

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 4, 2021

Исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей в различных средах и прогнозирование их гидрируемости в процессах прямого ожижения <i>К. Ю. Ушаков, И. Я. Петров, А. Р. Богомолов</i>	3
Прогноз теплоты сгорания растительного сырья по данным его элементного анализа <i>Д. В. Мирошниченко, И. К. Малик</i>	13
Зависимость биологической активности гуминовых кислот бурых углей от содержания макро- и микроэлементов <i>С. И. Жеребцов, Н. В. Малышенко, К. С. Вотолин, К. М. Шпакодраев, З. Р. Исмаилов, Д. А. Соколов, В. А. Андроханов</i>	21
Изменение состава и свойств гуминовых веществ при механообработке углей с минеральными солями <i>Н. В. Юдина, А. В. Савельева, Е. В. Линкевич</i>	27
Теоретические аспекты антиоксидантных свойств гуминовых кислот <i>Т. А. Яркова, А. М. Гюльмалиев</i>	34
Торф как информативный биомаркер состояния торфяно-болотных экосистем европейского севера России <i>И. И. Лиштван, С. Б. Селянина, М. В. Труфанова, Т. В. Соколова, Н. Е. Сосновская, И. Н. Зубов, О. Н. Ярыгина</i>	42
Состав липидов торфов Арктической зоны Европейской части России <i>О. В. Серебренникова, С. Б. Селянина, И. В. Русских, Е. Б. Стрельникова</i>	51
Особенности подготовки смесей биомассы и нефтяных остатков к газификации для получения синтез-газа <i>А. В. Шумовский, Е. Г. Горлов</i>	59
Физико-химическая обработка нефтяных осадков при утилизации нефтешламов <i>Ю. В. Лоскутова, Н. В. Юдина, И. В. Прозорова</i>	66

Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing*: <https://publish.sciencejournals.ru>. В редакцию по e-mail: glin-na@mail.ru отправляется папка с материалами, оформленная в соответствии с редакционными правилами.

По техническим вопросам, возникающим в ходе использования системы, Вы можете обращаться по адресу: publishingsystem@sciencejournals.ru.

Редакция

УДК (66.092-977+66.092.097):662.65

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ КУЗБАССКИХ УГЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИХ ГИДРИРУЕМОСТИ В ПРОЦЕССАХ ПРЯМОГО ОЖИЖЕНИЯ

© 2021 г. К. Ю. Ушаков^{1,*}, И. Я. Петров^{2,**}, А. Р. Богомолов^{1,3,***}

¹ Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000 Кемерово, Россия

² Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии
СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

³ Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: ushakovkju@kuzstu.ru

**e-mail: ipetrov@kemcity.ru

***e-mail: barom@kuzstu.ru

Поступила в редакцию 17.12.2020 г.

После доработки 06.02.2021 г.

Принята к публикации 06.04.2021 г.

Проведено сопоставление выходов “угольных жидкостей” (мальтенов и асфальтенов), образующихся при термообработке в среде водорода трех низкометаморфизованных кузбасских углей, с различными параметрами их гидрируемости. Показано, что атомные отношения Н/С, выходы летучих веществ, величины относительной максимальной скорости пиролиза углей в интервале 300–500°C и отношения алифатических и ароматических структур $[(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$ в исследуемых углях линейно возрастают параллельно с увеличением выходов жидких продуктов в ряду: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит. Наилучшая корреляция ($R = 0.9792$) наблюдалась между выходами жидких продуктов и отношениями $[(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$. Исследованы процессы термических превращений двух видов барзасских сапромикситов [плитчатой модификации (“плитки”) и продукта ее выветривания (“рогожки”)] в различных средах (H_2 и CO_2); установлено, что при термообработке барзасских сапромикситов в атмосфере водорода наблюдался более высокий выход “угольных жидкостей” по сравнению с аналогичным показателем их термоконверсии в углекислотной среде; при этом в ходе термообработки в среде водорода плитчатой формы барзасского угля выход “угольных жидкостей” (~37.7 мас. %) был более чем в 1.5 раза выше, а выход газов (~10.3 мас. %) более чем в 2 раза ниже, чем в аналогичных экспериментах с “рогожкой”.

