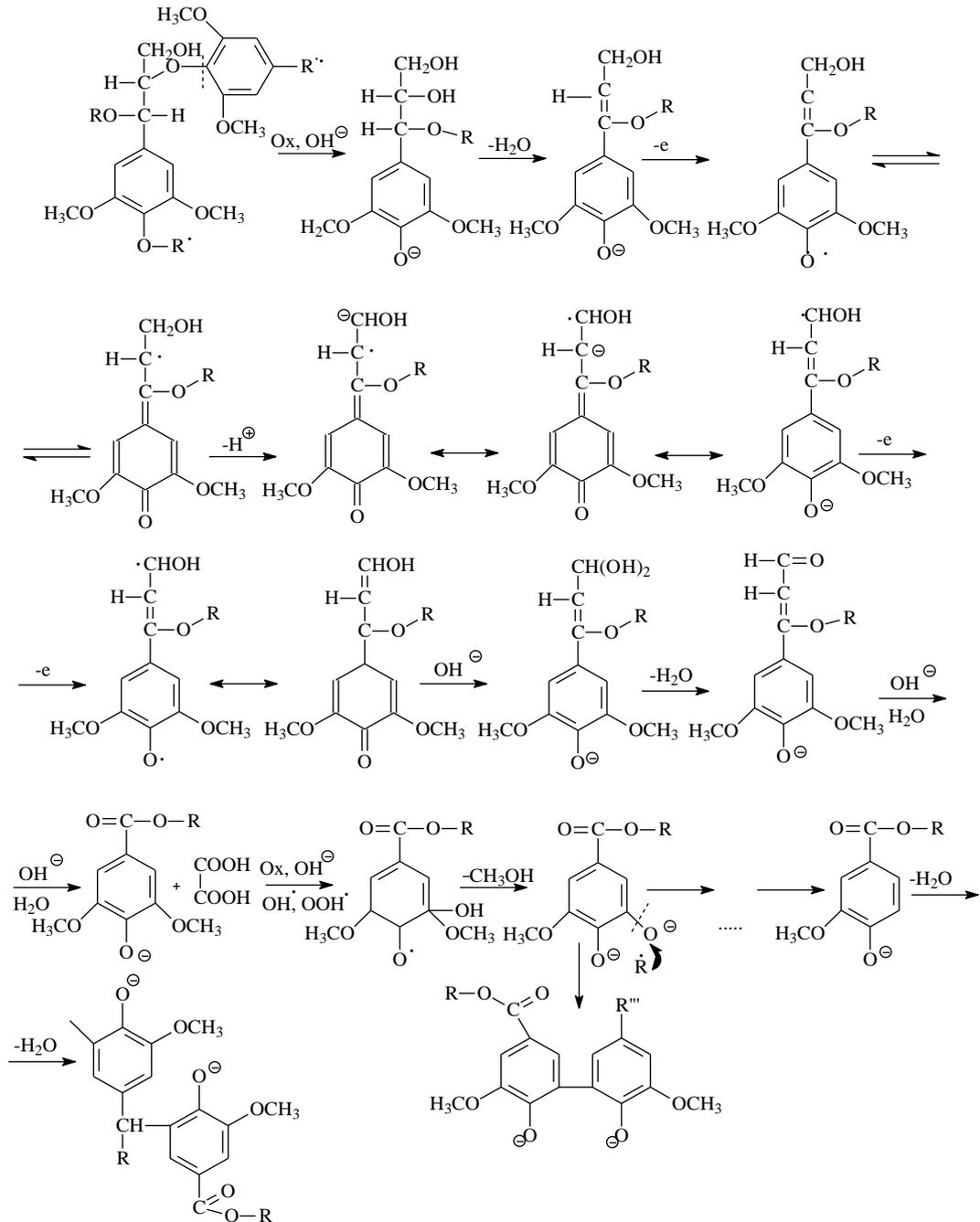


Рисунок 3.45 – Схема свободнорадикальной конденсации лигнина, приводящая к образованию ядерной части гуминовых кислот (сформулированная на основании данных количественной ЯМР-спектроскопии)

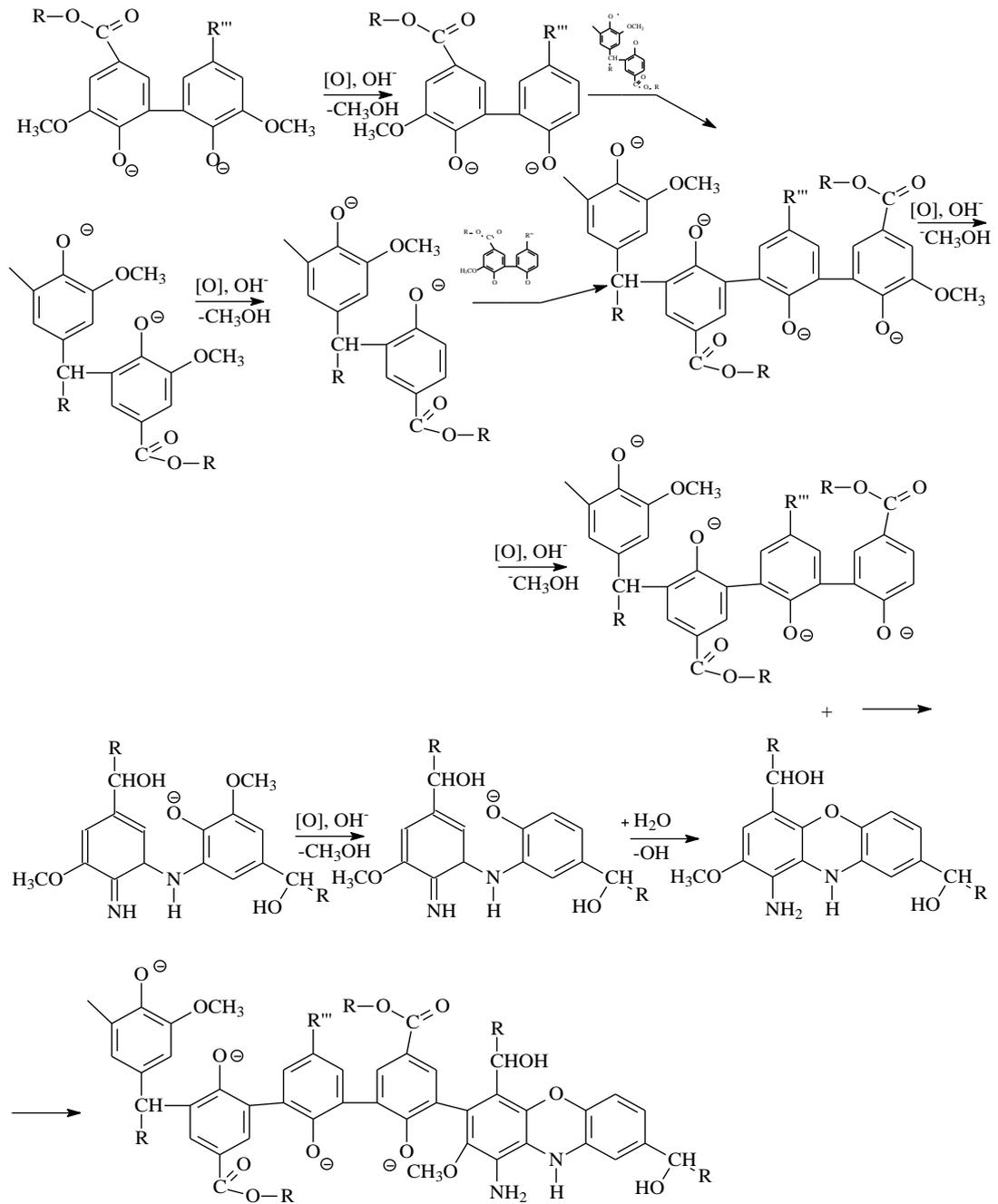


Рисунок 3.46 – Схема образования гуминовых кислот из продуктов конденсации лигнина

Количество углеводных фрагментов у образцов гуминовых кислот, рассчитанное по соотношению (3.4), для гуминовых кислот из древесины сосны составило 8,6 % отн. и 64,7-85,9 % отн. для гуминовых кислот, полученных из торфа. Интенсивный сигнал в области 29-30 м.д. спектра ЯМР ^{13}C указывает на наличие алкильных фрагментов с длиной цепи более 7-ми атомов углерода в структуре полученных гуминовых кислот. Из этого

можно сделать вывод об участии воскоподобных веществ торфа в формировании структуры гуминовых кислот. Наиболее вероятным механизмом включения продуктов омыления восков в формирующиеся молекулы гуминовых кислот следует считать сочетание фенильных фрагментов и продуктов альдольной конденсации по следующей схеме реакций (рисунок 3.47).

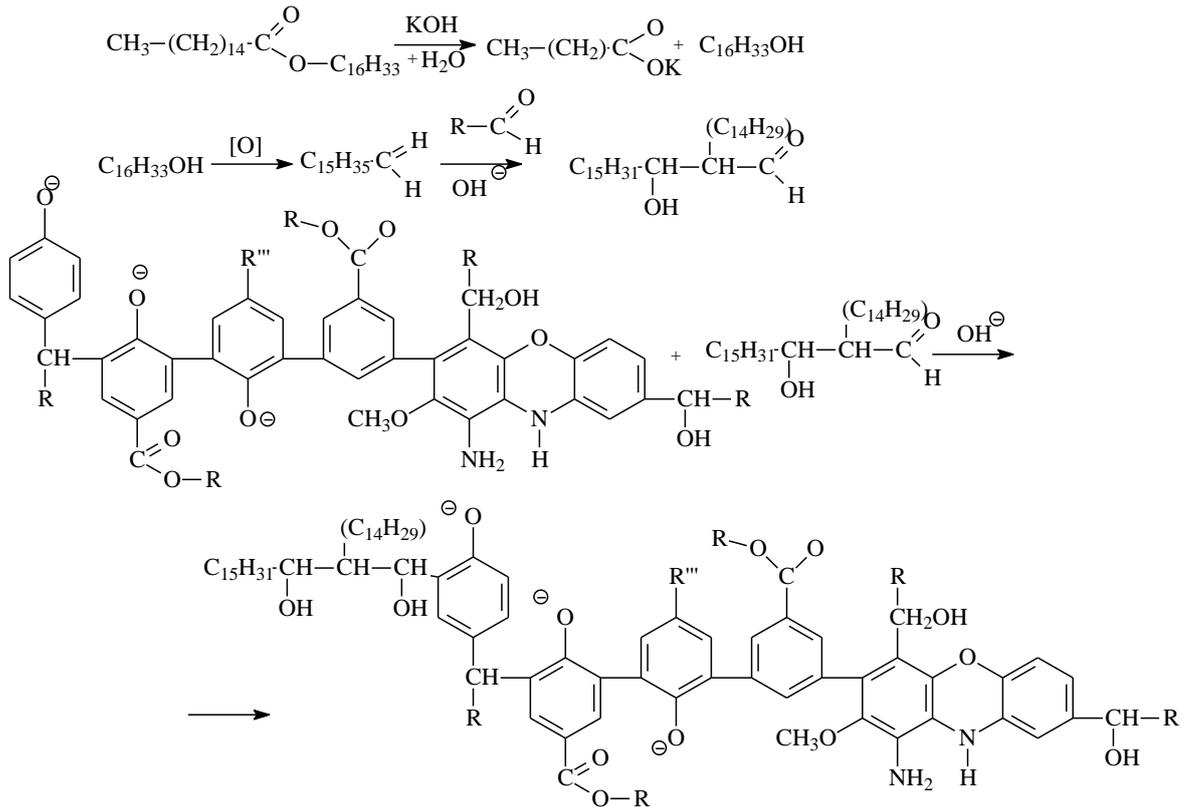


Рисунок 3.47 – Схема, описывающая участие восков в формировании периферической части молекул гуминовых кислот

Таким образом, конденсация с продуктами щелочного омыления восков, наряду с частично сохраняющимися α -O-4 лигноуглеводными связями, формирует ядровую и периферическую части молекулы образующейся гуминовой кислоты (рисунок 3.48).

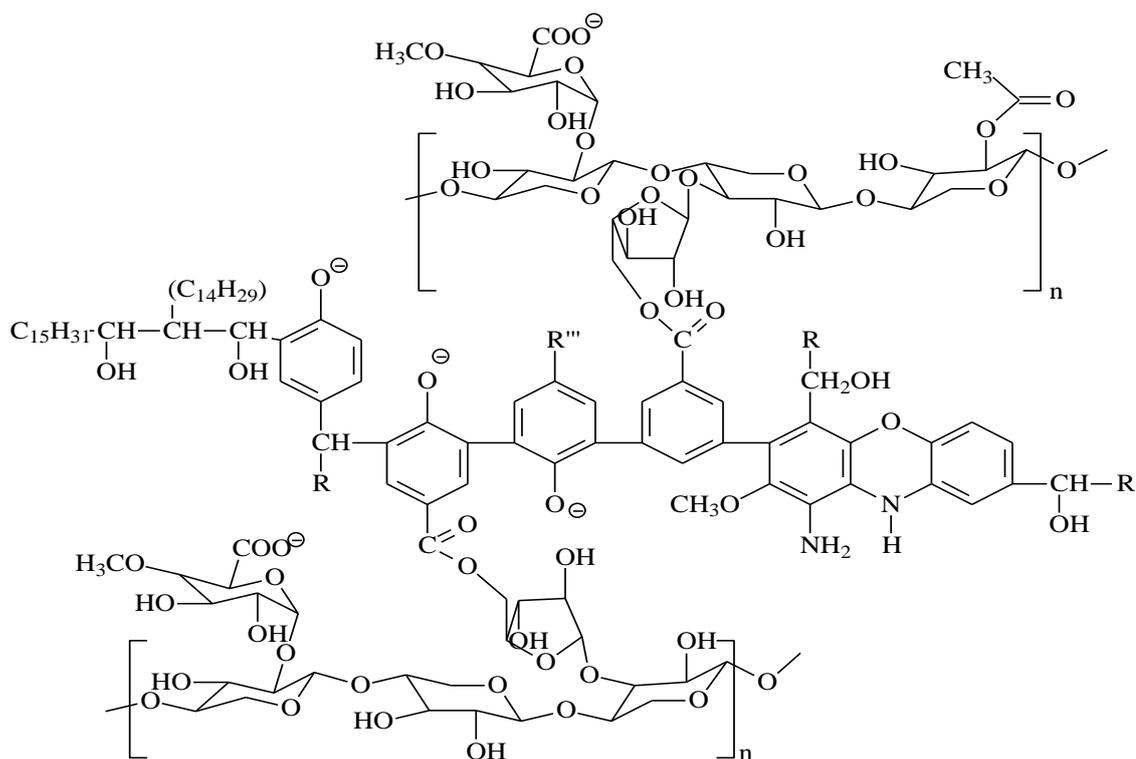


Рисунок 3.48 – Схема строения ядровой и периферической частей гуминовых кислот с учётом сохранения лигноуглеводных связей при кавитационной обработке древесных отходов или торфа

На основании результатов количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C (таблица 3.27), определено содержание функциональных групп полученных образцов гуминовых кислот.

Таблица 3.27 – Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах

В процентах относительных

Функциональные группы	Содержание (C_x), % отн.					
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4	образец 5	образец 6
$\text{CO}_{\text{кет, альд.}}$	–	–	–	–	–	4,2
$\text{CO}_{\text{хин}}$	6,17	–	5,16	7,12	6,89	4,1
COOH	2,39	12,6	3,72	3,42	1,43	15,8
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	4,0

Возможная биологическая активность образцов гуминовых кислот может быть обусловлена соотношением $\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$ -фрагментов (гидрофильные фрагменты) к ароматической составляющей (гидрофобные фрагменты).

Наблюдающееся вследствие механохимического воздействия увеличение общего количества полярных групп, наряду с близким значением числа ароматических фрагментов, может указывать на возрастающую биологическую активность полученных веществ [364].

Сравнительный анализ фрагментного состава гуминовых кислот показал, что по своему составу полученные вещества наиболее близки к гуминовым кислотам верховых торфов с низкой степенью разложения. Вместе с тем, гуминовые кислоты, полученные механохимическим способом, отличается меньшее содержание ароматических фрагментов и большее содержание алкоксифрагментов. Образцы данных гуминовых кислот обладают существенно более высоким содержанием гидрофильных фрагментов, что может быть причиной более высокой биологической активности.

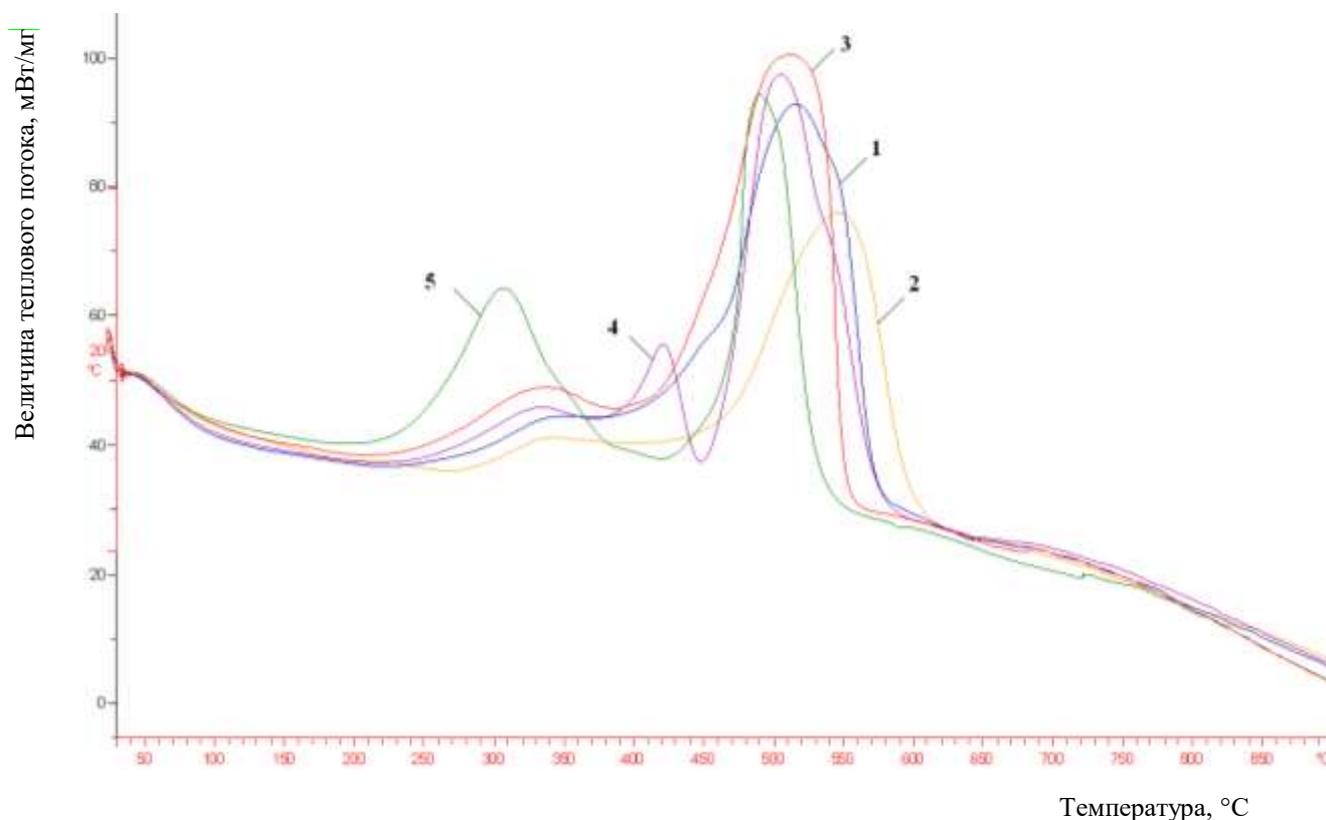
Образцы гуминовых кислот исследовались методами термогравиметрического анализа, а также методами электронной и инфракрасной спектроскопии.

Анализ строения гуминовых кислот выполнен на основе сопоставления химического состава с «нативными» гуминовыми кислотами исходного торфа. Для определения массовых долей каркасной и периферической частей гуминовых кислот, был проведён дифференциальный термический анализ образцов, полученных автором (рисунок 3.49)

Все кривые дифференциального термического анализа исследуемых образцов гуминовых кислот имеют два температурных интервала потери массы и два экзоэффекта с температурными максимумами при 310-340 и 500-560 °С. Экзотермический эффект в интервале 200-430 °С соответствует потере массы периферической части молекул гуминовых кислот [365].

Экзотермический эффект с максимальной интенсивностью при 510-540 °С, связан с термодеструкцией полисопряженных ароматических структур каркасной части молекул гуминовых кислот. По изменению массы образца из термогравиметрических кривых (ТГ) на основании

ГОСТ 29127-91 рассчитаны значения убыли массы для соответствующих экзоэффектов ДСК кривых гуминовых кислот – $\Delta m_{пер}$ и $\Delta m_{яд}$ (таблица 3.28).



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

Рисунок 3.49 – Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) выделенных гуминовых кислот

Таблица 3.28 – Убыль массы, рассчитанная по результатам термогравиметрического анализа с учётом ГОСТ 29127-91

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					

Определенная таким образом убыль массы $\Delta m_{пер}$ и $\Delta m_{яд}$, фактически, характеризует соотношение долей каркасной и периферической частей молекул гуминовых кислот, выраженное в процентах массы. Для большей достоверности, соотношение доли каркасной и периферической частей гуминовых кислот оценено с учетом зольности образца – $\Delta m_{пер}^{<*>}$ и $\Delta m_{яд}^{<*>}$.

Полученные в результате механохимического воздействия образцы, по данному параметру, аналогичны между собой и сопоставимы с гуминовыми кислотами исходного верхового торфа. Несколько отличаются гуминовые кислоты, полученные с применением водного раствора аммиака. Данные образцы имеют заметно меньшую долю каркасной части в структуре молекулы. Отличие, очевидно, обусловлено слабым каталитическим действием гидролитических процессов водного раствора аммиака, используемого в качестве раствора щёлочи. Данное отличие в строении не является критическим и укладывается в общепринятые рамки представлений о строении гуминовых кислот [11-14].

Данные элементного состава и рассчитанные на их основе атомные отношения (таблица 3.29), также подтверждают гуминовую природу полученных образцов. Образцы, полученные в результате механохимической переработки древесных отходов или торфа, в структуре молекул имеют повышенное содержание алкильных фрагментов и более низкое содержание кислородсодержащих функциональных групп. Наиболее значительны данные отличия для образца гуминовых кислот, полученного в водном растворе аммиака. Молекулы данного образца имеют большее количество атомов углерода, находящегося в окисленных формах. Данные отличия обусловлены, по-видимому, существенно более слабым основанием по константе основности (см. таблицу 3.8), используемом при механохимическом воздействии [366].

Элементный состав и атомные отношения гуминовых кислот определены

на основе данных элементного состава (таблица 3.29).

Таблица 3.29 – Элементный состав и атомные отношения гуминовых кислот

В процентах массовых на беззольное вещество

Элемент	Количество, % масс.					
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4	образец 5	образец 6<*>
C	55,27±0,40	41,50±1,16	57,76±0,08	57,95±0,28	55,13±0,14	50,05±0,13
H	5,34±0,08	5,18±0,12	6,16±0,07	6,42±0,15	6,20±0,02	5,34±0,11
N	3,56±0,01	1,51±0,02	2,25±0,03	1,99±0,21	3,86±0,10	0,78±0,02
O	35,53	51,51	33,53	33,64	34,51	43,83
Атомное отношение						
H/C	1,16	1,50	1,28	1,33	1,35	1,28
O/C	0,48	0,93	0,27	0,33	0,47	0,66
N/C	0,05	0,03	0,03	0,03	0,06	0,013
C _{ал.}	0,69	0,96	0,62	0,66	0,73	-
<*> – продукт кавитационного воздействия на кору сосны в КОН						

Расчетным методом по уравнению Ван-Кревелена (3.10) [367] дана оценка массовых долей ароматических и алифатических ($C_{ал}$) частей гуминовых кислот.

$$C_{ал} = \frac{(H/C) + 2 \cdot (O/C) \cdot K - 0,67}{(H/C)}, \quad (3.10)$$

где $K = 0,33$ – коэффициент учета кислородных функций;

0,67 – эмпирически рассчитанное атомное отношение H/C для ароматической части молекул гуминовых кислот.

Эффективность расчета данных параметров для гуминовых кислот торфа подтверждена рядом исследований [365, 368]. Оценка массовой доли алифатической части гуминовых кислот полученных образцов указывает о соответствии данного параметра численному значению, определенному для гуминовых кислот исходного торфа. Наибольшие отличия установлены для гуминовых кислот, полученных из торфа в водном растворе аммиака. Причины отличий у образца №2 связаны со специфичным участием аммиака в исследуемых превращениях и описаны выше. Расчет степени окисленности

(ω) полученных гуминовых кислот подтверждает справедливость данного утверждения.

образец 1: $\omega = - 0,20$;

образец 4: $\omega = - 0,46$;

образец 2: $\omega = + 0,36$;

образец 5: $\omega = - 0,41$.

образец 3: $\omega = - 0,41$;

Здесь степень окисленности рассчитывалась по уравнению (3.11)

$$\omega = (2Q_O - Q_H)/Q_C, \quad (3.11)$$

где Q_O , Q_H , Q_C – количество моль O, H, C на 100 г вещества [344].

В отличие от остальных гуминовых кислот, полученные в водно-аммиачном растворе гуминовые кислоты, находятся в окисленной форме. Причина этого феномена связана с аномально высоким участием углеводов в формировании периферической части гуминовых кислот при её кавитационном получении. Теплоты сгорания, рассчитанные по Алиеву С.А. (3.12) [344], также косвенным образом указывают на это.

$$Q = 90[C] + 34,4[H] - 50(0,87[O] - 4[N]), \quad (3.12)$$

где [C], [H], [O], [N] – массовые доли соответствующих элементов в образце.

Рассчитанные в соответствии с уравнением (3.7) значения теплоты сгорания молекул гуминовых кислот (в Дж/г):

Образец 1 – 18093,5;

Образец 4 – 18288,3;

Образец 2 – 8261,3;

Образец 5 – 18601,2.

Образец 3 – 18416,9;

Полученные образцы имеют тем большую расчётную теплоту сгорания, чем выше степень их ароматичности.

Традиционно электронные спектры гуминовых веществ (рисунок 3.50) являются характеристическими при описании степени сопряжённости двойных связей ароматических фрагментов [369-371].

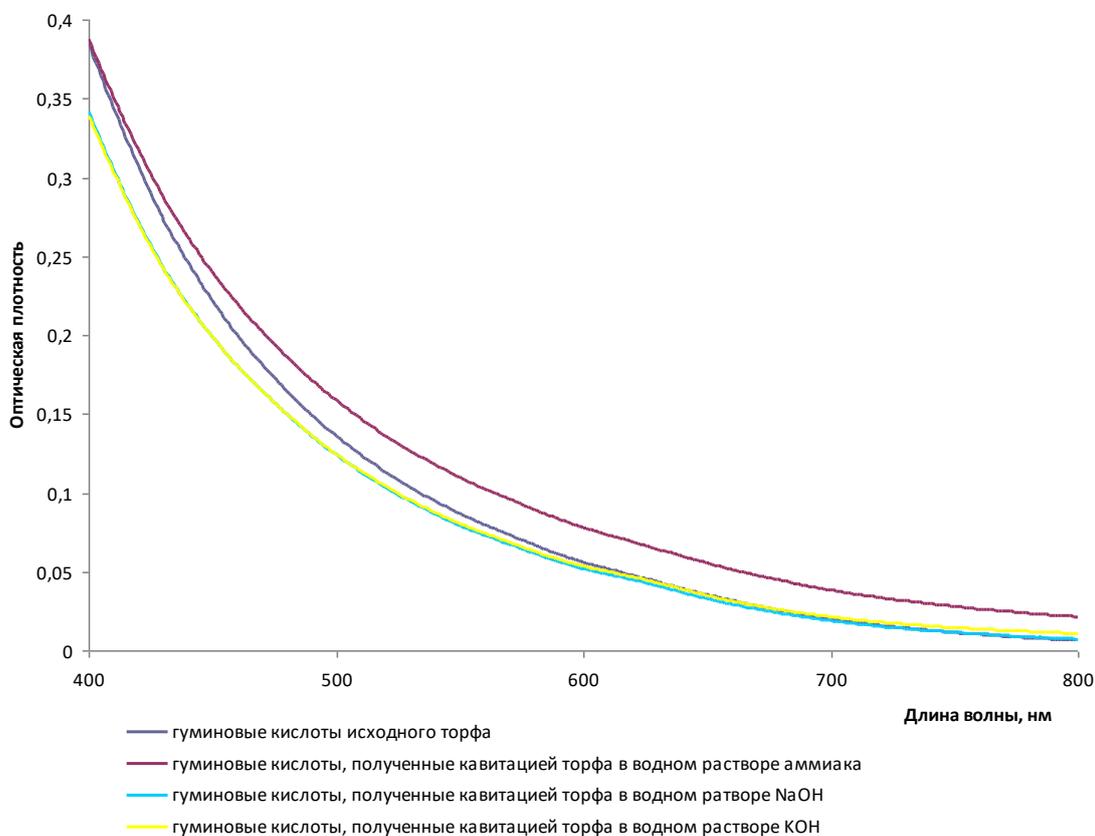


Рисунок 3.50 – Электронные спектры поглощения гуминовых кислот

Интенсивность окраски, при равной концентрации гуминовых кислот, позволяет оценить степень «зрелости» гуминовых веществ в процессе гумификации. Данный параметр, фактически, позволяет описать соотношение периферической и каркасной частей гуминовых кислот (таблица 3.30).

На электронных спектрах исследуемых образцов присутствует гипохромный сдвиг, выраженный тем сильнее, чем более сильное (по константе основности, см. таблицу 3.8) основание использовано при получении гуминового вещества. Таким образом, соотношение каркасной и периферической частей молекулы гуминовой кислоты определяется силой основания, используемого при механохимическом воздействии. Фактически,

это свидетельствует об образовании гуминовых веществ из основных компонентов клеточной стенки древесных отходов или торфа и ставит под сомнение гидролитическую деструкцию гумина, в качестве единственного источника получаемых гуминовых кислот.

Таблица 3.30 – Оптические характеристики электронных спектров гуминовых кислот

Образец	$E^{0,005\%}_{465\text{нм}}$ 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

Еще одной особенностью применения водного раствора аммиака в качестве среды процесса, является образование более интенсивно окрашенных растворов гумата (см. таблицу 3.30, образец №2). Допустимо предположить в данном случае образование некоторого количества хинониминных структур (рисунок 3.51).

Исследованные в работе автора формы органического азота для данных образцов, подтверждают сформулированное предположение. Допуская для образца №2 образование хинониминных, следует исключить для него описание соотношения каркасной и периферической частей гуминовых кислот на основании данных электронной спектроскопии.

Согласно данным электронных спектров, образцы №2 и №5 таблицы 3.30 можно охарактеризовать как наименее «зрелые». Гуминовые кислоты образца №5 таблицы 3.30, полученные из древесины сосны, имеют достаточно «рыхлую» структуру каркасной части и характеристически сопоставимы по данному критерию с гуминовыми кислотами, выделяемыми из почв тундры [11-14].

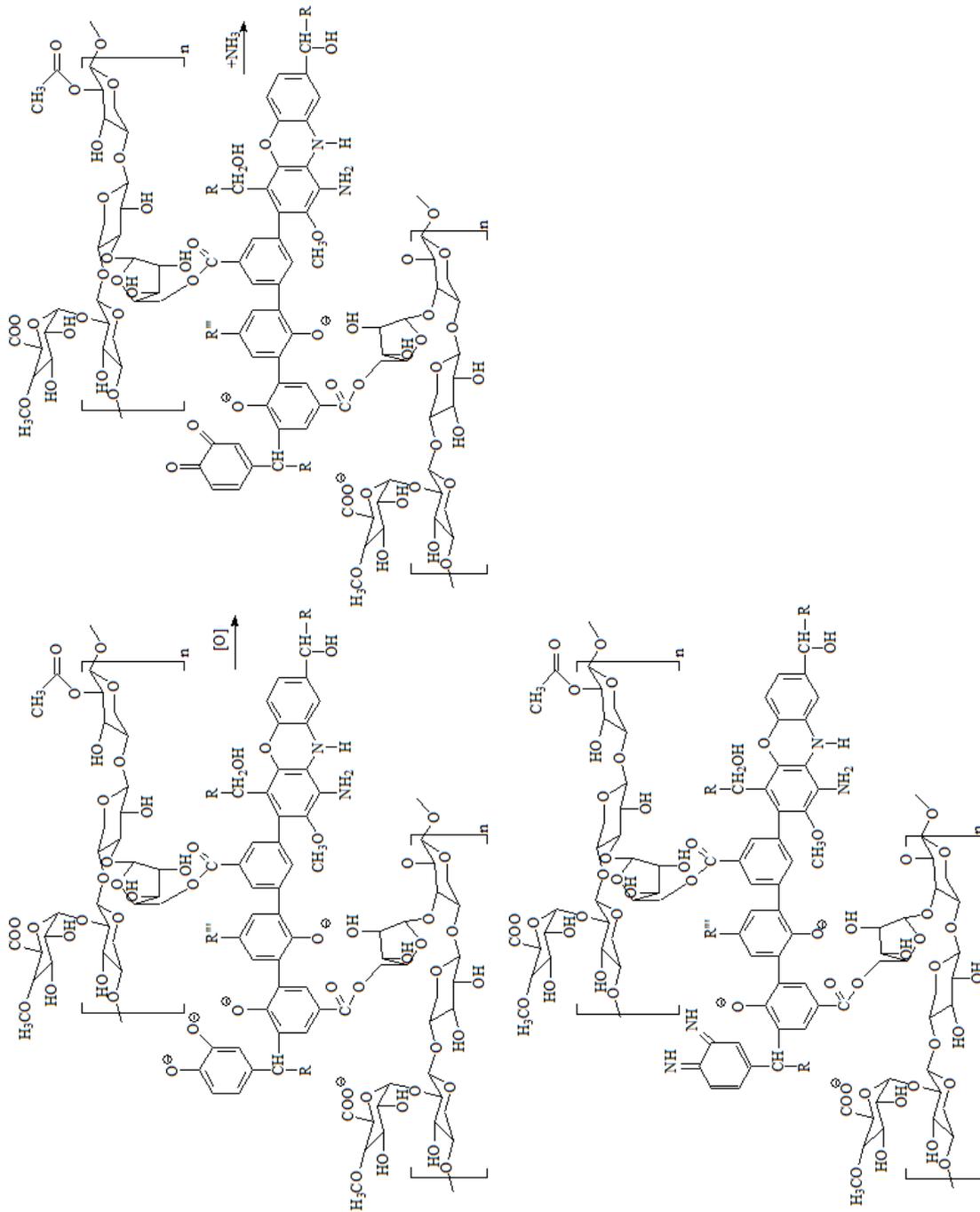


Рисунок 3.51 – Схема образования хинониновых структур в составе гуминовых кислот

Результаты вискозиметрического исследования молекулярной массы (в кг/кмоль): образец № 1 – 61400 ± 2250 ; образец № 2 – 105500 ± 5000 ; образец № 3 – 50000 ± 5000 ; образец № 4 – 51000 ± 4000 ; образец № 5 – 305000 ± 4000 , соотносятся с электронными спектрами и соответствуют характеристики гуминовых кислот.

