

На правах рукописи



ДУДКИН ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ

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

05.21.03 Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева;
химия древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Красноярск – 2020

Работа выполнена на кафедре экологии и природопользования Югорского государственного университета и в Сибирском государственном университете науки и технологий им. М.Ф. Решетнева

Научный консультант: доктор химических наук, доцент Пен Владимир Робертович

Официальные оппоненты:

Боголицын Константин Григорьевич – доктор химических наук, профессор, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра теоретической и прикладной химии, заведующий кафедрой

Вураско Алеся Валерьевна – доктор технических наук, профессор, Уральский государственный лесотехнический университет, кафедра технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, заведующая кафедрой

Коньшин Вадим Владимирович – доктор химических наук, доцент, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, кафедра химической технологии, заведующий кафедрой

Ведущая организация: "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук" Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «26» марта 2021 г., в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.249.07 в Сибирском государственном университете науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева по адресу: 660049, г. Красноярск, проспект Мира, 82, аудитория Ц-110.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва» » <https://www.sibsau.ru/page/dissertational-advice>

Автореферат разослан « » 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

Е.В. Исаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стремление человечества к устойчивому экологическому развитию актуализирует исследования в области химии гуминовых веществ. Создание природоподобной технологии переработки растительного сырья в гуминовые вещества – является одной из наиболее востребованных ресурсосберегающих направлений рационального природопользования. Отходы лесопиления – массовый вид сырья, потенциально пригодный для производства гуминовых веществ. Запасы торфов Западной Сибири также являются ценной сырьевой базой.

Производство гуминовых веществ из данных видов растительного сырья сдерживается отсутствием технологий и теоретических представлений подобного рода химических трансформаций. Уровень биологической активности гуминовых кислот, полученных искусственно, является малоизученным. Таким образом, требуется разработка новых, малоотходных и экономически эффективных технологий химической переработки древесных отходов и торфа в гуминовые вещества, обладающие высокой биологической активностью. Исследования в данной области имеют практическое значение для совершенствования систем земледелия, мелиорации, рекультивации нарушенных земель.

Наиболее перспективные методы переработки древесных отходов лесопиления и торфа в гуминовые вещества основаны на окислительной деструкции растительного сырья в условиях механохимической обработки.

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 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 агромилиоративное 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 невостребованных 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 и апробация результатов проведённых 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 «Югорский государственный университет», 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. Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на международных конференциях: «Актуальные вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопряжённых 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 2014, 2017), «Лесной и химической комплексы – проблемы и решения» (Красноярск 2010).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

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

Публикации. По результатам исследований опубликованы 34 научные работы, в том числе: 3 патента РФ, 17 статей в журналах из перечня ВАК, из них 10 из базы цитирования WOS или Scopus.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 419 наименований. Работа изложена в двух томах на 424 страницах и включает 171 таблицу, 108 рисунков и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние технологических условий на выход и состав гуминовых веществ

Состав реакционной смеси, гидромодуль, природа и количество основания и окислителя, ботанический состав растительного сырья, продолжительность процесса существенным образом влияют на практический выход гуминовых кислот (ГК). Влияние этих факторов изучалось на примере: продукта трибохимического окислительного аммонолиза древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) (ОМДС), коры сосны обыкновенной и верхового сфагнового торфа в водных растворах аммиака, гидроксида калия, натрия. Последовательно

варьируя каждый из технологических факторов, осуществлялся поиск условий, обеспечивающих максимальный выход ГК.

Механохимическое воздействие осуществлялось в роторном кавитационном аппарате конструкции Петракова А.Д. с частотой вращения ротора 50 об/с. Продукт ОМДС получен в планетарной мельнице АГО-3. Мелющими телами выступали стальные шары марки ШХ, имеющие диаметр 10 мм. Камера для диспергирования термостатировалась и заполнялась на одну четверть свободного объёма.

Автором установлено, что гидродинамическое кавитационное воздействие, оказываемое на водно-щелочные среды, генерирует пероксид водорода в концентрациях, достаточных для окислительной гидролитической трансформации части исследуемого растительного сырья в водно-щелочные растворы гуминовых веществ (рисунок 1а). Данный процесс сопровождается ростом температуры реакционной смеси (y) в зависимости от продолжительности процесса (x), и описывается степенным уравнением второго порядка: $y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0392x + 19,395$, с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9988$ (рисунок 1б).

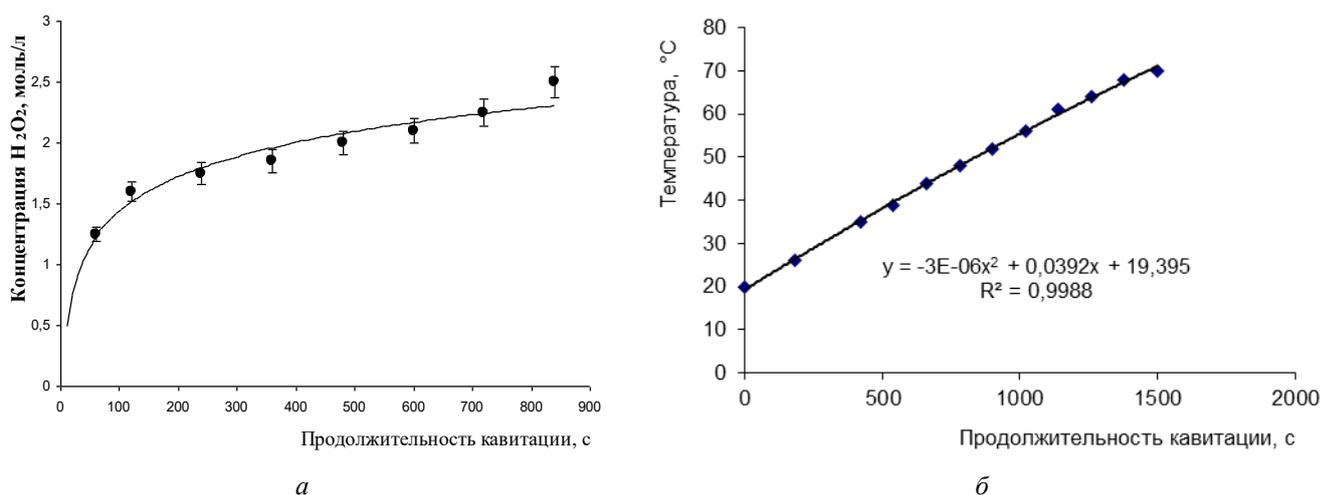
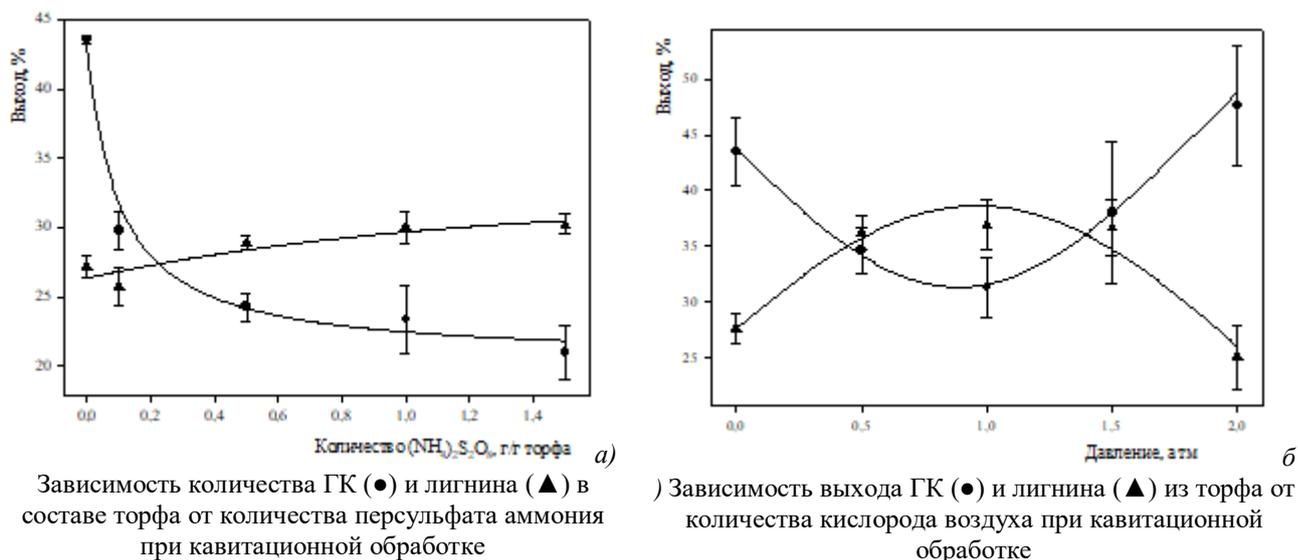


Рисунок 1 – Влияние продолжительности кавитационной обработки на динамику образования пероксида водорода (а) и температуру (б) процесса в водном растворе аммиака концентрацией 1 моль/л

Представленные зависимости подтверждают кавитационную природу механоакустической активации изучаемых процессов. Так, повышение температуры (рисунок 1б) обусловлено ударными волнами, возникающими вследствие схлопывания кавитационных микропузырьков, разогревающих жидкость. Непрерывное локальное возникновение и схлопывание кавитационных пузырьков пара сопровождается выделением в жидкую фазу потока энергии, инициирующего ряд элементарных сонохимических реакций, течение которых иллюстрирует кривая образования перекиси водорода (рисунок 1а).

Кинетическая кривая образования H_2O_2 имеет форму кривой с насыщением. За короткий промежуток времени создаётся постоянная концентрация окислителя. Достигаемая концентрация окислителя является достаточной для стремительного течения сложных механохимических процессов, приводящих к образованию

гуминовых кислот (ГК) и не требует использования внешнего окислителя (рисунок 2а). Введение в реакционную смесь дополнительного количества окислителя усиливает процессы окислительной деструкции, снижая выход ГК. Косвенным подтверждением кавитационной природы механоинициирования является рост выхода ГК при повышении давления над потоком жидкости (рисунок 2б).



Зависимость количества ГК (●) и лигнина (▲) в составе торфа от количества персульфата аммония при кавитационной обработке

Зависимость выхода ГК (●) и лигнина (▲) из торфа от количества кислорода воздуха при кавитационной обработке

Рисунок 2 – Влияние количества внешнего окислителя на практический выход ГК из торфа; концентрация водного раствора аммиака – 1 моль/л, продолжительность – 300 с, гидромодуль – 1:400 г:мл

В области умеренных давлений повышение давления газа способствует его

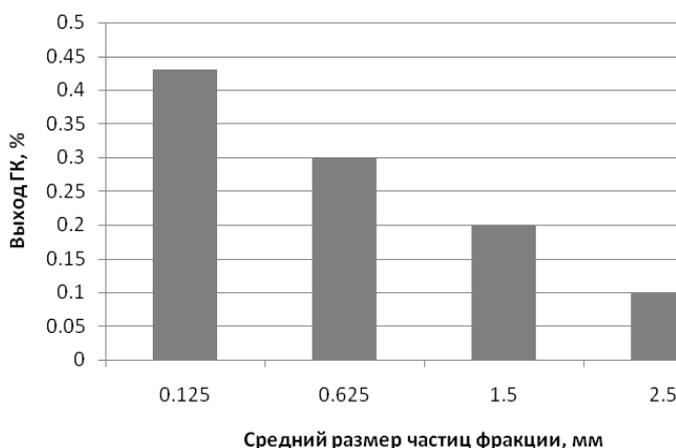


Рисунок 3 – Влияние фракционного состава коры сосны на выход ГК; концентрация водного раствора гидроксида калия – 0,5 моль/л, продолжительность кавитационного воздействия – 600 с, гидромодуль – 1:200 г:мл

растворению, усиливая кавитацию. Давление выше одной атмосферы подавляет кавитацию, снижая выход ГК. Таким образом, гидродинамическая кавитационная обработка биомассы дерева или торфа в водно-щелочных средах является достаточным условием для инициирования сложных процессов образования ГК из исследуемого растительного сырья.