Ключевые слова: низкометаморфизованные угли Кузбасса, термообработка, “угольные жидкости”, гидрируемость углей, термический анализ, водород, диоксид углерода

DOI: 10.31857/S0023117721040083

ВВЕДЕНИЕ

Обостряющиеся экологические требования к энергетическому сырью в развитых странах Европы и Азии, наряду с активным поиском альтернативных источников энергии, станут одними из основных факторов снижения мирового потребления угля в ближайшем будущем [1]. Опасные перспективы значительного уменьшения добычи угля вследствие снижения спроса на него как на сырье для энергетического сектора могут привести в Кузбассе к крайне негативным экономическим и социальным последствиям. Экономически выгодным вариантом решения данной проблемы является широкое внедрение в регионе

комплексных технологий масштабной переработки угля в жидкие товарные продукты (моторные топлива, ценные химические соединения), пользующиеся спросом на мировом и внутреннем рынках. Успешному внедрению таких технологий (в частности, процессов прямого ожижения угля [2–6]) способствует наличие на территории Кузбасса значительных запасов низкометаморфизованных и высокозольных углей, которые не пригодны для использования в металлургии и при этом характеризуются сравнительно невысокой теплотой сгорания, что ограничивает их применение в энергетике. Во многих отношениях процессы прямого ожижения углей тесно связа-

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов кузбасских углей

Образец угля	Технический анализ, мас. %			Элементный анализ, мас. % на <i>daf</i>				
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N	S	O*
Барзасский сапромиксит (“рогожка”)	3.1	29.2	69.6	81.71	8.73	0.47	0.89	8.20
Барзасский сапромиксит (“плитка”)	1.7	14.8	54.6	82.33	8.64	0.60	1.32	7.11
Итатский бурый уголь	12.1	15.8	52.4	80.48	6.26	1.03	0.89	11.34
Караканский длиннопламенный уголь	7.7	13.6	41.3	81.39	5.84	2.22	0.42	10.13

*По разности.

ны с их пиролизом; в частности, у прямого ожигения и пиролиза есть идентичный начальный этап — термическое образование радикалов в ходе гомолитического разрыва химических связей в структуре угля [7–9]. В связи с этим для более глубокого понимания химизма процессов прямого ожигения и более эффективного применения этих технологий на практике необходимо исследовать поведение угольного вещества при его термообработке в различных средах, что даст ценную информацию об основных закономерностях образования продуктов превращений углей в зависимости от основных технологических параметров процесса. Согласно [6], для обеспечения высокой эффективности процесса прямого ожигения углей желательнее применять угли, содержащие 65–85% углерода, $\geq 5\%$ водорода (массовое соотношение C/H не выше 16–17), $\geq 30\%$ летучих веществ в пересчете на органическую массу при содержании золы не более 5.5% для каменных и $\leq 10\%$ для бурых углей и при содержании фюзенизированных микрокомпонентов до 15% и влажности до 12%. Среди углей, встречающихся в пределах Кузнецкого угольного бассейна, перечисленным требованиям отвечают следующие виды низкометаморфизованных твердых топлив: 1) барзасские сапромикситы [их наиболее распространенной формой является плитчатая модификация (“плитка”) и продукт ее выветривания (“рогожка”)]; 2) бурые угли итатского месторождения; 3) длиннопламенные угли разреза Караканский–Западный.

В настоящей работе проведена оценка возможности получения жидких продуктов путем термообработки образцов этих низкометаморфизованных твердых топлив как в восстановительной (H_2), так и в относительно нейтральной (CO_2) средах, а также предприняты попытки выявления достаточно универсальных и сравнительно легко определяемых параметров гидрируемости указанных углей с целью прогнозирования их реакционной способности и термического поведения в процессах их ожигения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные характеристики исследуемых кузбасских углей (данные технического и элементного анализов) представлены в табл. 1. Технический анализ углей проводился с использованием стандартных методов [10], а их элементный анализ — с помощью элементного анализатора *Flash 2000* (*Thermo Fisher Scientific*, США).