Предполагая формирование периферической части гуминовых кислот из полиозных фрагментов, следует ожидать, тем большей молекулярной массы, чем больше сила основания (см. таблицу 3.8), используемого при кавитационном воздействии. При этом, следует учитывать особенности состава древесных отходов или торфа в части массовой доли полиоз (рисунок 3.52).

Молекулярно-массовое распределение образцов, оцененное гель-хроматографией (рисунок 3.53), подтверждает, как данное утверждение, так и полимерный характер строения полученных гуминовых кислот и показывает наличие полидисперсной структуры полимера.

На кривой элюирования гуминовых кислот, полученных при механохимической обработке торфа в растворе NaOH, присутствуют две фракции гуминовых кислот. На гель-хроматограммах гуминовых кислот, полученных в результате механохимического воздействия на торф водных растворов $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KOH присутствуют три фракции полимера: одна основная и две небольших, элюируемых на ниспадающих кривых. Основная часть молекул полученных гуминовых кислот представлена фракцией с молекулярной массой порядка 50000-60000 кг/кмоль. Доля данной фракции, обусловлена силой основания (см. таблицу 3.8), используемого в качестве среды процесса получения гуминовых кислот.

На основании данных ИК-спектроскопии выполнено сопоставление качественного и количественного функционального состава полученных гуминовых кислот с гуминовыми кислотами, выделенными из исходного торфа (рисунок 3.54).

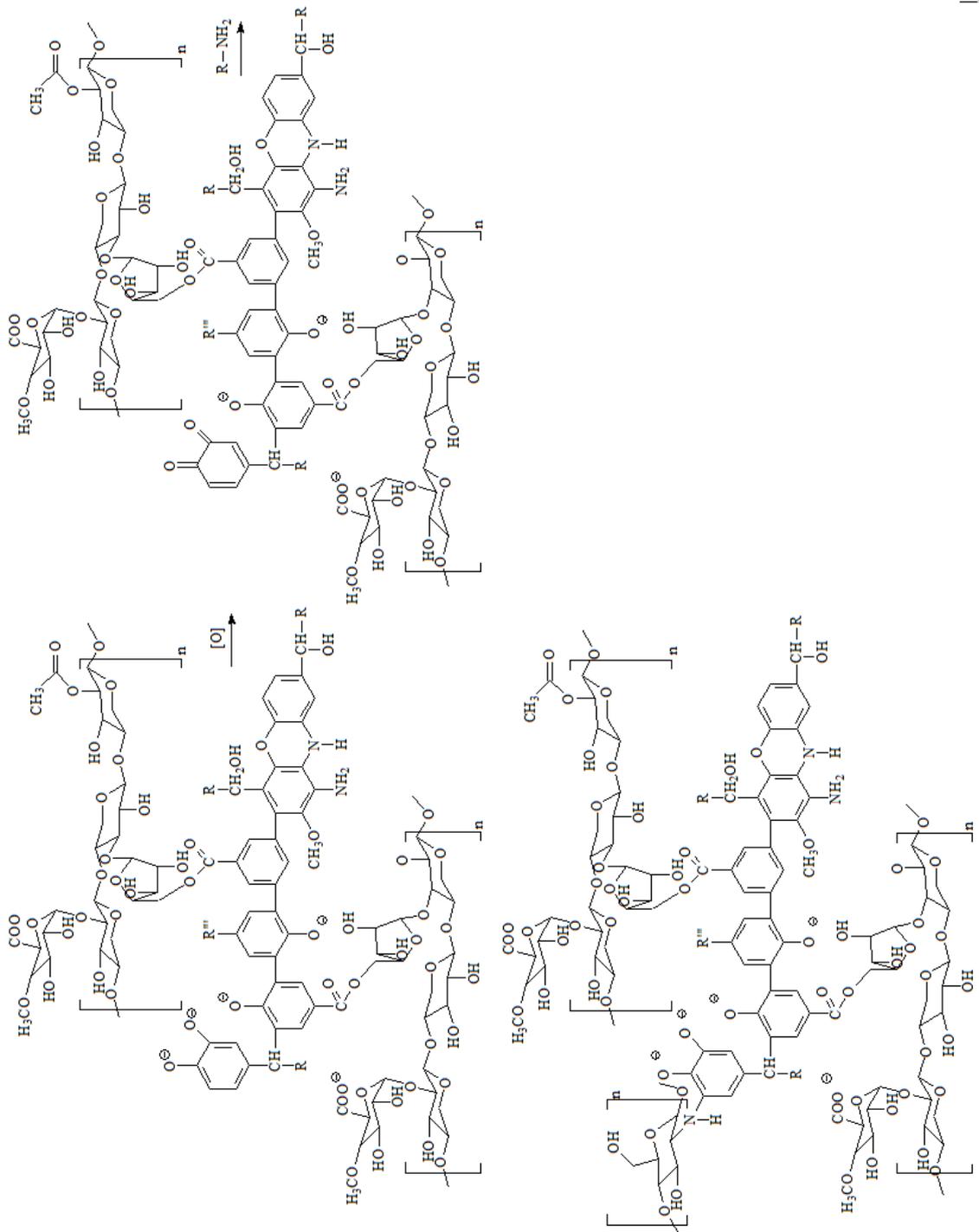


Рисунок 3.52 – Схема участия аминпроизводных полиоз в формировании периферической части гуминовых кислот при кавитационной обработке в водном растворе аммиака

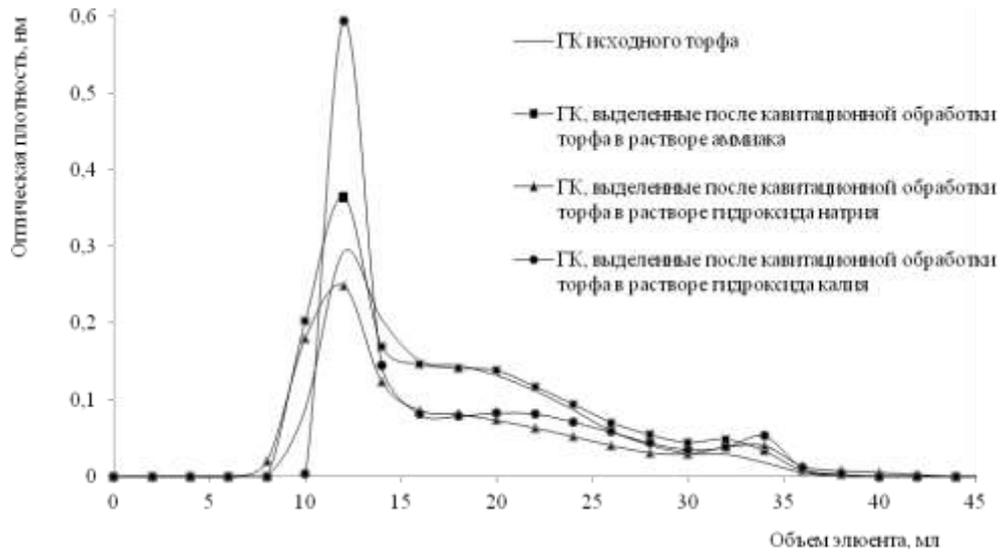


Рисунок 3.53 – Гель-хроматограммы полученных гуминовых кислот (ГК)

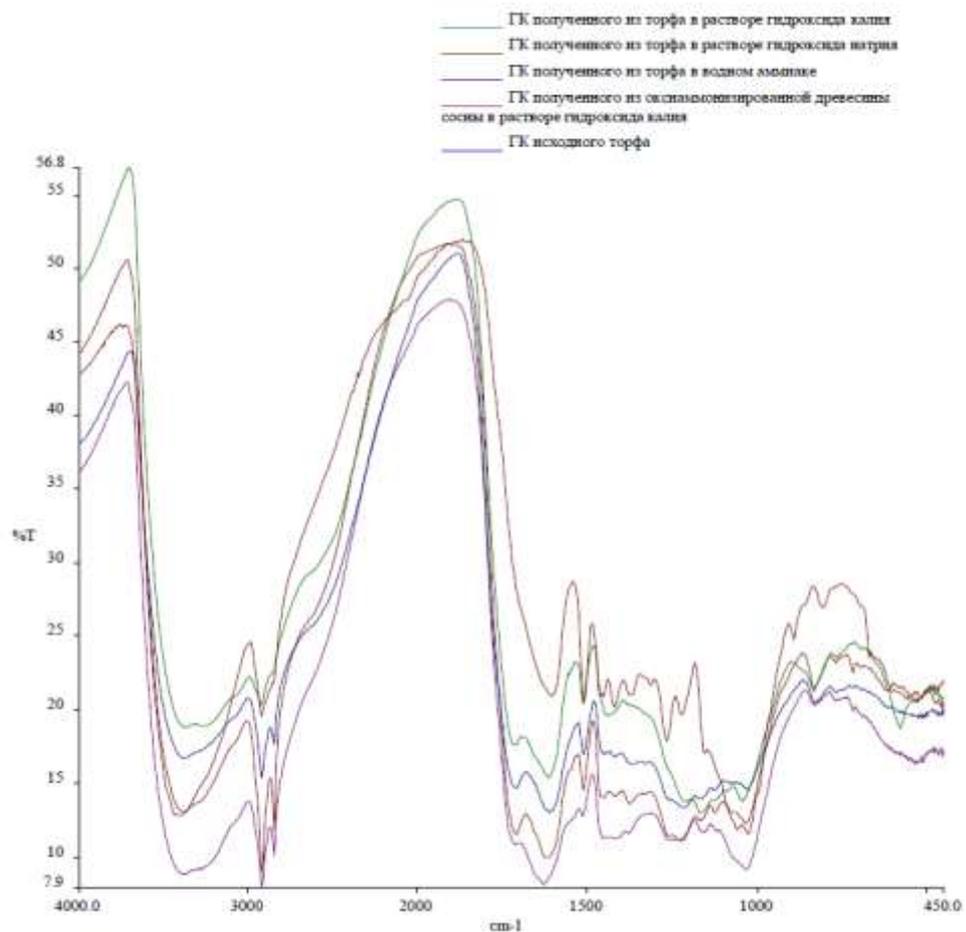


Рисунок 3.54 – ИК-спектры гуминовых кислот (ГК), полученных кавитационной обработкой древесных отходов и торфа в водно-щелочных средах

Сравнительный анализ полос поглощения ИК-спектров, а также их интенсивностей для гуминовых кислот, свидетельствует о значительном качественном соответствии функционального состава гуминовых кислот, полученных автором, составу гуминовых кислот, извлеченных из исходного торфяного сырья.

Функциональный состав полученных гуминовых кислот оценен количественно на основе отнесения интенсивности основных характеристических полос поглощения к интенсивностям полос поглощения с длиной волны 1610 и 2920 см^{-1} , интерпретируемых как доля ядерной и периферической части молекул гуминовых кислот в ИК-спектрах (таблица 3.31). Функциональный состав полученных автором гуминовых кислот качественно и количественно сопоставим с характеристиками гуминовых кислот, выделенных из торфа водно-щелочной экстракцией и наиболее близок к гуминовым кислотам торфов осоково-сфагновой топи.

Таблица 3.31 – Спектральные коэффициенты гуминовых кислот по данным ИК-спектров

Образец	$\frac{\text{OH}_{3400}}{\text{C}=\text{C}_{1610}}$	$\frac{\text{C}=\text{O}_{1720}}{\text{C}=\text{C}_{1610}}$	$\frac{\text{C}=\text{O}_{1270}}{\text{C}=\text{C}_{1610}}$	$\frac{\text{Салк.}2920}{\text{C}=\text{C}_{1610}}$	$\frac{\text{CO}_{1070}}{\text{C}=\text{C}_{1610}}$	$\frac{\text{OH}_{3400}}{\text{Салк.}2920}$	$\frac{\text{CO}_{1720}}{\text{Салк.}2920}$	$\frac{\text{CO}_{1270}}{\text{Салк.}2920}$	$\frac{\text{CO}_{1070}}{\text{Салк.}2920}$
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
6	1,18	0,93	0,92	0,96	0,98	1,22	0,97	0,96	1,02

Содержание функциональных групп оценено по отношению оптической плотности полос поглощения кислородсодержащих групп всех типов к оптическим плотностям полосы поглощения 1610 см^{-1} (ароматических полисопряженных связей) и 2620 см^{-1} (алифатических групп) [372].

На основании представленных данных можно с большой достоверностью утверждать о значительной идентичности количественного содержания основных функциональных групп у полученных автором образцов. На

основании литературных данных [329], функциональный состав полученных автором гуминовых кислот сопоставим с составом гуминовых кислот, выделенных экстракций из торфов осоково-сфагновой топи.

Наиболее значительны количественные различия в функциональном составе гуминовых кислот, полученных из оксиаммонизированной древесины сосны. Таким образом, функциональный состав получаемых механохимически гуминовых кислот в значительной степени обусловлен химическим составом древесных отходов и торфа, используемого для её получения. Однако общее количество гидрофильных групп в получаемых гуминовых кислотах тем выше, чем более сильное основание (по константе основности, см. таблицу 3.8) используется при кавитационной обработке.

Количественное содержание азота в составе органического вещества почвы является одной из базовых характеристик гуминовых веществ при их классификации. Так, академик Орлов Д.С. полагал, что массовая доля азота в составе гуминовых кислот почв варьируется в узком интервале – 3-5 % [11-14]. При этом 25-55 % общего азота входит в состав гетероциклических структур, является «негидролизующим» при агрохимическом анализе форм азота. [11-14]. Для торфяных залежей, сформированных растительными остатками олиготрофных и мезотрофных сообществ, характерно существенно более низкое содержание азота в составе гуминовых кислот – на уровне 1,7-3 % [318].

Основная часть азота гумуса находится в органической форме. На долю неорганических форм азота приходится не более 3 % азота [373]. Основная часть азота почвы входит в состав гумусовых веществ [374]. При агрохимическом описании органического вещества почвы, формы органического азота традиционно принято дифференцировать по его гидролитической устойчивости. При этом, легкогидролизующие формы азота соотносят с аминокислотами органического вещества почв, а негидролизующий азот – как составную часть циклических структур

гуминовых кислот и гумуса [343]. Трудногидролизуемые формы азота автором были отнесены к гетероцепным структурам гуминовых веществ (рисунок 3.55).

Для гуминовых кислот, полученных из оксиаммонизированных лигноуглеводных материалов и верхового торфа, изучено содержание форм связанного азота (таблицы 3.32-3.36).

Таблица 3.32 – Формы связанного азота в гуминовых кислотах, полученных из оксиаммонизированной древесины сосны посредством гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе КОН<*>

В процентах массовых

Формы азота	Содержание	От общего содержания азота
Аммонийная	0,03±0,02	1,57±1,05
Легкогидролизуемая (аминная)	1,39±0,33	72,77±17,22
Трудногидролизуемая (гетероцепная)	0,03±0,00	1,57±0,00
Негидролизуемая (гетероциклическая)	0,46±0,04	24,08±2,09
Нитратная	–	–
<*> – содержание общего азота – 1,91±0,02		

Таблица 3.33 – Формы связанного азота в гуминовых кислотах исходного торфа<*>

В процентах массовых

Формы азота	Содержание	От общего содержания азота
Аммонийная	0,97±0,09	27,25±2,53
Легкогидролизуемая (аминная)	0,33±0,11	9,27±3,10
Трудногидролизуемая (гетероцепная)	0,40±0,24	11,23±6,74
Негидролизуемая (гетероциклическая)	0,97±0,09	27,24±2,53
Нитратная	0,89	25,00
<*> – содержание общего азота – 3,56±0,01		

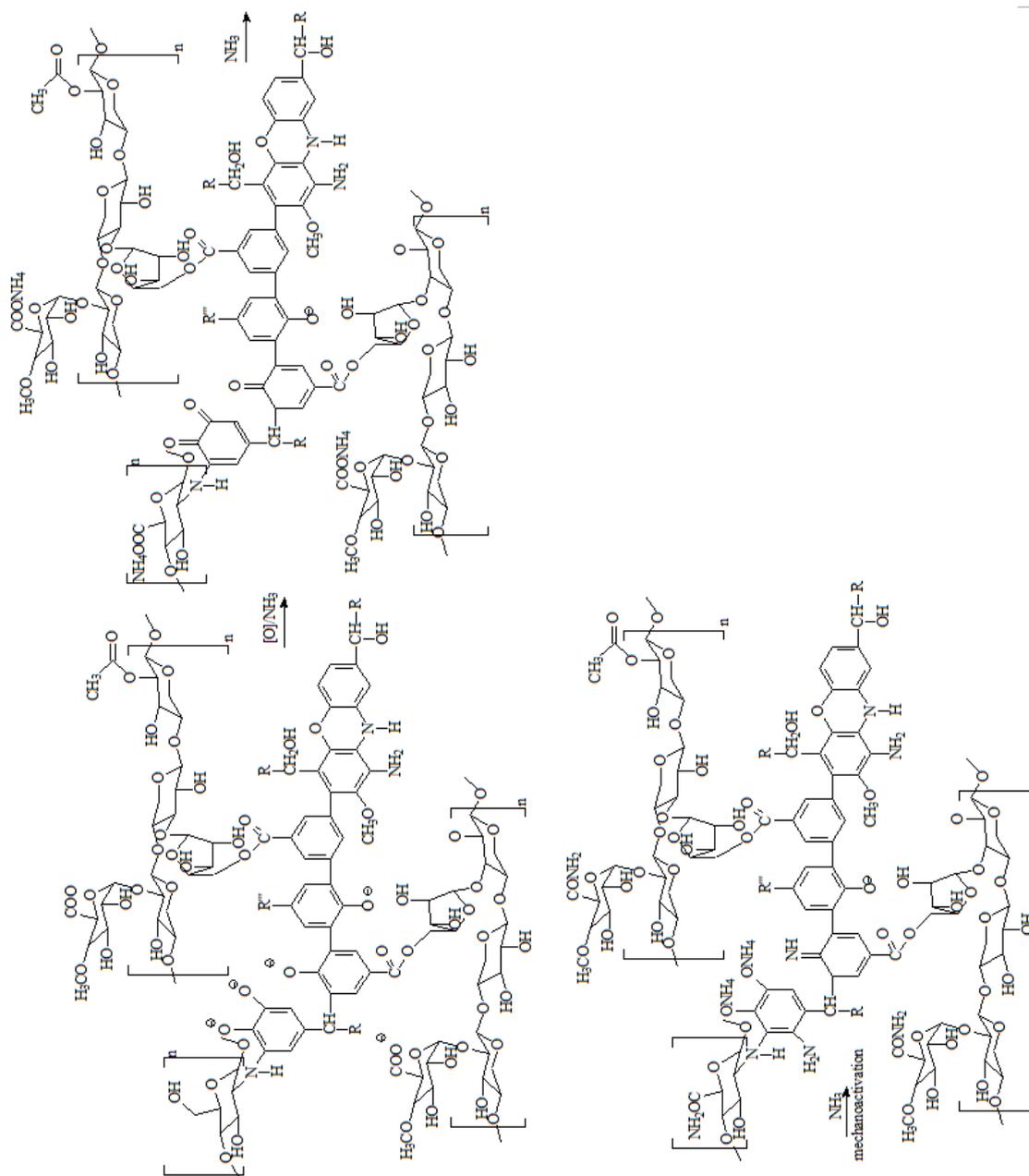


Рисунок 3.55 – Схема, описывающая процесс трансформации аминных форм азота в органически связанные формы азота различной гидролитической устойчивости

Таблица 3.34 – Формы связанного азота в гуминовых кислотах, полученных из окисиаммонизированного торфа посредством гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе аммиака <*>

В процентах массовых

Формы азота	Содержание	От общего содержания азота
Аммонийная	0,67±0,22	17,36±5,70
Легкогидролизуемая (аминная)	0,94±0,41	24,35±10,62
Трудногидролизуемая (гетероцепная)	0,55±0,24	14,25±6,22
Негидролизуемая (гетероциклическая)	1,20±0,00	31,10±0,00
Нитратная	0,50	12,95
<*> – содержание общего азота – 3,86±0,13		

Таблица 3.35 – Формы связанного азота в гуминовых кислотах, полученных из торфа, подвергнутого окислительному гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе NaOH <*>

В процентах массовых

Формы азота	Содержание	От общего содержания азота
Аммонийная	0,00	0,00
Легкогидролизуемая (аминная)	0,15±0,06	6,66±2,66
Трудногидролизуемая (гетероцепная)	0,00	0,00
Негидролизуемая (гетероциклическая)	1,96±0,00	87,11±0,00
Нитратная	0,14	6,22
<*> – содержание общего азота – 2,25±0,04		

Таблица 3.36 – Формы связанного азота в гуминовых кислотах, полученных из торфа, подвергнутого окислительному гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе KOH <*>

В процентах массовых

Формы азота	Содержание	От общего содержания азота
Аммонийная	0,00	0,00
Легкогидролизуемая (аминная)	0,11±0,02	5,53±1,00
Трудногидролизуемая (гетероцепная)	0,06±0,02	3,01±1,00
Негидролизуемая (гетероциклическая)	1,10±0,08	55,27±4,02
Нитратная	–	–
<*> – содержание общего азота – 1,99±0,21		

Сравнение данных таблиц 3.32-3.36 показывает, что наибольшее количество азота вводится при ведении процесса в водно-аммиачном растворе. При этом, общее количество элементного азота в гуминовых кислотах, выделенных из исходного торфа и из подвергнутого окислительному аммонолизу, сопоставимо.

Однако гуминовые кислоты, полученные в результате окислительного аммонолиза, имеют несколько большее количество органически связанного азота и меньшее количество аммонийного азота. Использование более сильных оснований (см. таблицу 3.8) в качестве среды для ведения гидродинамического кавитационного воздействия приводит к уменьшению содержания как общего азота, так и его отдельных форм (таблицы 3.32-3.36).

Так, данные гуминовые кислоты не содержат в своем составе другие формы азота, отличные от гетероцепных. Причём увеличение его содержания напрямую связано с уменьшением содержания остальных форм органически связанного азота. Аммонийный азот не входит в состав гуминовых кислот, полученных с данным основанием вследствие его полного вытеснения из образующихся гуматов более сильными (см. таблицу 3.8) основаниями.

Можно выдвинуть гипотезу о том, что процесс образования органически связанного азота начинается с образования соответствующих аммонийных солей с участием кислых групп. Далее минеральный азот трансформируется в амидный. Развитие свободно-радикальных конденсационных процессов в процессе искусственной гумификации приводит к постепенной трансформации амидного азота в гетероцепной и гетероциклический (см. рисунки 3.45 и 3.55). Отсутствие минерального связанного азота делает невозможным увеличение массовой доли его органических форм в составе образующихся гуминовых кислот.

Подтверждением этой гипотезы является уменьшение общего числа кислых и карбоксильных групп в составе лигнина и целлюлозы, выделенной

диоксаном из твёрдого остатка торфа, подвергнутого механохимическому воздействию.

* * *

Исследование особенностей молекулярного строения гуминовых кислот, полученных в условиях механохимического воздействия, позволяет сделать следующие обобщения:

- кавитационная обработка торфа в водных растворах щелочей способствует образованию высокомолекулярных веществ, химическая природа которых идентична строению гуминовых кислот;
- особенности химической структуры молекул гуминовых кислот, получаемых механохимически, обусловлены силой основания, используемого при кавитационной обработке древесных отходов и торфа;
- химический состав и строение гуминовых кислот, полученных из продукта окислительного аммонолиза древесины сосны, характеризуется как наиболее ранние формы образования гуминового вещества из растительных остатков;
- формирование периферической части молекул гуминовых кислот происходит при кавитационном воздействии, с преимущественным участием полиоз части древесных отходов и торфа;
- накопление образующимися гуминовыми кислотами различных форм органически связанного азота происходит посредством вовлечения и трансформации кислых функциональных групп в амидные и хинониминные.

3.6 Кинетика механохимической переработки древесных отходов или торфа в гуминовые кислоты

В исследовании трибохимической стадии трансформации древесных отходов, автором показано [185], что превращение компонентов клеточной стенки растений в компоненты лигно-гуминового комплекса описывается уравнением первого порядка и определяется интенсивностью механохимического воздействия, которое генерирует свободно-радикальные состояния.

Теоретические представления об элементарных сонохимических реакциях, протекающих при кавитационной обработке, позволяют объединить их в две группы. Первая – связана с диссоциативными превращениями молекул воды при зарождении и росте кавитационной полости (микропузырька) (3.13-3.15) [222].



В присутствии кислорода радикалы H^* и OH^* рекомбинируются с образованием радикала HO_2^* (3.16, 3.17)



Вторая группа реакций обусловлена энергией схлопывания пузырька, приводящего к механокрекингу макромолекул древесных отходов или торфа (3.18) [222].



Поскольку обе группы реакций обусловлены числом кавитационных пузырьков и, фактически, описывают интенсивность механохимической активации, то константы скоростей химических реакций, вызванных их

протеканием, должны коррелировать между собой. Так как в системе отсутствуют иные источники инициирования превращения древесных отходов или торфа, то сумма скоростей элементарных реакций, описывающих диссоциативные превращения воды и механокрекинга полимеров, равна скорости образования гуминовых веществ.

Образующиеся в результате «озвучивания» положительно заряженные ионы рекомбинируют в кавитационном микропузырьке, вызывая эффект сонолюминисценции, не внося существенного вклада в механоиницирование свободнорадикального процесса образования гуминовых веществ.



Сонолюминисценция, вызванная рекомбинацией ионов, является мерой отклонения процесса от состояния потенциального покоя ($E_{\text{пот}} = 0$), и может быть косвенно оценена по динамике нагрева реакционной среды.

Предположив механоиницирование, как единственно возможный способ активации сложных химических превращений, результатом течения которых является образование гуминовых веществ, и, приняв в качестве допущения свободнорадикальный механизм их образования, как единственно возможный, автор предположил, что механоиницирование процесса получения гуминовых веществ должно коррелировать с динамикой механохимической генерации свободнорадикальных состояний. Поскольку, согласно теоретическим представлениям о сонохимических реакциях водных растворов, свободнорадикальные состояния возникают как за счет рождения элементарного кавитационного пузырька (реакции 3.13-3.17), так и за счет механокрекинга полимеров в момент схлопывания кавитационной полости [222], необходимо учесть оба элементарных акта механоиницирования свободнорадикального процесса. Поскольку химическая природа всех свободнорадикальных процессов носит случайный характер, лишённый

избирательности, предположим, что любые свободные радикалы в реакционной системе потенциально способны инициировать реакции образования гуминовых веществ. Таким образом, скорость образования гуминовых веществ должна коррелировать с суммарной динамикой механоинициирования, выражающейся, как скорость образования всех радикалов в системе. Иными словами, должна существовать количественная связь между динамикой образования кавитационных пузырей и скоростью образования гуминовых веществ. Данная количественная взаимосвязь должна выражаться через равенство скоростей образования свободнорадикальных состояний (безотносительно их химической природы) и скорости образования гуминовых кислот. Тогда суммарная скорость образования свободных радикалов есть сумма скоростей образования свободнорадикальных состояний вследствие сонолиза воды и механокрекинга полимеров. Скорость сонолиза воды возможно экспериментально определить по скорости образования перекиси водорода (реакция 3.17). Скорость механокрекинга (реакция 3.19) может быть экспериментально оценена по динамике изменения степени полимеризации целлюлозы [223, 224]. Суммарная скорость образования свободных радикалов при механоинициировании должна численно соотноситься со скоростью образования гуминовых веществ. Сопоставление констант скоростей данных реакций позволяет оценить вклад каждой из данной группы реакций в процесс образования гуминовых кислот.

Известно, что водно-щелочные растворы пероксида водорода неустойчивы и, наряду с реакцией его образования (3.17), протекает реакция разложения с образованием гидроксильных радикалов (3.21). При этом скорость реакции (3.21) тем выше, чем выше рН раствора [366]:



Процесс образования гуминовых кислот из древесных отходов или торфа можно представить как две последовательно-параллельные стадии: щелочной

гидролиз эфирных связей и конденсация арильных фрагментов посредством образования углерод-углеродной связи. Щелочной гидролиз может быть количественно оценен по экспериментально определенной убыли лигнина в твёрдой фазе.



Процесс конденсации с образованием гуминоподобных веществ может быть описан следующим набором кинетических стадий:



Уравнения (3.23), (3.24) являются стадией роста цепи и описывают перенос свободнорадикального состояния на древесные отходы или торф. Элементарные реакции (3.25), (3.26), являются стадиями обрыва цепи, описывают конденсационные процессы, приводящие к образованию гуминовых кислот. Поскольку, в первом приближении, кавитатор можно рассматривать как реактор идеального перемешивания, позволяющий вести реакции на постоянно обновляемой поверхности бесконечно малого элементарного объёма твёрдой фазы, а время жизни полифенольных радикалов, трансформирующихся в гуминовые кислоты, стремится к бесконечности, можно утверждать, что стадии (3.19), (3.20) лежат в кинетической, а не диффузионной области.

Кинетическая стадия инициирования процесса (3.22) должна быть дополнена уравнением, описывающим инициирование от механокрекинга полимеров (3.27).

Поскольку значительная часть лигноуглеводных связей при кавитационном воздействии сохраняется, допустимо предположить перенос

свободно-радикальных состояний от макрорадикалов полиоз к макрорадикалам полифенолов.

Так как интенсивность течения стадий (3.22) и (3.27) обусловлена единым механохимическим воздействием, а стадии (3.17) и (3.18) находятся в равновесии, скорость образования гуминовых кислот при кавитационной обработке равна сумме скоростей уравнений (3.17) и (3.18) и удвоенной скорости разложения перекиси (3.21).

Скорость образования гуминовых кислот была оценена автором экспериментально (рисунок 3.56). Также экспериментально была оценена константа скорости образования пероксида водорода ((3.17), рисунок 3.57), скорость механокрекинга целлюлозы ((3.13), рисунок 3.58) и скорость щелочного гидролитического растворения лигнина ((3.22), рисунок 3.59).

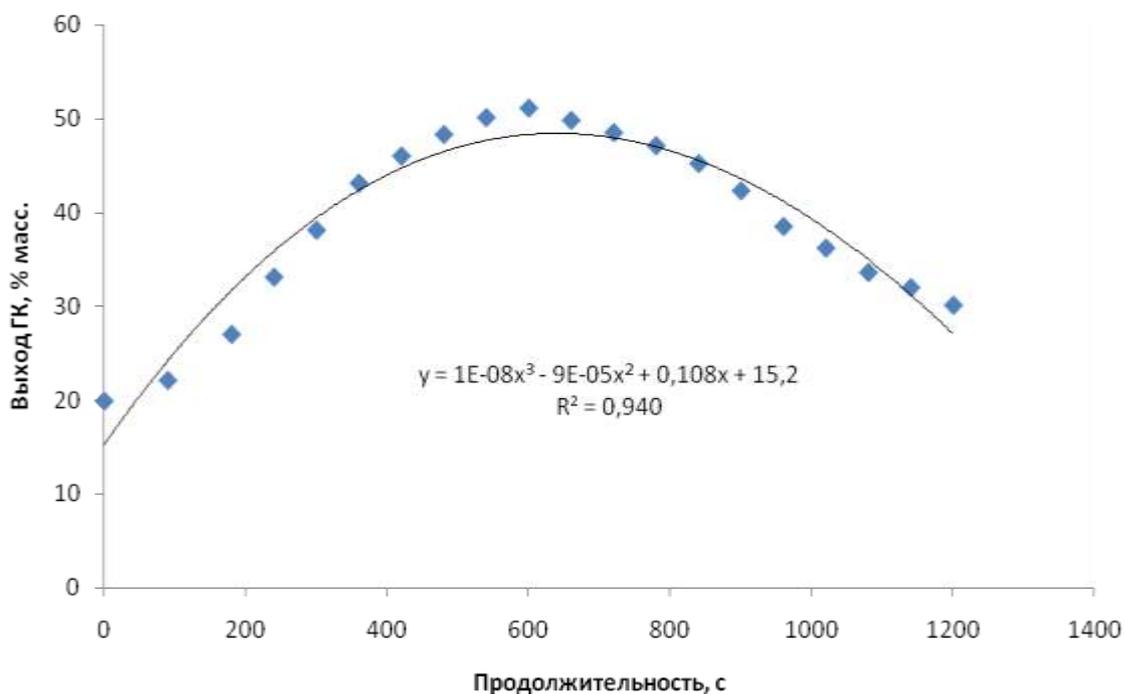


Рисунок 3.56 – Зависимость выхода гуминовых кислот из торфа от продолжительности кавитационной обработки: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, гидромодуль – 1:200 г:мл

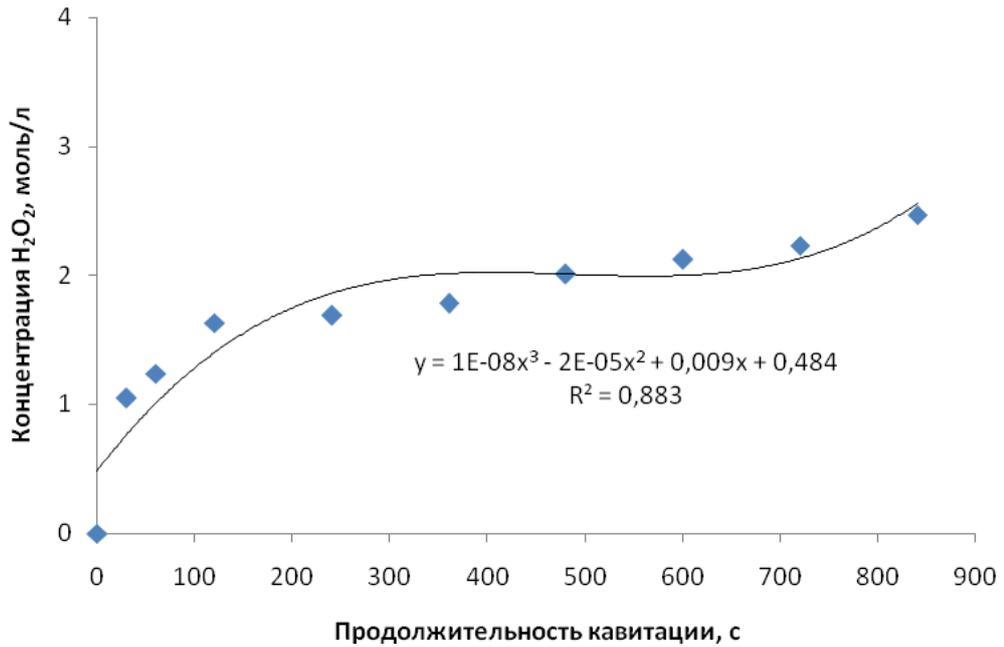


Рисунок 3.57 – Зависимость образования перекиси водорода от продолжительности кавитационной обработки: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, гидромодуль – 1:200 г:мл

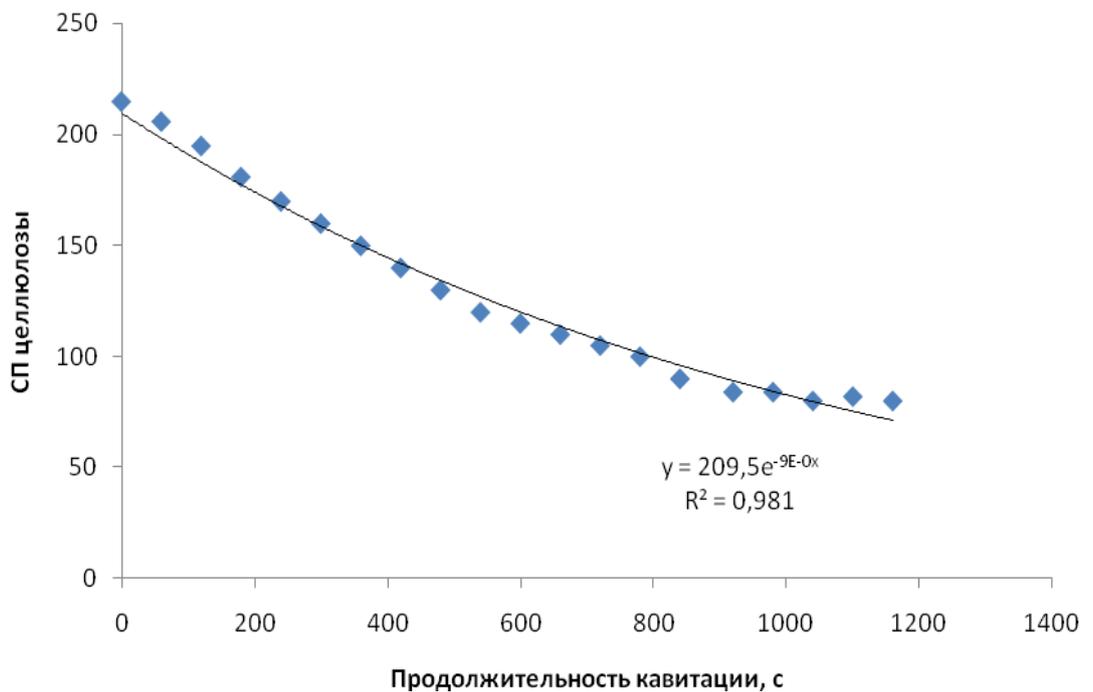


Рисунок 3.58 – Зависимость степени полимеризации целлюлозы торфа от продолжительности кавитационного воздействия: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, гидромодуль – 1:200 г:мл

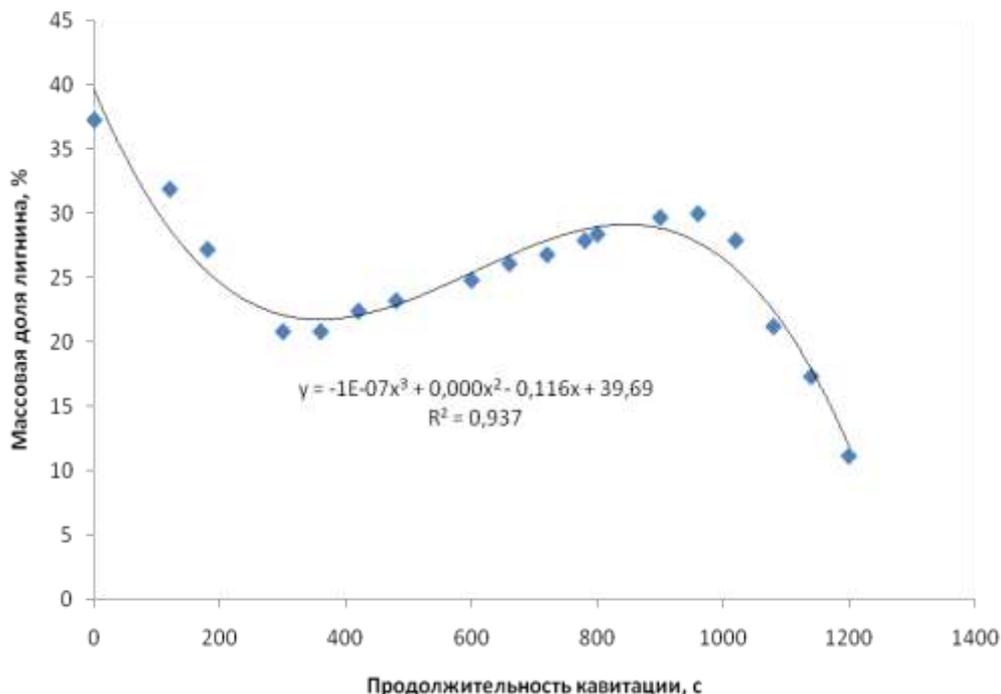


Рисунок 3.59 – Зависимость массовой доли лигнина торфа от продолжительности кавитационной обработки: концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, гидромодуль – 1:200 г:мл

Сложная форма кинетических кривых свидетельствует о том, что методы формальной кинетики не могут быть применены на всём временном интервале экспериментальных кривых. Иными словами, подобное приближение при математическом описании является неадекватным описываемому процессу.