Практический выход ГК находится в прямой зависимости от размера частиц исследуемого растительного сырья (рисунок 3).

Так, конверсия торфа в ГК более выражена, чем у коры сосны вследствие большей дисперсности

растительного сырья (рисунки 4) и, возможно, большей пространственной доступности компонентов растительного сырья по отношению к жидкой фазе (рисунок 4 а).

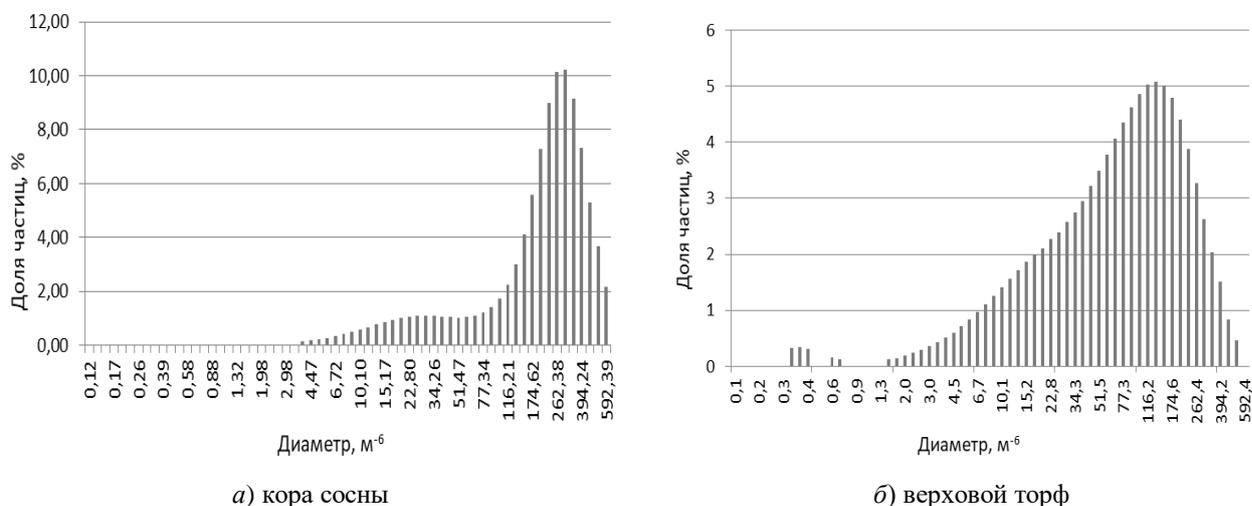


Рисунок 4 – Гранулометрический состав фракции менее 1 м⁻⁴

На рисунке 5 представлено влияние продолжительности механохимического воздействия на выход ГК.

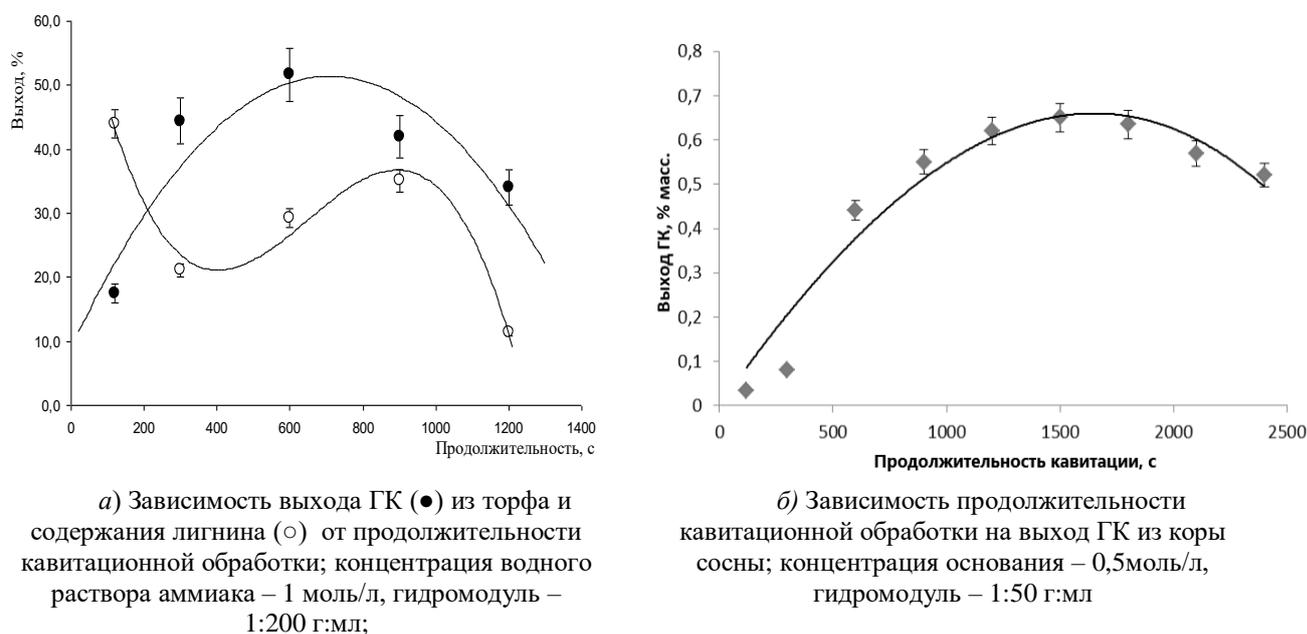
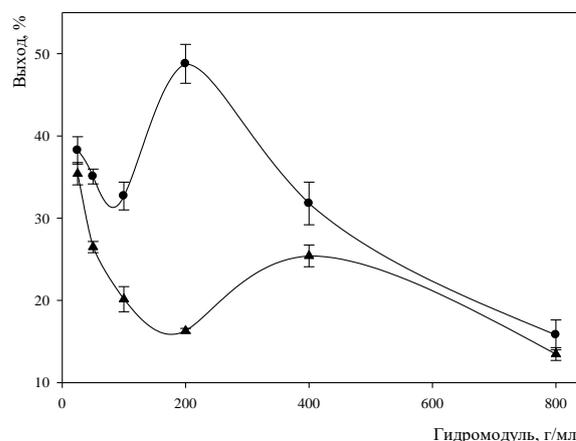
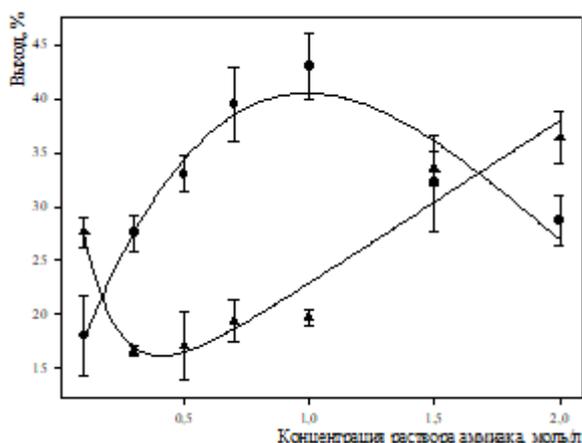


Рисунок 5 – Зависимость практического выхода гуминовых кислот от продолжительности кавитационной обработки

Графики имеют форму кривой с насыщением. Непрерывная механоакустическая генерация пероксида водорода обуславливает верхние экстремальные точки, вызванные деструкцией ГК при более длительном воздействии. Экстремальная точка кривой на графике является оптимальной продолжительностью механохимического воздействия, обеспечивающей максимальный практический выход ГК. Аналогичную форму имеют графики

зависимости практического выхода ГК от концентрации основания (рисунок 6а) и от гидромодуля реакционной смеси (рисунок 6б).



а) Зависимость выхода ГК (●) и содержания лигнина (▲) от концентрации основания; продолжительность кавитационной обработки - 300 с, гидромодуль - 1:400 г:мл

б) Зависимость выхода ГК из торфа (●) и содержания лигнина (▲) от гидромодуля кавитации; концентрация водного раствора аммиака - 1 моль/л, продолжительность кавитационной обработки - 300 с

Рисунок 6 – Зависимость выхода гуминовых кислот (ГК) от концентрации аммиака (а) и гидромодуля кавитации (б)

Верхняя экстремальная точка выхода ГК является оптимальной, поскольку дальнейшее увеличение концентрации щелочи или гидромодуля процесса приводит к гидролитическому разрушению образующихся ГК до водорастворимых веществ. Таким образом, оптимум технологических условий, обеспечивающий максимальный выход ГК, расположен в точке равновесия процессов окислительной гидролитической деструкции лигнина и свободно-радикальной конденсации продуктов этой деструкции. Влияние химической природы используемого основания фактически сводится к изменению степени полноты течения гидролитических процессов, в зависимости от гидролитической силы основания, поскольку данные процессы, в большей степени, затрагивают особенности молекулярного строения образующихся ГК.

На примере типичных для таёжной зоны Западной Сибири торфов, исследовано влияние ботанического состава и степени разложения на выход ГК. На основе данных элементного анализа рассчитаны брутто-формулы ГК и теплота их сгорания, получены ИК-спектры, определён практический выход ГК (таблицы 1 и 2).

Выход ГК обусловлен химическим составом торфа. Наибольший практический выход ГК обеспечивает торф древесной группы с наибольшим содержанием лигнина и высокой степенью разложения. Наименьший – торф моховой группы с низким содержанием лигнина и высоким содержанием углеводной части. Структуры молекул ГК, полученных из низинного типа торфа древесной и древесно-травяной группы, имеют наиболее «зрелый», сформировавшийся вид. «Зрелость» ГК косвенно оценена по изменениям элементного состава и коэффициента цветности (D_{465}/D_{650}) ГК.

В ряду ГК торфов древесной, древесно-травяной, травяной, моховой групп прослеживается закономерное уменьшение коэффициента цветности, общего содержания углерода, а также увеличение суммарного содержания элементного кислорода. Подобная закономерность прослеживается и для отдельных ботанических видов торфа при увеличении степени его разложения – R .

Таблица 1 – Характеристика исследуемых образцов ГК, выделенных из торфяной залежи водно-щелочной экстракцией

Образец	Глубина отбора, м	Вид торфа	Степень разложения (R), %	Выход ГК, %	D_{465}/D_{650}	Брутто формула	Негидролизующий 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
Примечание: продолжительность – 600 с, гидромодуль – 1:200 г:мл, концентрация основания – 1,1 моль/л								

Степень разложения напрямую связана с массовой долей лигнина. Использованный механохимический способ получения ГК эффективнее традиционной экстракции в 1,7 раза для верхового торфяного месторождения, и в 1,4 раза – для низинного. Для «Гряды» практический выход ГК возрастает в 1,5 раза, для мочажины – в 1,95 раза. Таким образом, механохимический способ получения ГК является более эффективным, в сравнении с экстракционным, и нивелирует различия величины среднего практического выхода ГК из месторождения верхового торфа гряды и мочажины. Средний практический выход ГК для верхового месторождения торфа составил 24,5 %. При этом используется вся биомасса торфяной залежи. Это позволяет утверждать о применимости данного способа получения ГК для промышленного использования в переработке торфяных месторождений верхового типа. Предложенное

технологическое решение позволяет использовать торф, добываемый экскаваторным методом на всю глубину залежи.

Таблица 2 – Характеристика исследуемых образцов ГК, полученных механохимически

Образец	Глубина отбора, м	Вид торфа	Степень разложения (R), %	Выход ГК, %	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
Примечание: продолжительность – 600 с, гидромодуль – 1:200 г:мл, концентрация основания – 1,1 моль/л								

Влияние степени разложения торфа на химический состав получаемых ГК описывается более сложными зависимостями. Причины этого кроются в сложной взаимосвязи двух противоположных процессов – окислительной деструкции и конденсации.