Дериватограммы (кривые *TG*, *DTA* и *DTG*) исследуемых углей в инертной среде (атмосфере гелия) были получены на дериватографе *Q–1500D* (Венгрия), конструкция которого была модифицирована путем добавления модуля АЦП *I–7018P* (*ICP DAS*, Тайвань), для аналого-цифрового преобразования сигналов *T*, *TG*, *DTA* и *DTG* с последующей их регистрацией на персональном компьютере с использованием программы *SIMP Light* (*SIMP Light SCADA*, Россия) и окончательной математической обработкой полученных данных с помощью программного комплекса *Origin Pro* (*OriginLab*, США). Навеска образца составляла ~200 мг; скорость нагрева — ~10°C/мин; расход He — ~400 см³/мин; в качестве образца сравнения использовался прокаленный при 1200°C α -оксид алюминия.

Для проведения экспериментов по термообработке исследуемых углей в атмосферах CO_2 и H_2 были приготовлены фракции измельченных и просеянных частиц кузбасских углей размером ~1–3 мм. Данные эксперименты проводились при температуре ~475°C в интервале конечных давлений газовой среды от 7.0 до 9.0 МПа (продолжительность термообработки — 20 мин) с использованием микроавтоклава объемом ~20 см³ (более подробно детали экспериментов приведены в работах [11, 12]). В ходе термической обработки исследуемых углей под высоким давлением газовой среды обычно образуются три основных типа продуктов: 1) газообразные продукты; 2) твердые продукты, содержащие смолу; 3) небольшие количества (около 3–5 мас. %) жидких продуктов, представляющих собой водные растворы органи-

ческих веществ (последние иногда появлялись после термообработки барзасских сапромикситов при 475°C). Выходы продуктов термообработки углей определялись в пересчете на 1 г органической массы конвертируемого угля (ОМУ):

$$Y_g = [(m_c - m_s - m_w)/m_c] \times 100/[100 - W^a - A^d/100];$$

$$Y_w = [m_w/m_c] \times 100/[100 - W^a - A^d/100];$$

$$Y_m = [m_m/m_c] \times 100/[100 - W^a - A^d/100];$$

$$Y_a = [m_a/m_c] \times 100/[100 - W^a - A^d/100],$$

где Y_g , Y_w , Y_m и Y_a — выходы газов, водной фазы, мальтенов (веществ, растворимых в *n*-гексане) и асфальтенов (веществ, растворимых в бензоле, но не растворимых в *n*-гексане) в пересчете на сухую беззольную массу (ОМУ или *daf*), мас. % соответственно; A^d и W^a — содержания золы и влаги в угольном сырье, мас. % соответственно; m_c , m_w , m_s , m_m и m_a — количества угольного сырья, водной фазы, твердых смолодержащих продуктов, мальтенов и асфальтенов соответственно. Эффективность процесса ожижения угля (выход “угольных жидкостей”) определялась как сумма выходов мальтенов и асфальтенов, мас. % (в пересчете на ОМУ или *daf*).

Количество образовавшихся “угольных жидкостей” (мальтенов и асфальтенов), присутствующих в содержащих смолу твердых продуктах, определялось путем их последовательной экстракции в аппарате Сокслета с использованием слегка модифицированной методики, которая обычно применяется при анализе смолистых веществ в нефтях и нефтепродуктах [13]. В качестве экстрагентов использовались химически чистый *n*-гексан (для выделения мальтенов), а затем аналитически чистый бензол (для разделения асфальтенов и неэкстрагируемых остатков). Предварительно было установлено, что в исходных углях мальтены и асфальтены отсутствовали.

Согласно [14], процесс пиролиза углей достаточно удовлетворительно описывается кинетикой реакции первого порядка. Расчет энергий активации процессов разложения исследуемых углей в интервале температур 350–550°C по данным термического анализа проводился методом Ингрэма—Мариера [15] с использованием логарифмической формы кинетического уравнения зависимости скорости потери массы образца от температуры. Согласно [15], для реакций первого

$$\log(dw/dT) = \log T - \log a + \log C - E/2.303RT. (1)$$

Отсюда энергии активации процессов разложения углей могут быть вычислены из зависимостей $[\log(dw/dT) - \log T + \log a]$ от $1/T$, которые можно также представить в виде зависимостей $\log[(a/T)(dw/dT)]$ от $1/T$. На полученных deriva-