Так, например, непрерывный рост концентрации перекиси водорода смещает равновесие образования гуминовых кислот (см. рисунок 3.56) из области преобладания конденсационных превращений в область гидролитической деструкции. Данный переход соответствует экстремальной точке на кинетической кривой.

Аналогичным образом, процесс гидролитической деструкции лигнина (см. рисунок 3.59), конкурирует с конденсацией его растворённых фрагментов. При достаточно высокой концентрации растворённого лигнина и свободнорадикальных состояний, происходит образование новой твёрдой фазы, в результате конденсации лигнина из раствора. Данный сложный

химический процесс выглядит на кинетической кривой, как обратимый процесс.

Механокрекинг целлюлозы (см. рисунок 3.58) сочетается с её щелочным гидролизом, поскольку механокрекинг полимеров всегда идёт до предельного численного значения полимера [223], а щелочной гидролиз не ограничен линейными размерами целлюлозы. Значительный вклад щелочного гидролиза в изменения молекулярных масс целлюлозы при длительном механохимическом воздействии (т.е. фактически при избыточно высоких концентрациях окислителя – перекиси водорода), существенно искажает форму кривой, так как не является, по существу, простой необратимой стадией.

Процесс образования перекиси водорода (см. рисунок 3.57), очевидно, является результирующей суммы нескольких реакций и не может быть описан только как результат рекомбинации радикалов HO_2 при определенной продолжительности кавитационного воздействия.

Для адекватного описания кинетики процесса, автор ограничил определение порядков реакции и констант скоростей областью оптимальной продолжительности процесса – 600 с. Такое упрощение позволяет оценить исследуемые величины методами формальной кинетики. Графическими и формульными методами определен порядок и константы скоростей указанных реакций (рисунки 3.60-3.62).

В исследуемой области выход гуминовых кислот описывается первым порядком реакции, константа скорости $9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Поскольку константа гидролиза лигнина в два раза выше константы скорости образования гуминовых кислот, процесс лимитирован механоиницированием свободнорадикальных реакций. Константа скорости образования гуминовых кислот в два раза меньше константы скорости механокрекинга целлюлозы и численно сопоставима с константой скорости образования пероксида водорода: $K_{\text{образ. ГК}} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $K_{\text{образ. H}_2\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$.

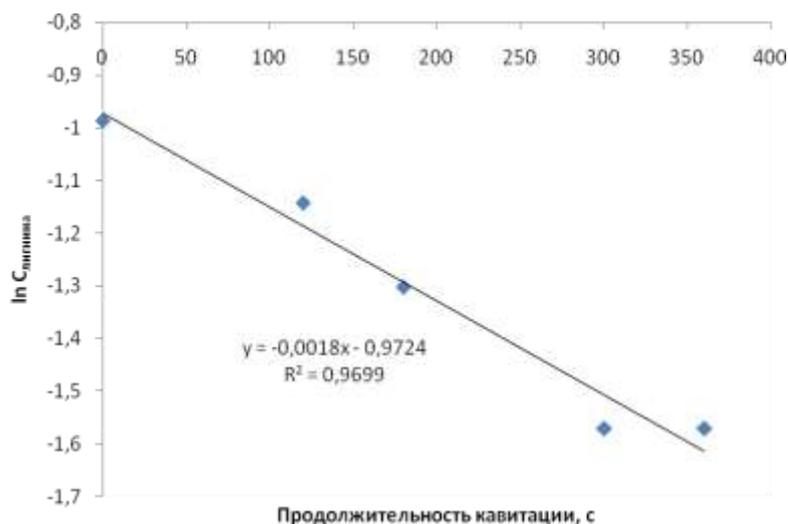


Рисунок 3.60 – Зависимость $\ln C_{\text{лигнина}}$ от продолжительности кавитационной обработки торфа в водном растворе аммиака

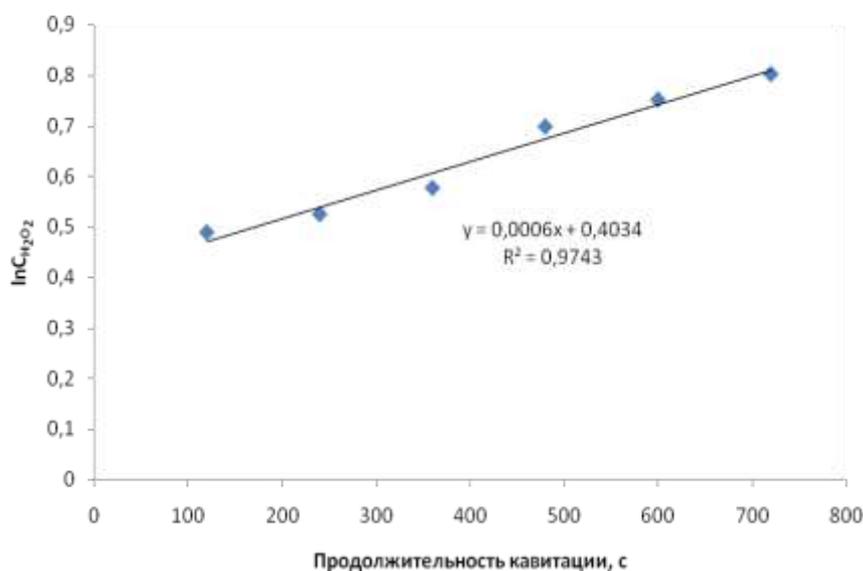


Рисунок 3.61 – Зависимость $\ln C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ при кавитационной обработке водного раствора аммиака

Близость численных значений констант скоростей подтверждает справедливость выбранной кинетической модели, основанной на совместном свободнорадикальном механоиницировании процесса образования гуминовых веществ. Так, согласно (3.21) распад одной молекулы пероксида водорода инициирует образование двух молекул гуминовых веществ.

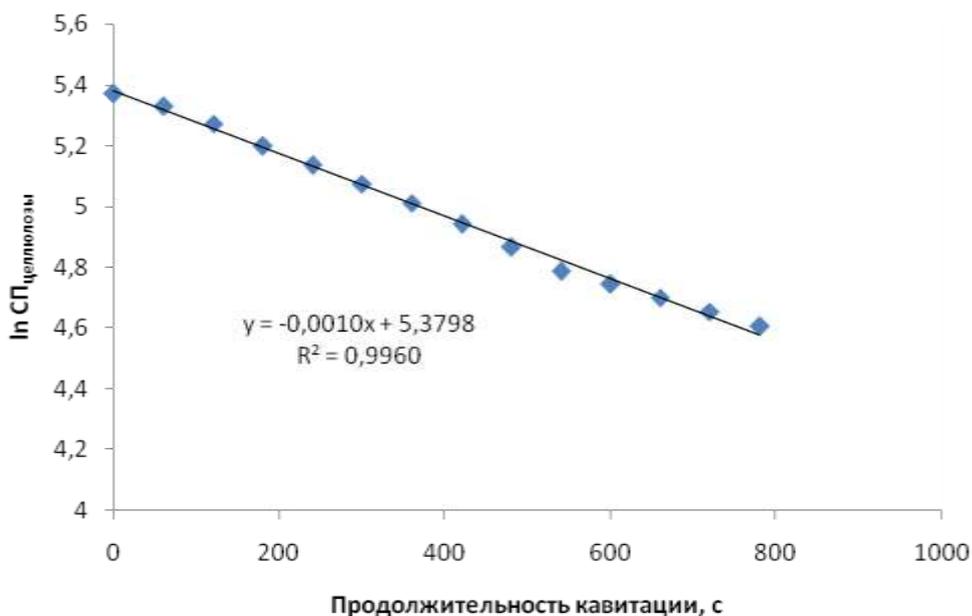


Рисунок 3.62 – Зависимость логарифма степени полимеризации целлюлозы от продолжительности кавитационной обработки торфа в водном растворе аммиака

Численное равенство порядков констант скоростей выхода гуминовых кислот из древесных отходов или торфа подтверждает сделанное допущение о том, что скорость конденсационных превращений лимитирует процесс образования гуминовых веществ. Движущим фактором механохимического получения гуминовых веществ является интенсивность механохимического воздействия. Эффективность механоактивации для получения гуминовых веществ может быть косвенно оценена по константе скорости образования перекиси водорода в соответствующих условиях ведения процесса.

3.7 Порядок образования гуминовых веществ из оксиаммонизированных древесных отходов и торфа в условиях гидродинамического кавитационного воздействия

Установлены особенности строения получаемых механохимическим способом гуминовых кислот, выражающиеся в большей гидрофильности

(см. таблицу 3.32) и молекулярной массе (см. рисунок 3.53). Сформулирована гипотеза относительно основных стадий трансформации компонентов древесных отходов или торфа в гуминовые вещества, основные положения которой сформулированы следующим образом. Трансформация основана на одновременном течении набора сопряжённых реакций гидролиза, окисления и конденсации компонентов древесных отходов или торфа. Установлено, что частичный гидролиз, окисление и последующая конденсация лигнина приводит к формированию каркасной части молекул гуминовых кислот (рисунки 3.63, 3.64). Сохранение части лигноуглеводных связей автоматически приводит к образованию периферической части, построенной преимущественно из фрагментов полиоз (рисунок 3.65). Окислительная гидролитическая деструкция периферической части гуминовых веществ завершает процесс (см. рисунок 3.53). Интенсивность окислительной гидролитической деструкции обусловлена силой основания (константой основности, см. таблицу 3.8), интенсивностью механохимического воздействия (см. рисунок 3.11) и гидромодулем процесса (см. рисунок 3.10). Участие в вышеописанных процессах аммиака или аминокислот приводит к образованию органических форм азота в составе образующейся каркасной и периферической частей гуминовых кислот (см. рисунки 3.55, 3.56).

Показано [185] что, при трибохимическом ведении окислительного аммонолиза биомассы дерева значительная часть лигноуглеводных связей сохраняется, в то время как лигнин-лигнинные связи из β -алкил-арильных эфирных связей частично трансформируются в арил-арильные и алкил-арильные углерод-углеродные связи (рисунок 3.63).

Наряду с образованием углерод-углеродных связей, конденсационные процессы лигнина протекают с образованием структур типа α,β -диарилового эфира гваяцилглицерина и сложноэфирных групп.

При дополнительном гидродинамическом кавитационном воздействии вследствие много большего гидромодуля и большей силы основания

существенно усиливаются гидролизные процессы всех типов эфирных связей. Наличие постоянной концентрации перекисных групп (генерируемых гидродинамическим воздействием) приводит к дополнительной свободно-радикальной конденсации, через образование С-С или С-N связей (рисунок 3.64).

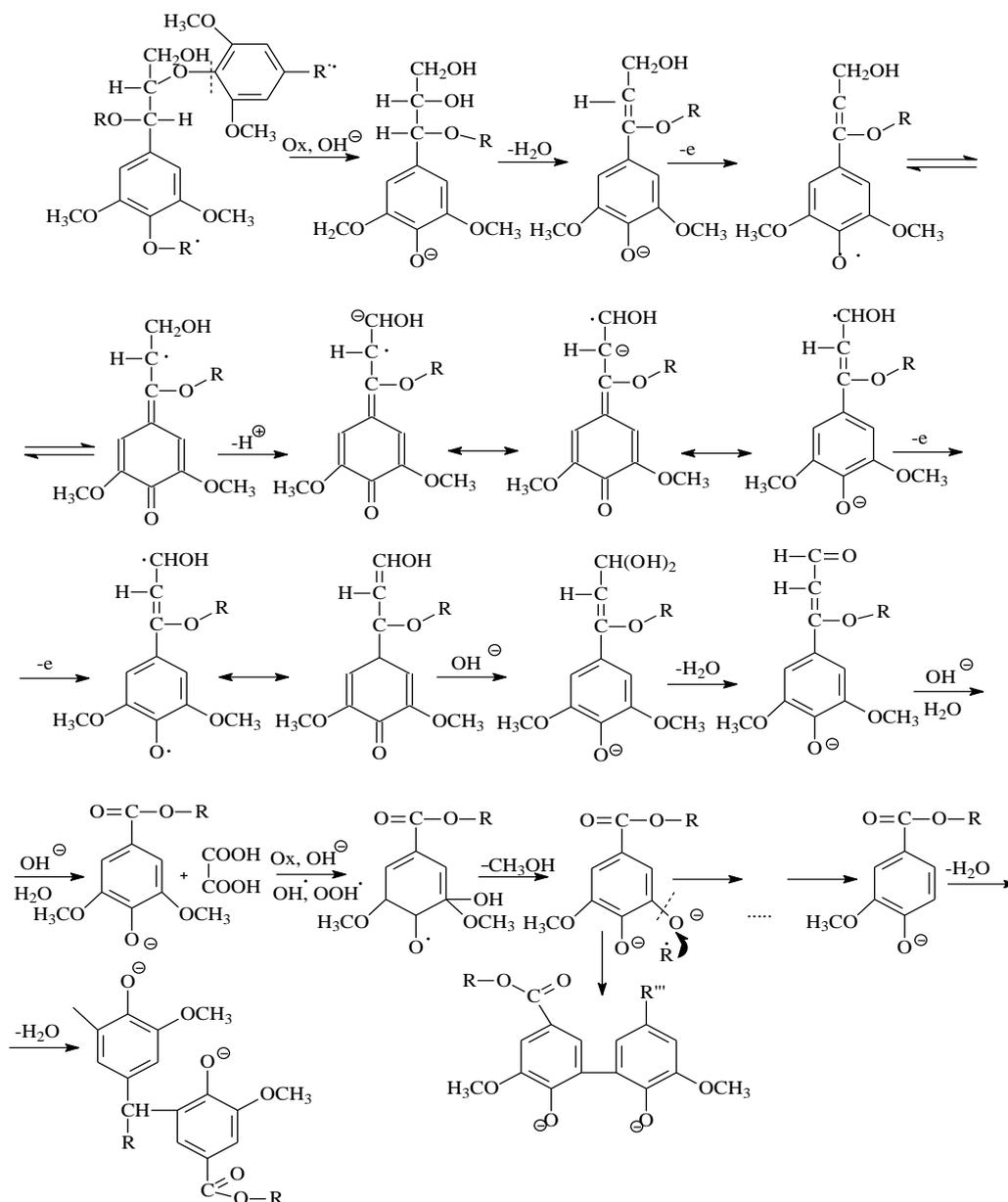


Рисунок 3.63 – Схема конденсации лигнина при механохимическом воздействии на древесные отходы или торф окислителей в водно-щелочных средах

Таким образом происходит образование ядровой части гуминовой кислоты. Представленная схема реакции показывает значительное

соответствие продукта реакции структурным формулам гуминовых кислот, предложенным Драгуновым и Стивенсоном (см. рисунки 1.6 и 1.7).

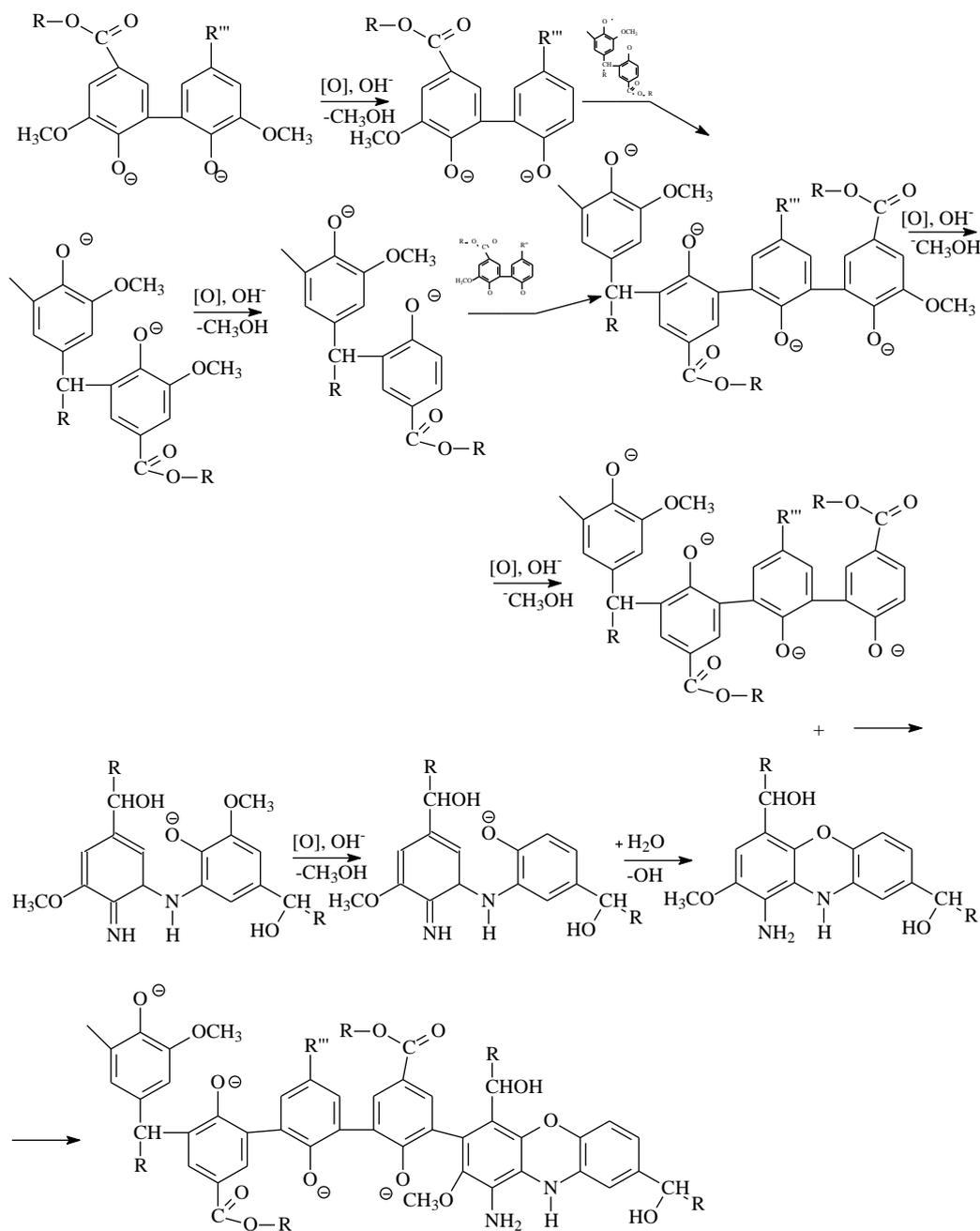


Рисунок 3.64 – Схема развития конденсационной трансформации лигнина при кавитационном воздействии водно-щелочных сред на древесные отходы или торф, приводящая к образованию «ядровой» (каркасной) части молекул гуминовых кислот

Так как значительная часть α -O-4 лигноуглеводных связей при этом сохраняется, то отдельные полиозные звенья при этом образуют периферическую часть гуминовой кислоты. Наряду с полиозными остатками,

периферическая часть гуминовых кислот, также формируется в результате взаимодействия продуктов фенольных фрагментов окислительной конденсации лигнина и продуктов окислительной конденсации восков (см. раздел 3.4 и рисунок 3.65).

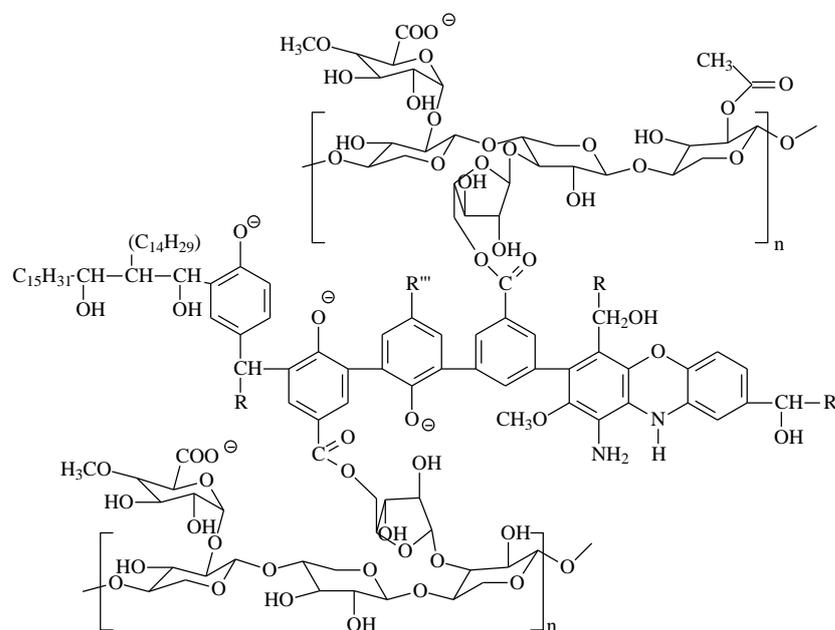


Рисунок 3.65 – Схема строения периферической и каркасных частей гуминовых кислот, полученных автором механохимическим воздействием водно-щелочных сред на древесные отходы или торф

Частичный щелочной гидролиз глюкозидных связей приводит к трансформации полиоз в олигосахариды. Процесс гидролиза углеводной части гуминовых кислот протекает тем интенсивнее, чем более сильное основание используется для гидродинамического кавитационного воздействия.

Переходя в раствор, сильно окисленные и гидролитические деструктурированные «осколки» олигосахаридов также могут конденсироваться с ядровой частью гуминовых кислот, дополнительно формируя периферическую часть. Формируемая таким образом из глюкозидных фрагментов периферическая часть гуминовых кислот продолжает подвергаться окислению и связыванию азота (рисунок 3.66).

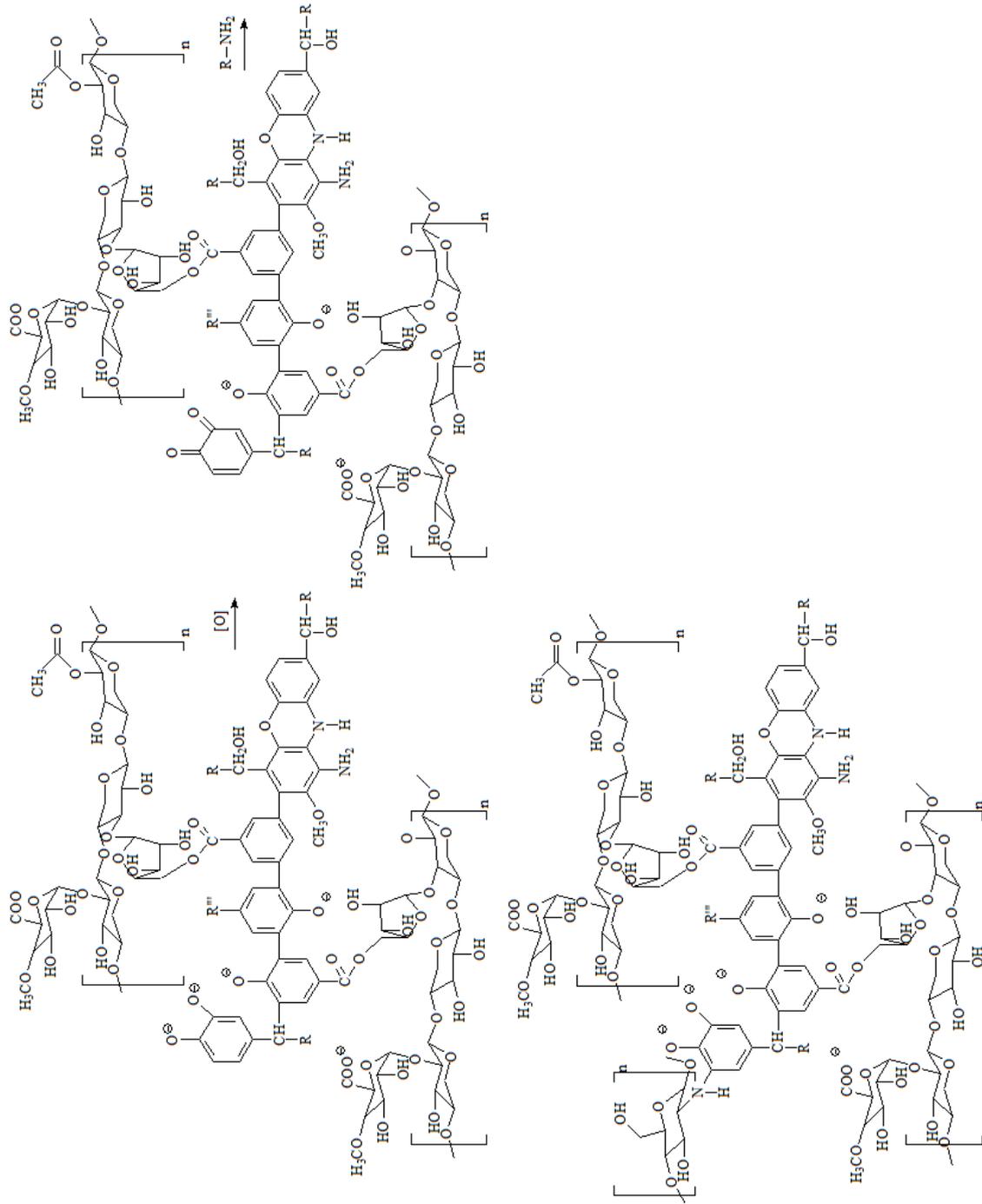


Рисунок 3.66 – Схема трансформации структуры молекулы гуминовых кислот при кавитационной обработке, проводящей к дополнительному накоплению органическисвязанного азота

Таким образом, основной движущей силой процесса механохимически обусловленного образования гуминовых кислот из древесных отходов или торфа, является конкуренция гидролитической деструкции полимеров (лигнина и полиоз) и их конденсационной трансформации, как свободнорадикального процесса, вызванного механоиницированием. Одновременное течение двух разнонаправленных процессов, щелочного гидролиза углеводной части клеточной стенки растительного материала и параллельный процесс щелочной окислительной конденсации лигнина, формирует ядровую и периферическую части молекул гуминовых кислот. Поскольку оба процесса конкурируют, а механодеструкция полимеров всегда стремится к предельным размерам макромолекул, гуминовые кислоты приобретают характер мономолекулярного распределения молекулярных масс с однообразным соотношением алифатической и ароматических частей. Общий характер трансформации фактически приводит к замещению гидролизующихся лигноуглеводных связей на более химически стойкие сложноэфирные связи. Окислительная обстановка механохимического процесса получения гуминовых кислот придаёт молекулам последних достаточную гидрофобность для их миграции в водно-щелочной раствор. Присутствие в системе продуктов гидролитической деструкции белка и иных азотсодержащих соединений, делает возможным их включение в структуры формирующихся гуминовых кислот через реакции конденсации с участием аммиака или аминогруппы. В результате молекула гуминовой кислоты накапливает в себе некоторое количество органически связанного азота (рисунок 3.67).

Продуктом подобного превращения основных компонентов клеточной стенки растений является образование полимера нерегулярного строения, обладающего всеми атрибутами (согласно представлениям академика Орлова Д.С. [11-14]) гуминовых веществ.

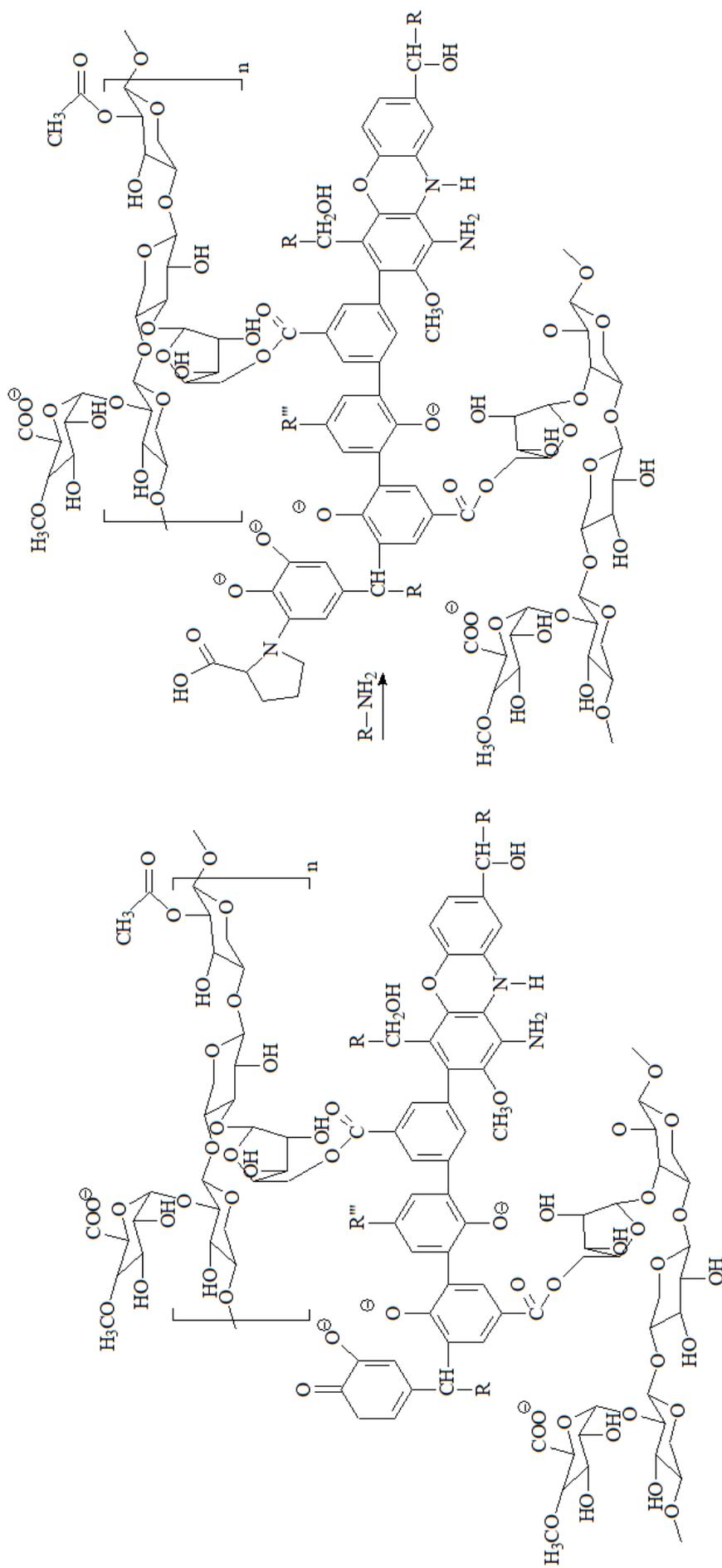


Рисунок 3.67 – Схема накопления легкогидролизуемых форм органического азота молекулами гуминовых кислот при кавитационной обработке в результате взаимодействия хинонных фрагментов макромолекулы аминогрупп аминокислот

ГЛАВА 4. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Гуминовые вещества, производимые на основе торфяного сырья, получили наибольшее распространение в сельском хозяйстве в качестве действующего вещества жидких гуминовых удобрений [71, 149, 154, 157, 160, 161, 174, 176, 186]. Однако практика их широкого использования в качестве агрохимикатов сдерживается нерешенной проблемой обеспечения стабильности показателей качества в условиях массового производства. Причины данной проблемы состоят в биологической природе исходного сырья и биокосной природе выделяемых из него гуминовых кислот. Будучи полимерами нерегулярного состава, гуминовые кислоты существенно различаются по своему строению и свойствам, в зависимости от состава реакционной смеси и условий проведения реакции в процессе их получения. Дополнительные технологические сложности в производстве гуминовых веществ создает химическая неоднородность торфа – основного вида сырья, используемого в производстве. Существующие в производственной практике технологические решения (ГОСТ Р 54249-2010) ограничивают использование сфагновых видов торфа с низкой степенью разложения в качестве сырья в производстве гуматов и гуминовых удобрений. Ограничения вызваны несовершенством экстракционных технологий получения гуминовых кислот и непригодности для неё, ввиду низкой рентабельности, основной массы верхних торфов Западной Сибири. Нереализованность данной технологической проблемы сдерживает активное использование подобного рода месторождений человечеством, сдерживает экономический рост региона Западной Сибири, где сосредоточены основные запасы торфа России [286].