Как известно, полифенолы являются сильными акцепторами свободно-радикальных состояний. Радикалы полифенолов при этом подвергаются конденсации, образуя, в случае лигнина, ГК. Фенольные группы в составе ГК сохраняют устойчивость полимера к окислительной деструкции до тех пор, пока не происходит их полного окисления. Полное отсутствие фенольных групп в составе ГК приводит к гидролитической деструкции, вследствие которой массовая доля ГК в процессе механохимического воздействия начинает уменьшаться.

Кавитация 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 ГК. 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

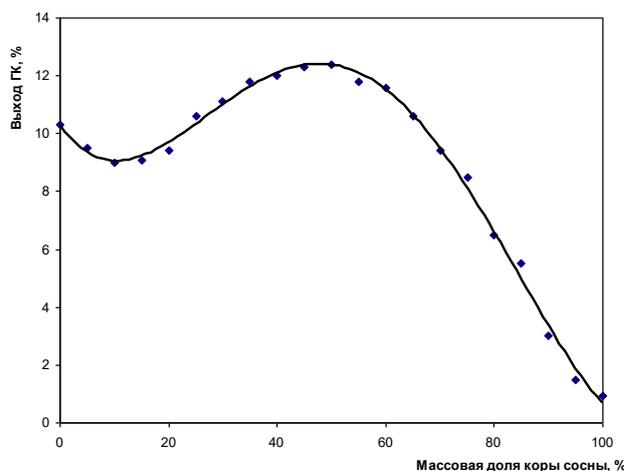


Рисунок 7 – Влияние массовой доли коры сосны в составе смеси растительного сырья на выход ГК; продолжительность – 1200 с, концентрация основания – 0,61 моль/л, гидромодуль – 1:100 г:мл

разложения менее 5 % позволяет существенно повысить практический выход ГК (рисунок 7). Оптимальным составом смеси, обеспечивающим максимальный выход ГК, является состав с массовым соотношением коры и торфа 1:1.

Таким образом, кавитационная обработка торфяного сырья в водно-щелочных средах – уникальный способ получения ГК, позволяющий более рационально использовать торфяные ресурсы и вовлечь в хозяйственную деятельность верховой тип торфа, характеризующийся низкой степенью разложения и являющийся основным для территории России.

Технологические условия, обеспечивающие максимальный практический выход ГК из древесных отходов лесопиления и торфа в исследуемом процессе, обобщены в таблице 3.

Таблица 3 – Условия, обеспечивающие максимальный практический выход ГК из растительного сырья (РС) в условиях механохимического воздействия

РС	Продолжительность, с	Гидромодуль, г:мл	Концентрация основания, моль/л сырья	Выход ГК, %
Торф	600	1:200	1,10	51,7
ОМДС	1200	1:133	0,75	10,5
Кора сосны	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, сократить число стадий до одной, объединяя в едином технологическом процессе стадии получения и экстракции ГК. Физико-химическими причинами увеличения практического выхода ГК являются:

цветности – D_{465}/D_{650} . Коэффициент цветности растёт для торфов, характеризующихся средней и низкой степенью разложения. В составе такого растительного сырья сохраняются лигноуглеводные связи, пространственно затрудняющие образование полядерных 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. Совместная механохимическая обработка смеси коры сосны и верховых сфагновых видов торфа со степенью

- химическая трансформация компонентов растительного сырья в ГК;
- уменьшение концентрации до оптимальных значений получения ГК;
- предварительное измельчение растительного сырья до предельных минимальных значений.

Особенности молекулярного строения ГК, получаемых механохимическим способом

Анализ строения ГК выполнен на основе сопоставления их химического состава с «нативными» ГК исходного торфа. Для определения массовых долей каркасной и периферической частей ГК, были проведены дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы образцов.

Все дифференциальные термические кривые исследуемых образцов ГК 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 ГК. Экзотермический эффект с максимальной интенсивностью при 510-540 °С связан с термодеструкцией полисопряженных ароматических структур каркасной части молекул ГК. По изменению массы образца из термогравиметрических кривых (ТГ) на основании ГОСТ 29127-91 рассчитаны значения убыли массы для соответствующих экзоэффектов ДТА кривых ГК – $\Delta m_{пер}$ и $\Delta m_{яд}$ (таблица 4).

Таблица 4 – Убыль массы ГК

Образец ГК	Номер образца	Убыль массы, %			
		$\Delta m_{пер}$	$\Delta m_{яд}$	$\Delta m_{пер<*>}$	$\Delta m_{яд<*>}$
Торфяное сырьё	1	36,1	58,9	38,0	62,0
Кавитация торфа в $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	2	43,4	52,5	45,2	54,7
Кавитация торфа в NaOH	3	36,6	60,4	37,7	62,3
Кавитация торфа в КОН	4	31,3	-	-	-
Кавитация ОМДС в КОН	5	37,6	59,5	38,7	61,3

<*> – в пересчёте на беззольное вещество

Определённая таким образом убыль массы $\Delta m_{пер}$ и $\Delta m_{яд}$ фактически характеризует соотношение долей каркасной и периферической частей молекул ГК. Для большей достоверности, соотношение доли каркасной и периферической частей ГК 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 ГК исходного верхового торфа. Несколько отличаются ГК, полученные в водном растворе 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 щелочи. Данное отличие в строении не является критическим и укладывается в общепринятые рамки представлений о строении ГК.

Данные элементного состава и рассчитанные на их основе атомные отношения (таблица 5), также подтверждают гуминовую природу полученных образцов.

Образцы, полученные механохимическим способом, имеют повышенное содержание алкильных фрагментов в структуре молекул и более низкое содержание кислородсодержащих функциональных групп.

Таблица 5 – Элементный состав и атомные отношения ГК

Эле- мент	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	-
<*> Образец 1 – ГК торфа; образец 2 – ГК продукта кавитации торфа в аммиаке; образец 3 – ГК продукта кавитации торфа в NaOH; образец 4 – ГК продукта кавитации торфа в KOH; образец 5 – ГК продукта кавитационной обработки оксиаммонизированной древесины сосны в KOH; образец 6 – ГК продукта кавитационной обработки коры сосны в KOH						

Наиболее значительны данные отличия для образца ГК, 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 (K_b), используемому при механохимическом воздействии. Традиционно электронные спектры гуминовых веществ являются характеристическими при описании степени сопряженности двойных связей ароматических фрагментов. Интенсивность окраски, при равной концентрации ГК, позволяет оценить соотношение периферической и каркасной частей ГК, при условии достаточной степени выраженности этих частей (таблица 6).

Таблица 6 – Оптические характеристики электронных спектров ГК

Образец <*>	$E_{465}^{0,005\%}_{465\text{нм}}$ 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
<*> Образец 1 – ГК торфа; образец 2 – ГК продукта кавитации торфа в аммиаке; образец 3 – ГК продукта кавитации торфа в NaOH; образец 4 – ГК продукта кавитации торфа в KOH; образец 5 – ГК продукта кавитации оксиаммонизированной древесины сосны в KOH					

На электронных спектрах исследуемых образцов присутствует гипохромный сдвиг, выраженный тем сильнее, чем более сильное (по константе основности) основание использовано при получении гуминового вещества. Таким образом, соотношение каркасной и периферической частей молекулы ГК определяется силой основания, используемого при механохимическом воздействии. Фактически, это свидетельствует об образовании гуминовых веществ из основных

компонентов клеточной стенки растительного сырья и ставит под сомнение гидролитическую деструкцию гумина в качестве единственного источника получаемых ГК.

Еще одной особенностью применения водного раствора аммиака в качестве среды процесса является образование более интенсивно окрашенных растворов гумата (образца №2). Допустимо предположить в данном случае образование некоторого количества хинониминных структур. Исследованные в работе формы органического азота данных образцов подтверждают сформулированное предположение. Допуская для образца №2 образование хинониминов, следует исключить для него описание соотношения каркасной и периферической частей ГК на основании данных электронной спектроскопии.

Согласно данным электронных спектров, образцы №2 и №5 можно охарактеризовать как наименее «зрелые». ГК образца №5, полученные из древесины сосны, имеют достаточно «рыхлую» структуру каркасной части и характеристически сопоставимы по данному критерию с ГК, выделяемыми из почв тундры.

Вискозиметрические исследования молекулярной массы ГК (таблица 7) подтверждают соответствие исследуемых образцов гуминовой природе.

Таблица 7 – Молекулярная масса (*M*) ГК

Образец №<*>	1	2	3	4	5
<i>M</i> , кг/кмоль	61400±2250	105500±5000	50000±5000	51000±4000	305000±4000
<*> Образец 1 – ГК торфа; образец 2 – ГК продукта кавитации торфа в аммиаке; образец 3 – ГК продукта кавитации торфа в NaOH; образец 4 – ГК продукта кавитации торфа в KOH; образец 5 – ГК продукта кавитации оксиаммонизированной древесины сосны в KOH					

Гипотетически, предполагая формирование периферической части ГК из полиозных фрагментов, образующихся в результате гидролитической механодеструкции, следует ожидать тем большей молекулярной массы, чем больше сила основания, использованного при кавитации. При этом следует учитывать особенности состава растительного сырья в части массовой доли полиоз.

Молекулярно-массовое распределение образцов ГК (рисунок 8) показывает наличие полидисперсной структуры полимера. Основная часть молекул полученных ГК, представлена фракцией с молекулярной массой порядка 50000 – 60000 кг/моль. Доля данной фракции обусловлена силой гидролитического действия основания, используемого в качестве щелочной среды при получении ГК, способствующей гидролитической деструкции периферической части её молекул.

Функциональный состав полученных ГК оценен на основании анализа интенсивности полос поглощения ИК-спектров ГК, которые свидетельствуют о схожести их строения по количественному и качественному составу (таблица 8).

Качественные и количественные характеристики функционального состава всех полученных автором ГК идентичны и соответствуют ГК торфов осоково-сфагновой топи. Анализ результатов количественной ЯМР ¹³C спектроскопии ГК

показал, что содержание ароматических фрагментов в большинстве препаратов составляет 19-37 % отн. (таблица 9).

Значение общей ароматичности (f_a) ГК, полученных механохимически, близко к значениям f_a гуминоподобных веществ, выделенных из оксиаммонизированных растительных остатков – 25 % отн., технических лигнинов – 25-27 % отн. и ГК торфа – 31-38 % отн.