тограммах выбирались линейные участки потери массы образцов углей (кривые *TG*) в области температур их наиболее интенсивного пиролиза (300–500°C). Скорость изменения массы образца угля в определенном температурном интервале при линейном повышении температуры (dw/dT) на линейном участке кривой *TG* является величиной, пропорциональной потере массы этого образца, т.е. можно считать, что для линейного участка кривой *TG*: $dw/dT = \text{const} \Delta w$, где Δw — потеря массы при соответствующей температуре *T*; а const можно считать коэффициентом пропорциональности *b*. Следовательно, выражение (1) для линейного участка кривой *TG* можно записать в виде уравнения:

$$\log[(a \cdot b \cdot \Delta w/T)] = \log C - E/2.303RT. (2)$$

Так как все эксперименты проводились при постоянной скорости нагрева образцов углей ($a = 10$ К/мин), то величину $\log(a \cdot b)$ в выражении (2) можно считать постоянной, поэтому уравнение (2) может быть представлено в виде

$$\log(\Delta w/T) = \log C - \log(a \cdot b) - E/2.303RT,$$

которое после замены разности постоянных величин $[\log C - \log(a \cdot b)]$ на $\log C'$ можно записать как

$$\log(\Delta w/T) = \log C' - E/2.303RT.$$

Таким образом, строя график линейной зависимости логарифма отношения потери массы образца угля при температуре *T* к значению этой температуры $[\log(\Delta w/T)]$ от $1/T$, получаем прямую линию, из тангенса угла наклона которой можно легко вычислить значение энергии активации процесса разложения угля (*E*); эти результаты приведены в табл. 2.

ИКФП-спектры образцов углей регистрировались на ИКФП-спектрометре “Инфралюм” (Сименс, Россия) в спектральном диапазоне 500–4000 см^{−1}; при записи спектров была использована методика прессования образцов углей с бромистым калием. Отнесение полос поглощения в ИКФП-спектрах к различным функциональным группам проводилось в соответствии с литературными данными [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для предварительной оценки возможности использования углей в процессах гидрогенизационной переработки активно применяются методы термического анализа, которые позволяют определить температурные интервалы и последовательность стадий термического разложения углей, оценить прочность в них химических связей [17–23]. Как показано в работе [21], в ряде случаев важной характеристикой гидрируемости углей может служить величина относительной макси-

Таблица 2. Значения различных параметров гидрируемости и энергий активации пиролиза для исследуемых углей

Исследуемый уголь	Атомное отношение Н/С	Выход летучих веществ, V^{daf} , мас. %	$[(1/m_o)dm/dT]$, $(1/\Gamma_{обр.}) \cdot \text{мг}/^\circ\text{C}$	$(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$	$E_a^{350-550}$, кДж/моль
Барзасский сапромиксит (“рогожка”)	1.28	69.6	1.99	1.34	142.60
Барзасский сапромиксит (“плитка”)	1.26	54.6	2.22	1.95	215.15
Итатский бурый уголь	0.93	52.4	0.85	0.68	37.83
Караканский длиннопламенный уголь	0.86	41.3	0.74	0.32	74.85