Перечисленные факты делают актуальным проведение исследований в области создания новых технологических решений, удовлетворяющих современным требованиям развития экономики. Необходим поиск экономически целесообразной и экологически безопасной технологии получения растворов гуминовых веществ, позволяющей использовать в качестве органического сырья любые виды торфа. Технологическое решение должно:

- снижать общие энергетические затраты, температуру, давление, общую продолжительность процесса и количество стадий производства растворов гуминовых веществ;

- повышать практический выход, при одновременной минимизации образующихся отходов;

- снижать трудозатраты;

- иметь «гибкую» систему изменения объёмов производства готовой продукции.

Предложенные автором, технологические решения направлены на создание экономически целесообразной и экологически безопасной технологии получения жидких гуминовых удобрений, позволяющей использовать в качестве органического сырья, наряду с торфом, малоликвидного крупнотоннажного отхода лесопильного производства Западной Сибири – кору сосны обыкновенной.

4.1 Механохимическая технология переработки коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) в жидкое гуминовое удобрение

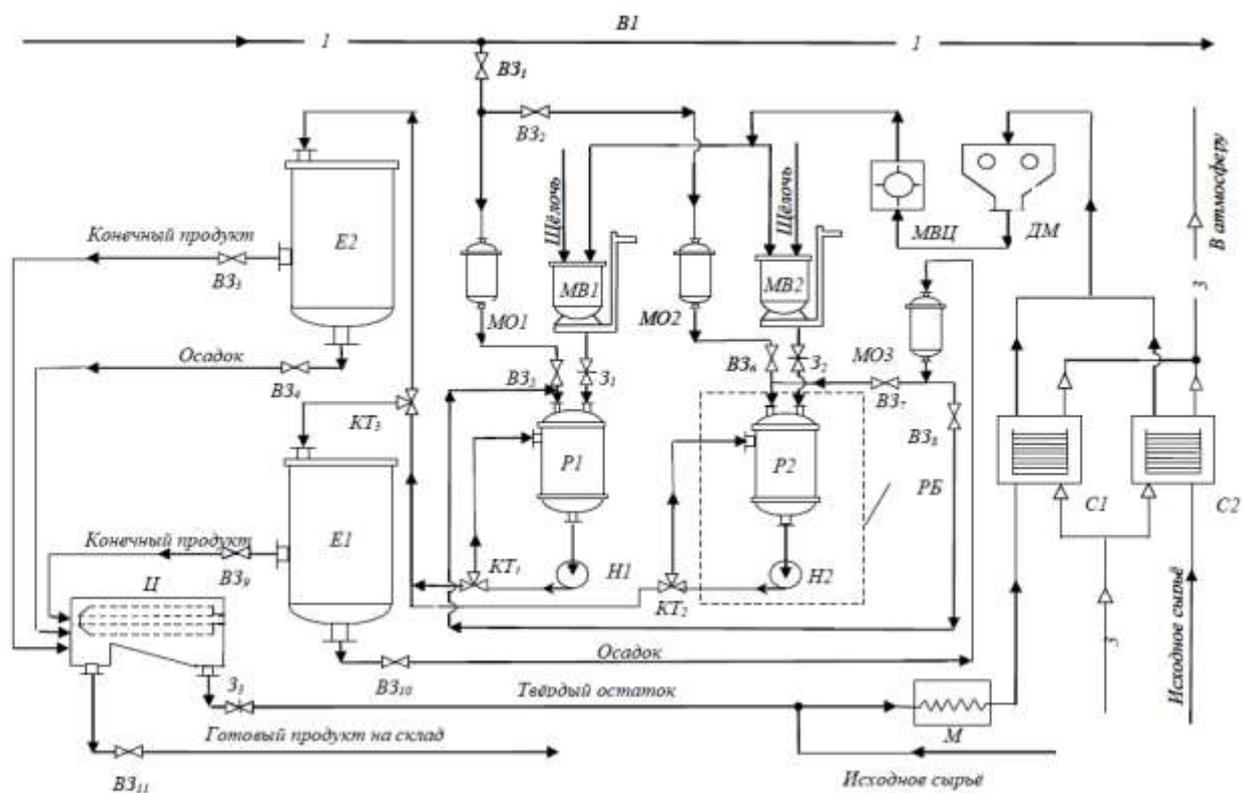
Структура отходов биомассы дерева, образующихся в ХМАО – Югре, потенциально позволяет использовать некоторые из них в качестве

растительного сырья в производстве жидкого гуминового удобрения «Лигновит». Наименее востребованным и наиболее перспективным видом крупнотоннажного отхода лесопиления является кора хвойных пород, содержащая в своем составе порядка 95 % коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*). По данным АО «Югорский лесопромышленный холдинг» (ХМАО, Советский р-н), ежегодный насыпной объём накопления данного вида отхода на крупнейших предприятиях ХМАО – Югры составляет 11,3 тыс. м³. Сбытовая цена данного отхода 50 руб./м³, при насыпной плотности в воздушно-сухом состоянии 126 кг/м³. Данный вид сырья, наряду с опилом гидролизным сосны обыкновенной, был приобретён и апробирован. Исследования показали, что наиболее подходящим видом сырья, с точки зрения простоты технологии её переработки и себестоимости производства, является кора хвойных пород. Сопоставление ёмкости отечественного рынка гуматов и ежегодных объёмов накопления данного вида вторичного сырья, позволяет говорить о достаточной обеспеченности планируемых объёмов его потребления в рамках создаваемого производства.

Производственные объёмы создаваемой установки основаны на прогнозном уровне потребления гуматов в Уральском ФО. Поскольку создаваемое производство не испытывает потребности в больших объёмах получения гуматов, технологический процесс производства жидкого гуминового удобрения «Лигновит» реализован по циклическому типу производства на базе кавитационных диспергаторов конструкции А.Д. Петракова. Возможность использования нескольких аппаратов (в нашем случае двух) позволяет гибко варьировать объём выпускаемой продукции. Данное технологическое решение для увеличения масштабов производства не потребует корректировки технологических условий производства удобрения, сохраняя технологический регламент и технические условия производства удобрения. Схожесть технологических схем производства

удобрений «Лигновит» и «Гумовит» позволяет производить их на одной производственной линии.

В 2014 году автором создана и апробирована установка по производству жидких гуминовых удобрений «Лигновит». Принципиальной основой установки является механохимический способ гумификации древесных отходов и торфа [350]. Установка рассчитана на объём производства удобрения на уровне 250 тыс. л/год. Установка состоит из трёх основных блоков: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок выделения продукта и его розлива (рисунок 4.1).



Условное обозначение: $C1, C2$ – сушилки, $ДМ$ – дробилка молотковая, $МВЦ$ – мельница виброцентробежная; $МВ1, МВ2$ – мерник весовой, $МО1-3$ – мерник объёмный, $P1, P2$ – реактор, $Н1, Н2$ – насос кавитационный, $РБ$ – реакторный блок, $E1, E2$ – ёмкость-сборник суспензии, $Ц$ – центрифуга; $М$ – мешалка шнековая; $ВЗ_{1-11}$ – вентиль запорный, $З_{1-3}$ – задвижка; $КТ_{1-3}$ – вентиль трёхходовой.

Технологические потоки, трубопроводы: $-1-1-$ вода; $-3-3-$ воздух; $В1$ – водопровод хозяйственно-питьевой.

Рисунок 4.1 – Технологическая схема установки по производству жидких гуминовых удобрений «Лигновит» и «Гумовит»

Блок подготовки сырья включает в себя технологическую стадию сушки коры, производимую в сушилках (*C1*, *C2*) при температуре 80 °С, стадии измельчения древесного отхода до фракции менее 3 мм. Стадия измельчения включает последовательную обработку сырья на молотковой дробилке (*ДМ*) и виброцентробежной мельнице (*ВЦМ*). Высушенный до воздушно-сухого состояния (15-20 % влаги) древесный отход и щёлочь поступают через весовые мерники (*МВ1*, *МВ2*) в реакторный блок, включающий в себя сам реактор (*P1*, *P2*) и кавитационный диспергатор (*H1*, *H2*). Через объёмные мерники (*МО1*, *МО2*) в реакторный блок также подается вода.

В реакторе компоненты перемешиваются и переходят в раствор. В результате механохимического воздействия в реакторном блоке протекает образование готовой продукции – жидкого гуминового удобрения в виде продуктовой суспензии. Суспензия, наряду с раствором гуминовых веществ, содержит невступившую в реакцию твёрдую фазу. Для этой цели продуктовая суспензия перекачивается кавитационным диспергатором (*H1*, *H2*) в сборник суспензии (*E1*) через трёхходовой вентиль (*КТ₃*), где происходит процесс отделения твёрдой фазы от жидкого продукта путем отстаивания осадка. Сборники суспензии (*E1*, *E2*) спроектированы таким образом, что за одну рабочую смену происходит их полное заполнение и разделение путем отстаивания твёрдой фазы в конической части ёмкости, объёмная доля которой составляет 30 %. Вывод готового продукта с концентрацией действующего вещества не менее 2 % из сборника суспензии (*E1*) осуществляется периодически из нижней цилиндрической части ёмкости (*E1*) через запорный вентиль (*ВЗ₉*), не увлекая за собой суспензию на центрифугу (*Ц*), для полного разделения осадка и продукта. Данный приём значительно ускоряет процесс отделения готового продукта, снижая трудозатраты и расход электроэнергии. После центрифугирования продукт фасуется в полиэтиленовую тару, получает тарную этикетку и направляется

на склад готовой продукции. Образованный в результате производства 2 %-го раствора гумата калия отход производства, используется в качестве вторичного сырья для производства удобрения с концентрацией действующего вещества не менее 1 %. Для этого в отдельную рабочую смену суспензия из нижней части сборника суспензии (*E1*) периодически выводится через запорный вентиль (*B3₁₀*) и через объёмный мерник (*MO3*) подается в реакторы (*P1*) и (*P2*) через запорные вентили (*B3₇*) и (*B3₈*). Разбавляясь в реакторах водой, подаваемой через мерники (*MO1*, *MO2*), смесь подвергается кавитационной обработке, после чего готовый продукт в виде суспензии выводится в ёмкость (*E2*).

Отделение осадка от готового продукта в ёмкость (*E2*) осуществляется отстаиванием, после которого из средней части ёмкости выводится конечный продукт. Для полного разделения конечного продукта и осадка конечный продукт направляется на центрифугирование (*Ц*) через запорный вентиль (*B3₃*). Из центрифуги через запорный вентиль (*B3₁₁*) готовый продукт – 1%-ый раствор гумата калия выводится на розлив в полиэтиленовую тару и направляется на склад готовой продукции.

Твердый остаток направляется в шнековую мешалку (*M*), в которой происходит смешение с исходным торфом влажностью 70 %. Смешение осадка и торфа происходит в пропорциях, достаточных для нейтрализации (раскисления) торфяного сырья. Таким образом, реализованная технологическая схема не имеет жидких и твёрдых отходов производства. Газообразным отходом производства является водяной пар.

Товарными продуктами установки являются 2 % и 1 % (масс.) водно-щелочные растворы гумата калия, получаемые в результате описанных ранее механохимических трансформаций растительного сырья, позиционируемые на рынке как жидкое гуминовое удобрение – «Лигновит». Действующим веществом удобрений является гумат калия. Технологические условия производства соответствуют ГОСТ Р 54249-2010 «Удобрения жидкие

гуминовые на основе торфа. Технические условия», однако, предполагают использование в качестве сырья смеси коры сосны и торфа в массовом соотношении 1:1 (масс.). При этом допустимо использование в качестве растительного сырья всех ботанических видов торфа, включая сфагновые с низкой степенью разложения.

Выявление оптимальных условий процесса получения удобрений проводилось на описанной выше укрупненной опытной промышленной установке (см. рисунок 4.1). Эффективный объём реактора, используемого в установке, составил 50 дм³. Влажность отходов лесопиления контролировалась по ГОСТ 11305-83, фракционный состав – ситовым методом (без промывки) по ГОСТ 12536-79.

Установленные оптимальные условия для процесса (см. раздел 3.1) получения действующего вещества удобрений «Лигновит» – гуминовых кислот, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оптимальные условия для получения действующего вещества гуминового удобрения «Лигновит»

Параметр	Значение
Размер частиц, мм	от 0,25 до 1,0
Концентрация раствора КОН, моль/л	0,5
Продолжительность механохимического воздействия, с	1800
Гидромодуль	50

Технологические инструкции получения «Лигновит» разработаны в соответствии с устоявшейся потребительской формой жидких гуминовых удобрений в виде водно-щелочного раствора с концентрацией действующего вещества в препарате 1 % или 2 %, рН рабочего раствора менее 10 единиц в соответствии с ГОСТ Р 54249-2010.

Поскольку экспериментальным путем установлено (см. рисунок 3.10) массовое соотношение коры и торфа, обеспечивающее наибольший практический выход гуминовых кислот, а также доказано, что гуминовые кислоты, полученные в смеси коры сосны и верхового торфа, обладают наибольшей биологической активностью (см. раздел 6.6, Том 2), для

получения удобрения «Лигновит» было применено растительное сырьё, состоящее из смеси коры сосны и торфа в массовом соотношении 1:1.

Химический состав готовой продукции, наряду с действующим веществом – гуматом калия, включает в себя растворенные углеводы – пентозаны и гексозаны, элементы питания, такие как калий, фосфор, кальций. Проведенные автором исследования состава жидкого гуминового удобрения «Лигновит» (см. раздел 6.6, Том 2) подтвердили отсутствие превышения ПДК для данной группы агрохимикатов тяжёлых металлов и, в соответствии с требованиями СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности» по уровню удельной эффективной активности $A_{эфф}$ естественных радионуклидов (ЕРН), опытный образец «Лигновит» относится к I классу ($A_{эфф} < 370$ Бк/кг).

Основными количественными показателями, характеризующими соответствие удобрения заявленному уровню качества, являются: массовая доля гуминовых кислот, плотность продукта, показатель преломления, массовая доля калия, биологическая активность продукции.

Торф, используемый в качестве сырья для производства «Лигновит», должен удовлетворять требованиям уровня качества, представленным в таблице 4.2.

Согласно данным таблицы 4.2, для производства «Лигновит» пригоден наиболее широкий перечень торфяного сырья с существенно различающимися показателями качества. Особенностью описанного технологического процесса является практически полное (безотходное) использование древесного отхода и торфа (таблица 4.3). Расчетная норма образования отходов производства на 1 м^3 готовой продукции составляет 11,41 кг и получаемый твёрдый остаток может быть повторно использован для получения гуминовых удобрений.

В отличие от применяемых в производственной практике в настоящее время способов [166, 375], технологическое решение, предложенное автором,

реализуется в одну стадию. Сопоставление качественных характеристик биологической активности получаемого удобрения «Лигновит» (см. раздел 6.6, том 2) с наиболее известными аналогами – «Оксигумат», «Оксидат торфа», «Росток» [288, 376-378] выявляет его полное соответствие требованиям рынка гуминовых удобрений, в части прибавки урожая, улучшения товарности продукции, доз внесения (таблица 4.4).

Таблица 4.2 – Показатели качества торфа для производства удобрения «Лигновит»

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1. Фракционный состав, мм	10, не более	ГОСТ 2093
2. Массовая доля влаги, %	20, не более	ГОСТ 11305
3. Степень разложения, %	15, не менее	ГОСТ 10650
4. Зольность, %	10, не более	ГОСТ 11306
5. Кислотность рН солевой суспензии (рН _{KCl})	от 4,5 до 6,8	ГОСТ 11623
6. Массовая доля гуминовых кислот (общее содержание), % на органическую массу	16, не менее	ГОСТ 9517
7. Массовая доля общего азота, %	0,7, не менее	ГОСТ 26715
8. Массовая доля общего фосфора, %	0,2, не менее	ГОСТ 26717
9. Массовая доля калия, %	0,1, не менее	ГОСТ 26718

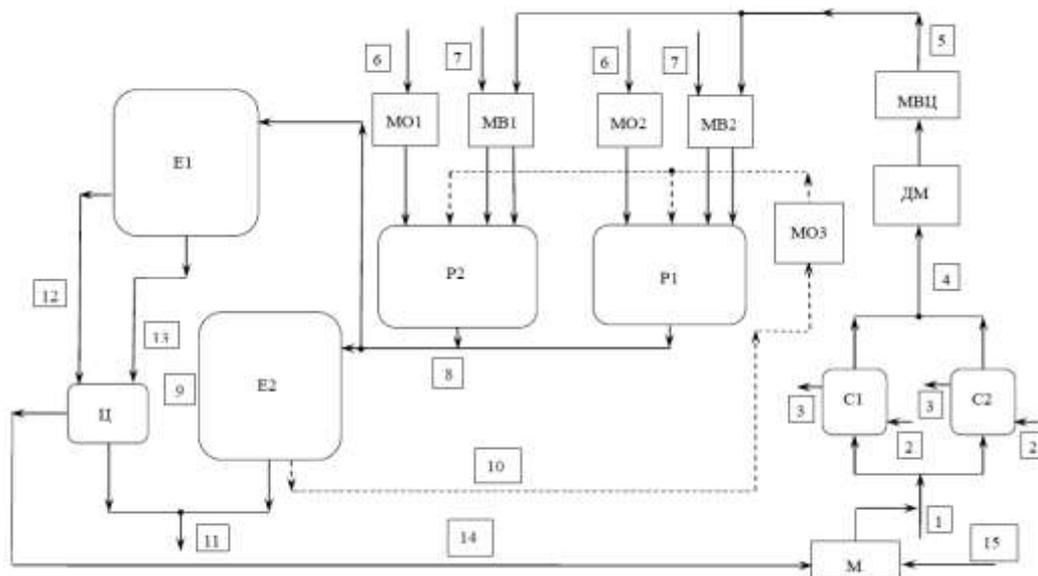
Таблица 4.3 – Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода на 1 м ³ готового продукта		
	единица измерения	по проекту	примечания
Кора сосны	кг	9,85	–
Торф	кг	9,85	–
Гидроксид калия	кг	25,29	–
Вода	л	985,22	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

Материальный баланс производственного процесса может быть описан на основе технологической схемы материальных потоков (рисунок 4.2). Номера потоков соответствуют номерам таблицы 4.5. Используются условные обозначения в соответствии с приведенной ранее технологической схемой (см. рисунок 4.1).

Таблица 4.4 – Эффективность применения жидких гуминовых удобрений, разработанных автором «Гумовит» и «Лигновит» в сопоставлении с аналогами

Торговая марка гуминового препарата	Культура (пшеница)	Вид обработки	Норма расхода (1 % раствор), л/га	Прибавка урожая, %	Прибавка клейковины, %
«Гумовит»	яровая	предпосевная обработка	0,1	26,1	+ 6,4
«Лигновит»	яровая		0,1	20,0	+ 6,9
«Росток»	яровая		0,1	22,0	+ 3,0
«Гумат «Сахалинский»»	яровая и озимая		2,5 – 6,5	10 – 15	+ 2-4
«Биогумус»	яровая		0,1	22,0	+ 3-5
«Биоплант Флора»	яровая	предпосевная + по всходам 2х-кратная	2,2	19,5	+ 2,5
	озимая		2,2	21,6	–
«Гумовит»	озимая	предпосевная обработка	0,1	24,5	+ 2,1
«Лигновит»	озимая		0,1	40,4	+ 6,7
«Росток»	озимая		0,1	48,0	–19,3
«Биогумус»	озимая		0,1	23,0	+ 5



Условные обозначения, принятые на схеме: C1, C2 – сушилки; ДМ – молотковая дробилка; МВЦ – мельница виброцентробежная; МВ1, МВ2 – мерники весовые; МО1, МО2 – мерники объемные; Р1, Р2 – реакторы; Е1, Е2 – емкости для сбора продуктовой суспензии (сборники); Ц – центрифуга; М – мешалка шнековая.

Рисунок 4.2 Технологическая схема материальных потоков установки получения удобрения «Лигновит»

Таблица 4.5 – Расшифровка технологических потоков в расчете на один технологический цикл производства 2 %-го гумата калия

Номер потока	Наименование и состав потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.
1	Растительное сырьё¹ на сушку φ = 70 %		7,460	
	Растительное сырьё абс. сухое		2,240	30,0
	Вода		5,220	70,0
2	Воздух на осушение растительного сырья Влага воздуха φ = 72% , t = 25°C	560	9,272	
3	Отработанный воздух Влага воздуха φ = 85% , t = 30°C	560	13,932	
4	Воздушно-сухое растительное сырьё кусковое ост. вл. 20%		2,800	
	Растительное сырьё абс. сухое		2,240	80,0
	Вода		0,560	20,0
5	Воздушно-сухое растительное сырьё измельченное		2,800	
	Растительное сырьё абс. сухое		2,240	80,0
	Вода		0,560	20,0
6	Вода		65,200	
7	Гидроксид калия		2,000	
8	Продуктовая суспензия после реакторов Р1 и Р2 в сборник Е2		70,000	
9	Продуктовая суспензия на центрифугу Ц «Лигновит» (2%)		43,000	
10	Суспензия с твердым осадком на повторную реакцию:		27,000	
	Жидкость		26,450	97,92
	Твёрдый осадок		0,550	2,08
11	Готовый продукт на склад «Лигновит»		43,000	
12	Продуктовая суспензия на центрифугу Ц «Лигновит» (1%)		22,500	
13	Суспензия с твёрдым осадком на накопление и дальнейшую фильтрацию		13,500	
14	Твёрдый остаток с влажностью φ = 60 %:		0,505	
	Твёрдый остаток		0,202	40
	Жидкость		0,303	60
15	Исходное растительное сырьё для смешивания с твёрдым остатком с влажностью φ = 70 %:		8,66	
	Растительное сырьё абс. сухое		2,598	30
	Вода		6,062	70

Материальный баланс отдельных операций процесса описан в таблицах 4.6-4.10.

¹ - смесь коры сосны и торфа в соотношении 1:1 (масс.).

Таблица 4.6 – Стадия сушки растительного сырья

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ				РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ			
Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.	Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.
1. Мокрое растительное сырьё кусковое вл. 70 % Состав: Растительное сырьё абс. сухое Вода		7,46		1. Растительное сырьё кусковое вл. 20% Состав: Растительное сырьё абс. сухое Вода		2,8	
		2,24	30			2,24	80
		5,22	70			0,56	20
2. Воздух на сушку, средние характеристики: $\varphi = 72\%$, $t = 25^\circ\text{C}$ Влага воздуха	560			2. Влажный воздух, средние характеристики: $\varphi = 85\%$, $t = 30^\circ\text{C}$ Влага воздуха	560		
		9,272				13,932	
ВСЕГО		16,732	100	ВСЕГО		16,732	100

Таблица 4.7 – Стадия измельчения растительного сырья

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ			РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ		
Наименование потока	кг/ч	% масс.	Наименование потока	кг/ч	% масс.
1. Воздушно-сухое растительное сырьё кусковое $\varphi = 20\%$: Растительное сырьё абс. сухое Вода	2,8		1. Растительное сырьё измельченное $\varphi = 20\%$: Растительное сырьё абс. сухое Вода	2,8	
	2,24	80,00		2,24	80,00
	0,56	20,00		0,56	20,00
ВСЕГО	2,8	100,00	ВСЕГО	2,8	100,00

Таблица 4.8 – Стадия проведения реакции

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ			РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ		
Наименование потока	кг/ч	% масс.	Наименование потока	кг/ч	% масс.
1. Измельченное растительное сырьё $\varphi = 20\%$: Растительное сырьё абс. сухое Вода	2,8	4,00	1. Суспензия «Лигновит»	43,0	61,4286
	2,24	3,20	2. Суспензия с твёрдым осадком на повторную реакцию: Жидкая фракция	27,0	38,5714
	0,56	0,80	Твёрдый остаток	26,45	37,7857
2. КОН	2,00	2,86		0,55	0,7857
3. Вода	65,2	93,14			
ВСЕГО	70,0	100,00	ВСЕГО	70,0	100,0000

Таблица 4.9 – Стадия центрифугирования. Отделение твёрдой фазы

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ			РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ		
Наименование потока	кг/ч	% масс.	Наименование потока	кг/ч	% масс.
1. Суспензия «Лигновит»	43,0	100,0	1. «Лигновит»	43,0	100,0
			2. Твёрдый остаток	0,0	0,0
ВСЕГО	43,0	100,0	ВСЕГО	43,0	100,00

Таблица 4.10 – Стадия проведения реакции – повторная кавитационная обработка суспензии с осадком для получения 1 % раствора гумата калия

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ			РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ		
Наименование потока	кг/ч	% масс.	Наименование потока	кг/ч	% масс.
1. Суспензия с твёрдым осадком на повторную реакцию: Жидкая фракция: <i>Вода</i> <i>КОН</i> Твёрдый остаток	18,00	50,00	1. Суспензия «Лигновит» на фильтр	22,500	62,5
			2. Суспензия с твёрдым осадком на накопление и дальнейшую фильтрацию: <i>Жидкая фракция²</i> Твёрдый остаток	13,500	37,5
				13,298	36,94
				0,202	0,56
2. Вода	17,002	47,20	ВСЕГО	36,000	100,00
3. КОН	0,998	2,80			
ВСЕГО	36,000	100,00	ВСЕГО	36,000	100,00

Нормы расходов сырья и электроэнергии обобщены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Нормы расхода сырья и электроэнергии

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода на 1 м ³ готового продукта			
	единица измерения	концентрация по проекту		примечания
		2 %	1 %	
Торф	кг	32,56	-	
Кора сосны	кг	32,56	-	
КОН	кг	46,51	27,88	
Вода	л	1516,30	474,94	питьевая
Электроэнергия	кВт/ч	145,16		–
Потребительская тара	шт.	200/100/50		канистра емкостью 5/10/20 литров

Нормы образования отходов производства удобрения обобщены в таблице 4.12.

² После фильтрования выводится в виде готового продукта – 1% гумата калия «Лигновит»

Таблица 4.12 – Нормы образования отходов на 1 м³ готовой продукции

Вид отхода	Наименование отхода	Направление использования	Нормы образования отходов, кг	
			по проекту	примечание
Производство 2 % гумата калия				
Жидкие отходы	Суспензия с твёрдым осадком после производства 2 % гумата калия	На производство 1 % гумата калия	627,91	Содержит 12,79 кг твёрдой нерастворимой части торфо-гуминового комплекса
Производство 1 % гумата калия				
Твердые отходы	Нерастворимая часть торфо-гуминового комплекса	Вторичное сырьё для раскисления исходного торфа	5,64	Смешивается с исходным торфяным сырьём влажностью 70 % и высушивается

Контроль производства удобрений осуществляется аналитически (таблица 4.13) и технологически (таблица 4.14).

Таблица 4.13 – Аналитический контроль технологического процесса

Наименование сырья, материалов, продукта и место отбора проб	Кто отбирает пробу	Контролируемый показатель	Частота контроля	Допустимость отклонения показателя	Методы контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7
Торф – шкафы сушильные поз. С1, С2 потоки 4	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Массовая доля воды, ± %	Для каждой партии торфа	1	ГОСТ 11305-83	Лаборант ЦЗЛ
Торф – молотковая дробилка поз. ДМ поток 5	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Фракционный состав, ± мм	Для каждой партии торфа	1		Лаборант ЦЗЛ
Торф – молотковая дробилка поз. ВЦМ поток 5	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Фракционный состав, ± мм	Для каждой партии торфа	0,1		Лаборант ЦЗЛ

1	2	3	4	5	6	7
Торф – шкафы сушильные поз. С1, С2, поток 1	Контролер ОТК	Зольность, ± %	Для каждой партии торфа	1	ГОСТ 11306- 83	Лаборант ЦЗЛ
		Массовая доля гуминовых кислот, на органическую массу, ± %		2	ГОСТ 9517- 94	
		Степень разложения, ± %		3	ГОСТ 10650- 75	
		Массовая доля общего азота, ± %		0,1	ГОСТ 26715- 85	
		Массовая доля общего фосфора, ± %		0,1	ГОСТ 26717- 85	
		Массовая доля калия, ± %		0,05	ГОСТ 26718- 85	
		Кислотность рН солевой суспензии, ± ед. рН		0,1	ГОСТ 11623- 89	
Аммиак водный – мерники объемные, поз. МО1, МО2, поток 7	Контролер ОТК	Концентрация аммиака, ± % (масс.)	Для каждой новой партии	0,5		Лаборант ЦЗЛ
Продуктовая суспензия Реакторные блоки поз. Р1, Р2, поток 8	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Массовая доля гуминовых кислот ± % (масс.)	Не менее двух раз в смену	0,05	ГОСТ 9517- 94	Лаборант ЦЗЛ
Продукт, поток 10	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Массовая доля гуминовых кислот ± % (масс.)	Раз в смену	0,01	ГОСТ 9517- 94	Лаборант ЦЗЛ

Таблица 4.14 – Технологический контроль

Наименование места измерения параметра	Контролируемый параметр	Частота и способ контроля	Нормы и технические показатели	Методы и средства контроля	Точность измерения параметра	Кто контролирует
Мерники объемные поз. МО1, МО2	Объем, м ³	Постоянно в начале каждой рабочей смены с записью в журнал	0,03	Цилиндр мерный ГОСТ 1770-74	± 1 см ³	Аппарат -чик
Мерники весовые поз. МВ1, МВ2	Масса, кг	Постоянно в начале каждой рабочей смены с записью в журнал	0,7	Весы технохимические	± 0,1 кг	Аппарат -чик
Сушильные шкафы поз. С1, С2	Температура, °С	Постоянно, в начале каждой рабочей смены с записью в журнал	35–55	Термометр ртутный лабораторный ТЛ-2 № 2; ТУ25-2021.003-88	±1,0 °С	Аппарат -чик

Возможные источники негативного воздействия на окружающую среду обобщены в таблицах 4.15 - 4.16.

Таблица 4.15 – Газообразные выбросы

Наименование выброса, аппарат	Количество источников	Суммарный объем, м ³ / м ³ продукта	Периодичность образования	Состав выброса, мг/л	Класс опасности
Водяной пар, поз. С1, С2	2	53,5×10 ³	При проведении сушки растительного сырья	Вода	

Таблица 4.16 – Твёрдые и жидкие отходы

Наименование отхода, аппарат	Способ переработки или утилизации	Количество отхода, кг/ м ³	Периодичность образования	Химический состав отхода	Класс опасности
Твёрдый остаток растительного сырья, поз. С1	Повторная переработка в смеси с исходным сырьем	9,13	2 дня	Торфо-гуминовый комплекс, включающий гумин, целлюлозу, лигнин	4

Большая эколого-экономическая эффективность предложенной автором технологической линии производства гуминовых удобрений основана на максимально полном использовании древесных отходов и торфа. Теоретической основой производства является установленный автором факт получения гуминовых веществ из древесных отходов и торфа с высоким практическим выходом действующего вещества [355]. Более высокая экономическая эффективность основана на более энергоэффективном механохимическом способе активации протекающих процессов и реакции получения удобрений, исключении необходимости использования внешнего окислителя, снижении расхода реагентов до оптимальных значений, сокращении общей продолжительности получения гуминовых веществ [379].

Автором установлены новые направления применения готовой продукции в сельском хозяйстве [380], в производстве строительных материалов [381], которые делают предложенное автором технологическое решение, более востребованным при производстве коммерческих препаратов.

На описанной технологической установке выработана опытная партия жидкого гуминового удобрения «Лигновит», прошедшая промышленные испытания при различных сроках хранения произведённой продукции (приложение А, том 2). Препарат подтвердил свою эффективность на протяжении всего срока годности.

4.2 Механохимическая технология переработки торфа в жидкое гуминовое удобрение

В 2014 году автором реализовано технологическое решение, позволяющее производить гуминовые удобрения из торфяного сырья, включая верховые виды торфа Западной Сибири. Созданная автором установка по производству жидкого гуминового удобрения на основе

торфяного сырья имеет производительность 250 тыс. л/год. Теоретической базой для описываемой установки послужил механохимический способ получения раствора гуминовых веществ из торфа, разработанный автором [349]. Установка состоит из трёх основных блоков: блока подготовки сырья, реакторного блока и блока выделения продукта и его розлива (см. рисунок 4.1). Описание также приведено ранее (см. раздел 4.1).

Особенностью реакторного блока установки является технологическое объединение в нём процессов экстракции и искусственного получения гуминовых веществ. Гуминовые кислоты, образующиеся в результате описанных процессов, являются действующим веществом производимого жидкого гуминового удобрения «Гумовит». Производимый продукт по своим потребительским свойствам полностью соответствует ГОСТ Р 54249-2010 «Удобрения жидкие гуминовые на основе торфа. Технические условия». Единственное отличие заключается в технологически реализованной автором возможности использования в качестве растительного сырья всех видов ботанических торфа, включая сфагновые и торфяной очёс. Химический состав действующего вещества контролируется в соответствии с разработанными автором представлениями о строении получаемых гуминовых кислот (таблица 4.17). Доля действующего вещества может быть оценена количественными показателями: плотность продукта, массовая доля гуминовых кислот (согласно ГОСТ 27593-88).

Таблица 4.17 – Химический состав действующего вещества удобрения «Гумовит»

Показатель	Численное значение
Массовая доля С, %	41,5 – 57,9
Массовая доля Н, %	5,2 – 6,4
Массовая доля N, %	3,5 – 3,9
Массовая доля О, %	51,5 – 49,4
Массовая доля хинонных групп, %	6,0 – 7,0
Массовая доля карбоксильных групп, %	3,4 – 3,7
Массовая доля фенольных групп, %	0,1 – 2,9
Массовая доля метоксильных групп, %	9,9 – 11,0
Молекулярная масса, г/моль	51000 – 55000

Основными качественными показателями производства являются: показатель преломления, массовые доли аммонийного и общего азота, фосфора, калия, характеризующие биологическую активность продукции (таблица 4.18).