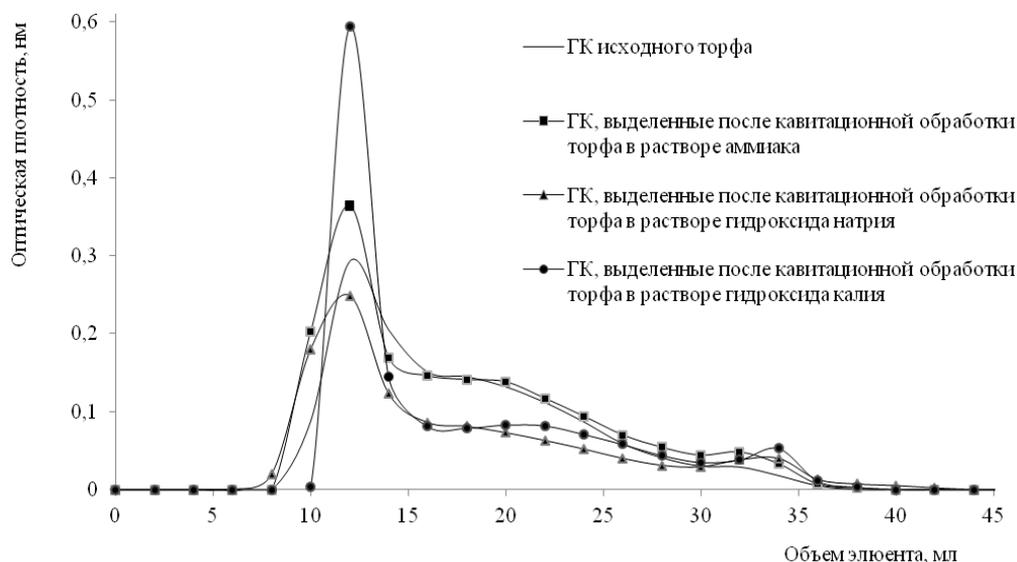


Рисунок 8 – Гель-хроматограммы полученных ГК

Таблица 8 – Спектральные характеристики ГК по ИК-спектрам

Образец<*>	ОН ₃₄₀₀ / С=C ₁₆₁₀	С=О ₁₇₂₀ / С=C ₁₆₁₀	С=О ₁₂₇₀ / С=C ₁₆₁₀	Салк. ₂₉₂₀ / С=C ₁₆₁₀	СО ₁₀₇₀ / С=C ₁₆₁₀	ОН ₃₄₀₀ / Салк. ₂₉₂₀	СО ₁₇₂₀ / Салк. ₂₉₂₀	СО ₁₂₇₀ / Салк. ₂₉₂₀	СО ₁₀₇₀ / 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

<*> Образец 1 – ГК торфа, образец 2 – ГК продукта кавитации торфа в аммиаке; образец 3 – ГК продукта кавитации торфа в NaOH; образец 4 – ГК продукта кавитации торфа в КОН, образец 5 – ГК продукта кавитации оксиаммонизированной древесины сосны в КОН, образец 6 – ГК продукта кавитации коры сосны в КОН

Заметное присутствие фрагментов деструкции лигнина в структуре молекулы ГК (см. таблицу 8) 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 α , β -O-4), а также по наличию сигнала в области 58 м. д., интерпретируемого как метоксильная группа. Расчет основан на относительном содержании атомов углерода в спектре ЯМР ¹³C, входящих в состав метоксильных групп. Количество арильных фрагментов рассчитано по количеству атомов углерода в СН₃O-группах, приходящихся на одно ароматическое кольцо лигнинов растений $n = 0,97$ (по аналогии с лигнином травянистых растений).

Доля ароматических атомов углерода лигнина ($q_{\text{Сар}}$), определена по формуле

$$q_{\text{Сар}} = q_{\text{СН}_3\text{О}} \cdot \frac{6}{n}, \quad (1)$$

где $n = 0,97$.

Таблица 9 – Фрагментный состав образцов ГК по ЯМР ^{13}C спектрам

Обозначение	Доля атома углерода в составе ГК, % отн.<*>					
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4	образец 5	образец 6
CO _{хин.}	4,7	5,5	3,8	–	7,1	3,5
C(O)ОН	1,1	1,7	1,7	12,6	0,9	8,4
C _{неорг}	–	–	–	1,1	–	0,6
C _{ар-O} , C _{ар-N}	2,5	2,2	2,7	1,0	8,8	1,7
C _{ар. C,H}	55,0	47,6	45,1	40,8	39,6	19,2
C _{углеводо}	8,1	9,4	11,9	–	1,4	1,5
C _{α,β-O-4}	–	–	–	–	4,3	0,4
СНО, СНN	17,6	13,3	12,6	11,9	9,5	11,5
СН ₂ О	5,14	3,6	3,32	4,5	5,7	0,8
СН ₃ О	8,9	7,7	7,29	6,6	6,4	3,1
C _{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
$\frac{f_a}{C_{\text{алк}} + \text{СНО} + \text{СН}_2\text{О} + \text{СН}_3\text{О}}$	0,46	0,49	0,45	0,44	0,99	-

<*> Образец 1 – ГК торфа, образец 2 – ГК продукта кавитации торфа в аммиаке; образец 3 – ГК продукта кавитации торфа в NaOH; образец 4 – ГК продукта кавитации торфа в KOH, образец 5 – ГК продукта кавитации оксаммонизированной древесины сосны в KOH, образец 6 – ГК продукта кавитации коры сосны в KOH

Рассчитанные значения $q_{\text{Сар}}$ свидетельствуют о значительном участии лигнина в формировании ароматической части молекулы ГК посредством конденсации. При этом участие лигнина в формировании структуры ГК тем заметнее, чем больше его доля в составе используемого растительного сырья.

Степень вовлеченности молекул лигнина в формирование структуры ГК оценена на основании параметра $q_{\text{лигн.}}$, рассчитанного по формуле (2).

$$q_{\text{лигн.}} = q_{\text{Сар}} + q_{\text{СН}_3\text{О}} + q_{\alpha,\beta\text{-O-4}} \quad (2) \quad \frac{f_a}{C_{\text{алк}} + \text{СНО} + \text{СН}_2\text{О} + \text{СН}_3\text{О}} \quad (3)$$

Участие лигнина в формировании молекул ГК при механохимическом способе их получения из древесины сосны достигает 34 % отн. Для ГК, полученных в результате кавитации торфа, не удалось выявить $\alpha,\beta\text{-O-4}$ лигнин-лигнинные связи, что говорит об отсутствии в структуре данных ГК лигнинных фрагментов.

Установлено, что доля алифатической части ГК, рассчитанная согласно (3), превышает в 1,5-2 раза долю ароматической части (см. таблицу 9).

Для образцов ГК № 5 и №2 следует отметить большую ароматичность, что подтверждает гипотезу об образовании дополнительного количества хинониминных структур при наличии водного раствора аммиака в качестве среды процесса. Наряду с этим, для образца №5 отмечено существенно большее участие лигнина в формировании структуры ГК по причине его большего содержания в исходном растительном сырье.

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 ГК свидетельствуют о заметном участии углеводных фрагментов в образовании молекул ГК при кавитации. Приняв за основу расчета углеводной части в структуре ГК относительное содержание аномерных атомов углерода в углеводных фрагментах спектра ЯМР ¹³С (С_{1_{угл}}, см. таблицу 8), в пересчете на ксиланы и маннаны, определена их доля в образцах:

$$C_{\text{угл}} = q_{\text{угл}} \cdot [C] \cdot \frac{M_{\text{угл}}}{12}, \quad (4)$$

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 ¹³С;

$M_{\text{угл}}$ – молекулярная масса углеводных колец ($M_{\text{угл}}$ ксилозы = 150).

Количество углеводных фрагментов у образцов ГК, рассчитанное по соотношению (4), для ГК из древесины сосны составило 8,6 % отн. и 9,3 % отн. для коры сосны, что сопоставимо с аналогичной величиной для ГК почв.

Интенсивный сигнал в области 29–30 м.д. спектра ЯМР ¹³С указывает на наличие алкильных фрагментов с длиной цепи более 7-ми атомов углерода в структуре полученных ГК. Из этого можно сделать вывод об участии воскоподобных веществ торфа в формировании структуры ГК.

На основании результатов количественной спектроскопии ЯМР ¹³С (таблица 10), определено содержание функциональных групп ГК.

Таблица 10 – Содержание функциональных групп в ГК

Функциональные группы	Содержание (C _x), % отн. <*>					
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4	образец 5	образец 6
СО _{кет.} , альд.	–	–	–	–	–	4,2
СО _{хин}	6,17	–	5,16	7,12	6,89	4,1
СООН	2,39	12,6	3,72	3,42	1,43	15,8
ОН _{фен}	3,64	–	10,88	2,96	8,82	–
ОСН ₃	12,89	9,94	10,88	11,00	6,87	4,0

<*> Образец 1 – ГК торфа, образец 2 – ГК продукта кавитации торфа в аммиаке; образец 3 – ГК продукта кавитации торфа в NaOH; образец 4 – ГК продукта кавитации торфа в КОН, образец 5 – ГК продукта кавитации оксаммонизированной древесины сосны в КОН, образец 6 – ГК продукта кавитации коры сосны в КОН

Увеличение общего количества полярных групп, наряду с близким значением числа ароматических фрагментов в структуре ГК, может указывать на возрастающую биологическую активность. Анализ фрагментного состава ГК показал, что полученные вещества наиболее близки к ГК верховых торфов с низкой степенью разложения. Вместе с тем, ГК, полученные механохимическим способом, отличает меньшее содержание ароматических фрагментов и большее содержание алкоксифрагментов. Образцы данных ГК обладают существенно более высоким содержанием гидрофильных фрагментов.

Все ГК содержат в своём составе органически связанный азот (таблица 11) в гетероциклической, гетероцепной, амидной формах в сопоставимых количествах, характерных для торфяных ГК района исследования.

Таблица 11 – Формы связанного азота в ГК

Формы азота	Содержание, % масс.				
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
Аммонийная	0,97±0,09	0,67±0,22	0,00	0,00	0,03±0,02
Легкогидролизуемая	0,33±0,11	0,94±0,41	0,15±0,06	0,11±0,02	1,39±0,33
Трудногидролизуемая	0,40±0,24	0,55±0,24	0,00	0,06±0,02	0,03±0,00
Негидролизуемая	0,97±0,09	1,20±0,00	1,96±0,00	1,10±0,08	0,46±0,04
Нитратная	0,89	0,50	0,14	–	–

<*> Образец 1 – ГК торфа, образец 2 – ГК продукта кавитации торфа в аммиаке; образец 3 – ГК продукта кавитации торфа в NaOH; образец 4 – ГК продукта кавитации торфа в KOH, образец 5 – ГК продукта кавитации оксаммонизированной древесины сосны в KOH, образец 6 – ГК продукта кавитации коры сосны в KOH

Химические превращения основных компонентов растительного сырья

В образовании ГК принимают участие все компоненты сырья (таблица 12).

Таблица 12 – Содержание основных компонентов в продуктах кавитационного воздействия верхового торфа (степень разложения – 20 %)

Компоненты	Количество, % масс.			
	в исходном торфе	после кавитационной обработки в растворе <*>		
		NH ₃ -H ₂ O	NaOH	KOH
Битумы	10,6±0,6	3,0±0,9	2,2±0,8	3,6±1,1
Лигнин	37,3±1,4	16,5±0,3	10,2±1,1	8,5±0,9
Целлюлоза	15,9±1,3	5,6±0,9	6,8±1,5	6,1±1,8
ГК	19,9±3,1	51,2±1,2	51,8±3,9	52,4±2,3

<*> - прочие условия кавитационной обработки сырья идентичны

Образование ГК из компонентов растительного сырья доказано опытом с повторной кавитационной обработкой промытого и высушенного твёрдого остатка (ТО) торфа (лишённого гуминовых веществ), в результате которой также образуются ГК с практическим выходом 14,0-15,1 %, в зависимости от используемого основания. Гуминовая природа образующихся веществ доказана сопоставлением элементного состава, данных ИК-спектроскопии, величин молекулярных масс, молекулярно-массовым распределением (таблицы 13-15, рисунок 9).

Таблица 13 – Элементный состав и атомные отношения ГК, полученных в растворе NaOH

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

<*> Экстракция торфа 0,1 н NaOH, кавитация торфа и ТО согласно таблице 3 (торф)

Отличительной особенностью искусственно полученных ГК является молекулярная масса и её мономолекулярное распределение. Наряду с образованием «новых» молекул, «нативные» ГК торфа в процессе кавитации увеличивают (M) в 1,7 раза вследствие конденсационных процессов.

Представленные данные свидетельствуют о значительном участии лигнина в данном процессе.