мальной скорости пиролиза углей, т.е. скорости максимальной потери их массы на 1 г угля в инертной среде в интервале $300-500^\circ\text{C}$ $[(1/m_o)dm/dT]$, значение которой также коррелирует с выходом жидких продуктов в процессе гидрирования углей. На дериватограммах, записанных для исследуемых углей, (рис. 1, а–г) можно выделить три основные области термического разложения: 1) $20-25-150-170^\circ\text{C}$ (удаление адсорбированной воды), 2) $300-500^\circ\text{C}$ (стадия первичного или быстрого пиролиза) и 3) $>500-600^\circ\text{C}$ (стадия вторичного или медленного пиролиза). Такая картина в целом характерна для процессов неизотермического пиролиза твердых топлив [19, 21, 22]. Рассчитанные из полученных дериватограмм значения относительных скоростей пиролиза исследуемых кузбасских углей в интервале $300-500^\circ\text{C}$, $[(1/m_o)dm/dT]$, приведены в табл. 2, из которой следует, что данные значения возрастают в ряду: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит. Применение термического анализа в инертной среде позволяет также определить кинетические параметры процессов термических превращений углей, в частности энергию активации пиролиза (см. табл. 2). Стоит отметить, что значения энергий активации для итатского бурого угля и караканского длиннопламенного угля оказались меньше аналогичных величин, полученных для двух модификаций барзасского сапромиксита. Однако следует учесть, что максимальные скорости разложения итатского и караканского углей фиксировались при более низких температурах (соответственно 397 и 393°C) по сравнению с температурами термораспада (454 и 485°C) барзасских углей (рис. 1, кривые DTG), т.е. для разложения углей требовались меньшие затраты энергии. В свою очередь, более низкотемпературные максимумы скоростей разложения итатского и караканского углей (по сравнению с барзасскими углями), по-видимому, обусловлены более низким содержанием кислорода в органической массе сапромикситов (табл. 1) и, следовательно,

более высокой долей относительно слабых (по сравнению с углерод-углеродными) углерод-кислородных связей в итатском и караканском углях. Согласно [8, 23], энергии образования эфирных С–О-связей имеют более низкие значения по сравнению с энергиями образования других типов связей, таких как связи С–С; в результате чего эфирные связи разрываются раньше, чем происходит разрыв метиленовых связей [8, 24]. Данное обстоятельство (т.е. более высокое содержание С–О-связей), по-видимому, также объясняет и более низкие значения энергий активации, наблюдаемые при разложении итатского и караканского углей по сравнению с аналогичными значениями для барзасских сапромикситов.

Известно [22, 25], что стадия первичного пиролиза твердых топлив в температурном интервале $\sim 300-500^\circ\text{C}$ связана в основном с термораспадом алифатических структур в углях. Поскольку алифатические структуры легко идентифицируются в ИК-спектрах поглощения углей (в виде полос поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп в диапазонах волновых чисел $2840-2860\text{ см}^{-1}$ и $2960-2920\text{ см}^{-1}$ [16]), то относительное содержание этих структур в исследуемых углях (оцениваемое по данным ИК-спектров) может служить дополнительным независимым параметром, характеризующим гидрируемость углей, наряду со значениями относительных максимальных скоростей пиролиза этих углей в интервале $300-500^\circ\text{C}$. В частности, удобным параметром для такой оценки может быть отношение суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения валентных С–Н-колебаний алкильных групп $(D_{2920} + D_{2860})$ к оптической плотности ИК-полосы поглощения при $\sim 1600-1630\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям С = С-связей ароматических колец (D_{1600}) , т.е. отношение $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$, которое по своему физическому смыслу отражает соотношение алифатических и ароматических структур в исследуемых углях. С целью проверки этого предположения были за-