Таблица 4.18 – Технические требования к качеству производимой продукции

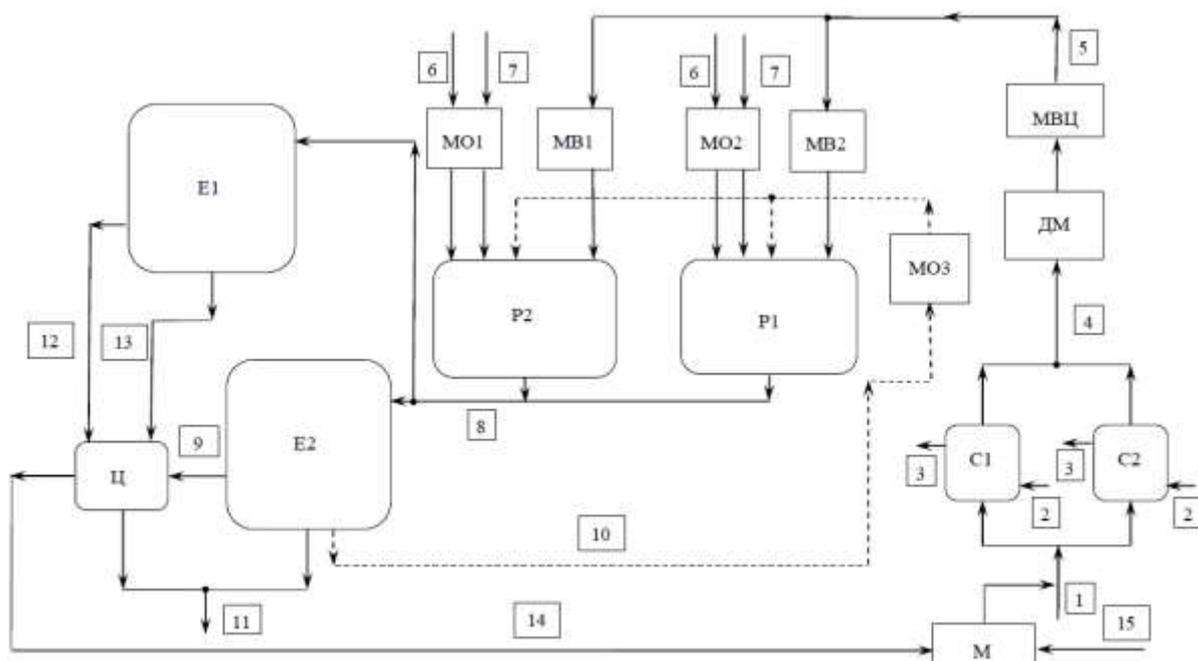
Наименование показателя	Норма
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,99, не менее
Показатель преломления при 20 °С	1,334, не менее
Содержание гуминовых кислот (ГОСТ 27593-88), % масс.	1, не менее
Кислотность рН, ед. рН	от 10,7 до 11,0
Содержание макро- и микроэлементов:	
– аммонийного азота, %	от 0,6 до 0,7
– общего азота, %	от 0,7 до 0,8
– общего фосфора (Р ₂ О ₅), %	от 0,005 до 0,006
– общего калия (К ₂ О), %	от 0,002 до 0,003
– обменного кальция (СаО), %	от 0,007 до 0,010
– железа (вал. формы), мг/кг	от 35 до 54

Характеристики торфа, использованного в создании описанной технологии, представлены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Критерии качества торфяного сырья, используемого при производстве жидкого гуминового удобрения «Гумовит»

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1. Фракционный состав, мм, не более	10	ГОСТ 11130-75
2. Массовая доля влаги, %, не более	20	ГОСТ 11305-83
3. Степень разложения, %, не менее	15	ГОСТ 10650-75
4. Зольность, %, не более	10	ГОСТ 11306-83
5. Кислотность рН солевой суспензии (рН _{KCl})	4,5 – 6,8	ГОСТ 11623-89
6. Массовая доля гуминовых кислот на органическую массу, %, не менее	16	ГОСТ 9517-94
7. Массовая доля общего азота, %, не менее	0,7	ГОСТ 26715-85
8. Массовая доля общего фосфора, %, не менее	0,2	ГОСТ 26717-85
9. Массовая доля калия, % не менее	0,1	ГОСТ 26718-85

Технологическая схема движения материальных потоков приведена на рисунке 4.3



Условные обозначения, принятые на схеме: С1, С2 – сушилки; ДМ – молотковая дробилка; МВЦ – мельница виброцентробежная; МВ1, МВ2 – мерники весовые; МО1, МО2 – мерники объёмные; Р1, Р2 – реакторы; Е1, Е2 – ёмкости для сбора продуктовой суспензии (сборники); Ц – центрифуга; М – мешалка шнековая.

Рисунок 4.3 – Технологическая схема материальных потоков установки получения удобрения «Гумовит»

Процесс получения раствора гуматов можно разделить на три стадии:

- подготовка сырья;
- получение водно-аммиачной суспензии раствора гуматов и твёрдого органического остатка;
- разделение суспензии с выделением в качестве продукции жидкой фазы.

Подготовка сырья заключается в приведении торфа в соответствие с требованиями таблицы 4.19 и затаривание накопительной емкости, обеспечивающей работу объёмных дозаторов. Данные ёмкости загружаются ручным способом. Объём их загрузки не должен превышать планируемой суточной нормы выработки жидкого удобрения «Гумовит». Подготовка торфа заключается в сушке и измельчении растительного сырья.

Фракционирование осуществляется на молотковой дробилке, выходное отверстие которой оснащено ситом соответствующего диаметра. Высушенный, измельченный и фракционированный торф подается в питатель весового дозатора.

Процесс получения водно-щелочной суспензии осуществляется аналогично процессу, описанному в разделе 4.1. Отличительной особенностью процесса получения гуминовых веществ в водно-аммиачной среде является интенсивное течение окислительного аммонолиза торфа. Загрузка реакторного блока водой, аммиаком и торфом осуществляется периодически посредством объёмных и весовых дозаторов. Последовательность загрузки: вода; торф; аммиак. Далее реакторный блок герметизируется и на электромотор подается напряжение. Вследствие работы кавитационного насоса ($H1$, $H2$) происходит образование водно-аммиачной суспензии, сопровождающееся образованием и экстракцией действующих веществ удобрения «Гумовит» – гуминовых кислот. Ёмкость реактора составляет ($P1$, $P2$) 70 л. Температура суспензии начала процесса не должна превышать 20 °С. Рабочая температура конца процесса должна быть порядка 63-65 °С. Превышение данного температурного диапазона недопустимо вследствие интенсивного выделения аммиака в виде газовой фазы.

Полученная в реакторе ($P1$, $P2$) водно-аммиачная суспензия через трёхходовые задвижки перекачивается в отстойную емкость. Перекачивание производится вследствие работы кавитационного насоса ($H1$, $H2$) и переключения трёхходовой задвижки. В отстойной ёмкости ($E1$, $E2$) происходит разделение водно-аммиачной суспензии на жидкую и твёрдую фазу.

Сборники суспензии ($E1$, $E2$) спроектированы таким образом, что за одну рабочую смену происходит их полное заполнение и разделение путем отстаивания твёрдой фазы в конической части ёмкости, объёмная доля которой составляет 30 %. Вывод готового продукта с концентрацией

действующего вещества не менее 2 % из сборника суспензии (*E1*) осуществляется периодически из нижней цилиндрической части ёмкости (*E1*) через запорную задвижку (*B3₉*), не увлекая за собой суспензию, на центрифугу (*Ц*) для полного разделения осадка и продукта. Данный прием значительно ускоряет процесс отделения готового продукта, снижая трудозатраты и расход электроэнергии. После центрифугирования продукт фасуется в полиэтиленовую тару, получает тарную этикетку и направляется на склад готовой продукции.

Образованный в результате производства 2 %-го раствора гумата аммония отход производства используется в качестве вторичного сырья для производства удобрения с концентрацией действующего вещества не менее 1 %. Для этого в отдельную рабочую смену суспензия из нижней части сборника суспензии (*E1*) периодически выводится через запорную задвижку (*B3₁₀*) и через объёмный мерник (*МОЗ*) подается в реакторы (*P1*) и (*P2*) через запорные задвижки (*B3₇*) и (*B3₈*). Разбавляясь в реакторах водой, подаваемой через мерники (*МО1*, *МО2*), смесь подвергается кавитационной обработке, после чего готовый продукт в виде суспензии выводится в ёмкость (*E2*).

Отделение осадка от готового продукта в ёмкость (*E2*) осуществляется отстаиванием, после которого из средней части ёмкости выводится конечный продукт. Для полного разделения конечного продукта и осадка, конечный продукт направляется на центрифугирование (*Ц*) через запорную задвижку (*B3₃*). Из центрифуги через запорную задвижку (*B3₁₁*) готовый продукт – 1 %-ый раствор гумата аммония выводится на розлив в полиэтиленовую тару и направляется на склад готовой продукции.

Твёрдый остаток направляется в шнековую мешалку (*М*), в которой происходит смешение с исходным торфом влажностью 70 %. Смешение осадка и торфа происходит в пропорциях, достаточных для нейтрализации (раскисления) торфяного сырья. Таким образом, реализованная

технологическая схема не имеет жидких и твердых отходов производства. Газообразным отходом производства является водяной пар.

Расшифровка технологических потоков получения жидкого гуминового удобрения приведена в таблице 4.20.

Таблица 4.20 – Расшифровка технологических потоков в расчете на один технологический цикл производства 2 %-го гумата аммония

Номер потока	Наименование и состав потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.
1	2	3	4	5
1	Растительное сырьё³ на сушку φ = 70 % Растительное сырьё абс. сухое Вода		7,460 2,240 5,220	 30,0 70,0
2	Воздух на осушение растительного сырья Влага воздуха φ = 72%, t = 25°C	560	9,272	
3	Отработанный воздух Влага воздуха φ = 85%, t = 30°C	560	13,932	
4	Воздушно-сухое растительное сырьё кусковое ост. вл. 20% Растительное сырьё абс. сухое Вода		2,800 2,240 0,560	 80,0 20,0
5	Воздушно-сухое растительное сырьё измельченное Растительное сырьё абс. сухое Вода		2,800 2,240 0,560	 80,0 20,0
6	Вода		56,130	
7	Аммиак (конц. 25 %) Аммиак Вода		11,070 2,770 8,300	 25,0 75,0
8	Продуктовая суспензия после реакторов P1 и P2 в сборник E2		70,000	
9	Продуктовая суспензия на центрифугу Ц «Гумовит» (2%)		43,000	
10	Суспензия с твердым осадком на повторную реакцию: Жидкая фракция Твёрдый осадок		27,000 26,450 0,550	 97,92 2,08
11	Готовый продукт на склад «Гумовит»		43,000	
12	Продуктовая суспензия на центрифугу Ц «Гумовит» (1%)		22,500	
13	Суспензия с твёрдым осадком на накопление и дальнейшую фильтрацию		13,500	
14	Твёрдый остаток с влажностью φ = 60 %: Твёрдый остаток Жидкость		0,515 0,206 0,309	 40 60
15	Исходное растительное сырьё для смешивания с твёрдым остатком с влажностью φ = 70 %: Растительное сырьё абс. сухое Вода		8,647 2,594 6,053	 30 70

³ - используется торф

Материальный баланс для отдельных стадий процесса получения жидкого гуминового удобрения «Гумовит» приведены в таблицах 4.21-4.25.

Таблица 4.21 – Стадия сушки торфа

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ				РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ			
Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.	Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.
1. Мокрое растительное сырьё кусковое φ = 70 %: Растительное сырьё абс. сухое Вода		7,460		3. Растительное сырьё кусковое φ = 20%: Растительное сырьё абс. сухое Вода		2,800	
		2,240	30		2,240	80	
		5,220	70		0,560	20	
2. Воздух на сушку, средние характеристики: φ = 72%, t = 25°C Влага воздуха	560			2. Влажный воздух, средние характеристики: φ = 85 %, t = 30 °C Влага воздуха	560		
		9,272				13,932	
ВСЕГО	560	16,732	100	ВСЕГО	560	16,732	100

Таблица 4.22 – Стадия измельчения торфа

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ			РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ		
Наименование потока	кг/ч	% масс.	Наименование потока	кг/ч	% масс.
1. Воздушно-сухое растительное сырьё кусковое φ = 20%: Растительное сырьё абс. сухое Вода	2,80		1. Растительное сырьё измельченное φ = 20%: Растительное сырьё абс. сухое Вода	2,80	
	2,24	80,00		2,24	80,00
	0,56	20,00		0,56	20,00
ВСЕГО	2,80	100,00	ВСЕГО	2,80	100,00

Таблица 4.23 – Стадия проведения реакции

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ			РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ		
Наименование потока	кг/ч	% масс.	Наименование потока	кг/ч	% масс.
1. Измельченное растительное сырьё φ = 20 %: Растительное сырьё абс. сухое Вода	2,80	4,00	1. Суспензия «Гумовит»	43,00	61,4286
	2,24	3,20			
	0,56	0,80			
2. Аммиак (конец 25%) Аммиак Вода	11,07 2,77 8,30	15,81 3,96 11,85	2. Суспензия с твёрдым осадком на повторную реакцию: Жидкая фракция Твёрдый остаток	27,00	38,5714
3. Вода	56,13	80,19			
ВСЕГО	70,00	100,00	ВСЕГО	70,00	100,0000

Таблица 4.24 – Стадия центрифугирования. Отделение твердой фазы

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ				РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ			
Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.	Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.
1. Суспензия «Гумовит»		43,00	100,00	1. «Гумовит»		43,00	100,00
				2. Твердый остаток		0,00	0,00
ВСЕГО		43,00	100,00	ВСЕГО		43,00	100,00

Таблица 4.25 – Стадия проведения реакции – повторная кавитационная обработка суспензии с осадком для получения 1 % раствора гумата калия

ПРИХОД НА ОПЕРАЦИЮ				РАСХОД НА ОПЕРАЦИЮ			
Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.	Наименование потока	м ³ /ч	кг/ч	% масс.
1. Суспензия с твёрдым осадком на повторную реакцию: Жидкая фракция: Вода Аммиак Твердый остаток		18,000	50,000	1. Суспензия «Лигновит» на фильтр 2. Суспензия с твёрдым осадком на накопление и дальнейшую фильтрацию Состав: <i>Жидкая фракция</i> ⁴ Твердый остаток		22,500	62,5
		17,633				13,500	37,5
		17,487					
		0,146					
2. Вода		12,710	35,306				
3. Аммиак (концентрацией 25 %) Аммиак Вода		5,290	14,694			13,294	36,93
		1,320			0,206	0,57	
		3,970					
ВСЕГО		36,000	100,00	ВСЕГО		36,000	100,00

Нормы расхода основных видов сырья и нормы образования отходов приведены в таблицах 4.26-4.27.

Таблица 4.26 – Нормы расхода основных видов сырья и электроэнергии

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода на 1 м ³ готового продукта			
	единица измерения	концентрация по проекту		примечания
		2 %	1 %	
Торф	кг	65,12	-	
Аммиак	кг	257,11	147,79	
Вода	л	1305,35	355,09	питьевая
Электроэнергия	кВт*ч	145,16		—
Потребительская тара	шт.	200/100/50		ПЭТ-тара или полиэтиленовая канистра емкостью 5/10/20 литров

⁴ После фильтрования выводится в виде готового продукта – 1% гумата аммония «Гумовит»

Таблица 4.27 – Нормы образования отходов на 1м³ готовой продукции

Вид отхода	Наименование отхода	Направление использования	Нормы образования отходов, кг	
			по проекту	примечание
Производство 2 % гумата аммония				
Жидкие отходы	Суспензия с твёрдым осадком после производства 2 % гумата аммония	На производство 1 % гумата а	627,91	Содержит 12,79 кг твёрдой нерастворимой части торфо-гуминового комплекса
Производство 1 % гумата калия				
Твердые отходы	Нерастворимая часть торфо-гуминового комплекса	Вторичное сырье для раскисления исходного торфа	5,76	Смешивается с исходным торфяным сырьем влажностью 70 % и для раскисления торфа и снижения расхода аммиака

Контроль и управление производственным процессом осуществляется на основе аналитических (таблица 4.28) и технологических критериев (таблица 4.29).

Таблица 4.28 – Аналитический контроль технологического процесса

Наименование сырья, материалов, продукта и место отбора проб	Кто отбирает пробу	Контролируемый показатель	Частота контроля	Допустимость отклонения показателя	Методы контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7
Торф – шкафы сушильне поз. С-1, С-2 потоки 4	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Массовая доля воды, ± %	Для каждой партии торфа	1	ГОСТ 11305-83	Лаборант ЦЗЛ
Торф – молотковая дробилка поз. ДМ поток 5	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Фракционный состав, ± мм	Для каждой партии торфа	1		Лаборант ЦЗЛ
Торф – молотковая дробилка поз. ВЦМ поток 5	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Фракционный состав, ± мм	Для каждой партии торфа	0,1		Лаборант ЦЗЛ

Продолжение таблицы 4.28

1	2	3	4	5	6	7
Торф – шкафы сушильне поз. С-1, С-2, поток 1	Контролер ОТК	Зольность, ± %	Для каждой партии торфа	1	ГОСТ 11306-83	Лаборант ЦЗЛ
		Массовая доля гуминовых кислот, на органическую массу, ± %		2	ГОСТ 9517-94	
		Степень разложения, ± %		3	ГОСТ 10650-75	
		Массовая доля общего азота, ± %		0,1	ГОСТ 26715-85	
		Массовая доля общего фосфора, ± %		0,1	ГОСТ 26717-85	
		Массовая доля калия, ± %		0,05	ГОСТ 26718-85	
		Кислотность рН солевой суспензии, ± ед. рН		0,1	ГОСТ 11623-89	
Аммиак водный – мерники объемные, поз. МО-1, МО-2, поток 7	Контролер ОТК	Концентрация аммиака, ± % (масс.)	Для каждой новой партии	0,5		Лаборант ЦЗЛ
Продуктовая суспензия Реакторные блоки поз. Р-1, Р-2, поток 8	Аппаратчик в присутствии контролера ОТК	Массовая доля гуминовых кислот, ± % (масс.)	Не менее двух раз в смену	0,05	ГОСТ 9517-94	Лаборант ЦЗЛ
Продукт, поток 10	Аппаратчик в присутст- вие контро- лера ОТК	Массовая доля гуминовых кислот, ± % (масс.)	Раз в смену	0,01	ГОСТ 9517-94	Лаборант ЦЗЛ

Таблица 4.29 – Технологический контроль

Наименование места измерения параметра	Контролируемый параметр	Частота и способ контроля	Нормы и технические показатели	Методы и средства контроля	Точность измерения параметра	Кто контролирует
Мерники объемные поз. МО-1, МО-2	Объем, м ³	Постоянно в начале каждой рабочей смены с записью в журнал	0,03	Цилиндр мерный ГОСТ 1770-74	± 1 см ³	аппаратчик
Мерники весовые поз. МВ-1, МВ-2	Масса, кг	Постоянно в начале каждой рабочей смены с записью в журнал	0,7	Весы технохимические	± 0,1 кг	аппаратчик
Сушильные шкафы поз. С-1, С-2	Температура, °С	Постоянно, в начале каждой рабочей смены с записью в журнал	35–55	Термометр ртутный лабораторный ТЛ-2 № 2 ТУ25-2021.003-88	±1,0 °С	аппаратчик

Негативное воздействие на окружающую среду обобщено в таблицах 4.30-4.31.

Таблица 4.30 – Газообразные выбросы в атмосферу

Наименование выброса, аппарат	Количество источников	Суммарный объем, м ³ / м ³ продукта	Периодичность образования	Состав выброса, мг/л	Класс опасности
Водяной пар, поз. С-1, С-2	2	53,5×10 ³	При проведении сушки торфа	Вода	

Таблица 4.31 – Твёрдые и жидкие отходы и способы их переработки

Наименование отхода, аппарат	Способ переработки или утилизации	Количество отхода, кг/ м ³	Периодичность образования	Химический состав отхода	Класс опасности
Аммонизированный торф, поз. С-1	Смешение с исходным торфом для его раскисления и снижения расхода аммиака	9,13	2 дня	Торфогуминовый комплекс, включающий гумин, целлюлозу, лигнин, зольные вещества	4

Технологическими преимуществами разработанного автором процесса являются: большой практический выход и возможность повторного использования образующегося твёрдого отхода (таблица 4.6), большая энергоэффективность производства, сокращение общей продолжительности процесса, исключение из реакционной смеси внешнего окислителя, снижение до оптимального расхода реагентов (таблица 4.7) [382]. Под большей энергоэффективностью здесь понимается снижение суммарных энергетических затрат вследствие существенного сокращения продолжительности процесса, его температуры и давления [349].

Расчёт основных экономических показателей производства (таблица 5.21) при ставке дисконтирования – 15 % показывает, что чистый дисконтированный доход (*NPV*) получает положительные значения к 6-му году в объёме 223 тыс. руб. Внутренняя норма доходности (*IRR*) – 20,7 %. Данные показатели характеризуют технологическую инновацию как инвестиционно привлекательную. Опыт производства и сбыта жидких гуминовых удобрений «Лигновит» и «Гумовит» подтверждает справедливость технико-экономического обоснования данной работы, а также превосходства потребительских свойств удобрений над коммерческими аналогами гуматов [149, 186, 383]. Существенным практически значимым отличием от перечисленных аналогов является

использование в качестве сырья только торфа. В случае переработки сфагновых торфов с низкой степенью разложения также отсутствует необходимость включения в состав реакционной смеси других видов твёрдого топлива или древесных отходов [166, 288].

Важным технологическим преимуществом разработанного автором процесса получения гуминовых кислот является его одностадийность, в отличие от аналогов [183, 384]. Сопоставление или качественное превосходство удобрения «Гумовит» [379, 385-387] над имеющимися аналогами «Оксигумат», «Росток», «Оксидат торфа» [388, 389].

Теоретической основой разработанного автором технологического решения является установленный автором факт образования гуминовых веществ из основных компонентов торфа с высоким практическим выходом при механохимическом воздействии [355, 390-392], без использования внешнего окислителя [379].

Предложенная технологическая схема может быть реализована на базе торфа, добываемого как послойным (фрезерным), так и экскаваторным методом, поскольку механохимическая обработка сырья нивелирует различия в ботаническом составе торфа и делает пригодным для использования все его виды, независимо от степени разложения [382, 393]. Таким образом, описываемое технологическое решение производства раствора гуминовых веществ является технологически целесообразным, экономически обоснованным и экологически наиболее приемлемым. Комплексные агрохимические исследования эффективности применения жидкого гуминового препарата «Гумовит», произведённого на описанной установке, на широком перечне овощных [380, 386], зерновых [388, 389] и плодово-ягодных культур [385, 387] подтвердили его высокую биологическую активность. На технологической установке выработана опытная партия жидкого гуминового удобрения «Гумовит», прошедшая промышленные испытания при различных сроках хранения произведённой

продукции (см. Приложения А, Б, В, Том 2). Препарат подтвердил свою эффективность на протяжении всего срока годности.

* * *

Таким образом, разработана наиболее совершенная, с точки зрения экологической безопасности и экономической эффективности, технология производства жидких гуминовых удобрений на базе основных видов торфяного сырья, доступного в регионе Западной Сибири.

ГЛАВА 5. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Сопоставление качественных характеристик гуматов, полученных автором под торговыми марками «Лигновит» и «Гумовит» с жидкими гуминовыми удобрениями, представленными на отечественном рынке агрохимикатов, показывают (таблица 5.1), что разработки автора соответствуют современным требованиям потребителя.

Таблица 5.1 – Качественные показатели продуктов ООО «ХимТехнологии» и лучших коммерческих аналогов

Торговая марка гуминового препарата	Культура (пшеница)	Вид обработки	Норма расхода (1 % р-р) л/га	Прибавка урожая, %	Прибавка клейковины, %
Гумовит	яровая	предпосевная обработка	0,1	26,1	+ 6,4
Лигновит	яровая		0,1	20,0	+ 6,9
Росток	яровая		0,1	22,0	+ 3,0
Гумат «Сахалинский»	яровая и озимая		2,5 – 6,5	10 – 15	+ 2-4
Биогумус	яровая		0,1	22,0	+ 3-5
Биоплант Флора	яровая	предпосевная + по всходам 2х-кратная	2,2	19,5	+ 2,5
	озимая		2,2	21,6	-
Гумовит	озимая	предпосевная обработка	0,1	24,5	+ 2,1
Лигновит	озимая		0,1	40,4	+ 6,7
Росток	озимая		0,1	48,0	-19,3
Биогумус	озимая		0,1	23,0	+ 5

В результате изучения особенностей биологической активности гуминовых веществ (см. главу 6, том 2), полученных автором, установлено их превосходство над рядом аналогов в части прибавки урожая, товарности и биохимических свойств урожая. Гуматы, полученные автором, обеспечивают сопоставимый эффект в прибавке урожая при меньших дозах внесения, в сравнении с имеющимися на отечественном рынке аналогами. Таким

образом, можно утверждать о качественном превосходстве разработок автора над имеющимися аналогами, что позволяет «Лигновит» и «Гумовит» конкурировать по качеству с существующими на рынке аналогами.

Сопоставление уровня себестоимости производства с уровнем розничных цен на коммерческие аналоги, позволяет утверждать о возможности выведения на рынок гуматов разработки автора (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Ценовые характеристики гуминовых препаратов

Торговая марка гуминового удобрения	Стоимость в пересчёте на 1 %-ый раствор, руб. /л	Стоимость обработки семян на 1 га пашни, руб.
Гумовит, ООО «ХимТехнологии»	100 (себестоимость – 28)	10 (себестоимость – 2,8)
Лигновит, ООО «ХимТехнологии»	100 (себестоимость – 24)	10 (себестоимость – 2,4)
Росток, ООО «НПЦ Эврика»	270	27
Гумат «Сахалинский», ЗАО «Сахалинские гуматы»	90	225-585
Биогумус, ООО «Сила жизни»	164	16,4
Биоплант Флора, ООО «Плант»	170	374

Средняя цена рынка гуматов за единицу продукции составляет порядка 170 рублей. Это является достаточным для выведения на рынок гуматов разработок автора с ценой ниже рынка на 40 %, то есть на уровне 100 рублей. Таким образом, разработка автора может конкурировать ценой и качеством с имеющимися на рынке гуматами. Это теоретически позволяет разработкам автора занять долю рынка гуматов. На основе прогноза производственного плана на период 6 лет (таблицы 5.3, 5.6, 5.9, 5.12, 5.15, 5.18) для каждого производственного периода рассчитаны объемы выручки (таблицы 5.4, 5.7, 5.10, 5.13, 5.19) и движения денежных средств (таблицы 5.5, 5.8, 5.11, 5.14, 5.20) для ставок дисконтирования 13 %, 15 %, 17 %. Независимо от размера ставки дисконтирования, период окупаемости составляет 6 лет.

В таблице 5.21 обобщены основные расчётные экономические показатели производства жидких гуминовых удобрений «Лигновит» и «Гумовит». Так, при средней, из числа рассчитанных, ставке дисконтирования, равной 15 %,

чистый дисконтированный доход (*NPV*) получает положительные значения к 6-му году в объёме 223 тыс. руб. Внутренняя норма доходности (*IRR*) – 20,7 %. Данные показатели характеризуют технологическую инновацию как инвестиционно привлекательную. Опыт производства и сбыта жидких гуминовых удобрений «Лигновит» и «Гумовит» (см. Приложения Г, Д, Том 2) подтверждает правильно predetermined уровень цены реализации, справедливость технико-экономического обоснования данной работы.

Анализ структуры себестоимости производства (рисунок 5.1, 5.2) показывает, что более половины данной величины составляет стоимость упаковки и транспортные затраты.

Данные составляющие могут быть уменьшены за счет внедрения в производственную практику собственного производства ПЭТ-тары, а также перевод автотранспорта предприятия на альтернативный вид топлива – пропан-бутановую смесь.

Данные управленческие решения позволят снизить на четверть себестоимость производства, и сбыта жидких гуминовых удобрений «Лигновит» и «Гумовит».

Дополнительное снижение себестоимости можно также получить, внедрив использование возвратной полиэтиленовой тары ёмкостью 30 л для крупных сельхозпроизводителей из числа постоянных потребителей.

Таблица 5.3 – Прогноз объёма производства удобрений за 1 год

№ п/п	Наименование продукции	Объем реализации продукции за 1 год, л												Итого за год работы
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	
1	Удобрение "Гумовит" 2 %		200	50	50	50	50	50	100	100	150	200	200	1200
2	Удобрение "Гумовит" 1 %		100	50	50	50	50	50	100	100	100	100	100	850
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	120	120	120	120	120	120	120	200	200	200	200	200	1840
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1200
Итого:		220	520	320	320	320	320	320	500	500	550	600	600	5090

Таблица 5.4 – Прогноз объёма выручки от производства удобрений за 1 год

№ п/п	Наименование продукции	Объем реализации продукции за 1 год, руб.												Итого за год работы	Цена за ед., руб.
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль		
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	0	24000	6000	6000	6000	6000	6000	12000	12000	18000	24000	24000	144000	120
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	0	10000	5000	5000	5000	5000	5000	10000	10000	10000	10000	10000	85000	100
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	14400	14400	14400	14400	14400	14400	14400	24000	24000	24000	24000	24000	220800	120
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	20000	20000	20000	20000	20000	124000	100
Итого:		26400	60400	37400	37400	37400	37400	37400	66000	66000	72000	78000	78000	633800	

Таблица 5.6 – Прогноз объёма производства удобрений за 2 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 2 год, л												Итого за год
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	2400
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1200
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	3000
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1200
Итого:		650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	7800

Таблица 5.7 – Прогноз объёма выручки от производства удобрений за 2 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 2 год, руб.												Итого за год работы	Цена за ед., руб.
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль		
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	312000	130
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	11000	11000	11000	11000	11000	11000	11000	11000	11000	11000	11000	11000	132000	110
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	32500	32500	32500	32500	32500	32500	32500	32500	32500	32500	32500	32500	390000	130
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	27500	27500	27500	27500	27500	27500	27500	27500	27500	27500	27500	27500	192500	110
Итого:		97000	97000	97000	97000	97000	97000	97000	97000	97000	97000	97000	97000	1164000	

Таблица 5.9 – Прогноз объёма производства удобрений за 3 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 3 год, л												Итого за год работы
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	2400
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	1800
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	3600
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	1800
Итого:		800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	9600

Таблица 5.10 – Прогноз объёма выручки от производства удобрений за 3 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 3 год, руб.												Итого за год работы	Цена за ед., руб.
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль		
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	28000	28000	28000	28000	28000	28000	28000	28000	28000	28000	28000	28000	336000	140
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	18000	18000	18000	18000	18000	18000	18000	18000	18000	18000	18000	18000	216000	120
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	42000	42000	42000	42000	42000	42000	42000	42000	42000	42000	42000	42000	504000	140
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	36000	36000	36000	36000	36000	36000	36000	36000	36000	36000	36000	36000	252000	120
Итого:		124000	124000	124000	124000	124000	124000	124000	124000	124000	124000	124000	124000	1488000	

Таблица 5.12 – Прогноз объёма производства удобрений за 4 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 4 год, л												Итого за год работы
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	2400
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	1800
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	4800
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	3000
Итого:		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	12000

Таблица 5.13 – Прогноз объёма выручки от производства удобрений за 4 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 4 год, руб.												Итого за год работы	Цена за ед., руб.
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль		
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	30000	30000	30000	30000	30000	30000	30000	30000	30000	30000	30000	30000	360000	150
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	19500	19500	19500	19500	19500	19500	19500	19500	19500	19500	19500	19500	234000	130
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	720000	150
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	52000	52000	52000	52000	52000	52000	52000	52000	52000	52000	52000	52000	364000	130
Итого:		161500	161500	161500	161500	161500	161500	161500	161500	161500	161500	161500	161500	1938000	

Таблица 5.15 – Прогноз объёма производства удобрений за 5 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 5 год, л												Итого за год работы
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	2400
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	1800
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	4800
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	4200
Итого:		1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	13200

Таблица 5.16 – Прогноз объёма выручки от производства удобрений за 5 год

№ п/п	Наименование продукции	Объём реализации продукции за 5 год, руб.												Итого за год работы	Цена за ед., руб.
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль		
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	32000	32000	32000	32000	32000	32000	32000	32000	32000	32000	32000	32000	384000	160
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	252000	140
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	64000	64000	64000	64000	64000	64000	64000	64000	64000	64000	64000	64000	768000	160
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	56000	56000	56000	56000	56000	56000	56000	56000	56000	56000	56000	56000	392000	140
Итого:		173000	173000	173000	173000	173000	173000	173000	173000	173000	173000	173000	173000	2076000	

Таблица 5.18 – Прогноз объёма производства удобрений за 6 год

№ п/ п	Наименование продукции	Объем реализации продукции за 6 год, л												Итого за год работы
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	2520
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	1920
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	5040
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	4440
Итого:		1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	13920

Таблица 5.19 – Прогноз объёма выручки от производства удобрений за 6 год

№ п/ п	Наименование продукции	Объем реализации продукции за 6 год, руб.												Итого за год работы	Це- на за ед., руб.
		август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль		
1	Удобрение "Гумовит" 2 %	35700	35700	35700	35700	35700	35700	35700	35700	35700	35700	35700	35700	428400	170
2	Удобрение "Гумовит" 1 %	24000	24000	24000	24000	24000	24000	24000	24000	24000	24000	24000	24000	288000	150
3	Удобрение "Лигновит" 2 %	71400	71400	71400	71400	71400	71400	71400	71400	71400	71400	71400	71400	856800	170
4	Удобрение "Лигновит" 1 %	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	63000	441000	150
Итого:		194100	194100	194100	194100	194100	194100	194100	194100	194100	194100	194100	194100	2329200	

Таблица 5.21 – Основные расчётные экономические показатели производства жидких гуминовых удобрений «Лигновит» и «Гумовит» при различных ставках дисконтирования

Объем, м ³	№ платежа	Расчетный период (год)	Величина финансового потока CF _i , руб.	NPV, руб. при ставке дисконтирования r = 13 %	NPV, руб. при ставке дисконтирования r = 15 %	NPV, руб. при ставке дисконтирования r = 17 %
0	1	0	-1000000	-1000000	-1000000	-1000000
5,09	2	1	101626	-910065	-911629	-913140
7,80	3	2	139591	-800745	-806078	-811167
9,60	4	3	235617	-637451	-651156	-664055
12,00	5	4	503926	-328384	-363035	-395135
13,20	6	5	598260	-3672	-65595	-122262
13,92	7	6	667757	317064	223095	138056

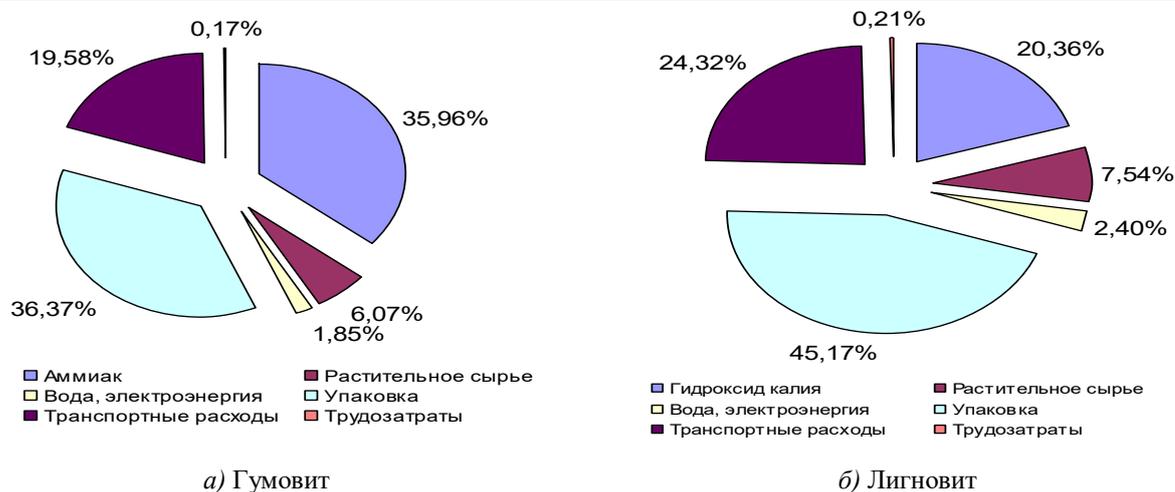


Рисунок 5.1 – Структура себестоимости удобрения с массовой долей действующего вещества 2 %

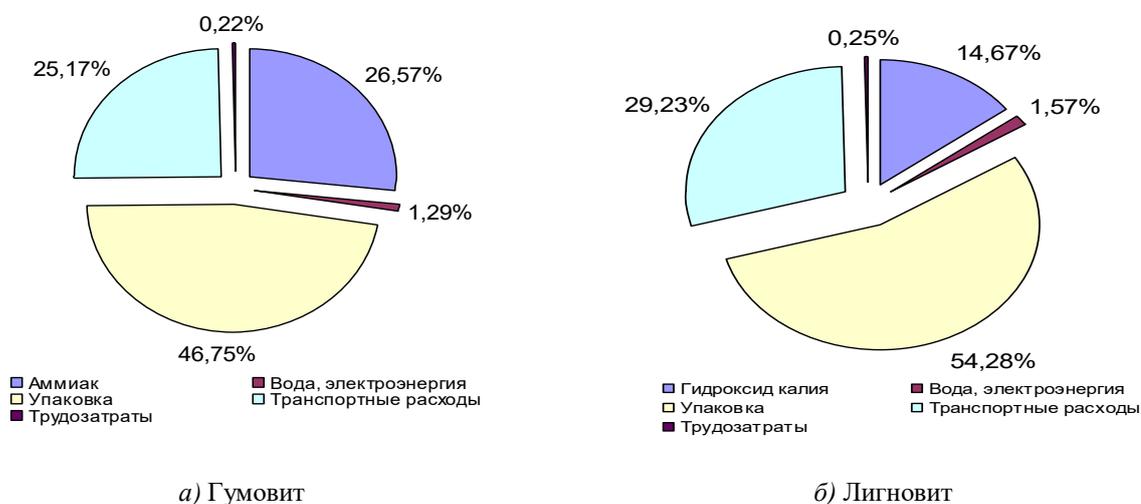


Рисунок 5.2 – Структура себестоимости удобрения с массовой долей действующего вещества 1 %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автором показана принципиальная возможность конверсии древесных отходов и торфа в гуминовые вещества при механохимическом воздействии водно-щелочных сред с практическим выходом гуминовых кислот 10-50 % (см. таблицы 3.1, 3.4). Установлено, что процесс не требует применения внешнего окислителя, поскольку в процессе сонолиза водно-щелочных сред кавитационное воздействие генерирует достаточное количество пероксида водорода (см. рисунки 3.4, 3.11, 3.20). Механохимический процесс получения реализуется наиболее полно в растворе щёлочи с концентрацией 0,5-1,1 моль/л, гидромодуле 1:50-1:200, за 600-1200 с гидродинамического кавитационного воздействия. Для трансформации биомассы дерева необходима предварительная стадия окислительного аммонолиза в условиях трибохимического воздействия. Автором показана применимость описываемого способа конверсии растительного сырья к основным ботаническим видам торфа, формирующим торфяные залежи на территории РФ (см. таблицы 3.3, 3.4). Установлено что, в сопоставлении с экстракционным методом, механохимическая переработка наиболее эффективна для сфагновых видов торфа, наименее подверженных микробному воздействию (с наименьшей степенью разложения). Способ автора эффективнее экстракционного в 1,7 раза для верхового торфяного месторождения и в 1,4 раза – для низинного торфяного месторождения (см. таблицы 3.3, 3.4). Установлено нивелирование влияния ботанического состава на строение гуминовых кислот, полученных механохимическим способом (см. таблицы 3.2, 3.3, 3.4). Перечисленные факты позволяют использовать в производственном цикле жидких гуминовых удобрений торфяное сырьё переменного ботанического состава, сохраняя стабильным химический состав, а, следовательно, и потребительские свойства гуминовых

препаратов, производимых на основе механохимического способа их производства.