Таблица 14 – Характеристика относительной оптической плотности полос поглощения ИК-спектров ГК, полученных в растворе NaOH

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

<*> Экстракция торфа 0,1 н NaOH, кавитация торфа и ТО согласно таблице 3 (торф)

Таблица 15 – Молекулярные массы (М) ГК, полученных в растворе NaOH

Способ получения ГК<*>	ММ, Да
экстракцией торфа	61400±2250
кавитацией торфа	105500±5000
кавитацией ТО	517000±3260

<*> Экстракция торфа 0,1 н NaOH, кавитация торфа и ТО согласно таблице 3 (торф)

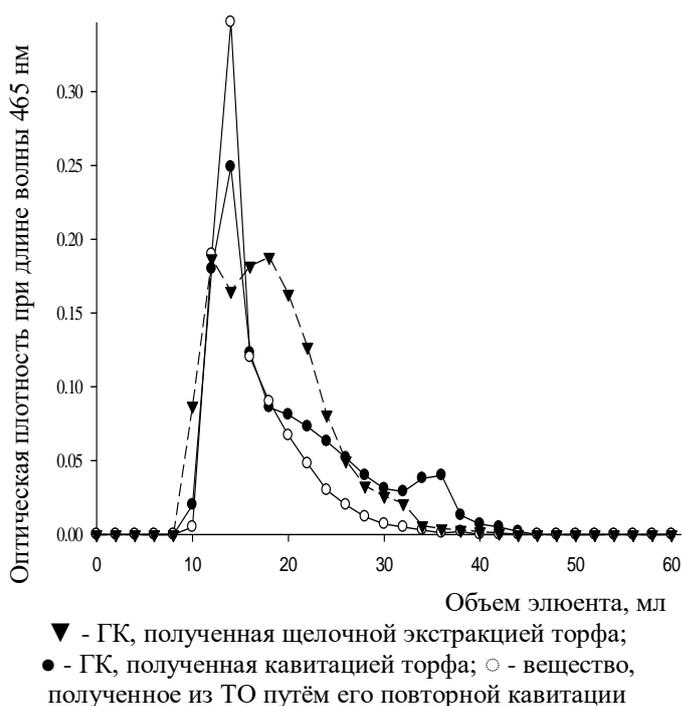


Рисунок 9 – Гель-хроматограммы полученных ГК

Сопоставление элементного состава диоксанлигнина (ДЛ), выделенного из исходного торфа и ТО, показало, что для последнего имеет место повышенное содержание углерода и водорода, на фоне снижения массовой доли кислорода (таблица 16).

Данные изменения указывают на конденсационные превращения, сопровождающиеся образованием воды.

Значения атомных отношений Н/С указывают на снижение степени ароматичности лигнина, обусловленное окислением арильной части фенилпропановых единиц (ФПЕ) лигнина.

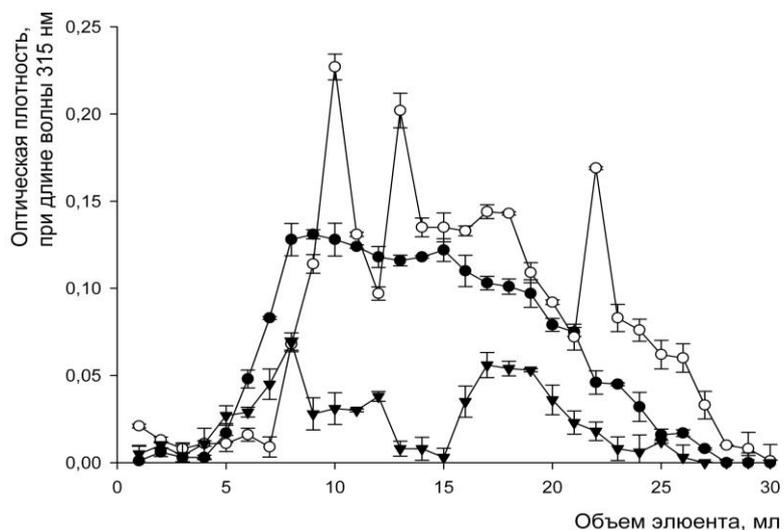
Таблица 16 – Элементный состав, атомные отношения и степень окисленности образцов лигнина

Образец	Содержание элементов, % масс.				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 _{ННЗ}	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

Уменьшение степени окисленности ω лигнина также подтверждает преобладание конденсационных процессов над окислительными при кавитации.

Процесс конденсации лигнина сопряжён с деметоксилированием ФПЕ с последующим образованием углерод-углеродных связей арил-арильной природы.

Постадийно процесс протекает следующим образом. На начальных этапах развития процесса кавитации лигнин интенсивно подвержен гидролизу по всем типам эфирных связей. Следствием чего является увеличение количества гидроксильных групп лигнина, чувствительных к окислительному действию пероксидного радикала и перекиси водорода, генерируемой механохимически. Далее происходит перенос свободно-радикальных состояний из раствора щёлочи на ФПЕ с образованием долгоживущих полифенольных макрорадикалов, способных рекомбинироваться между собой. Деметоксилирование ФПЕ приводит к образованию хинонных и гидрохинонных фрагментов, конденсирующихся по свободно-радикальному механизму.



Лигнин: ● – торфа, ○ – после кавитации торфа в аммиаке,
▼ – после кавитации торфа в NaOH

Рисунок 10 – Гель-хроматограмма лигнина

Данные геля-хроматографии также указывают на описанный порядок превращений лигнина. Механохимическое воздействие приводит к образованию двух фракций лигнина (рисунок 10).

Конденсационные превращения приводят к образованию фракции с большей молекулярной массой, а щелочной гидролиз α -O-4 и β -O-4 эфирных связей к накоплению фракции лигнина с меньшей молекулярной

массой. Следствием образования в растворе низкомолекулярных фракций лигнина является формирование каркасной части ГК при кавитационном воздействии.

ИК-спектроскопия позволяет оценить изменения функционального состава лигнина при механохимическом воздействии (таблица 17).

Таблица 17 – Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах лигнинов исследуемых образцов к лигнину исходного торфа

Образец	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

Из данных ИК-спектроскопии следует, что гваяцильные фрагменты лигнина (полоса поглощения при 1270 см^{-1}), подвержены гидролизу по простым эфирным связям (полоса поглощения при 1084 см^{-1}), включая β -углеродные связи фенилпропанового звена. Происходит деметоксилирование ФПЕ (полоса поглощения при 2920 см^{-1}). Интенсивность гидролиза, деметоксилирования и последующего окисления гидроксильных групп (уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3400 см^{-1}) тем выше, чем больше константа основности щёлочи процесса. Окисление сопровождается образованием карбонильных и карбоксильных групп, уменьшение интенсивности полос поглощения которых (1630 см^{-1} и 1740 см^{-1}), указывает на протекание реакций декарбоксилирования.

Окисление бензольных колец лигнина (полоса поглощения при 1600 см^{-1}) взаимосвязано с изменением числа карбонильных групп. Это связано с бензохиноновой 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} , характеризующей число ароматических полисопряженных связей в препаратах лигнина (таблица 18).

Таблица 18 – Относительная характеристика 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-дигидроксibenзойной кислоты (таблица 19).

Таблица 19 – Функциональный состав лигнинов торфа, подвергнутого кавитационной обработке в различных щелочах

Образцы	Содержание групп, % масс.		
	–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 лигнин накапливают фенольные и карбонильные группы, гипотетически входящие в состав хинонных и

гидрохинонных фрагментов. Дальнейшее окисление фрагментов 3,4-дигидрокси-бензойной 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.

Углеводная часть растительного сырья также подвержена значительным изменениям (таблица 20). Снижение её массовой доли в твёрдом остатке (см. таблицу 11), наряду с существенным уменьшением степени полимеризации целлюлозы (таблица 21), указывает на гидролитическую деструкцию в процессе кавитации растительного сырья в растворе щелочи.

Таблица 20 – Содержание основных компонентов в составе древесины сосны, и продуктах её механохимического воздействия

Компонент	Количество, % масс.		
	древесина сосны	продукт трибохимического окисления древесины сосны персульфатом аммония (ОМДС)	продукт кавитации ОМДС
Экстрактивные вещества	2,4±0,0	0,4±0,1	0,8±0,2
Холоцеллюлозы	72,1±0,1	33,6±0,2	–
Целлюлоза	39,6±0,1	33,0±0,3	8,1±0,2
Лигнин	26,1±0,0	35,0±0,1	49,9±0,1
Гуминовые кислоты	–	0,2±0,0	10,5±0,2
Водорастворимые вещества	-	31,0±0,1	31,0±0,1

Таблица 21 – Степень полимеризации образцов целлюлозы

Образец целлюлозы	Степень полимеризации
Выделенная из исходного торфа	215
Выделенная из ОМДС	130
Выделенная из ТО торфа в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84
Выделенная из ТО торфа в растворе NaOH	72
Выделенная из ТО торфа в растворе КОН	70
Выделенный из продукта кавитации ОМДС	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 22).

Таблица 22 – Элементный состав и атомные отношения целлюлозы

Образец целлюлозы	Содержание элементов, % масс.				Н/С	О/С	N/C
	С	Н	N	О			
Исходный торф	41,6±0,1	5,8±0,0	2,1±0,0	50,5	1,6	0,9	0,04
ОМДС	38,5±0,3	5,9±0,1	0,9±0,0	54,7	1,8	1,1	0,02
Торф, кавитированный в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38,4±0,3	4,9±0,0	1,1±0,0	55,6	1,5	1,1	0,02
Торф, кавитированный в NaOH	37,6±0,3	4,1±0,1	0,6±0,0	57,7	1,3	1,1	0,01
Торф, кавитированный в КОН	37,8±0,2	3,9±0,0	0,5±0,0	57,8	1,2	1,1	0,01
Продукт кавитации ОМДС	38,4±0,3	5,1±0,0	1,1±0,0	55,4	1,6	1,1	0,02

Интенсивность окисления целлюлозы также определяется силой основания, использованного в процессе кавитации. Деструкция полиозы сопровождается значительным уменьшением элементного углерода. Предположительно, на стадии трибохимической обработки сырья окислению подвергается первичный гидроксил глюкозидного кольца, 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. Результаты анализа функционального состава целлюлоз подтверждают правоту данного предположения (таблица 23).

Таблица 23 – Функциональный состав целлюлозы

Образец целлюлозы	Количество, % масс.		
	-COOH	C-OH	C=O
Выделенный из исходного торфа	3,76±0,21	8,02	1,86±0,14
Выделенный из торфа, обработанного в водном растворе NH ₃ ·H ₂ O	2,23±0,28	6,77	1,88±0,07
Выделенный из 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. Данный критерий предопределяет интенсивность щелочного гидролиза полиоз и возможность окислительного расщепления глюкозидного кольца в полимере.

Согласно ИК-спектроскопии, в молекуле целлюлозы происходит уменьшение числа первичных гидроксильных групп (полосы поглощения при 2922 см⁻¹, 1280 см⁻¹), уменьшение общего числа карбоксильных (полоса поглощения при 1740 см⁻¹) и карбонильных групп (полоса поглощения при 1630 см⁻¹). Сохранение полос поглощения при 2922 см⁻¹ 1280 см⁻¹ при уменьшении их интенсивности указывает на то, что первичные гидроксилы окисляются в цепи полимера нерегулярно. Вследствие этого молекула окисленной целлюлозы построена из случайно повторяющихся остатков мономеров глюкозы, глюкуроновой кислоты, ксилозы и продуктов их дальнейшего окисления.

Исследование петролейных экстрактов торфяного воска, выделенных из ТО торфа, показало, что его массовая доля в процессе кавитации существенно снижается (таблица 24). При этом воск подвержен окислению и фиксации азота из водно-аммиачного раствора реакционной среды (таблица 25).