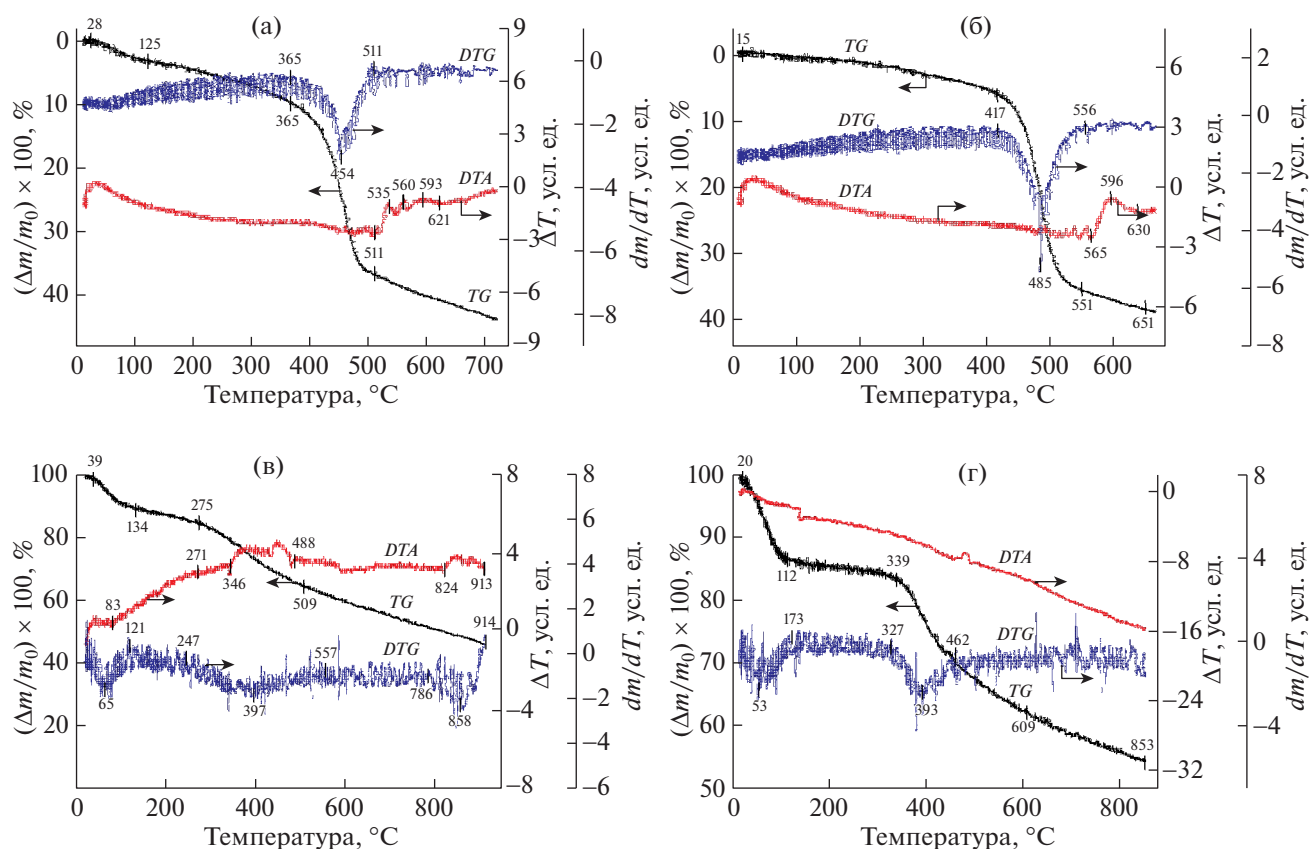


Рис. 1. Дериватограммы кузбасских углей в инертной среде (гелий): (а) – выветренный плитчатый барзасский сапромиксит (“роговка”); (б) – плитчатый барзасский сапромиксит (“плитка”); (в) – итатский бурый уголь; (г) – караканский длиннопламенный уголь.

писаны ИКФП-спектры исследуемых углей (рис. 2, а–г).

Основные группы полос ИК-поглощения кузбасских углей, связанные с валентными колебаниями С–Н- и С–С-связей алифатических и ароматических структур, проявляются в следующих частотных диапазонах [16]: 3080–3020 см^{-1} (валентные колебания ароматических С–Н-групп); 2960–2920 см^{-1} с максимумом около 2947 см^{-1} (валентные колебания метиленовых С–Н-связей CH_2 -групп и асимметричные валентные колебания С–Н-связей CH_3 -групп); 2880–2840 см^{-1} (симметричные валентные колебания групп CH_3); интенсивная полоса поглощения при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания ароматических групп $\text{C}=\text{C}$), частично перекрывающиеся с полосой поглощения деформационных (ножничных) колебаний воды ($\delta_{\text{H-O-H}}$), проявляющейся в области 1650–1630 см^{-1} ; группа полос поглощения в диапазоне 700–900 см^{-1} , которые связаны с внеплоскостными колебаниями связей С–Н ароматических колец.

Как следует из данных табл. 2, рассчитанные значения отношений $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$ для исследуемых углей возрастали в том же порядке, что и величины относительных скоростей пиролиза этих углей в интервале 300–550 °C $[(1/m_0)dm/dT]$: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит.

Данные по выходам продуктов термических превращений низкометаморфизованных углей Кузбасса, полученные в среде водорода, а также аналогичные показатели для двух исследуемых форм барзасского угля в различных средах, представлены на рис. 3, а, б.