Химическая природа гуминовых веществ, полученных автором механохимически, идентифицирована на основе данных количественной ^{13}C , ^1H ЯМР – спектроскопии (см. рисунки 3.37-3.44), данных элементного анализа (см. таблицы 3.2, 3.29), ИК-спектроскопии (см. рисунок 3.54, таблицу 3.31), вискозиметрических исследований молекулярной массы (см. таблицу 3.23), гравиметрического исследования форм азота (см. таблицы 3.32-3.36), дифференциального термического анализа (см. рисунок 3.49, таблицу 3.28), гель-хроматографического исследования молекулярно-массового распределения (см. рисунок 3.53), спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой области (см. рисунок 3.50, таблицу 3.30). На основании сопоставления результатов исследования механохимически полученных веществ с эталоном – гуминовой кислотой, выделенной из исходного торфяного сырья методом водно-щелочной экстракции (см. раздел 2.13), полученные автором соединения классифицированы как гуминовые кислоты. Сопоставления их химического строения с базовыми теоретическими представлениями о классификации гуминовых веществ, сформулированных академиком Орловым Д.С. [11-14], также позволяют однозначно классифицировать полученные автором соединения как бурые гуминовые кислоты.

Отличительной особенностью строения гуминовых кислот, полученных в условиях механохимического воздействия, является большая гидрофильность и молекулярная масса, обусловленные более развитой периферической частью, построенной из продуктов окислительной деструкции полиоз и, в меньшей степени, продуктов щелочного гидролиза экстрактивных веществ (торфяных восков (см. рисунки 3.47, 3.48)). Доля периферической части (см. таблицу 3.28), а также массовая доля и формы органически связанного азота зависят от химической природы основания,

оказывающего на неё гидролитическое воздействие (см. таблицы 3.32-3.36, рисунки 3.46, 3.51, 3.52).

Автором установлено, что в образовании молекул гуминовых веществ принимают участие все основные компоненты древесных отходов и торфа (см. таблицы 3.26, 3.5, 3.6). Фундаментальной причиной образования гуминовых веществ является свободно-радикальная конденсация продуктов гидролитической деструкции лигнина в щелочной среде под действием радикального механоинициирования (см. рисунок 3.45). Свободно-радикальный механизм конденсации обусловлен склонностью ароматических и полифенольных радикалов, образованию долгоживущих радикалов. Источником свободных радикалов в системе является сонолиз водных сред под действием кавитации, приводящем к образованию значительного количества пероксида водорода (см. рисунки 3.20, 3.4). Вторым источником свободных радикалов является механокрекинг целлюлозы (см. рисунки 3.18, 3.58), протекающий с гемолитическим разрывом связи [223, 224]. Поскольку при механохимическом ведении процесса часть лигноуглеводных связей сохраняется (см. таблицы 3.26, 3.6), в процессе конденсации лигнина автоматически происходит формирование периферической части молекул гуминовых кислот, построенных преимущественно из углеводных фрагментов (см. рисунки 3.45, 3.46, 3.48). Вероятностный характер течения свободно-радикальных реакций приводит к стохастическому строению гуминовых веществ. Поскольку молекулярная масса полимера, подвергаемого механокрекингу, обусловлена интенсивностью механического воздействия, а константа основности щёлочи (см. таблицу 3.8) оказывает существенное влияние на степень гидролиза полиоз, данные факторы оказывают влияние на степень зрелости гуминовой кислоты, выражающуюся в степени пространственной дифференциации ядерной (каркасной) и периферической частей молекул гуминовых кислот, получаемых механохимически. Конкурентный характер течения

конденсационных и деструкционных процессов приводит к унимодальному характеру молекулярно-массового распределения при механохимическом ведении процесса производства гуминовых кислот (см. рисунок 3.53). Значительное влияние на соотношение ядерной и периферической частей оказывают массовые доли лигнина и полиоз в составе древесных отходов и торфа (см. рисунок 3.17, таблицу 3.4).

Данная последовательность образования гуминовых веществ в процессе механохимического воздействия не исключает возможности течения так называемой *browning*-реакции (карбонил-аминной реакции), предложенной Манской С.М и Дроздовым Т.В. в рамках сформулированной ими меланоидиновой гипотезы образования гуминовых веществ (см. рисунки 1.10, 1.11) [137]. Окисляясь до хинонов, гидролизованные фрагменты лигнина, по мнению автора, наряду с вышеописанными превращениями, способны к накоплению азота в виде хиноиминных фрагментов (см. рисунки 3.51, 3.55) и связыванию аминосахаров, образующихся в результате окислительного аммонолиза древесных отходов и торфа (см. рисунки 3.27, 3.32, 3.52, таблицу 3.15). В результате течения данных реакций и последующих превращений (см. рисунки 3.51, 3.52, 3.55), в молекулах гуминовых веществ происходит образование и накопление органически-связанного азота в виде гетероцепных (трудногидролизуемых) и гетероциклических (негидролизуемых) форм (см. таблицы 3.32-3.36). Продукты окислительной деструкции целлюлозы и продукты омыления восков также участвуют в описанных превращениях, дополнительно формируя периферическую часть гуминовых кислот (см. рисунки 3.47, 3.52).

Поскольку биологическая активность является неотъемлемой чертой гуминовых кислот, проведена серия полевых опытов для оценочного суждения о характере и уровне биологической активности, в сопоставлении с эталоном – жидким гуминовым удобрением «Росток», разработанным Комиссаровым И.Д. и производимым из низинного торфа с конца 60-х годов

в г. Тюмень по экстракционной технологии [162-164]. В полевых опытах на яровой и озимой пшенице показано количественное соответствие эталону по величине прибавки урожая (см. таблицы 6.2, 6.7, Том 2) и превосходство эталона по биохимическим показателям качества урожая (см. таблицы 6.4, 6.9, Том 2). В опытах на широком перечне овощных культур показано, что положительное биологическое действие не является избирательным по типу сельскохозяйственной культуры и соответствует характеру и уровню биологического действия для прочих гуминовых кислот (см. таблицы 6.11-6.15, 6.17, Том 2) [7, 55-57, 157, 380-383]. Определены способы и оптимальные дозы внесения гуминовых веществ, полученных автором (см. таблицы 6.3, 6.8, 6.25-6.27, Том 2).

На основе разработанных теоретических представлений, автором созданы опытно-промышленная установка по производству опытных жидких гуминовых удобрений (см. рисунок 4.1). Достоинством технологических решений автора является полная конверсия древесных отходов и торфа в гуминовые удобрения (см. таблицу 4.12), а также высокая энергоэффективность (см. таблицы 4.3, 4.11).

Полевые испытания опытной партии жидких удобрений «Гумовит» и «Лигновит» (разработанных автором) подтвердили высокую эффективность их применения на широком перечне сельскохозяйственных культур в различных агроклиматических и почвенных условиях (см. таблицы 6.11-6.15, 6.17, 6.34, Том 2). Установлено, что подобно гуминовым веществам природного образования, удобрения накапливаются в пахотном горизонте почвы, раскисляя его и повышая уровень плодородия (см. таблицу 6.38, Том 2). Сложный агромелиоративный эффект, оказываемый удобрениями автора, подтверждает их гуминовую природу.

Установлено, что гуминовые вещества автора оказывают сопоставимый или больший эффект прибавки урожая при меньших их дозах внесения, в сравнении с большинством применимых в нашей стране коммерческих

аналогов (см. таблицу 5.1). В проведенных полевых опытах установлено, что удобрения оказывают значительное ростостимулирующее действие на ризосферу растения. В этой связи дополнительно была проведена серия полевых опытов по эффективности использования полученных автором удобрений в качестве аналога гормонов роста, которые в настоящее время широко применяются в промышленных плодово-ягодных питомниках при вегетативном размножении многолетних древесных растений. Исследования проводились в сравнении с гормоном роста – индолилмасляной кислотой. Установлено, что гуминовые удобрения обладают аналогичной или более значительной ростостимулирующей эффективностью, в сравнении с эталоном, при сопоставимом количестве внесения (см. таблицы 6.22, 6.31, Том 2). Данные опыты расширяют сферу использования разработанной автором технологии получения гуминовых веществ.

Расчёт экономической эффективности производства гуминовых веществ (см. таблицы 5.2, 5.21) подтвердил экономическую окупаемость и целесообразность предложенного автором технологического решения. Опыт первых продаж жидких гуминовых удобрений (Приложение А-Д, Том 2) подтверждает конкурентные преимущества технологии производства гуминовых веществ, разработанных автором.

Поскольку известна способность гуминовых веществ образовывать органоминеральные комплексы [412] с алюмосиликатами и комплексные соединения с поливалентными металлами, для развития направлений практического применения разработки автора в отличных от сельского хозяйства сегментах экономики, проведено исследование, направленное на применимость полученных автором гуминовых веществ в производстве ячеистых бетонов. Исследования показали способность гуминовых веществ к образованию твёрдых пен в структуре цементного камня при производстве ячеистого бетона по неавтоклавной технологии (см. рисунки 7.1-7.3, Том 2). Установлено, что гуминовые вещества снижают плотность бетона,

одновременно способствуя повышению прочностных свойств бетонного изделия (см. таблицу 7.6, Том 2). Это позволяет рекомендовать применение гуминовых веществ в качестве пенообразующей добавки в производстве неавтоклавных ячеистых бетонов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в условиях механохимического синтеза из древесных отходов и торфа получены гуминовые вещества, обладающие высокой биологической активностью в растениеводстве. Гуминовая природа полученных веществ подтверждена набором химических и физико-химических методов исследования. На основе теоретических и экспериментальных исследований механохимической трансформации компонентов древесных отходов и торфа в гуминовые вещества, особенностей строения образующихся гуминовых веществ, разработаны научные основы технологии переработки древесных отходов и всех ботанических видов торфа, позволяющей получить в едином технологическом процессе жидкие гуминовые удобрения, обладающие высокой биологической активностью.
2. Впервые изучены закономерности химических превращений основных компонентов отходов древесного сырья и торфа в процессе механохимической переработки в водно-щелочных средах при гидродинамическом кавитационном воздействии. Показано, что в образовании гуминовых веществ принимают участие все компоненты древесных отходов и торфа. Основной вклад в формирование каркасной и периферической частей молекул гуминовых кислот вносят лигнин и целлюлоза. Показано, что недостаток лигнина и меланина у торфяного очёса и сфагновых видов торфа с низкой степенью разложения, может быть компенсирован включением в реакционную смесь до 50 % коры сосны, в качестве растительного сырья с повышенным содержанием фенольных соединений – танинов и лигнина.
3. Установлено влияние технологических условий процесса механохимического воздействия на практический выход гуминовых

кислот из древесных отходов и торфа. Осуществлён подбор условий наиболее полной конверсии компонентов древесных отходов и торфа в гуминовые вещества: продолжительность механохимического воздействия – 600 с, концентрация щёлочи – 1,1 моль/л, гидромодуль – 1:50 г:мл. Гидроксид калия, из числа изученных оснований, обеспечивает наибольший практический выход гуминовых кислот. Величина константы основности щёлочи, используемой при механохимическом воздействии, оказывает влияние на соотношение периферической и каркасной частей образующихся гуминовых кислот. Практический выход гуминовых веществ обусловлен химическим составом древесных отходов и торфа. Установлено, что наиболее распространённые на территории РФ сфагновые виды торфа, характеризующиеся устойчивостью к микробной гумификации, могут быть эффективно переработаны в гуминовые вещества в условиях совместной механохимической трансформации с корой сосны.

4. Впервые изучен химический состав гуминовых веществ, образующихся при механохимическом воздействии. Экспериментальными методами исследования доказано соответствие полученных веществ химической природе бурых гуминовых кислот, выделенных из торфа. Установлены особенности строения, получаемых механохимическим способом гуминовых кислот, выражающиеся в большей гидрофильности и молекулярной массе. Показана обусловленность химического состава гуминовых кислот ботанической природой древесных отходов и торфа, используемых для их получения.
5. Сформулированы теоретические представления об основных стадиях механохимической трансформации компонентов растительного сырья в гуминовые вещества, основные положения которой обобщены следующим образом: трансформация основана на одновременном течении набора сопряжённых реакций гидролиза, окисления и конденсации

компонентов древесных отходов или торфа; установлено, что частичный гидролиз, окисление и последующая конденсация лигнина приводит к формированию каркасной части молекул гуминовых кислот; сохранение части лигноуглеводных связей автоматически приводит к образованию периферической части, построенной преимущественно из фрагментов полиоз; окислительная гидролитическая деструкция периферической части гуминовых веществ завершает процесс; интенсивность окислительной гидролитической деструкции обусловлена величиной константы основности используемой щёлочи, интенсивностью механохимического воздействия и гидромодулем процесса; участие в вышеописанных процессах аммиака или аминокислот приводит к образованию органических форм азота в составе образующейся каркасной и периферической частей гуминовых кислот.

6. Изучена эффективность применения гуминовых веществ, полученных по разработанной автором технологии, на зерновых, овощных, плодовых культурах, луговой растительности. Установлено повышение урожайности сельскохозяйственных культур на 16-50 %, повышение биохимических показателей качества и товарности урожая. Интенсификация обменных процессов под действием гуминовых веществ снижает содержание нитратов в 2-4 раза, способствует большему накоплению сахаров (на 9-22 %), витамина С (на 7-18 %), каротиноидов (в 0,15-1,38 раза), белка (на 2-6 %) в товарной части урожая. Выявлены способы и оптимальные дозы внесения гуминовых веществ, полученных автором (предпосевная обработка семян или обработка по вегетирующим всходам раствором с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ % (масс.) с расходом раствора 2 дм³/м²). Повышение урожайности обусловлено развитием у растений большего числа листьев с большей листовой поверхностью, большим числом скелетных корней и их длины. Установлено, что эффективность применения механохимически полученных гуминовых веществ в качестве

жидких гуминовых удобрений может быть дополнительно повышена на 35-60 % при совместном внесении с другими макроэлементами минерального питания растений (азотом, фосфором, калием).

7. На примере плодовых культур, при их вегетативном размножении, установлено, что полученные по механохимической технологии гуминовые вещества, по характеру и интенсивности воздействия на развитие надземной части и корневой системы, сопоставимы, а, в ряде случаев, превосходят гормон роста – индолилмасляную кислоту, при аналогичных дозах внесения (концентрация рабочего раствора $5 \cdot 10^{-2}$ % (масс.), экспозиция 16 ч), и могут быть рекомендованы для использования в качестве стимулятора корнеобразования при размножении и доращивании плодовых и ягодных культур, в качестве аналогов ауксинов (повышая выход саженцев 2,4-2,7 раза).
8. Установлен эффект химической мелиорации от применения жидких гуминовых веществ, произведенных по механохимической технологии, на подзолистой почве в условиях средней тайги, выражающийся в её раскислении, накоплении органического вещества почвы (в 1,2-1,6 раза), накоплении корнеобитаемыми горизонтами почвы элементов минерального питания растений в подвижных формах (азота и фосфора). Ежегодное пятикратное внесение жидких гуминовых удобрений по вегетирующей фитомассе луга с концентрацией гуминовой кислоты $5 \cdot 10^{-3}$ % (масс.) и расходом рабочего раствора 2 л/м² на естественных лугопастбищных угодьях в среднетаёжной подзоне Западной Сибири существенно повышает их продуктивность (в 1,5-2,0 раза) и кормовую ценность, способствуя формированию злако-бобового лугового сообщества, вытесняя семейство осоковых.
9. Впервые изучено влияние гуминовых веществ на плотность и прочностные свойства бетонов. Установлена возможность применения гуминовых веществ автора в качестве добавки к ячеистым бетонам,

снижающей плотность изделия и повышающей его прочностные свойства. Введение гуминовых кислот в состав растворной смеси неавтоклавного ячеистого бетона в количестве 0,17 % дополнительно снижает плотность бетонного изделия на 10 % при сохранении его прочностных характеристик на сжатие и излом.

10. Впервые разработаны теоретические основы ресурсосберегающей технологии переработки древесных отходов и торфа в жидкие гуминовые удобрения при механохимическом воздействии в водно-щелочных средах. Разработана и апробирована технологическая схема производства жидких гуминовых удобрений при совместной переработке коры сосны обыкновенной, сфагнового торфа и оёса. Разработана нормативная документация. Получена опытная партия жидких гуминовых веществ и проведены их промышленные испытания в условиях открытого и защищённого грунта в различных природно-климатических зонах Западной Сибири. Разработанные автором теоретические основы технологии получения гуминовых веществ практически реализованы компанией ООО «ХимТехнологии» (г. Ханты-Мансийск) в производстве жидких гуминовых веществ, производимых под торговыми марками «Лигновит» и «Гумовит». Конверсия растительного сырья при совместной переработке коры сосны обыкновенной и верхового сфагнового торфа в жидкие гуминовые удобрения составляет 91 %. В производственном цикле отсутствуют твёрдые и жидкие отходы производства. Практически реализована возможность безотходного использования древесных отходов и торфа в производственном процессе. Уровень рентабельности производства – 30 %. Показана экономическая эффективность внедрения созданной автором технологии получения гуминовых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов, А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование : монография / А. И. Попов; под ред. Е. И. Ермакова. — СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. — 248 с.
2. Орлов, Д. С. Гуминовые вещества в биосфере / Д. С. Орлов — М. : Наука, 1993. — 237 с.
3. Steelink, C. What is Humic Acid? A Perspective of the Past Forty Years / C. Steelink // Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications. — 1999. — P.1-8.
4. Александрова, Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации : монография / Л. Н. Александрова. — Л. : Наука, 1980. — 288 с.
5. Раковский, В. Е. Химия и генезис торфа : монография / В. Е. Раковский, Л. В. Пигулевская — М. : Недра, 1978. — 231 с.
6. Дергачёва М. И. Экологические функции гумуса/ Гуминовые вещества в биосфере / Тез. докл. 2-й Между нар. конф. (Москва, 3-6 февраля 2003). — М.- СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2003. — С. 13-14.
7. Комиссаров, И. Д. Гуминовые препараты / И. Д. Комиссаров // Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. — Т. 14. — Тюмень, 1971. — 266 с.
8. Tombacz, E., Changes of Colloidal State in Aqueous Systems of Humic Acids / E. Tombacz, J. A. Rice // Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications. — 1999.— P. 69-78.
9. Cook, R. L. A Biogeopolymeric View of Humic Substances with Application to Paramagnetic Metal Effects on ^{13}C NMR / R. L. Cook, C. H. Langford // Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications.— 1999. — P. 31-48.

10. Стадников, Г. Л. Химия угля / Г. Л. Стадников — М.-Л. : Госхимтехиздат, 1933. — 299 с.
11. Орлов, Д. С. Практикум по химии гумуса / Д. С. Орлов, Л. А. Гришина. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1981. — 272 с..
12. Орлов, Д. С. Практикум и семинары по химии почв / Д. С. Орлов, Е. И. Горшкова, И. А. Салпагарова — М. : Изд-во Моск. ун-та, 2001. — 42 с.
13. Орлов, Д. С. Практикум по биохимии гумуса / Д. С. Орлов, Л. А. Гришина, Н. Л. Ерошичева — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1969. — 57 с.
14. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации : монография / Д. С. Орлов — М.: Изд-во МГУ, 1990. — 325 с.
15. Пономарева, В. В. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения) / В. В. Пономарева, Т. А. Плотникова — Л. : Наука, 1980. — 222 с.
16. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв / Д. С. Орлов — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1974. — 333 с.
17. Тюрин, И. В. К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса. / И. В. Тюрин // Труды Почвенного ин-та В. В. Докучаева АН СССР, 1940. — Т. XXIII.
18. Пономарева, В. В. О методах выделения и химической природе фульвокислот // Почвоведение. — 1947. — № 12 — С. 114-119.
19. Пономарева, В. В. Теория подзолообразовательного процесса. Биохимические аспекты / В. В. Пономарева — М.: Наука, 1964. — 381 с.
20. Тюрин, И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии / И. В. Тюрин — М. : Наука, 1965. — 320 с.
21. Тейт Ш, Р. Органическое вещество почв. Биологические и экологические аспекты: пер. с англ. / Р. Тейт Ш — М. : Мир, 1991. — 400 с.

22. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения / М. М. Кононова — М. : АН СССР, 1963. — 314 с.
23. Кухаренко, Т. А. Гиматомелановые кислоты ископаемых углей / Т. А. Кухаренко, Л. Н. Екатеринина // Почвоведение. — 1960. — № 12. — С. 64-70.
24. Кухаренко, Т. А. Химия и генезис ископаемых углей / Т. А. Кухаренко — М. : Госгортехиздат, 1960. — 328 с.
25. Nip, M. Comparison of flash pyrolysis, differential scanning calorimetry, ^{13}C -NMR and IR spectroscopy in the analysis of a highly aliphatic biopolymer from plant cuticle / M. Nip, J.W. de Leeuw, P.J. Holloway, J.P.T. Jensen, J.C.M. Sprenkels, M. de Pooter, J.J.M. Sleenckx // J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1987.— Vol. 11. — P. 287-295.
26. A flash pyrolysis and petrographic study of cutinite from the Indiana paper coal / M. Nip, J. W. de Leeuw, P. A. Schenck, W. Windig, H. L. C. Meuzelaar, J. C. Crelling // Geochim. Cosmochim. Acta, 1989. — Vol. 53. — P. 671-683.
27. Hatcher, P. G. Selective degradation of plant biomolecule / S. Bernhard. Dahlem Konferenzen / Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988. // Humic Substances and Their Role in the Environment: Chichester, U.K., John Wiley & Sons, p. 59-74.
28. Найдёнова, О. А. К вопросу о природе гуминов почвенного гумуса. / О. А. Найдёнова // Учен. зап. Ленинградского ун-та. — 1951. — Вып. 27. — № 140. — С. 69–85.
29. Анализ химического состава гуминоподобных веществ лужги подсолнечника, подвергнутой окислительному аммонолизу при механохимическом воздействии, методом количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C / Т. Е. Федорова, Д. В. Дудкин, А. В. Рохин, Л. А. Першина, В. А. Бабкин // Химия растительного сырья. — 2003. — №4. — С. 25-29.

30. Александрова, И. В. О физиологической активности гумусовых веществ и продуктов метаболизма микроорганизмов / И. В. Александрова // Органическое вещество целинных и освоенных почв. — М. : Наука, 1972. — С. 30-70.
31. Ваксман, С. А. Гумус: происхождение, химический состав и его значение в природе: монография / С. А. Ваксман. — М. : Сельхозгиз, 1937. — 470 с.
32. Гуминский, С. А. Механизм и условия физиологического действия гумусовых веществ на растительные организмы / С. А. Гуминский // Почвоведение, 1957. — № 12. — С. 72-78.
33. Гуминский, С. А. Современные точки зрения на механизм физиологических эффектов, вызываемых в растительных организмах гумусовыми соединениями / С. А. Гуминский // Почвоведение, 1968. — № 9. — С. 62-68.
34. Драгунов, С. С. Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность / С. С. Драгунов // Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. — Днепропетровск, 1980. — Т. 7. — С. 5-21.
35. Попов, А. И. Биогeoценотическая роль органического вещества почв / А. И. Попов, О. Г. Чертов // Вестник С.-Петербур. ун-та. Сер. 3. Биол. — 1996. — Вып. 2. — № 10. — С. 88-97.
36. Степченко, Л. М. Влияние гумата натрия на обмен веществ и резистентность высокопродуктивной птицы / Л. М. Степченко, Л. В. Жорина, Л. В. Кравцова // Биологические науки. — 1991. — № 10 (334). — С. 90-95.
37. Сокрут, В. И. Влияние физиологически активных веществ, получаемых из торфа, на рост молодняка крупного рогатого скота и свиней / В. И. Сокрут, В. Т. Вертушков, П. П. Кротов // Гуминовые удобрения.

- Теория и практика их применения : сборник научных трудов. — Днепропетровск, 1977. — Т. 6. — С. 116-119.
38. Толпа, С. Применение торфяной фракции как стимулятора при кормлении телят / С. Толпа, В. Чижевский // Международный конгресс по торфу. — Л., 1963. — С. 10.
39. Машковский, М. Д. Лекарственные средства : пособие для врачей / М. Д. Машковский. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Медицина, 1967. — 706 с.
40. Чуков, С. Н. Физиологическая активность ростовых стимуляторов и гуминовых кислот почв / С. Н. Чуков, В. Д. Талашкина, М. А. Надпорожская // Почвоведение. — 1995. — № 2. — С. 169-174.
41. Алёшин, С. Н. О питании растений молекулярными органическими соединениями почвы / С. Н. Алёшин, Т. Н. Тюнеева // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. — 1956. — Вып. 2 (12). — С. 25-29.
42. Горовая, А. И. Гуминовые вещества: Строение, функции, механизм действия, протектор, свойства, экологическая роль. / А. И. Горовая, Д. С. Орлов, О. В. Щербенко. — Киев : Наукова думка, 1995. — 304 с.
43. Ибрагимов, Ш. К. Поступление в растения индивидуальных органических веществ в условиях естественного ценоза на почвах подзолистого типа / Ш. К. Ибрагимов, А. Д. Фокин // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. — 1974. — Вып. 4. — С. 3-6.
44. Красильников, Н. А. Микроорганизмы почвы и высшие растения / Н. А. Красильников. — М. : Изд-во АН СССР, 1958. — 464 с.
45. Кирсанов, А. Л. Адсорбция органических веществ и ее связь с дыханием / А. Л. Кирсанов, Н. Крюкова, Д. Седенко // Биохимия. — 1948. — Т. 13. — № 5. — С. 456-465.
46. Растворимые фенольные и гуминовые вещества почв и их влияние на общий метаболизм растений. / Ф. Поспишил, М. Двикрова, М. Грубцова,

- М. Шинделярова // Рост растений и дифференцировка. — М. : Наука, 1981. — С. 150–163.
47. Прат, С. Воздействие гумусовых веществ на растения / С. Прат // Междунар. конгресс по торфу. — Ленинград : [б. и.], 1963.
48. Прат, С. Проблема проникновения и воздействия гумусовых веществ на клетки растений / С. Прат // Междунар. конгресс по торфу. — Ленинград : [б. и.], 1963. — С. 9.
49. Бобырь, Л. Ф. Изменение фотоассимиляции CO_2 под влиянием гумусовых веществ / Л. Ф. Бобырь // Теория действия физиологически активных веществ // Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. — Днепропетровск, 1983. — С. 97-102.
50. Комиссаров, И. Д. Влияние гуминовых препаратов на фотосинтез и дыхание растений / И. Д. Комиссаров, А. А. Климова, Л. Ф. Логинов // Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. — Тюмень, 1971. — С. 37-41.
51. Влияние органического вещества водной и щелочной вытяжек торфа на фотосинтез растений / Н. А. Куликова, И. В. Перминова, Т. Г. Капланова, Д. Н. Маторин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 16. Биол. — 1997. — № 2. — С. 56-57.
52. Попов, А. И. Действие гуминовых веществ на биохимический состав различных сельскохозяйственных культур // Гумус и почвообразование / А. И. Попов, М. Ф. Шишова // Сб. науч. трудов С.-Петербург. государственного аграрного ун-та. — С.-Петербург, 2001. — С. 3-14.
53. Стрелков, В. М. Стимулирующее влияние продуктов механохимической деструкции гуминовых веществ торфа на рост кормовых дрожжей / В. М. Стрелков, Ю. П. Гайлитис, У. Я. Шмит // Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. — 1991. — № 10 (334). — С. 81-87.
54. Флайг, В. О влиянии гумусовых веществ на обмен веществ растений / В. Флайг // Междунар. конгресс по торфу. — Ленинград : [б. и.], 1963. — С. 48.

55. Христова, Л. А. Участие гуминовых кислот и других органических веществ в питании высших растений / Л. А. Христова // Почвоведение. – 1953. — № 10. — С. 46-59.
56. Христова, Л. А. Влияние гуминовых кислот на рост растений при различном соотношении питательных веществ в начале развития / Л. А. Христова // Докл. ВАСХНИЛ. – 1947. — Вып. 10. — С. 23-29.
57. Христова, Л. А. Физиологические функции гуминовой кислоты в процессах обмена веществ высших растений / Л. А. Христова // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения: сб. тр. — Харьков, 1957. — Т. 1. — С. 95-108.
58. Effect of humic substances on photosynthetic sulphate assimilation in maize seedlings / M. Ferretti, R. Ghisi, S. Nardi, C. Passera // Canad. J. Soil Sci. – 1991. — Vol. 71. — P. 239-242.
59. Дьяконова, К. В. Железогумусовые компоненты и их роль в питании растений / К. В. Дьяконова // Почвоведение. – 1962. — № 7. — С. 19-25.
60. Карпухин, А. И. Использование растениями железа из железо-органических комплексов / А. И. Карпухин // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. – 1980. — Вып. 3. — С. 89-95.
61. Прозоровская, А. А. Влияние гуминовой кислоты и ее производных на поступление азота, фосфора, калия и железа в растения / А. А. Прозоровская // Органо-минеральные удобрения: сб. хим.-технол. и агрохим. работ / Труды Науч. ин-та удобрений и фунгицидов, 1936. — Вып. 127. — С. 143-161.
62. Рассказова, Л. В. Использование растениями кальция и магния, связанных с органическим веществом / Л. В. Рассказова // Особенности культурного почвообразовательного процесса и моделирование плодородия почв Нечерноземной зоны РСФСР : Сб. науч. тр. / ВАСХНИЛ, Отд-ние по Нечернозем. зоне РСФСР, Науч.-произв. об-ние

- "Белогорка", Сев.-Зап. НИИ сел. хоз-ва; [Сост. В. А. Семенов]. - Л. : СЗНИИСХ, 1989. — 131 с.
63. Платонов, И. Г. Кальций-фульватные соединения и доступность кальция растениям / И. Г. Платонов, А. И. Карпухин // Почвоведение. – 1994. — № 5. — С. 30-36.
64. Albuzio, A. Effects of humic substances on nitrate uptake and assimilation in barley seedlings / A. Albuzio, G. Ferrari, S. Nardi // Can. J. Soil Sci. – 1986. — Vol. 66. — P. 731-736.
65. Nitrate uptake and ATPase activity in oat seedlings in the presence of two humic fractions / S. Nardi, G. Concheri, G. Dell'Agnola, P. Scrimin // Soil Biol. Biochem. – 1991. — Vol. 23. — Pp. 833-836.
66. Vaughan, D. Effects of humic acid on protein synthesis and ion uptake in beet discs / D. Vaughan, I. R. MacDonald // J. Exp. Botany. – 1971. — Vol. 22. — P. 400-410.
67. Попов, А. И. Гуминовые препараты эффективное средство биологической коррекции минерального питания сельскохозяйственных культур, их роста и развития / А. И. Попов, П. А. Суханов // Агро-Пилот: Информац.-аналитич. бюл. комитета по с.-х. правительства Ленингр. области. — СПб., 2002. — № 18-19, май. — С. 23-41.
68. Ермаков, Е. И. Аспекты управления круговоротом органического вещества в системе почва-растение / Е. И. Ермаков, А. И. Попов // Вестник РАСХН. – 2001. — № 1. — С. 58-63.
69. Горовая, А. И. Роль физиологически активных веществ гумусовой природы в повышении устойчивости растений к действию пестицидов / А. И. Горовая // Биол. науки: науч. докл. высш. школы. – 1988. — № 7 (295). — С. 5-16.
70. Ярчук, И. И. Физиологически активные вещества гумусовой природы как экологический фактор детоксикации остаточных количеств

- гербицидов / И. И. Ярчук, М. П. Булгакова // Биол. науки: науч. докл. высш. школы. – 1991 — № 10 (334). — С. 75-80.
71. Наумова, Г. В. Возможность применения гуминовых препаратов для снижения применяемых доз пестицидов / Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова и др. // Регуляторы роста и развития растений : тез. докл. 3-й Междунар. конф. — М., 1995. — С. 194.
72. Горовая, А. И. Роль физиологически активных гуминовых веществ в адаптации растений к действию ионизирующей радиации и пестицидов / А. И. Горовая // В сб.: Гуминовые вещества в биосфере. — М. : Наука, 1993. — С. 144-151.
73. Поверхностная активность гуминовых кислот — одна из причин их стимулирующего действия на рост растений : научное издание / Д. Б. Вахмистров, Н. Е. Мишустина, О. А. Зверкова, Е. Ю. Дебенец // Физиология растений. – 1989. — Т. 36. – № 5. — С. 980-989.
74. Возможность применения гуминовых препаратов для снижения применяемых доз пестицидов. Регуляторы роста и развития растений. / Г. В. Наумова [и др.] // Тез. докл. 3-ий Междунар. конг. — Милан, 1995. — С. 209-216.
75. Попов, А. И. О трофической функции органического вещества почв / А. И. Попов, О. Г. Чертов // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. биол., 1993. — Вып. 3. — № 17. — С. 100-109.
76. Кауричев, И. О. Проблема гумуса пахотных почв при интенсивном земледелии / И. О. Кауричев, А. М. Лыков // Почвоведение, 1979. — № 12. — С. 5-15.
77. Мартынова, Н. А. Химия почв: органическое вещество почв / Н. А. Мартынова — Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. — 255 с.
78. Рентгенографическое исследование гуминовых кислот / В. И. Касаточкин, Т. А. Кухаренко, Э. Ю. Золотаревская, Л. Л. Разумова // Докл. АН СССР. – 1950. — Т. 74. — № 4.