Таблица 24 – Практический выход торфяного воска

Исследуемый образец	Практический выход воска, % масс.
Исходный торф	2,57±0,30
ТО	2,34±0,39
ТО в пересчете на исходное вещество	1,17

Кавитационная обработка торфа способствует конденсационным превращениям воска, выражающимся в уменьшении числа кислородсодержащих

групп и образовании на их месте углерод-углеродных связей. Уменьшение отношения О/С указывает на вовлеченность кислородсодержащих функциональных групп в конденсационные процессы. Вероятный механизм конденсационных превращений восков – альдольная конденсация.

Таблица 25 – Элементный состав и атомные отношения воска

Образец воска	Содержание элементов, % масс.				Н/С	О/С	N/C
	N	C	H	O			
Исходный торф	0	77,2±0,9	10,9±1,4	12,6±2,3	0,847	0,058	0
Оксиаммонизированный торф	0,4±0,0	79,0±0,7	12,6±0,1	8,0±0,7	0,957	0,038	0,004

Элементный состав воска указывает на фиксацию азота через образование карбамидных групп. Возможность такого рода превращений подтверждается данными ИК-спектроскопии. Так, у воска ТО, наблюдается увеличение полос поглощения при длине волн 720, 1462, 2920 и 2850 см⁻¹, указывающее на рост числа метиленовых групп. На увеличение числа карбонильных и карбоксильных групп указывает рост интенсивности полос поглощения при 1720 и 1740 см⁻¹. На образование дополнительного количества гидроксильных групп, связанных с вторичным атомом углерода, указывает рост интенсивности полосы при 1080 см⁻¹.

Порядок образования гуминовых веществ из древесных отходов и торфа при гидродинамическом кавитационном воздействии

Автором установлено, что при трибохимическом ведении окислительного аммонолиза ЛУМ 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. Наряду с образованием углерод-углеродных связей, конденсационные процессы лигнина протекают с образованием структур типа α,β-диарильного эфира гваяцилглицерина и сложноэфирных групп (рисунок 11).

При дополнительном гидродинамическом кавитационном воздействии вследствие много большего гидромодуля и большей силы основания существенно усиливаются гидролизные процессы всех типов эфирных связей (см. таблицу 17). Непрерывная механоакустическая генерация перекисных групп приводит к дополнительной свободно-радикальной конденсации, через образование С-С или С-N связей (рисунок 12).

Таким образом, происходит образование каркасной части гуминовой кислоты. Представленная схема реакции показывает значительное соответствие продукта реакции гипотетическим структурным формулам ГК, предложенным Драгуновым и Стивенсоном.

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

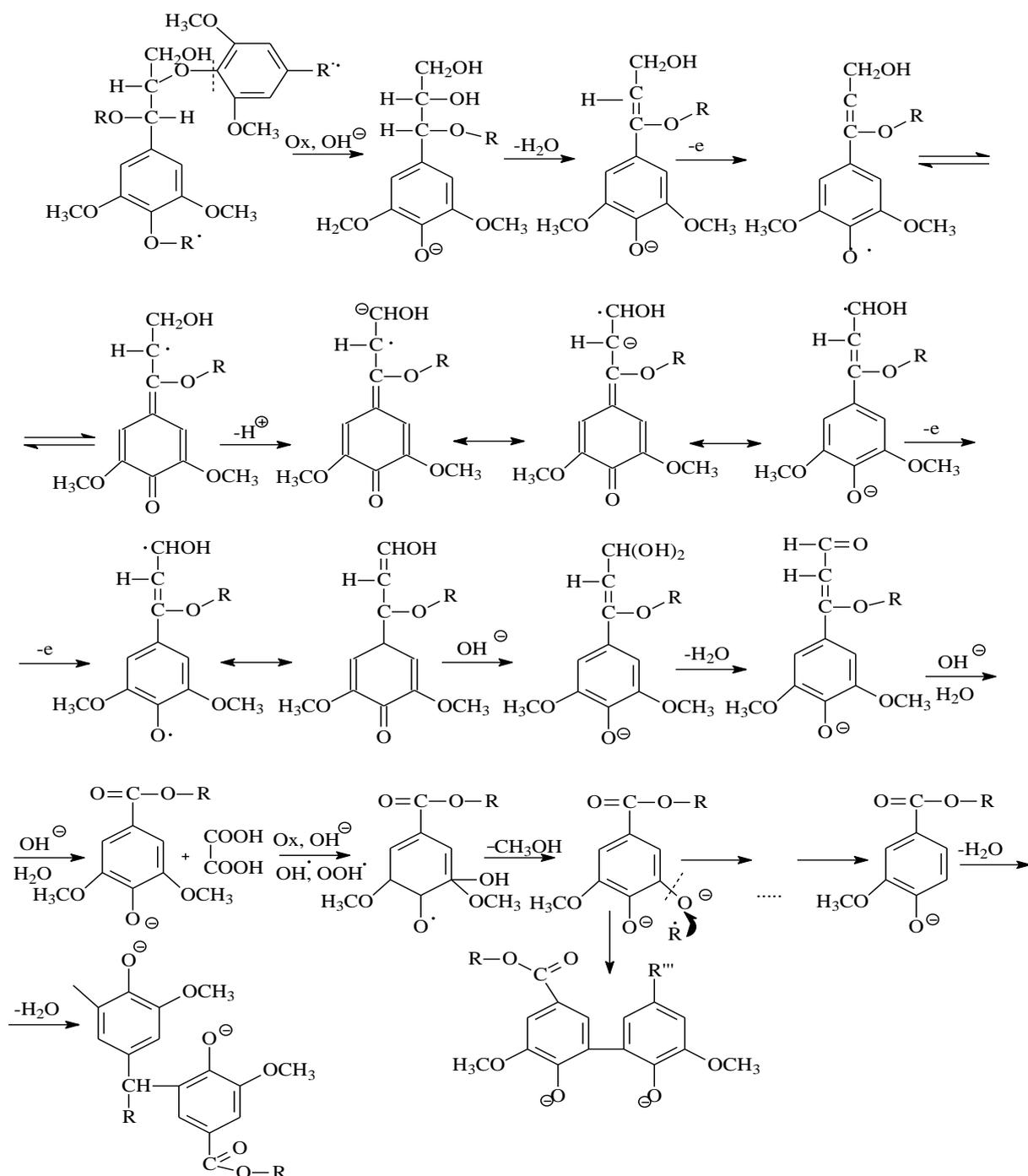


Рисунок 11 – Схема превращений лигнина при трибохимическом воздействии

Формируемая таким образом из глюкозидных фрагментов периферическая часть гуминовых кислот в процессе их образования также подвержена окислению и связыванию азота (рисунок 13).

Таким образом, в щелочной среде одновременно протекают два разнонаправленных процесса: щелочного гидролиза углеводной части и щелочной окислительной конденсации лигнина. Продуктом подобного превращения основных компонентов клеточной стенки растений является образование полимера нерегулярного строения, обладающего всеми атрибутами ГК, согласно теоретическим воззрениям академика Орлова Д.С. на химическую природу гуминовых веществ.

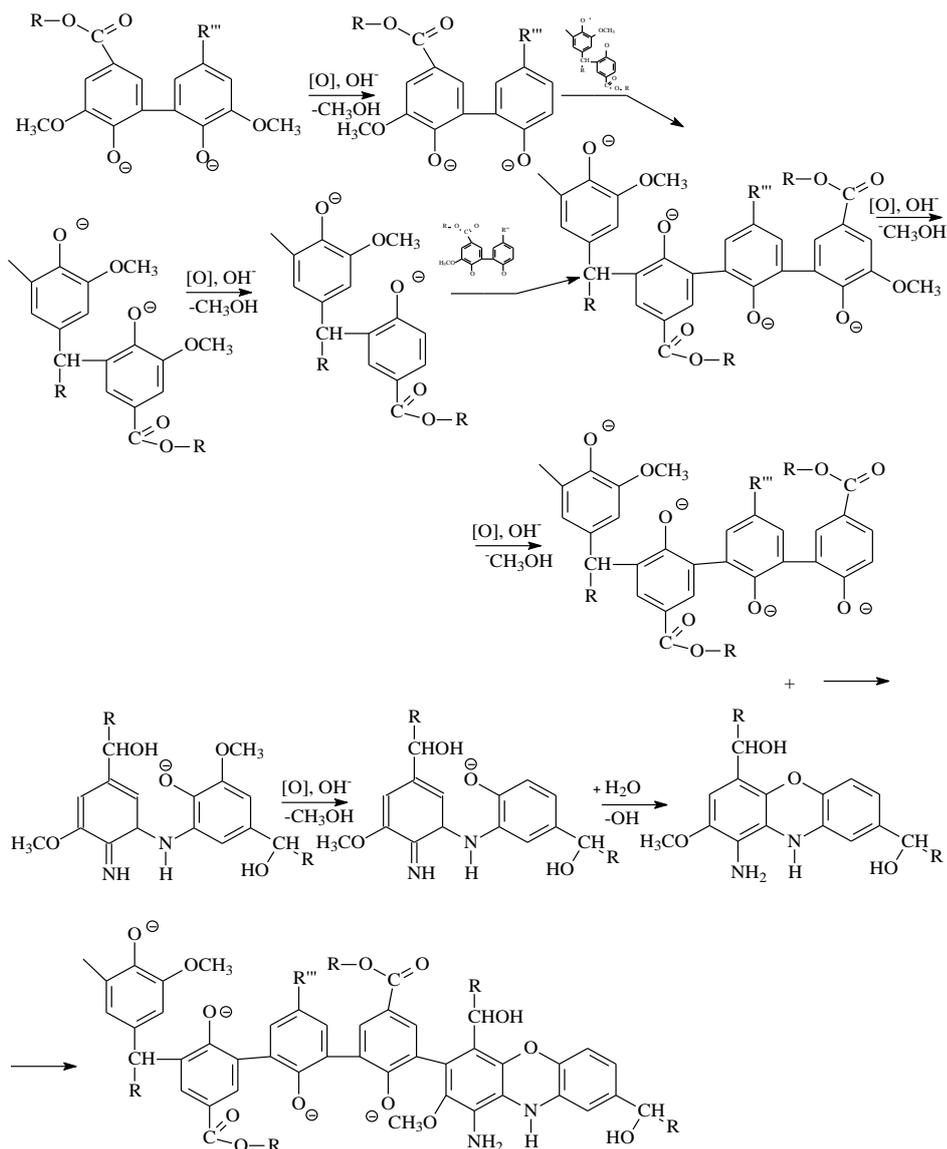


Рисунок 12 – Схема превращений окисленного триоксиметически лигнина при дополнительном кавитационном воздействии