79. Касаточкин, В. И. Общие черты строения и свойств гуминовых веществ торфа и ископаемых углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина, О. И. Егорова // Журн. приклад. химии. — 1965. — Т. 38. — № 9. — С. 2059-2066.
80. Перминова, И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.02 / Перминова Ирина Васильевна. — М., 2000. — 359 с.
81. Фокин, А. Д. Почва, биосфера и жизнь на Земле / А. Д. Фокин; Отв.ред. И. С. Кауричев; АН СССР. — М. : Наука, 1986. — 177 с.
82. Морозов, А. И. О методах математического моделирования динамики гумуса / А. И. Морозов, Е. М. Самойлова // Почвоведение. — 1993. — № 6. — С. 24-32.
83. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник ; АН БССР, Ин-т торфа, АН УССР, Ин-т коллоидной химии и химии воды. — Минск : Наука и техника, 1976. — 263 с.
84. Александрова, Л. Н. Процессы гумусообразования в почве / Л. Н. Александрова // Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии) / Записки Ленингр. с.-х. ин-та. — Л.; Пушкин, 1970. — Вып. 9. — Т. 142.
85. Арчегова, И. Б. Гумусообразование на севере европейской территории СССР / И. Б. Арчегова; Отв. ред. Д. С. Орлов. — Л. : Наука : Ленингр. отд-ние, 1985. — 137 с.
86. Возбуцкая, А. Е. Химия почвы / А. Е. Возбуцкая ; под ред. Д. Л. Аскинази. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Высш. шк., 1968. — 427 с.
87. Кононова, М. М. Формирование гумуса в почве и его разложение / М. М. Кононова // Успехи микробиологии. — 1976. — Вып. 11. — С. 134-149.

88. Лактионов, Н. И. Гумус как природное коллоидное поверхностно-активное вещество / Н. И. Лактионов. — Харьков : Изд-во Харьков. ун-та, 1978. — 25 с.
89. Попов, Л. И. О механизме влияния гуминовых веществ на продукционный процесс растений / Л. И. Попов // Гумус и почвообразование: сб. науч. трудов С.-Петербур. гос. аграрн. ун-та. — СПб., 2000. — С. 31-47.
90. Engebretson, R. R. The effect of molecular size on humic acid associations / R. R. Engebretson, R. Von Wandruszka // *Org. Geochem.* – 1997. — Vol. 26. — №. 11-12. — P. 759-767.
91. Hayase, K. Sedimentary humic acid and fulvic acid as surface active substances / K. Hayase, H. Tsubota // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1983. — Vol. 47. — №. 5 — P. 947—952.
92. Лиштван, И. И. Основные свойства торфа и методы их определения / И. И. Лиштван, Н. Т. Король ; АН БССР. Ин-т торфа. М-во геологии РСФСР. Трест "Геолторфразведка". — Минск : Наука и техника, 1975. — 319 с.
93. Liu, C. Atomic Force Microscopy of pH, Ionic Strength and Cadmium Effects on Surface Features of Humic Acid / C. Liu, P. M. Huang // *Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E.A. Ghabbour, G. Davies.* — Cambridge, 1999.
94. Попов, А. И. Гуминовые вещества важное звено в функционировании системы «почва-растение» / А. И. Попов, О. Г. Чертов // Гумус и почвообразование : сб. науч. трудов С.-Петербур. гос. аграрн. ун-та. — СПб., 1997. — С. 24-31.
95. Grasset, L. Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis / L. Grasset, A. Amblès // *Org. Geochem.* – 1998. — Vol. 29. — № 4. — P. 881-891.

96. Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: Mode of binding / H. H. Richnow, R. Seifert, J. Hefter, M. Link, W. Francke, G. Schäfer, W. Michaelis // *Org. Geochem.* – 1997. — Vol. 26. — №. 11-12. — P. 745-758.
97. Ребачук, Н. М. О нативности гуминовых кислот / Н. М. Ребачук, Н. И. Кулеш, О. Б. Максимов // *Почвоведение.* – 1976. — № 11. — С. 133-136.
98. Чуков, С. Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия / С. Н. Чуков. — СПб. : Нева, 2001. — 216 с.
99. Гришина, Л. А. Трансформация органического вещества почв / Л. А. Гришина, Г. Н. Копцик, М. И. Макаров; МГУ им. М. В. Ломоносова. — М. : Изд-во МГУ, 1990. — 87 с.
100. Орлов, Д. С. Органическое вещество почв Российской Федерации / Д. С. Орлов, О. Н. Бирюкова, Н. И. Суханова; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Фак. почвоведения. — М. : Наука, 1996. — 253 с.
101. Толковый словарь по почвоведению / Отв. ред. А. А. Роде. — М.: Наука, 1975. — 286 с.
102. Комиссаров, И. Д. Обработка почвы и трансформация органического вещества в ней / И. Д. Комиссаров // *Проблемы земледелия*, 1978. — С. 151-168.
103. Концепция оптимизации режима органического вещества почв в агроландшафтах / В. И. Кирюшин, Н. Ф. Ганжара, И. С. Кауричев, Д. С. Орлов, А. А. Титлянова, А. Д. Фокин — М. : Изд-во МСХА, 1993. — 99 с.
104. Дергачева, М. И. Органическое вещество почв: статика и динамика : (На примере Западной Сибири) / М. И. Дергачева; Отв. ред. И. М. Гаджиев. — Новосибирск : Наука : Сиб. отд-ние, 1984. — 152 с.

105. Александрова, И. В. О роли метаболитов микроорганизмов в образовании гумусовых веществ / И. В. Александрова // Почвоведение. — 1968. — № 8. — С. 71-79.
106. Аристовская, Т. В. Микробиология процессов почвообразования / Т. В. Аристовская. — Л. : Наука : Ленингр. отд-ние, 1980. — 187 с.
107. Лукошко, Е. С. Механизм образования гуминовых веществ в процессе торфообразования / Е. С. Лукошко, В. Е. Раковский // Химия и генезис торфа и сапропелей. — Минск, 1962. — С. 44-49.
108. Виноградский, С. Н. Микробиология почвы. Проблемы и методы. 50 лет исследований / С. Н. Виноградский. — М. : Изд-во Акад. наук СССР, 1952. — 792 с.
109. Переверзев, В. Н. Биохимия гумуса и азота почв Кольского полуострова / В. Н. Переверзев. — Л. : Наука, 1987. — 303 с.
110. Ганжара, Н. Ф. Концептуальная модель гумусообразования / Н. Ф. Ганжара // Почвоведение. — 1997. — №9. — С. 1075-1080.
111. Гиляров, М. С. Животные и почвообразование / М. С. Гиляров // Биология почв Северной Европы. — М. : Наука, 1988. — С. 7-16.
112. Гришина, Л. А. Гумусообразование и гумусное состояние почв / Л. А. Гришина. — М. : Изд-во МГУ, 1986. — 244 с.
113. Козловская, Л. С. Роль беспозвоночных в трансформации органического вещества болотных почв / Л. С. Козловская ; АН СССР, Карельск. филиал Ин-та леса. — Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1976. — 212 с.
114. Криволуцкий, Д. А. Почвенная фауна в экологическом контроле / Д. А. Криволуцкий. — М.: Наука, 1994. — 269 с.
115. Курчева, Г. Ф. Роль почвенных животных в разложении и гумификации растительных остатков / Г. Ф. Курчева. — М. : Наука, 1971. — 154 с.
116. Мирчинк, Т. Г. Почвенная микология / Т. Г. Мирчинк. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. — 206 с.

117. Орлов, Д. С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гуминовых кислот / Д. С. Орлов // Биол. Науки. – 1977. — № 9. — С. 5-16.
118. Berry, D. F. Oxidative coupling of phenols and anilines by peroxidase: Structure activity relationships / D. F. Berry, S. A. Boyd // Soil Sci. Soc. Am. J. – 1984. — Vol. 48. — pp. 565-569.
119. Bollag, J.-M. Comparative studies of extracellular fungal laccases / J.-M. Bollag, A. Leonowicz // Appl. Environ. Microbiol. – 1984. — Vol. 48. — pp. 849-854.
120. Влияние глинистых минералов на образование гумусовых веществ продуктов жизнедеятельности почвенных грибов / В. Флайг, Э. Кюстер, К. Хайдер, Г. Бойтельспахер, З. Филип, Дж. Мартин // Почвоведение. – 1971. — №6. — С. 51-59.
121. Dragun, J. Physicochemical and structural relationships of organic chemicals undergoing soil- and clay-catalyzed free-radical oxidation / J. Dragun, C. S. Helling // Soil Sci., 1985. — Vol. 139.
122. Martin, J. P. Microbial Activity in Relation to Soil Humus Formation / J. P. Martin, K. Haider // Soil Sci. – 1971. — Vol. 111. — № 1. — pp. 54-63.
123. Гришина, Л. А. Процессы минерализации и гумификации растительных остатков в условиях коренных лесов и агроценозов Валдая / Л. А. Гришина, Г. Н. Фомина // Почвы и продуктивность растительных сообществ. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1981. — Вып. 5. — С. 143–160.
124. Цыпленков, В. П. О превращении органического вещества в лесных почвах / В. П. Цыпленков, И. А. Терешенкова, О. Г. Растворова // Почвоведение. – 1974. — № 1. — С. 129-132.
125. Фокин, А. Д. Включение органических веществ и продуктов их разложения в гумусовые вещества почвы / А. Д. Фокин // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. – 1974. — Вып. 6. — С. 99-110.

126. Пунтус, Ф. А. Исследование перефериической части гуминовых кислот, торфа и сапротелей / Ф. А. Пунтус, Н. Н. Бамбалов, Т. П. Смычкин // Проблемы использования сапротелей в народном хозяйстве. — Минск : Наука и техника, 1976. — С.115-122.
127. Трусов, А. Г. Материалы к изучению почвенного гумуса / А. Г. Трусов // В 2-х ч. Ч. 1. Процессы образования «гуминовой кислоты». — Петроград, 1917. — 210 с.
128. Flaig, W. Effects of microorganisms in the transformation of lignin to humic substances / W. Flaig // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1964. — Vol. 28. — № 10-11. — pp. 1523-1535.
129. Tan, K. H. Formation of humic acid like compounds by the ectomycorrhizal fungus, *Pisolithus tinctorius* / K. H. Tan, P. Sihanonth, R. L. Todd // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1978. — Vol. 42. — pp. 906-908.
130. Martin, J. P. Properties and decomposition and binding action in soil of «humic acid» synthesized by *Epicoccum nigrum* / J. P. Martin, S. J. Richards, K. Holder // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* – 1967. — Vol. 31. — pp. 657-662.
131. Martin, J.P. Synthesis of phenols and phenolic polymers by *Hendersonula toruloidea* in relation to humic acid formation / J. P. Martin, K. Haider, D. Wolf // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* – 1972. — Vol. 36. — pp. 311-315.
132. Martin, J. P. Sodium amalgam reductive degradation of fungal and model phenolic polymers, soil humic acids, and simple phenolic compounds / J. P. Martin, K. Haider, C. Saiz-Jimenez // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* – 1974. — Vol. 38. — pp. 760-765.
133. Храменко, Г. Б. Изучение меланиновых пигментов в бурых актиномицетах : автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.00.07 / Храменко Галина Брониславовна. — Минск, 1975. — 23 с.
134. Элементный состав и инфракрасные спектры меланиновых пигментов некоторых микроорганизмов / А. А. Малама, Г. Б. Храменко,

- Д. С. Орлов, А. А. Юхнин // Изв. АН СССР. Сер. биол. – 1975. — № 5. — С. 766-768.
135. Лях, С. П. Микробный меланиногенез и его функции / С. П. Лях. — М. : Наука, 1981. — 274 с.
136. Benzing-Purdie, L. Melanoidins and soil organic matter: Evidence of strong similarities revealed by ^{13}C CP-MAS NMR / L. Benzing-Purdie, J. A. Ripmeester // Soil Soc. Am. J. – 1983. — Vol. 47. — № 1. — pp. 56-61.
137. Дроздова, Т. В. Геохимия аминокислот / Т. В. Дроздова ; отв. ред. д.б.н. С. М. Манская. — М. : Наука, 1977. — 200 с.
138. Манская, С. М. Геохимия лигнина / С. М. Манская, Л. А. Кодина ; отв. ред. акад. А. П. Виноградов. — М. : Наука, 1975 — 232 с.
139. Кононова, М. М. Некоторые дискуссионные вопросы проблемы почвенного гумуса / М. М. Кононова // Изв. АН СССР. Сер. биол. – 1970. — № 3. — С. 364–373.
140. Корольков, И. И. Определение количества лигногуминовых веществ в гидролизатах / И. И. Корольков, Е. Ф. Лихонос, Г. Д. Парамонова // Гидролизн. и лесохимич. промышл. – 1967. — № 1. — С. 8-10.
141. Секунова, В. Н. Выделение коллоидных и красящих веществ из гидролизата и влияние их на дрожжи / В. Н. Секунова, Г. И. Гончарова // Гидролиз. и лесохим. промышл. – 1963. — № 8. — С. 4-6.
142. Комаров, А. А. Окислительно-гидролитическая трансформация гидролизного лигнина и выделение лигногуминовых кислот / А. А. Комаров, М. Н. Сибарова, В. Н. Ефимов // Биол. науки: науч. докл. высш. школы. – 1991. — № 10 (334). — С. 14-22.
143. Чудаков, М. И. О бензоидной структуре гидролизного лигнина / М. И. Чудаков, С. И. Сухановский, М. П. Акимова // Журн. приклад. химии. – 1959. — Т. 32. — № 3. — С. 608-613.
144. Чудаков, М. И. Промышленное использование лигнина / М. И. Чудаков. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Лесн. пром-сть, 1983. — 200 с.

145. Шорыгина, Н. Н. Реакционная способность лигнина / Н. Н. Шорыгина, В. М. Резников, В. В. Елкин. — М. : Наука, 1976. — 368 с.
146. Сравнительные характеристики фульвокислот и продуктов окисления гидролизного лигнина азотной кислотой и их действие на растения / М. А. Раскин, С. Ф. Виленчук, М. Ф. Овчинникова, Д. С. Орлов // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. — 1984. — № 4. — С. 92—98.
147. Немировский, В. Д. О химической природе «лигногуминовых веществ», образующихся при кислотном гидролизе древесины / В. Д. Немировский, В. Г. Костенко // Химия древесины. — 1989. — № 6. — С. 71-74.
148. Гарцман, Б. Б. Карбонил- и гидроксилсодержащие кислоты из оксидата бурого угля и их физиологическая активность / Б. Б. Гарцман, Ф. Г. Вафина // Теория действия физиологически активных веществ : тр. Днепропетровск. с.-х. ин-та. Днепропетровск, 1983. — Т. 8. — С. 102-104.
149. Томсон, А. Э. Торф и продукты его переработки / А. Э. Томсон, Г. В. Наумова ; Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т природопользования. — Минск : Беларус. навука, 2009. — 328 с.
150. Косоногова, Л. В. Исследование высокомолекулярных продуктов окислительной деструкции остатка от гидролиза торфа / Л. В. Косоногова, Г. А. Евдокимова, В. Е. Раковский // Химическая технология топлив. — 1984. — № 2. — С. 63-66.
151. Круглов, В. П. Производство и эффективность применения нитрогуминовых стимуляторов роста / В. П. Круглов // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения: сб. — Днепропетровск, 1983. — С. 50-52.

152. Маякова, Е. Ф. Биостимуляторы из торфа / Е. Ф. Маякова, В. Е. Раковский, В. П. Круглов // Тр. ВНИИТП, Ленинград, 1979. — Вып. 39. — С. 114-117.
153. Новые гуминовые препараты фунгицидного и бактерицидного действия на основе торфа / Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова, Н. Л. Макарова // Гуминовые вещества в биосфере: тр. 4-й Всерос. конф. — М., 2007. — С. 497-502.
154. Гуминовые вещества торфа и их эффективность при сельскохозяйственном использовании / Г. В. Наумова, Г. И. Райцина, Л. В. Косоногова, Р. В. Кособокова // Химия твёрдого топлива. — 1991. — № 1. — С. 95-99.
155. Драгунов, С. С. Исследования гуминовых кислот / С. С. Драгунов, А. Д. Кузьмина, А. С. Шилина // Журн. прикл. Химии. — 1938. — Т. 11. — № 10, 11. — С. 1494-1504.
156. Гуминский, С. Влияние гуминовых веществ на физиологические процессы и питание растений / С. Гуминский // Этюды о гумусе : докл. межд. симп. «Гумус и растения. IV». — Прага, 1967. — С. 255-264.
157. Комиссаров, И. Д. Влияние ГП на ростовые процессы растений / И. Д. Комиссаров, А. А. Климова // Гуминовые препараты: сб. науч. трудов. — Тюмень, 1971. — Т. XIV. — С. 189-200.
158. Лиштван, И. И. Научные основы рационального применения торфа и торфяных удобрений в сельском хозяйстве / И. И. Лиштван, А. В. Тишкович, Г. П. Вирясов // Проблемы повышения эффективности применения торфа в сельском хоз-ве. — М., 1984. — С. 118-132.
159. Лотош, Т. Д. Экспериментальные основы и перспективы применения препаратов гуминовых кислот торфа в медицине и сельскохозяйственном производстве / Т. Д. Лотош // Гуминовые вещества в биосфере. — 1991. — № 10. — С. 99-103.

160. Христева, Л.А. Теория и практика применения гуминовых удобрений на Украине / Д-р сел. хоз. наук проф. Л. А. Христева. — Л.: [б. и.], 1963. — 23 с.
161. Христева, Л. А., Манойлова А. В. Природа непосредственного воздействия гуминовой кислоты на рост и развитие растений / Л. А. Христева, А. В. Манойлова // Докл. ВАСХНИЛ. — 1950. — Вып. 11. — С. 10-16.
162. Комиссаров, И. Д. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород / И. Д. Комиссаров, И. И. Виленский, О. И. Федченко // Гуминовые препараты: сб. науч. тр. — Тюмень, 1971. — Т. XIV. — С. 10-34.
163. Способ получения гуминового биостимулятора : пат. 2228921 Рос. Федерация : МПК С 05 F 11/02 / Комиссаров И.Д., Грехова И.В., Михеев М.Ю., Гордеева А.И., Стрельцова И.И., Уступалова В.А. ; заявитель и патентообладатель Тюменская сельскохозяйственная академия — № 2002121891/12; заявл. 08.08.2002; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 14.
164. Федотова, О. В. Применение некорневой обработки гуминовым препаратом росток на яровой пшенице / О. В. Федотова, И. В. Грехова // Современные аспекты производства и переработки сельскохозяйственной продукции: сб. ст. по материалам III науч.-практ.й конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 95-летию Кубанского государственного аграрного университета. — Краснодар, 2017. — С. 715-719.
165. Раковский, В. Е. Биологически активные вещества торфа / В. Е. Раковский // Химия и химическая технология. — 1967. — № 3. — С. 9-16.

166. Томсон, А. Э. Окислительно-гидролитическая деструкция торфа — эффективный метод его переработки / А. Э. Томсон, Г. В. Наумова // Природопользование. — 2012. — № 22. — С. 83-91.
167. Жуков, В. В. Гидролиз торфа / В. В. Жуков. — М. : Энергия, 1935. — 128 с.
168. Курбатов, И. М. Торф и его химическое использование / И. М. Курбатов, О. В. Троицкая // Торфяное дело. — 1935. — № 3. — С. 15-19.
169. Способ осахаривания торфа для получения спирта : а. с. 41493 СССР : МПК С13К 1/02 / Жуков В.В.; № 133701, заявл. 21.08.1933; опубл. 28.02.1935; Бюл. №1.
170. Способ гидролиза целлюлозосодержащих материалов концентрированными кислотами : а. с. 106013 СССР : МПК С13К 1/02 / Калниньш А.И., Одинцов П.Н., Бейнарт И.И.; № 11648/454624; заявл. 06.02.1956. опубл. 01.01.1957, Бюл. №16.
171. Получение кормовых дрожжей из торфа / Под ред. В. Е. Раковского. — Минск, 1977. — 230 с.
172. Косоногова, Л. В. Исследование высокомолекулярных продуктов окислительной деструкции остатка от гидролиза торфа / Л. В. Косоногова, Г. А. Евдокимова, В. Е. Раковский // Химия твёрдого топлива. — 1984. — №2. — С. 63-66.
173. Наумова, Г. В. Современная гидролитическая переработка отходов древесины и верхового малоразложившегося торфа / Г. В. Наумова // Гидролитическая и лесохимическая промышленность. — 1985. — №6. — С. 13-15.
174. Биологически активные гуминовые препараты и различные аспекты их физиологического действия / Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова [и др.] // Природопользование. — 1996. — Вып. 1. — С. 99-103.

175. Наумова, Г. В. Новые гуминовые препараты фунгицидного и бактерицидного на основе торфа / Г. В. Наумова // Гуминовые вещества в биосфере: тр. 4-ой Всерос. Конф. — М., 2007. — С. 497-502.
176. Экологически безопасные биологически активные препараты растительного происхождения и перспективы их использования в овощеводстве / Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова, Н. Л. Макарова // Овощеводство на рубеже 3-го тысячелетия: материалы Междунар. науч.-практ. Конф. — Минск, 2000. — С. 159-162.
177. Регулятор роста растений «Гидрогумат» и особенности его биологического действия / Г. В. Наумова, Т. Ф. Овчинникова, В. К. Матус, В. М. Мажуль // Физико-химия торфа и сапропеля. Проблемы их переработки и комплексного использования: тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. — п. Радченко, 1994. — С. 24—26.
178. Ресурсосберегающие технологии получения экологобезопасных биологически активных препаратов на основе торфа и эффективность их применения в сельском хозяйстве / Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова [и др.] // Природные ресурсы. — 1996. — № 1. — С. 101-106.
179. Наумова, Г. В. Биостимулятор из торфа и бурого угля для ускоренного роста растений / Г. В. Наумова, Н. Ф. Сорокина, Л. П. Галенчик // БелНИИНТИ. Информ. листок. — Минск, 1987. — С. 18-20.
180. Получение БАВ из торфа / Г. В. Наумова, Н. Ф. Сорокина [и др.] // Теория действия ФАВ : сб. — Днепропетровск, 1983. — С. 80-83.
181. Физико-химическая характеристика и химический состав новых экологобезопасных средств защиты растений Сфагнин и Дублин / Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, А. К. Горбунов [и др.] // Природопользование. — 2006. — Вып. 12. — С. 125-128.

182. Юдина, Н. В. Механохимические превращения в торфах различных типов / Н. В. Юдина, А. В. Зверева, О. И. Ломовский // Химия твёрдого топлива. – 2002. — № 5. — С. 3-10.
183. Иванов, А.А. Механохимическая обработка верхового торфа / А. А. Иванов, Н. В. Юдина, О. И. Ломовский // Химия растительного сырья. – 2004. — №2. — С. 55-60.
184. Изменение состава и свойств водорастворимых компонентов торфа при механохимической обработке / О. И. Ломовский, А. А. Иванов, О. А. Рожанская, Н. В. Юдина, К. Г. Королев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. — Т.12. — №3 — С.355-361.
185. Дудкин, Д. В. Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механохимическом воздействии : дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 / Дудкин Денис Владимирович. — Красноярск, 2004. — 182 с.
186. Иванов, А. А. Химические и структурные превращения структурных компонентов торфа при механоактивации : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.07 / Иванов Александр Анатольевич. — Томск, 2005. — 154 с.
187. Иванов, А. А. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов / А. А. Иванов, Н. В. Юдина, О. И. Ломовский // Известия Томского политехнического университета. – 2006. — Т. 309. — №5. — С. 73-77.
188. Состав и биологическая активность продуктов механохимической активации торфа / А. А. Иванов, Н. В. Юдина, О. А. Рожанская, О. И. Ломовский // Агрехимия. – 2008. — № 6. — С. 34-39.
189. Стимуляция активности микроорганизмов нефтезагрязненных почв гуминовыми препаратами / А. А. Иванов, Н. В. Юдина, Е. В. Мальцева, Е. Я. Матис, Л. И. Сваровская // Почвоведение. – 2010. — №2. — С. 229-234.

190. Физика и химия торфа / И. И. Лиштван, Е. Т. Базин, Н. И. Гамаюнов, А. А. Терентьев. — М. : Недра, 1989. — 304 с.
191. Способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов : пат. 2215755 Рос. Федерация : МПК С 08 Н 5/04, С 07 G 1/00 / Ефанов М.В., Галочкин А.И., Дудкин Д.В., Першина Л.А.; заявитель и патентообладатель Алтайский государственный университет — № 2002108600/04; заявл. 04.04.2002; опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31.
192. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. — СПб. : СПбЛТА, 1999. — 628 с.
193. Азотсодержащее органическое удобрение : пат. 2222515 Рос. Федерация : МПК С 05 С 11/00, С 05 F 07/02 / Ефанов М.В., Галочкин А.И., Першина Л.А., Дудкин Д.В. ; заявитель и патентообладатель Алтайский государственный университет — № 2002111093/15; заявл. 24.04.2002; опубл. 27.01.2004, Бюл. № 3.
194. Аммонизированные продукты окисления древесины / М. В. Ефанов, А. И. Галочкин, Д. В. Дудкин, П. Р. Шотт // Химия природных соединений, 2001. — №4. — С. 332-334.
195. Ефанов, М. В. Окислительный аммонолиз древесины / М. В. Ефанов, А. И. Галочкин, Д. В. Дудкин // Химия природных соединений. — 2003. — №1. — С. 30-32.
196. Ефанов, М. В. Окислительный аммонолиз растительного сырья / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин, М. В. Попова // Журнал прикладной химии. — 2004. — Т. 77. — № 4. — С. 649-652.
197. Ефанов, М. В. Синтез азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов механохимическим методом / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин // Химия и технология растительных веществ : материалы 3-й Всерос. конф. — Саратов, 2004. — С. 180-181.

198. Ефанов, М. В. Синтез азотсодержащих производных костры льна механохимическим методом / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин, А. И. Галочкин // Журнал прикладной химии. – 2005. — Т. 78. — № 8. — С. 1329-1332.
199. Азотсодержащие органические удобрения на основе древесных отходов / М. В. Ефанов, А. И. Галочкин, Д. В. Дудкин, П. Р. Шотт // Журнал прикладной химии. – 2001. — Т.24. — №1. — С. 1719-1721.
200. Азотсодержащие органические удобрения на основе подсолнечной лузги / М. В. Ефанов, А. И. Галочкин, Д. В. Дудкин, П. Р. Шотт // Химия растительного сырья. – 2002. — № 2. — С. 47-52.
201. Ефанов, М. В. Получение азотсодержащих сорбентов на основе древесины / М. В. Ефанов, А. И. Галочкин, Д. В. Дудкин // Журнал прикладной химии. – 2002. — Т. 75. — С. 1745-1746.
202. Ефанов, М. В. Азотные иониты на основе древесины березы / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин, А. И. Галочкин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : Тез. докл. Всерос. конф. — Барнаул, 2002. — С. 49-53.
203. Ефанов, М. В. Элементный состав продуктов оксиаммонолиза лигноуглеводных материалов / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин // Химия растительного сырья. – 2004. — № 1. — С. 65-66.
204. Ефанов, М. В. Состав продуктов оксиаммонолиза древесины березы и ее основных компонентов / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин // Химия природных соединений. – 2004. — № 3. — С. 235-236.
205. Способ получения оксигуматов из торфа: пат. 2370478 Рос. Федерация : МПК С 05 F 11/02 / Ефанов М.В., Галочкин А.И., Петраков А.Д., Черненко П.П., Латкин А.А.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Югорский государственный университет» — № 2007134557/12; заявл. 17.09.2007; опубл. 20.10.2009. Бюл. № 29.

206. Сорокин, К. Н. Обоснование технических параметров технологической линии по производству гуминовых удобрений из торфа : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.20.01 / Сорокин Константин Николаевич. — М., 2015. — 24 с.
207. Способ получения азотсодержащих органических удобрений на основе лигноуглеводных материалов: пат. 2318783 Рос. Федерация : МПК С 05 С 11/00, С 08 Н 5/04, С 07 G 1/00 / Ефанов М.В., Галочкин А.И., Петраков А.Д., Сграбилова Л.С., Новоженев В.А.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Алтайский государственный университет» — № 2006126211/15, заявл. 19.07.2006; опубл. 10.03.2008, Бюл. №7.
208. Сорокин, К. Н. Технические проблемы производства гуминовых удобрений / К. Н. Сорокин // Сельскохозяйственные машины и технологии. — 2014. — № 1. — С. 43-45.
209. Сорокин, К. Н. Перистальтические насосы в производстве гуминовых удобрений с дозированием микроэлементов / К. Н. Сорокин // Сельскохозяйственные машины и технологии. — 2014. — № 6. — С. 47-51.
210. Чекуров, С. Ю. Исследование технических возможностей комплекса для производства гуминовых удобрений и кормовых добавок для животных и птиц / С. Ю. Чекуров, К. Н. Сорокин // Техника и оборудование для села. — 2014. — № 1. — С. 24-25.
211. Новая технологическая линия для производства комплексных удобрений на основе / А. Ю. Измайлов, М. А. Гайбарян, О. В. Ушаков, К. Н. Сорокин // Техника и оборудование для села. — 2015. — № 3. — С. 17-18.
212. Измайлов, А. Ю. Развитие конструкций перистальтических насосов в технологиях производства гуминовых удобрений / А. Ю. Измайлов,

- К. Н. Сорокин // Техника и оборудование для села. – 2015. — № 4. — С. 34-36.
213. Измайлов, А. Ю. Совершенствование элементов теории кавитационной диспергации торфа / А. Ю. Измайлов, К. Н. Сорокин // Сельскохозяйственные машины и технологии. – 2015. — № 5. — С. 29-33.
214. Способ получения жидкого торфо-гуминового удобрения : пат. 2566993 Рос. Федерация : МПК С 05 F 11/02 / Гайбарян М.А., Смышляев Э.И., Сидоркин В.И., Сорокин К.Н., Сухов А.И.; заявитель и патентообладатель Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт механизации агрохимического обслуживания сельского хозяйства Российской Академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИМС Россельхозакадемии) — №2014132413/13; заявл. 05.08.2014; опубл. 27.10.2015, Бюл. № 30.
215. Гостищева, М. В. Сравнительная характеристика методов выделения гуминовых кислот из торфов с целью получения гуминовых препаратов / М. В. Гостищева, И. В. Федько, Е. О. Писниченко // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – Томск, 2004. —№1(9). — С. 66-69.
216. Москаленко, Т. В. Воздействие ультразвуковым полем на торф при экстрагировании гуминовых кислот / Т. В. Москаленко, В. А. Михеев, О. С. Данилов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. — №3. — С. 209-213.
217. Денисюк, Е. А. Технологии получения гуминовых веществ / Е. А. Денисюк, И. А. Кузнецова, Р. А. Митрофанов // Вестник НГИЭИ. – 2014. — № 2(33). — С. 66-80.
218. Способ получения стимулятора роста растений: пат. 2213452 Рос. Федерация : МПК А 01 N 65/00, С 05 F 11/02 / Касимова Л. В.; заявитель

и патентообладатель Сибирский научно-исследовательский институт торфа СО РАСХН — № 2001115641/13, заявл. 06.06.2001; опубл. 10.10.2003, Бюл. №28.

219. Сорокин, К. Н. Обоснование технических параметров технологической линии по производству гуминовых удобрений из торфа : дис. ... канд. тех. наук : 05.20.01 / Сорокин Константин Николаевич. — М., 2015. — 180 с.
220. Ефанов, М. В. Получение пероксидно-аммиачной целлюлозы из древесных отходов / М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин // Пластические массы. — 2011. — №4. — С. 53-55.
221. Ефанов, М. В. Окислительный аммонолиз торфа в условиях кавитационной обработки / М. В. Ефанов, В. А. Новоженков, В. Н. Франкивский // Химия растительного сырья. — 2010. — №1. — С. 165-169.
222. Маргулис, М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М. А. Маргулис. — М. : Химия, 1986. — 288 с.
223. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. — М. : Химия, 1978. — 384 с.
224. Механохимия высокомолекулярных соединений / К. Симионеску, К. Опреа ; Пер. с румын. д-ра физ.-мат. наук И. Б. Берсукера и канд. хим. наук Н. И. Беличука ; Под ред. проф. Н. К. Барамбойма. — М. : Мир, 1970. — 357 с.
225. Закис, Г.Ф. Функциональный анализ лигнина и его производных / Г. Ф. Закис. — Рига : Зинатне, 1987. — 287 с.
226. Юдина, Н. В. Механохимические превращения в торфах различных типов / Н. В. Юдина, А. В. Зверева, О. И. Ломовский // Химия твёрдого топлива. — 2002. — №. 5. — С. 3-10.
227. Иванов, А. А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации : автореф. дис. ... канд.