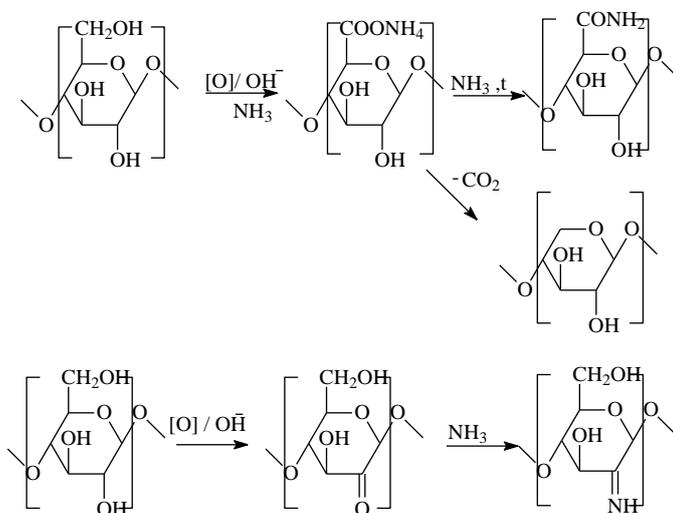


Рисунок 13 – Схема превращений полиоз при механохимическом воздействии

Технологические основы получения растворов гуматов

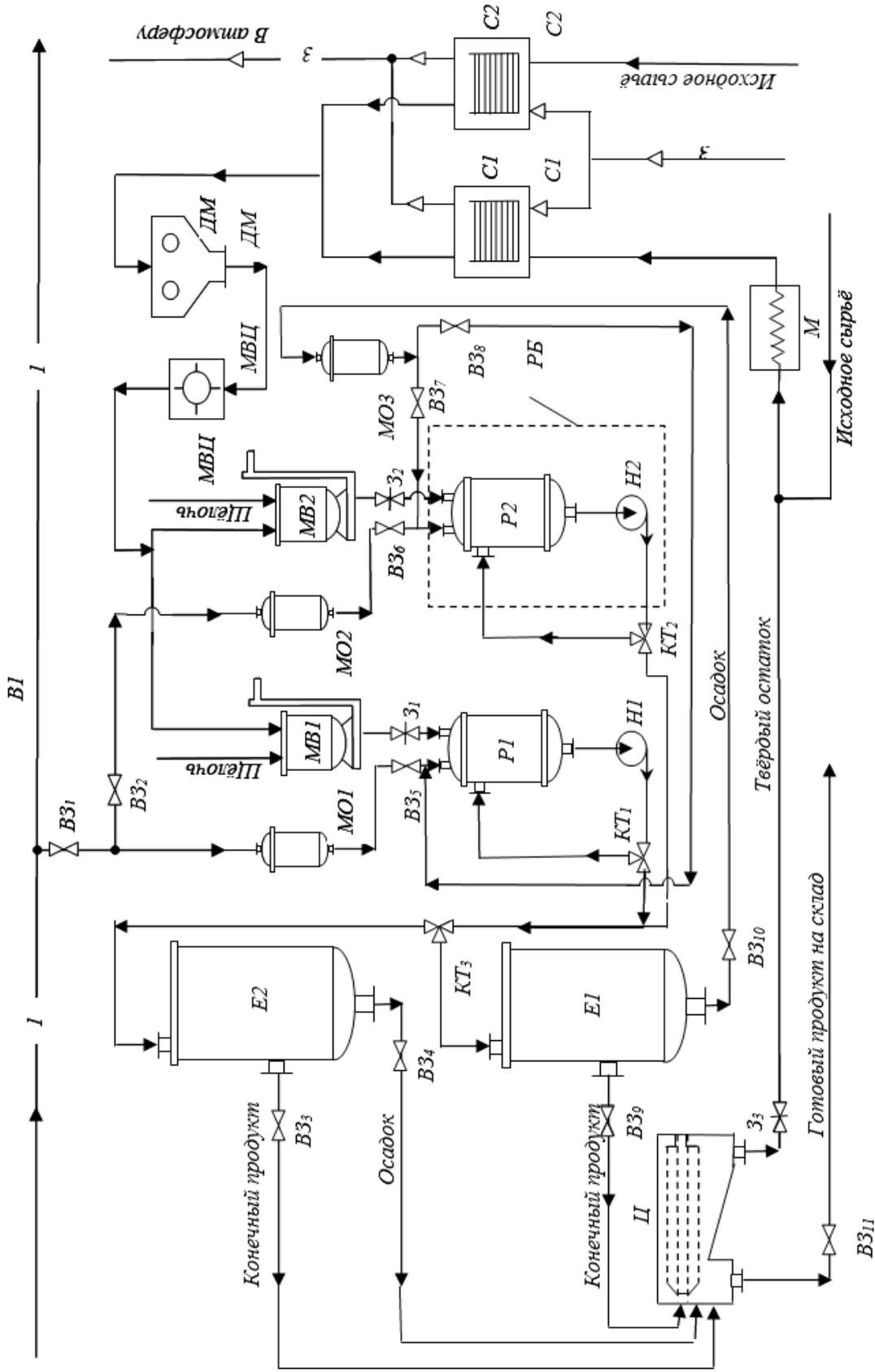
На основе разработанных теоретических основ механохимической переработки древесных отходов лесопиления и торфа в гуминовые вещества создана и апробирована опытно-промышленная установка по производству жидких гуминовых удобрений под торговыми марками «Лигновит» и «Гумовит». Производственные объёмы установки обусловлены прогнозным уровнем потребления гуматов в Уральском ФО и составляет 350 м³/год для «Гумовит» и 250 м³/год для «Лигновит». Растительное сырьё: кора хвойных пород, с массовой долей коры (*Pinus sylvestris*) 95 % (отход АО «Югорский лесопромышленный холдинг») и верховой торф региона исследования. Установка включает в себя три основных блока: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок выделения продукта и его розлива (рисунок 14).

Товарные продукты установки – 2 % и 1 % (масс.) растворы гумата аммония «Гумовит» и гумата калия «Лигновит», получаемые механохимически. В технологическом процессе нет жидких и твёрдых производственных отходов, так как реализован принцип полной конверсии сырья в удобрения, достигаемый повторной переработкой твёрдого отхода.

Технологическая инновация (таблицы 26, 27) заключается в совмещении процессов экстракции и искусственной гумификации растительного сырья в единый процесс, позволяющий оптимизировать энергетические и временные затраты за счёт механоактивации. Отход производства 2 %-го раствора гумата является сырьём для производства 1%-го раствора. Образующийся в результате повторной переработки остаток растительного сырья смешивается с исходным торфом, раскисляя его и снижая суммарный расход сырья. Расход щёлочи понижен до оптимальных значений, концентрация щёлочи уменьшается в 50 раз. Значение рН раствора снижается до 10-12 единиц в готовом продукте.

Механохимическое генерирование окислителя позволяет исключить его применение в качестве дополнительного внешнего реагента. Технология позволяет изменять объёмы производства с учётом конъюнктуры рынка и широкого перечня растительного сырья. Удобрения обладают повышенной биологической активностью, что позволяет им конкурировать качеством.

Основные экономические показатели производства (таблица 26) показывают, что численные значения чистого дисконтированного дохода (*NPV*) получают 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.



Условное обозначение: C1, C2 – сушилки, ДМ – дробилка молотковая, МВЦ – мельница виброцентробежная; MB1, MB2 – мерник весовой, MO1-3 – мерник объёмный, P1, P2 – реактор, H1, H2 – насос кавитационный, РБ – реакторный блок, E1, E2 – ёмкость-сборник суспензии, Ц – центрифуга, М – мешалка шнековая; B31,41 – вентиль запорный, 31,33 – задвижка; КТ1,3 – вентиль трёхходовой.

Технологические потоки, трубопроводы: -I-I – вода; -3-3 – воздух; B1 – водопровод хозяйственно-питьевой.

Рисунок 14 – Технологическая схема укрупнённой опытно-промышленной установки по производству жидкого резинового удобрения «Лигновит»

Таблица 26 – Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода на 1 м ³ готового продукта			Примечания
	единица измерения	по проекту		
		2 %	1 %	
«Лигновит»				
Кора сосны	кг	32,56	–	–
Торф	кг	32,56	–	–
Гидроксид калия	кг	46,51	27,88	–
Вода	л	1516,30	474,94	Питьевая по ГОСТ Р 51232-98
Электроэнергия	кВт	171,8	110,3	–
Потребительская тара	шт.	200/100/50/33,3		ПЭТ-тара или полиэтиленовая канистра ёмкостью 5/10/20/30 литров
«Гумовит»				
Торф	кг	65,12	–	–
Аммиак водный	л	257,11	147,79	Массовая доля 25 %
Вода	л	1305,35	355,09	Питьевая по ГОСТ Р 51232-98
Электроэнергия	кВт	171,8	110,3	–
Потребительская тара	шт.	200/100/50/33,3		ПЭТ-тара или полиэтиленовая канистра ёмкостью 5/10/20/30 литров

Таблица 27 – Основные расчётные экономические показатели производства жидких гуминовых удобрений «Лигновит» и «Гумовит»

Объем, м ³	Номер платежа	Расчетный период (год)	Величина финансового потока CF _i , руб.	Показатель дисконтирования (1+r) ⁱ	CF _i /(1+r) ⁱ	NPV, руб.
0	1	0	-1000000			-1000000
5,09	2	1	101626	1,15	88371	-911629
7,80	3	2	139591	1,323	105551	-806078
9,60	4	3	235617	1,521	154922	-651156
12,00	5	4	503926	1,749	288121	-363035
13,20	6	5	598260	2,011	297441	-65595
13,92	7	6	667757	2,313	288690	223095

Биологическая активность полученных гуминовых веществ

Исследования биологической активности полученных гуминовых веществ выявили их качественное и количественное соответствие гуминовой природе. Установлено, что наибольшей биологической активностью обладают удобрения, полученные из смеси коры сосны и верхового торфа, а также из смеси верховых торфов региона исследования. Данные образцы под товарными марками «Лигновит» и «Гумовит» выработаны опытно-промышленными партиями, испытаны на научных и производственных полях площадью до 50 га для открытого и 1,5 га для защищённого грунта коллективами АНИИСХ, НИИСС, ЗСОС, ОАО «Индустриальный», АО «Агрофирма», КФХ «Хромушин Б.Л.».

Агрохимические исследования опытных образцов жидких гуминовых удобрений показали, что:

- обработка зелёных черенков вишни и черноплодной рябины рабочим раствором «Гумовит» в концентрации 50 мл/л с экспозицией черенков 16 ч обеспечивает, в среднем, ускорение образования корней на 2 и 6 сут соответственно; увеличение выхода однолетних саженцев в 1,7 и 2,4 раза, по сравнению с обработкой водой. По степени влияния на укореняемость, рост, развитие надземной части, корневой системы, выход и качество однолетних саженцев, «Гумовит» не уступает индолилмасляной кислоте и может использоваться в качестве стимулятора корнеобразования;

- предпосевное замачивание семян огурца и капусты белокочанной рабочим раствором «Гумовит» способствует прибавке урожая на 17,0 и 12,8 % соответственно. Обработка семян «Гумовит» повышает массовые доли сухих веществ, сахаров и витамина С в урожае, снижает содержание нитратов в огурце в 4 раза, в капусте белокочанной – в 2,2 раза, способствует большему накоплению сахаров (на 9-22 %), витамина С (на 7-18 %) повышает содержание каротиноидов в урожае моркови (в 0,15-1,38 раза), сокращая сроки созревания овощной продукции и повышая её товарность;

- предпосевное замачивание семян яровой и озимой пшеницы растворами ГК, полученными из древесины сосны и торфа механохимически, обеспечивает прибавку урожая на 17,6-19,8 % для яровой и 18-50 % для озимой пшеницы. Повышает содержание клейковины (белка) в зерне на 1,6 % абс.;

- применение «Гумовит» и «Лигновит» на целинных подзолистых суглинистых почвах по вегетирующим посевам овощных культур позволяет повысить урожайность моркови, репы, картофеля, лука репчатого в 1,3-2,7 раза в агроклиматических условиях средней тайги Западной Сибири;

- «Гумовит» и «Лигновит» обладают свойствами агромелиорантов в отношении лесных почв. Их многократное внесение способствует накоплению органического вещества в пахотном горизонте в 1,2-1,6 раза, снижению уровня кислотности почвы, повышая в ней содержание подвижных форм элементов минерального питания – аммонийного азота, фосфора;

- пятикратное внесение ГК автора по вегетирующей фитомассе луга (в таёжной зоне) с концентрацией ГК $5 \cdot 10^{-3}$ % (масс.) и расходом рабочего раствора 2 л/м² увеличивает продуктивность луга в качестве сенокоса в 1,5-2 раза, повышает кормовую ценность сена за счёт увеличения доли злаковых и бобовых растений в травостое, а также уровень плодородия почвы. Применение жидких гуминовых удобрений, как комплексного азотно-фосфорно-калийного органоминерального удобрения, является наиболее эффективным способом повышения продуктивности лугопастбищных угодий. Наибольший агромелиоративный эффект на биогеоценоз оказывают простые жидкие гуминовые удобрения, содержащие действующее вещество в виде водно-аммиачного раствора гумата аммония. Применение ГК автора за трехлетний период позволила существенно повысить уровень плодородия почвы луга.