- хим. наук : 05.17.07 / Иванов Александр Анатольевич. — Томск, 2005. — 22 с.
228. Saveleva, A.V. Composition and Properties of Humic Acids from Natural and Mechanochemically Oxidized Brown Coal / A.V. Saveleva, A.A. Ivanov, N.V. Yudina, O.I. Lomovskii // Solid Fuel Chemistry. — 2015. — Vol. 49. — N.4. — P. 201-205.
229. Шкуратник, В. Л. Активация буроугольных гуминовых кислот для обезвреживания и утилизации токсичных отходов / В. Л. Шкуратник, А. А. Шульгин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2009. — №. 7. — С. 23-32.
230. Шульгин, А. А. Разработка метода активации гуминовых кислот и битумов бурого угля с целью их использования для обезвреживания и утилизации токсичных отходов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 25.00.36 / Шульгин Антон Александрович. — Москва, 2010. — 20 с.
231. Федорова, Н. И. Влияние механоактивационной обработки углей на процесс получения углеродных сорбентов на их основе / Н. И. Федорова, Ю. Ф. Патраков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2009. — №. 2. — С. 181-185.
232. Исмагилов, З. Р. Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН / Исмагилов З. Р. // Химия твёрдого топлива. — 2012. — №. 6. — С. 3.
233. Федорова, Н. И. Изменение физико-химических свойств углей при механическом воздействии / Н. И. Федорова, Ю. Ф. Патраков, В. П. Бервено // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2010. — № 6. — С. 137-140.
234. Скрипкина, Т. С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов : дис.... канд. хим. наук : 02.00.21 / Скрипкина Татьяна Сергеевна. — Новосибирск, 2018. — 124 с.

235. Изменения в древесине березы при различных способах ее пластификации аммиаком / П. П. Эриньш, В. Б. Карклинь, П. Н. Одинцов, Г. П. Веверис, И. М. Алкснис // Химия древесины. – 1971. — № 7. — с. 159-163.
236. Эриньш, П. П. Изменения субмикроскопической структуры древесины при ее пластификации водными растворами аммиака / П. П. Эриньш, П. Н. Одинцов // Модификация древесины. — Рига, 1967. — С. 15-21.
237. Эриньш, П. П. Воздействие водных растворов аммиака на древесину березы / П. П. Эриньш, В. А. Цините // Химия древесины. – 1971. — №9. — С. 29-37.
238. Действие аммиака на углеводы / Н. Г. Шкантова, Н. С. Скорнякова, Н. А. Лемле, А. Ф. Ящук, Э. М. Тхоржевская, В. В. Рузер // Химия древесины. – 1969. — №. 3. — С. 32-38.
239. Казарновский, А. М. Идентификация 2-метилимидазола в продуктах оксиаммонолиза гидролизного лигнина / А. М. Казарновский, М. И. Чудаков // Химия древесины. – 1972. — № 11. — С. 107-109.
240. Каверзнева, Е. Д. Химические превращения макромолекулы целлюлозы под влиянием окислителей / Е. Д. Каверзнева // Известия АН СССР. Сер. Химическая. – 1951. — № 6. — С. 791-794.
241. Дудкин, М. С. Окисление ксилана соломы пшеницы кислородом воздуха / М. С. Дудкин, И. С. Казанская // Химия древесины. – 1970. — № 5. — С. 32-37.
242. Латош, М. В. Механизм окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода / М. В. Латош, А. Д. Алексеев, В. М. Резников // Химия древесины. – 1980. — № 5. — С. 41-46.
243. Активные формы кислорода при окислении лигнина / Э. И. Чупка, О. В. Шадынская, Ф. М. Гизетдинов, И. М. Лужанская // Химия древесины. – 1988. — № 3. — С. 67-75.

244. Васильев, Р. Ф. Механизмы возбуждения хемилюминесценции / Р. Ф. Васильев, И. Ф. Русина // Успехи химии. – 1970. — Т. 39. — № 6. — С. 1130-1158.
245. Saxena, L. K. Investigation of kinetics of the decomposition of potassium persulfate / L. K. Saxena, C. P. Singhal // Z. Phys. Chemistry. – 1959., Bd. 211. — №3/4. — P. 161-169.
246. Васильев, Р. Ф. О хемилюминесценции молекулярного кислорода при окислении органических веществ / Р. Ф. Васильев, И. Ф. Русина // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1964. — № 9. — С. 1728-1731.
247. Кисленко, В. Н. Исследование взаимодействия персульфата с оксиэтилцеллюлозой / В. Н. Кисленко, Ад. А. Берлин // Журнал прикладной химии. – 1980. — № 9. — С. 2069-2073.
248. Edwards, J. O. Rate law for the oxidation of methanol and ethanol by persulfate ion / J. O. Edwards, A. F. Gallopo, J. E. Mcisaac // J. Am. Chem. Soc. – 1966. — Vol. 88. — № 16. — P. 3891-3893.
249. Gallopo, A. F. Kinetic and mechanism of the spontaneous and metal-modified oxidation of ethanol by persulfate ion / A. F. Gallopo, J. O. Edwards // J. Org. Chem. – 1971. — Vol. 36. — № 26. — P. 4089-4096.
250. Vasudeva, W. C. Kinetic and Stechiometric study of the reaction between glucose and peroxidisulphate / W. C. Vasudeva, M. I. Taha, S. A. Wasif // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1972. — Vol. 34. — № 10. — P. 3159.
251. Renard, J. J. Delignification of wood using pressurized oxygen Pt. 2. Kinetics of lignin oxidation. / J. J. Renard, D. M. Mackie // Paperi ja Puu. – 1975. — Vol. 57. — № 11. — P. 786-804.
252. Mcisaas, J. E. Kinetics and mechanisms of the oxidation's of methanol and α -penylethanol by peroxidisulphate ion / J. E. Mcisaas, J. O. Edwards // J. Org. Chem. – 1969. — Vol. 34. — № 9. — P. 2565-2571.
253. Берлин, А. А. Окисление органических соединений персульфатом / А. А. Берлин, В. Н. Кисленко. — Львов : Свит, 1991. — 140 с.

254. Берлин, А. А. Кинетика радикально-цепного распада персульфата в водных растворах органических соединений / А. А. Берлин, В. Н. Кисленко // Кинетика и Катализ, 1986. — Т. 27. — Вып. 1 — С. 43-48.
255. Каралин, К. К. Исследование деструкции фенолов в щелочной среде / К. К. Каралин // Труды Таллиннского политехнического института, 1964 (А). — № 215. — С. 65-70.
256. Каралин, К. К. Исследование деструкции фенолов в щелочной среде / К. К. Каралин, Х. Т. Раудсепп // Труды Таллиннского политехнического института, 1964(А). — № 215. — С. 61-64.
257. Раудсепп, Х. Т. Исследование деструкции фенолов в щелочной среде / Х. Т. Раудсепп, К. К. Каралин // Труды Таллиннского политехнического института, 1964(А). — № 215. — С. 53-60.
258. Исследование кислородно-щелочной делигнификации / В. С. Султанов, М. Я. Зарубин, С. М. Крутов, Т. Г. Федулина // Химия древесины. — 1985. — № 3. — С. 51-65.
259. Иоффе, Л. О. Варка целлюлозы с применением окислительного аммонолиза / Л. О. Иоффе, В. В. Сергеева // Новое в технологии полуфабрикатов и бумаги. Советско-канадский симпозиум 1972 г. Министерство ЦБП, ЦНИИБ. — М., 1972. — С. 77-92.
260. Тищенко, Д. В. Кислотная конденсация лигнина / Д. В. Тищенко // Журнал прикладной химии. — 1959. — Т. 32. — № 1. — С. 157-159.
261. Чуркин, Г. С. Восстановительно-окислительные реакции при щелочной варке древесины / Г. С. Чуркин, Д. В. Тищенко // Журнал прикладной химии. — 1962. — Т.35. — №. 1. — С. 153-159.
262. Способ получения азотных удобрений из отходов целлюлозной промышленности : а. с. 213902 СССР : МПК С 05 F 7/02 / Каганский И.М., Мажара М.П., Харламов В.В., Сапотницкий С.А.; заявитель Северодонецкий филиал Государственного научно-

исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза — № 1051421/23-26; заявл. 25.01.1966; опубл. 20.03.1968, Бюл. № 11.

263. Wisner, O. Organischer strukstoffdunger N-Lignin einWerlwolves Depot Dungemittel / O. Wisner // Wochenbl papierfabr. — 1971. — Bd. 99. — № 18. — P. 740-743.
264. Способ получения азотсодержащего производного лигнина : а.с. 635104 СССР : МПК С 07 G 1/00, А 01 N 7/00 / Ахеро Н.С, Сергеева В.Н., Можейко Л.Н., Шписс Я.А.; заявитель Ордена Трудового Красного Знамени институт химии древесины АН Латвийской ССР — № 2435714/23-04; заявл. 28.12.1976; опубл. 30.11.1978, Бюл. № 44.
265. Способ получения сложных удобрений на основе лигнина : а. с. 333156 СССР : МПК С 05 D 11/00 / Чудаков М.И., Казарновский А.М.; заявитель — Всесоюзный научно-исследовательский институт гидролиза растительных материалов — № 1415022/23-26; заявл. 16.03.1970; опубл. 21.03.1972, Бюл. № 11.
266. Бюлер, К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон; пер. с англ. А. Ф. Платэ и М. П. Тетериной. — М. : Мир, 1973 — . Ч. 1. — М. : Мир, 1973. — 620 с.
267. Flaig, W. Zur Kenntnis der Huminsauren Mitteilug, Bildung und Reaction einger Hydroxy—chione. / W. Flaig, T. Ploetz, H. Biergans // Liebigs Ann Chem. — 1955. — № 597. — P. 196-205.
268. Дейнеко, И. П. Изучение реакции кислородно-содового способа делигнификации. 2. О некоторых путях окислительного распада модельных соединений лигнина / И. П. Дейнеко, М. Я. Зарубин // Химия древесины. — 1977. — № 4. — С. 56-61.
269. О механизме образования прочносвязанного азота при делигнификации методом окислительного аммонолиза / С. В. Некрасов, Л. О. Иоффе,

- В. И. Захаров, П. И. Зеликман // Химия древесины. – 1980. — № 2. — С. 48-53.
270. Лиогонький, Б. И. Полихинонамины и полихинонтиозолы / Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, А. А. Берлин // Высокомолекулярные соединения. – 1968. — Т. 10А. — № 8. — С. 1890-1898.
271. Рагизов, А. В. Исследование полимеризации п-бензохинона, индуцированной щёлочью / А. В. Рагизов, Б. А. Мамедов, Б. И. Лиогонький // Высокомолекулярные соединения. – 1977. — Т. 19А. — № 11. — С. 2538-2542.
272. Казарновский, А. М. О превращении гидролизного лигнина при окислительном аммонолизе / А. М. Казарновский, А. В. Антипова // Химия и использование лигнина. — Рига, 1974. — С. 337-341.
273. Закис, Г.Ф. Окисление лигнина воздушно-аммиачной смесью при повышенной температуре / Г. Ф. Закис, Б. Я. Нейберте, В. Н. Сергеева // Химия древесины. – 1976. — № 4. — С. 86-90.
274. Закис, Г.Ф. Действие на лигнин персульфатов. Сообщение 1. / Г. Ф. Закис, Б. Я. Нейберте, В. Н. Сергеева // Химия древесины. – 1973. — № 13. — С. 85-92.
275. Атлас Ханты-Мансийского автономного округа Югра. Т. 2 Природа. Экология. // Отв. ред. В. А. Дикунец, Т. В. Котова, В. Н. Макеев, В. С. Тикунов. — Ханты-Мансийск : ООО НПФ «ТАЛКА-ТДВ», 2004. — 152 с.
276. Исаченко, А. Г. Ландшафтоведение и физико-географическое районирование / А. Г. Исаченко. — М. : Высш. шк., 1991. — 365 с.
277. Большаник, П. В. Уровни антропогенной нагрузки и эколого-географическое районирование территории ХМАО — Югры / П. В. Большаник // Вестник Томского государственного университета. — 2008. — № 317. — С. 253-257.

278. Заров, Е. А. Агроклиматические ресурсы Нижневартовского района ХМАО-Югры / Е. А. Заров, Д.В. Дудкин // Вестник Югорского государственного университета. – 2016. — №3(42). — С. 37-43.
279. Шашко, Д. И. Агроклиматическое районирование СССР. / Д. И. Шашко. — М. : Колос, 1967. — 336 с.
280. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2012 году. – Текст : электронный // Сайт Департамента экологии Ханты-Мансийского автономного округа – Югры URL: https://ecology.admhmao.ru/upload/iblock/c0a/doklad_o_sost. okr. sredy_v_yugre_2012.pdf (дата обращения: 05.01.2018).
281. Целевая программа Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Развитие лесопромышленного комплекса Ханты-Мансийского автономного округа – Югры на 2011 2013 годы» Текст : электронный // Сайт Правительства ХМАО – Югры URL: <http://www.admhmao.ru/wps/portal/hmao/dokumenty/targetp> (дата обращения 05.01.2018)
282. Об отчете Губернатора Ханты-Мансийского автономного округа – Югры о результатах деятельности Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры за 2015 год, в том числе по вопросам, поставленным Думой Ханты-Мансийского автономного округа – Югры Текст : электронный // Сайт Думы Ханты-Мансийского автономного округа – Югры URL: [http://www.dumahmao.ru/povest/povest_5305\(3\)/02/1.pdf](http://www.dumahmao.ru/povest/povest_5305(3)/02/1.pdf) (дата обращения 05.01.2018)
283. Маслов, С. Г. Торф – как растительное сырье и направления его химической переработки / С. Г. Маслов, Л. И. Инишева // Химия растительного сырья. – 1998. — №4. — С. 5-7.
284. Актуальные вопросы использования торфа и болот : монография / В. И. Суворов, Ю. Н. Женихов, В. В. Панов, К. И. Лопатин, В. И. Толстограй, И. А. Юсупов И.А. – Тверь : ООО «Издательство «Триада», 2012. — 152 с.

285. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко ; под ред. А. С. Брука. — Харьков : Изд-во Харьк. ун-та, 1960. — 371 с.
286. Тюремнов, С. Н. Торфяные месторождения / С. Н. Тюремнов ; под общ. ред. А. С. Оленина. 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Недра, 1976. — 488 с.
287. Раковский, В. Е. Общая химическая технология торфа / В. Е. Раковский. — М.-Л. : Госэнергоиздат, 1949. — 363 с.
288. Наумова, Г. В. Торф в биотехнологии / Г. В. Наумова; под ред. И. И. Лиштвана; АН БССР, Ин-т торфа. — Минск : Наука и техника, 1987. — 148 с.
289. Раковский, В. Е. Химия пирогенных процессов / В. Е. Раковский, Ф. Л. Каганович, Е. А. Новичкова. — Минск : АН БССР, 1959. — 208 с.
290. Раковский, В. Е. Торф как лучший материал для изготовления высокоактивных углей / В. Е. Раковский // Труды Инсторфа, 1928. — № 1. — С. 52-57.
291. Белькевич, П. И. Воск и его технические аналоги / П. И. Белькевич, Н. Г. Голованов. — Минск : Наука и техника, 1980. — 176 с.
292. Белькевич, П. И. Битумы торфа и бурого угля / П. И. Белькевич, Н. Г. Голованов, Е. Ф. Долидович; АН БССР, Ин-т торфа. — Минск : Наука и техника, 1989. — 125 с.
293. Белькевич, П. И. Химия экстракционных смол торфа и бурого угля / П. И. Белькевич, Н. Г. Голованов, Е. Ф. Долидович. — Минск : Наука и техника, 1985. — 168 с.
294. Газификация фрезерного торфа / Н. Н. Богданов, Д.А. Ворона, И.С. Галынкер [и др.]; под ред. Богданова Н.Н. — М.; Л.: Государственное энергетическое изд-во, 1959. — 120 с.
295. Инвентаризация торфяного фонда Ханты-Мансийского автономного округа – Югры с учетом промышленной и селитебной застройки торфяных месторождений : отчёт о НИР / Кн. 2. т. 1 Баланс запасов

торфа Ханты-Мансийского автономного округа – Югры на 01.01.2006 г.
/ Федоров О. П. — Ханты-Мансийск, 2006. — 28 с.

296. Тихонов, А. В. Географические особенности и экономическая эффективность использования в сельском хозяйстве болот и заболоченных земель Западно-Сибирской низменности / А. В. Тихонов // Известия Томского ордена трудового красного знамени политехнического института имени С.М. Кирова. Томск, 1969. — Т.178. — С. 16-21.
297. Геохимические особенности верховых торфяных почв в средней тайге среднего Приобья / Ю. Н. Водяницкий, А. Т. Савичев, Н. А. Аветов, С. Я. Трофимов, С. А. Козлов // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева, 2011. — Вып. 69. — С. 35-44.
298. Инишева, Л. И. К вопросу о составе гуминовых кислот торфов Сибири / Л. И. Инишева, С. Г. Маслов // Химия растительного сырья. – 2015. — №2. — С. 201-207.
299. Характеристика гуминовых кислот представительных видов торфа / Л. И. Инишева, Н. В. Юдина, И. В. Соколова, Г. В. Ларина // Химия растительного сырья. – 2013. — №4. — С. 179-185.
300. Об отчете Губернатора Ханты-Мансийского автономного округа – Югры о результатах деятельности Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры за 2017 год, в том числе по вопросам, поставленным Думой Ханты-Мансийского автономного округа – Югры // Сайт Думы Ханты-Мансийского автономного округа – Югры URL: http://www.dumahmao.ru/povest/povest_1406/02/2.pdf (дата обращения 07.01.2018). – Текст : электронный.
301. Аветов, Н. А. Загрязнение нефтью почв таежной зоны Западной Сибири / Н. А. Аветов, Е. А. Шишконокова // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева, 2011. — Вып. 68. — С. 45-55.

302. Кочуров, Б. И. Оценка устойчивости почв к загрязнению / Б. И. Кочуров // География и природные ресурсы. – 1983. — №4. — С. 55-60.
303. Лапшина, Е. Д. Флора мхов Ханты-Мансийского автономного округа (Западная Сибирь) / Е. Д. Лапшина, О. Ю. Писаренко // Turczaniowia, 2013. — Т. 16. — № 2. — С. 062-080.
304. Кузьмина, Е. Ю. Листостебельные мхи грядово-мочажинно-озерковых болот в верховьях реки Тромъеган (Западная Сибирь) / Е. Ю. Кузьмина, Т. М. Королева // Новости сист. низш. раст., 2001. — Т. 35. — С. 239-247.
305. Кузьмина, Е. Ю. Флора мхов осинового леса урочища Барсова гора (окрестности города Сургута, Западная Сибирь) / Е. Ю. Кузьмина, В. Н. Тюрин // Новости сист. низш. раст., 2009. — Т. 43. — С. 352-361.
306. Таран, Г. С. Бриофлора Сургутской поймы в пространстве синтаксонов классификации Браун-Бланке / Г. С. Таран, О. Ю. Писаренко, В. Н. Тюрин // Биологические ресурсы и природопользование, 2005. — Вып. 8. — С. 32-65.
307. Смагин, В. А. О растительности болот в бассейне р. Муроягун / В. А. Смагин // Биологические ресурсы и природопользование, 2007. — Вып. 10. — С. 81-90.
308. Болотная растительность бассейна реки Большой Салым / Л. Ф. Шепелева, Ю. Н. Обухова, З. А. Самойленко, Е. А. Волегова // Сб. научн. трудов биол. фак-та. — Сургут : Изд-во СурГУ, 2008. — Вып. 4. — С. 45-58.
309. Флора и растительность Елизаровского государственного заказника (Нижняя Обь) / Г. С. Таран, Н. В. Седельникова, О. Ю. Писаренко, В. В. Голомолзин — Новосибирск : Наука, 2004. — 212 с.
310. Лапшина, Е. Д. К экологии высших единиц эколого-флористической классификации болотной растительности / Е. Д. Лапшина,

- И. В. Филиппов // Изв. Самарского научного центра РАН. – 2012. — Т. 14. — № 1 (4). — С. 1043-1046.
311. Минаева, Т. Ю. Предварительная синтаксономия болотных фитоценозов Юганского заповедника / Т. Ю. Минаева, В. Г. Онипченко, А. С. Байкалова // Экосистемы Среднего Приобья: сб. научн. тр. — Екатеринбург : Изд-во Екатеринбург, 1996. — Вып. 1. — С. 80-97.
312. Дьяченко, А. П. Флора листостебельных мхов заповедника «Малая Сосьва» (Западная Сибирь) / А. П. Дьяченко, А. Л. Васина, М. И. Гаврилов // Arctoa, 1995. — № 5. — С. 35-38.
313. Афонин, А. С. Листостебельные мхи заказника «Унторский» / А. С. Афонин // Биологические ресурсы и природопользование. — Сургут : Дефис, 2008. — Вып. 11. — С. 53-63.
314. Латыш, И. М. Групповой химический состав органического вещества торфа таежной зоны Западной Сибири на примере болотного массива «Мухрино» / И. М. Латыш, Е. Д. Лапшина // Проблемы рационального природопользования и история геологического поиска в Западной Сибири : сб. тез. V регион. молодёжной конф. им. В. И. Шпильмана. — Ханты-Мансийск, 2017. — С. 172-176.
315. Шинкеева, Н. А. Характеристика группового состава органического вещества отдельных репрезентативных торфов таежной зоны Западной Сибири / Н. А. Шинкеева, С. Г. Маслов, В. С. Архипов // Вестник ТГПУ. — 2009. — Вып. 3(81). — С. 116-119.
316. Архипов, В. С. Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири / В. С. Архипов, С. Г. Маслов // Химия растительного сырья. — 1998. — № 4. — С. 9-16.
317. Линейный прирост и продуктивность сфагновых мхов в средней тайге Западной Сибири / Н. П. Косых, Н. Г. Коронатова, Е. Д. Лапшина, Н. В. Филиппова, Е. К. Вишнякова, В. А. Степанова // Динамика

окружающей среды и глобальные изменения климата, 2017. — Т.8. — №1(15). — С.3-13.

318. Торф : возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпозиаты / Л. Б. Хорошавин, О. А. Медведев, В. А. Беляков, Е. В. Михеева, В. С. Руднов, Е. А. Байтимилова. — М. : ФГБУ ВНИИ ГОЧС, 2013. — 256 с.
319. Езупенок, Е. Э. Макро- и микроэлементный состав торфа южно-таежной подзоны Западной Сибири / Е. Э. Езупенок // Химия растительного сырья. — 2003. — №3. — С. 21-28.
320. Применение нейтронно-активационного анализа для изучения состава торфа / В. С. Архипов, В. И. Резчиков, С. И. Смольянинов, А. И. Царенков // Химия твёрдого топлива. — 1988. — №3. — С.30-33.
321. Инишева, Л. И. Содержание микроэлементов торфах Западно-Сибирского региона / Л. И. Инишева, В. К. Бернатонис, Т. Н. Цыбукова // Торфяная промышленность. — 1991. — №1. — С. 19-25.
322. Инишева, Л. И. Элементный состав основных видов торфа Западной Сибири / Л. И. Инишева, В. К. Бернатонис, Т. Н. Цыбукова // Торф и сельское хозяйство : сб. тр. — Томск, 1994. — С. 32-40.
323. Инишева, Л. И. Эколого-геохимическая оценка торфов юго-востока Западно-Сибирской равнины / Л. И. Инишева, Т. Н. Цыбукова // География и природные ресурсы. — 1999. — №1. — С. 45-51.
324. Житков, А. В. Утилизация древесной коры / А. В. Житков. — М. : Лесн. пром-сть, 1985. — 136 с.
325. Браунинг, Б. Л. Химия древесины / Б. Л. Браунинг. — М. : Лесн. пром-сть, 1967 — 415 с.
326. Корбукова, И. В. Особенности химического состава корки и луба *Pinus sylvestris* L. : дис.... канд. хим. наук.: 05.21.03 / Корбукова Инна Валерьевна. — СПб, 1996. — 160 с.

327. Храмченко О. М. Элементный состав коры сосны (*Pinus sylvestris* L.) различных групп возрастов / О. М. Храмченко, А. М. Савченко // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2016. — № 6(99). — С. 43-46.
328. Дейнеко, И. П. Исследование химического состава коры сосны / И. П. Дейнеко, И. В. Дейнеко, Л. П. Белов // Химия растительного сырья. – 2007. — №1. — С. 19-24.
329. Сартаков, М. П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья : дис. ... д-ра биол. наук : 03.02.13 / Сартаков Михаил Петрович. — Тюмень, 2012. — 298 с.
330. Сартаков, М. П. Химическая природа гуминовых кислот торфов Обь-Иртышской поймы / М. П. Сартаков. — Ханты-Мансийск, 2011. — 253 с.
331. Sartakov, M. P. Elemental analysis of humic acid in peat resources of Khanty-Mansisk autonomous region – Ygra / M. P. Sartakov, Y. M. Deryabina, I. D. Komissarov // International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. — Vol. 8. — № 2. — P. 14244-14255.
332. Характеристика гуминовых кислот представительных видов торфа / Л. И. Инишева, Н. В. Юдина, И. В. Соколова, Г. В. Ларина // Химия растительного сырья. – 2013. — №4. — С. 179-185.
333. Инишева, Л. И. Особенности гуминовых кислот западносибирских торфов / Л. И. Инишева, Т. В. Ласукова, Г. В. Ларина // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. — Т. 1. — №4(60). — С. 67-71.
334. Инишева, Л. И. К вопросу о составе гуминовых кислот торфов Сибири / Л. И. Инишева, С. Г. Маслов // Химия растительного сырья. – 2015. — №2. — С. 201-207.

335. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. — М. : Экология, 1991. — 320 с.
336. Роторный насос-теплогенератор: пат. № 2159901 Рос. Федерация : МПК F 24 J 3/00, F 25 B 30/00 / Петраков А. Д., Санников С. Т., Яковлев О. П.; заявители и патентообладатели Петраков Александр Дмитриевич, Санников Сергей Тимофеевич, Яковлев Олег Павлович — № 98115256/06; заявл. 07.08.1998; опубл. 27.11.2000, Бюл. №33.
337. Ультразвуковой активатор: пат. 2085273 Рос. Федерация : МПК В 01 F 7/00, В 01 F 11/02 / Кладов А. Ф.; заявитель и патентообладатель Кладов Анатолий Фёдорович — № 95109892; заявл. 20.04.1995; опубл. 27.07.1997, Бюл. №21.
338. Калабин, Г. А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г. А. Калабин, Л. В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарв. — М. : Химия, 2000. — 407 с.
339. Федорова, Т. Е. Количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C , ^{17}O и физиологическая активность гуминовых кислот : автореф.т дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Фёдорова, Татьяна Евгеньевна. — Иркутск, 2000. — 24 с.
340. Баженова, Л. Н. Количественный элементный анализ органических соединений / Л. Н. Баженова. — Екатеринбург : Изд-во Уральского гос. ун-та, 2008. — 356 с.
341. Тельг, Г. Элементный ультрамикрoанализ / Тельг Г. — М. : Химия, 1973. — 199 с.
342. Гельман, Н. Э. Методы количественного органического элементного микроанализа / Н. Э. Гельман, Е. А. Терентьева, Г. М. Шанина, Л. М. Кипаренко, В. Резл — М.: Химия, 1987. — 295 с.
343. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1985. — 376 с.

344. Ахназарова, С. Л. Статистические методы планирования и обработки экспериментов / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров ; М-во высш. и сред. спец. образования СССР. Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева. — М. : [б. и.], 1972. — 152 с.
345. Заров, Е. А. Взаимосвязь показателя зольности пойменных низинных болот с ботаническим составом торфа и аллювиальными процессами / Е. А. Заров // Проблемы рационального природопользования и история геологического поиска в Западной Сибири : сб. тез. II региональной молодежной конф. им. В.И. Шпильмана. — Ханты-Мансийск, 2014. — С. 235-239.
346. Дюкарев, Е. А. Программа для построения диаграмм распределения растительных остатков и типов торфа по глубине / Е. А. Дюкарев // Пятое Сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу. Материалы совещания. — Томск : Изд-во ТНЦ СО РАН, 2003. — С. 171.
347. Доспехов, Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). — 5-е изд., доп. и перераб. / Б. А. Доспехов. — М. : Агропромиздат, 1985. — 351 с.
348. Технология выращивания посадочного материала вишни в Сибири : Рекомендации / ВАСХНИЛ, Сиб. отд-ние, НИИ садоводства Сибири им. М. А. Лисавенко. — Новосибирск : СО ВАСХНИЛ, 1989. — 70 с.
349. Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа : пат. 2429214 Рос. Федерация : МПК С 05 F 11/02 / 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.
350. Способ гумификации растительного сырья : пат. 2581531 Рос. Федерация : МПК С 05 F 11/02 / Дудкин Д. В., Федяева И. М.; заявитель и патентообладатель ООО «ХимТехнологии» — № 2014125651/13; заявл. 24.06.2014; опубл. 20.04.2016.Бюл. № 11.

351. Способ получения жидких гуминовых удобрений из торфа : пат. 2686807 Рос. Федерация : МПК С 05 F 11/02 / Дудкин Д. В., Федяева И. М., Пименова А. А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет» — № 2017143064; заявл. 08.12.2017; опубл. 30.04.2019. Бюл. №13.
352. Чудаков, М. И. Исследование процессов конденсации и окислительно-гидролитического расщепления лигнина / М. И. Чудаков // Труды ВНИИГС, 1969. — Вып. 15. — С. 285-290.
353. Ефанов, М. В. Окислительный аммонолиз торфа механохимическим методом / М. В. Ефанов, А. И. Галочкин // Химия твёрдого топлива. — 2007. — № 6. — С. 65-67.
354. Рогинский, В. А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность / В. А. Рогинский. — М. : Наука, 1988. — 247 с.
355. 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.
356. Рабинович, В. А. Краткий справочник химика / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л. : Химия, 1978. — 316 с.
357. Галочкин, А. И. Химическая модификация древесины / А. И. Галочкин. — Ханты-Мансийск : Полиграфист, 2008. — 428 с.
358. Органическая химия / Н. А. Тюкавкина [и др.]. — М. : Дрофа, 2003. — Кн. 1: Основной курс. — 640 с.
359. Александрова, Л. Н. Лабораторно-практические занятия по почвоведению / Л. Н. Александрова, О. А. Найденова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Колос, 1967. — 350 с.
360. Ковалевский, Д. В. Исследование структуры гуминовых кислот методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C : дис. ... канд. хим. наук. :

- 02.00.03, 11.00.11 / Ковалевский, Дмитрий Валерьевич. — Москва, 1998. — 26 с.
361. Сартаков, М. П. Спектроскопия ЯМР ^{13}C гуминовых кислот торфов среднего Приобья / М. П. Сартаков // Химия растительного сырья. — 2008. — №3. — С.135-139.
362. Способ гумификации растительных материалов: пат. 2442763 Рос. Федерация : МПК С 05 F 11/02 / 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.
363. Орлов, Д. С. Практикум по биохимии гумуса / Д. С. Орлов, Л. А. Гришина, Н. Л. Ерошичева. — Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1969. — 157 с.
364. Чернышева, Н. И. Химическая модификация буроугольных гуминовых кислот : автореф. дис. ... канд. хим. наук. : 05.17.07. / Чернышева, Наталья Ивановна. — Новомосковск, 2001. — 24 с.
365. Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот / Н. В. Чухарева, Л. В. Шишмина, С. Г. Маслов, В. П. Стригуцкий // Химия растительного сырья. — 2003.— №2. — С. 49-54.
366. Исследование разложения пероксида водорода в щелочной среде и его влияние на отбелку лигноцеллюлозы и гомогенное окисление лигнина / В. В. Вершаль, Е. Н. Медведева, Н. А. Рыбальченко, В. А. Бабкин // Химия растительного сырья. — 1998. — №1. — С. 45-50.
367. Ван-Кревелен, Д. В. Наука об угле / Д. В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер ; Пер. с англ. Э. А. Былыны ; Под ред. проф. д-ра хим. наук В. И. Касаточкина. — М. : Госгортехиздат, 1960. — 303 с.
368. Сартаков, М. П. Термическая деструкция, элементный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов Ханты-Мансийского района / М. П. Сартаков // Химия растительного сырья. — 2007. — №2. — С. 89-93.

369. Кононова, М. М. Современные задачи в области изучения органического вещества почвы / М. М. Кононова // Почвоведение. – 1972. — №7. — С. 27-35.
370. Кононова, М. М. Опыт характеристики природы гуминовых кислот с помощью спектроскопии / М. М. Кононова, Н. П. Бельчикова // Докл. АН СССР. – 1950. — Т.72. — С. 125.
371. Околелова, А. А. Принципы формирования фонда почвенно-генетического разнообразия Волгоградской области : дис. ... д-ра биол. наук : 03.00.27 / Околелова Анна Ароновна. — Волгоград, 2005. — 345 с.
372. Юдина, Н. В. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами / Н. В. Юдина, В. И. Тихова // Химия растительного сырья. – 2003. — №1. — С. 93-96.
373. Завалин, А. А. Азот в агросистеме на черноземных почвах : (к 125-летию экспедиции В. В. Докучаева в Каменную Степь)/ А. А. Завалин, О. А. Соколов, Н. Я. Шмырева; Рос. акад. наук. — М.: [РАН], 2018. — 179 с.
374. Тюрин, И.С. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии / И. С. Тюрин. — М. : Наука, 1965. — 320 с.
375. Биологически активные препараты стимулирующего и фунгицидного действия на основе торфа / Г. В. Наумова, Л. В. Косоногова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова // Химия твёрдого топлива. – 1995. — №2. — С. 82-88.
376. Биологически активные вещества торфа и продуктов его переработки / Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова, А. А. Хрипович, Н. Л. Макарова // Природопользование. – 2002. — № 8. — С. 144-153.
377. Яковлев, В. К. Урожайность и качество зерна ячменя под влиянием предпосевной обработки семян регулятором роста и фунгицида / В. К. Яковлев, А. Ю. Першаков, А. С. Калеев // Развитие научной,

- творческой и инновационной деятельности молодежи : Материалы VII Всерос. науч.-практич. конф. молодых ученых — Курган, 2015. — С. 105-107.
378. Куртова, А. В. Влияние гуминового препарата Росток на продуктивность и качество клубней картофеля / А. В. Куртова, И. В. Грехова // Современные аспекты производства и переработки сельскохозяйственной продукции: сб. ст. по материалам III науч.-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых посвященной 95-летию Кубанского государственного аграрного университета — Краснодар, 2017. — С. 546-550.
379. 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.
380. 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. — Текст : электронный // АгроЭкоИнфо, 2018. — №1.
381. 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.
382. 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.
383. Смолянинова, Н. М. Технология получения растворимых гуматов из торфа / Н. М. Смолянинова, С. И. Хорошко, А. Н. Москальчук //

Известия Томского политехнического института [Известия ТПИ]. – 1969. — Т. 178. — С. 158-161.

384. Регулятор роста с защитными свойствами на основе торфа / Г. В. Наумова, Л. В. Косоногова., М. С. Комарова [и др.] // Торфяная промышленность. – 1990. — № 2. — С. 22-25.
385. 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.
386. 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.
387. 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.
388. 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.
389. 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 // Изв. Оренбургского гос. аграрного ун-та. – 2013. — № 6(44). — С. 47-50.

390. 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.
391. 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.
392. 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.
393. 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.