Биологическая активность ГК, полученных автором, обусловлена ауксиноподобным влиянием удобрений на развитие ризосферы и наземной части фитомассы растений. Применение ГК, полученных автором, при возделывании корнеплодов наиболее оправдано, поскольку биологическое действие способствует увеличению товарной части урожая. Наряду с увеличением массы корнеплода, происходит увеличение его массовой доли.

Агромелиоративный эффект применения ГК автора выражается в замещении процесса оподзоливания почвы процессом гумусообразования. На это, в частности, указывает интенсивное накопление органического вещества почвы всеми почвенными горизонтами, включая подзолистый, на естественном суходольном лугопастбищном угодье при внесении жидких гуминовых удобрений автора. Поскольку органически связанный азот напрямую обусловлен массовой долей органического вещества почвы, почвенные горизонты в сопоставимых долях с органическим веществом накапливают аммонийный азот.

Установлено, что биологическая активность применения жидких гуминовых веществ в растениеводстве может быть повышена при совместном внесении полученных автором жидких гуминовых веществ с минеральными удобрениями в виде водно-щелочных растворов.

С декабря 2018 г. ООО «ХимТехнологии» внедрила в производство разработки автора, на регулярной основе производит и реализует гуминовые удобрения «Лигновит» и «Гумовит» региональному тепличному комбинату АО «Агрофирма».

Применение полученных гуминовых кислот в производстве строительных материалов

Одна из наиболее распространенных технологий получения неавтоклавного ячеистого бетона базируется на формировании отверждённой пены, образующейся в результате реакции между металлическим алюминием и щёлочью, протекающей в бетонном растворе. Для этого в реакционную смесь вводят порядка 30-75 % цемента и 1-1,5 % гидроксида натрия или 20-30 % оксида кальция, 0,1 % алюминия. Исследованы характеристики ячеистого бетона (таблице 28), полученного с применением описанной рецептуры, включающей авторскую ГК. Исследованный образец содержит: алюминия – 0,077 %, двууглекислого натрия – 0,3 %, цемента – 20,7 %, минерального наполнителя – 61,7 %. Массовая доля ГК в исследуемом образце – 0,17 %.

Таблица 28 – Влияние присутствия ГК на пористость и прочность на сжатие ячеистого неавтоклавного бетона по ГОСТ 10180-90

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

Введение ГК, полученных автором, в структуру бетона, позволяет облегчить изделие на 10 %, сохранив его прочностные характеристики.

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 оёса 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 $2 \text{ дм}^3/\text{м}^2$). 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 очёса. 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.

Работы, опубликованные по теме диссертации**Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы SCOPUS и Web of Science:**

1) Дудкин, Д. В. Малоотходная технология получения растворов гуминовых веществ из торфа различного ботанического состава и степени разложения / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Химия растительного сырья. – 2018. – №2. – С. 175-182. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprgm.2018023356>, автора – 0,31 п.л.

2) Дудкин, Д. В. Химические превращения восков в процессе механохимической обработки торфа в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т.25. – №2. – С. 173-177, автора – 0,19 п.л.

3) Дудкин, Д. В. Трансформация углеводной части вторичного растительного сырья, подвергнутого кавитации в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т.24, №6. – С. 753-759, автора – 0,25 п.л.

4) Дудкин, Д. В. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на состав гуминовых кислот, полученных механохимическим способом / Д. В. Дудкин, Е. А. Заров, А. С. Змановская // Химия растительного сырья. – 2016. – №2. – С. 109-116. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprgm.2016021005>, автора – 0,25 п.л.

5) Дудкин, Д. В. Химические превращения лигнина торфа, подвергнутого сонолизису в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, №1. – С. 23-27, автора – 0,13 п.л.

6) Дудкин, Д. В. ЯМР-спектроскопия гуминовых кислот, полученных при механохимической обработке растительного сырья в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т.23. – №1. – С. 33-37, автора – 0,13 п.л.

7) Дудкин, Д. В. Особенности молекулярного строения гуминовых кислот, полученных в условиях санации растительного сырья в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева, А. С. Змановская // Химия растительного сырья. – 2015. – №1. – С. 147-154. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprgm.201501384>, автора – 0,31 п.л.

8) Дудкин, Д. В. Образование гуминовых кислот при кавитационном воздействии на торф в водно-щелочных средах / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т.22. – №2. – С. 121-123, автора – 0,06 п.л.

9) Дудкин, Д. В. О формах органически связанного азота продуктов искусственной гумификации лигноуглеводных материалов / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Химия растительного сырья. – 2013. – №4. – С. 207-211. DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprgm.1304207>, автора – 0,13 п.л.

10) Змановская, А. С. Изменение химического состава основных компонентов торфа при кавитационном воздействии / А. С. Змановская, Д. В. Дудкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т.21. – №3. – С. 357-361, автора – 0,13 п.л.

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

11) Дудкин, Д. В. Мелиоративная роль жидких гуминовых удобрений на суходольных лугопастбищных угодьях средней тайги Западной Сибири / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева, А. А. Пименова // Инновации и продовольственная безопасность. – 2020. – № 1(27) – С. 55-65, автора 0,20 п.л. DOI:10.31677/2311-0651-2020-27-1-55-65

12) Дудкин, Д. В. Механохимическая технология переработки коры сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris*) в жидкое гуминовое удобрение / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // АгроЭкоИнфо. — 2018. — №2. — URL : http://agroecoinfo.narod.ru/journal/СТАТУИ/2018/2/st_255.doc, автора – 0,34 п.л.

13) Дудкин, Д. В. Оценка эффективности жидких гуминовых удобрений как почвенных мелиорантов и стимуляторов роста на подзолистой целинной почве средней тайги Западной Сибири / Д. В. Дудкин, А. А. Пименова, И. М. Федяева, О. И. Морозова // АгроЭкоИнфо. —

2018. – №1. – URL : http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2018/1/st_137.doc, автора – 0,32 п.л.

14) Дудкин, Д. В. Практика применения гуминового препарата Гумовит в качестве стимулятора корнеобразования при размножении аронии черноплодной (*aronia melanocarpa*) / Д. В. Дудкин, Т. Е. Бояндина // Вестник Новосибирского государственного аграрного университета. – 2017. – №2(43). – С. 24-31, автора – 0,19 п.л.

15) Дудкин, Д. В. Практика применения гуминового препарата «Гумовит» в качестве стимулятора корнеобразования при размножении вишни степной / Д. В. Дудкин, Т. Е. Бояндина // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. – 2017. – №1(50). – С. 20-30, автора – 0,31 п.л.

16) Дудкин, Д. В. Практика применения искусственно полученных гуминовых кислот на овощных культурах в условиях Алтайского приобья / Д. В. Дудкин, Е. В. Кашнова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2015. – №6(56). – С. 28-31, автора – 0,06 п.л.

17) Дудкин, Д. В. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность яровой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны Алтайского края / Д. В. Дудкин, П. А. Литвинцев // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2013. – №6(44). – С. 47-50, автора – 0,06 п.л.

Патенты:

18) Способ гумификации растительного сырья: пат. 2581531 Рос. Федерация : МПК⁷ 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, автора – 0,19 п.л.

19) Способ гумификации растительных материалов: пат. 2442763 Рос. Федерация : МПК⁷ 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, автора – 0,19 п.л.

20) Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа: пат. 2429214 Рос. Федерация : МПК⁷ 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, автора – 0,13 п.л.

Статьи в журналах, включенных в перечень РИНЦ:

21) Дудкин, Д. В. Оценка пригодности синтетических гуминовых кислот в производстве ячеистых бетонов / Д. В. Дудкин // Вестник Югорского государственного университета. — 2016. – №2(41). – С. 34-38, автора – 0,25 п.л.

22) Дудкин, Д. В. Кинетика механохимической переработки вторичного растительного сырья в гуминовые кислоты / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – №3(38). – С. 30-37, автора – 0,25 п.л.

23) Дудкин, Д. В. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на выход гуминовых кислот / Д. В. Дудкин, Е. А. Заров, А. С. Змановская, И. М. Федяева // Вестник Югорского государственного университета. – 2014. – №3(34). – С. 32-37, автора – 0,13 п.л.

24) Дудкин, Д. В. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность озимой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская, П. А. Литвинцев // Вестник Югорского государственного университета.— 2013. – №3(30). – С.19-24, автора – 0,13 п.л.

25) Толстяк, А. С. Механохимическая гумификация торфа / А. С. Толстяк, Д. В. Дудкин, Г. Ф. Фахретдинова // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – №3(26). – С. 50-56, автора – 0,19 п.л.

Труды в прочих изданиях:

26) 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 : Алт. гос. ун-т, 2017. – С. 330-332, автора – 0,06 п.л.

27) Змановская, А.С. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на состав гуминовых кислот / А. С. Змановская, Д. В. Дудкин // Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств: материалы II Междунар. науч.-практич. конф. – Гомель : Гомельский гос. ун-т им. Франциска Скорины, 2016. – С. 290-292, автора – 0,06 п.л.

28) Дудкин, Д. В. Химическая переработка торфа ХМАО-Югры в препараты гуминовой природы / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири: материалы Второй междунар. науч.-практич. конф. – Томск : ООО "Графика" (Москва), 2014. – С. 165-168, автора – 0,09 п.л.

29) Дудкин, Д. В. Комплексная химическая переработка торфа и лесотехнических отходов / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул : Алт. гос. ун-т, 2014. – С. 359-361, автора – 0,06 п.л.

30) Дудкин, Д. В. Комплексная химическая переработка лигноуглеводных материалов / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева // Шестой технологический уклад: механизмы и перспективы развития: материалы II междунар. науч.-практич. конф. – Ханты-Мансийск : Югорский гос. ун-т, 2013. – С. 66, автора – 0,03 п.л.

31) Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов / П. А. Литвинцев, Д. В. Дудкин [и др.] // Аграрная наука – сельскому хозяйству: сб. ст. в 3-х книгах. – Барнаул : Алт. гос. аграрн. ун-т, 2011. – С. 151-154, автора – 0,06 п.л.

32) Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов / П. А. Литвинцев, Д. В. Дудкин [и др.] // Физикохимия растительных полимеров: материалы IV междунар. конф. – Архангельск : Северный (Арктический) федеральный ун-т им. М.В. Ломоносова, 2011. – С. 172-173, автора – 0,03 п.л.

33) Перспективы применения синтетических азотсодержащих гуминовых препаратов в растениеводстве / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская [и др.] // Radostim 2010. Биологические препараты и регуляторы роста растений в сельском хозяйстве : сб. материалов 6-й междунар. конф. – Краснодар : Кубанский гос. аграрн. ун-т им. И.Т. Трубилина, 2010. – С. 101-102, автора – 0,03 п.л.

34) Химическая гумификация растительного сырья / Д. В. Дудкин, А. С. Змановская [и др.] // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: материалы Всерос. науч.-практич. конф. посвященной 80-летию ГОУ ВПО «Сибирский государственный технический университет». – Красноярск : Сиб. гос. технол. ун-т, 2010. – С. 128-132, автора – 0,13 п.л.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.249.07. и по e.mail: dissovetsibgtu01@mail.ru

В отзыве просим указать полностью фамилию, имя, отчество, почтовый адрес организации, телефон и электронную почту лица, представившего отзыв.

Подписано в печать 03.12.2020

Формат 60/84 1/16. Усл. печ. л. 2,0

Заказ №3118. Тираж 100 экз.

Отпечатано

ООО «Типография «Винчера»,

628403, Тюменская обл., ХМАО-Югра, г. Сургут, ул. 30 лет Победы, 10