Как видно из рис. 3, а, наибольший выход жидких продуктов (мальтенов + асфальтенов) среди исследуемых твердых топлив наблюдался для барзасского угля. Количество “угольных жидкостей”, образующихся в процессе превращений итатского и караканского углей при выбранных условиях гидроконверсии, было крайне незначительным (<1 мас. %), а основными продуктами термопревращений этих материалов были преимущественно газообразные соединения (рис. 3, а).

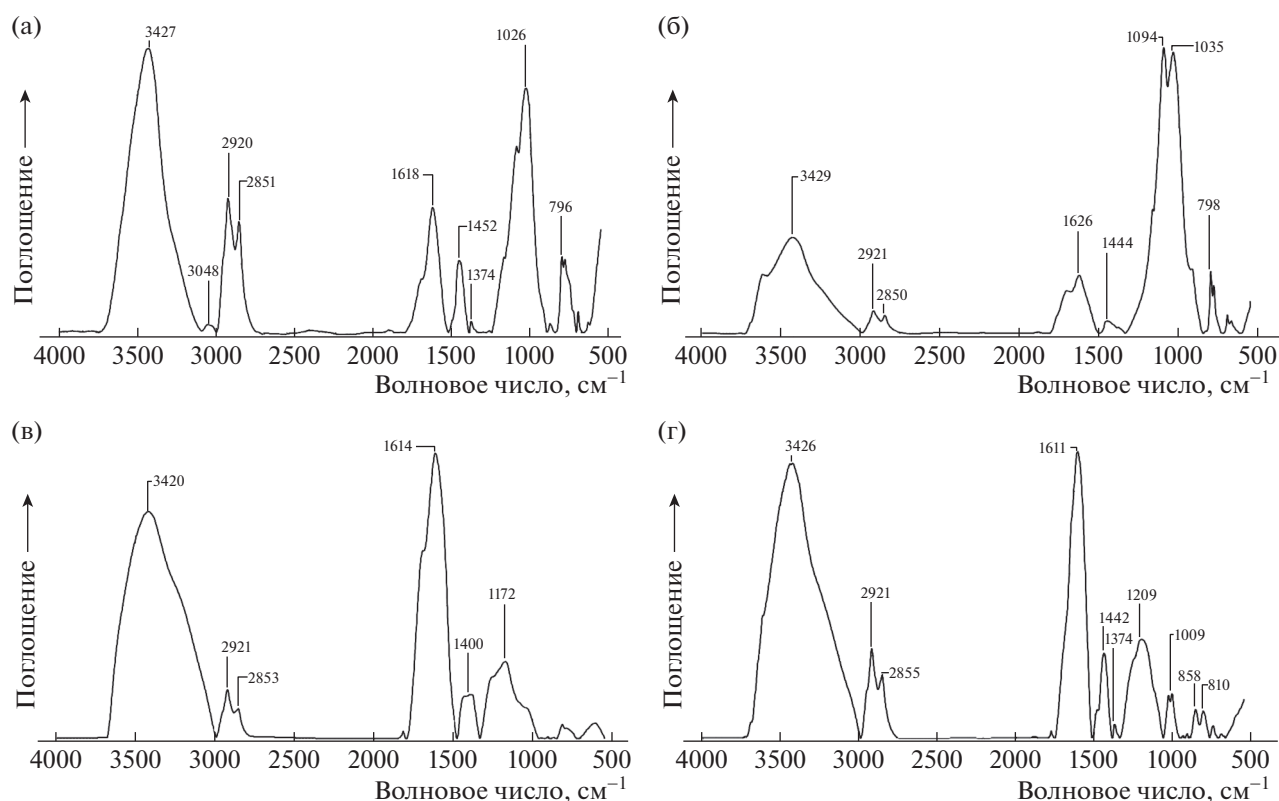


Рис. 2. Типичные ИКФП-спектры исходных кузбасских углей: (а) – плитчатый барзасский уголь (“плитка”); (б) – выветренный плитчатый барзасский уголь (“рогожка”); (в) – итатский бурый уголь; (г) – караканский длиннопламенный уголь.

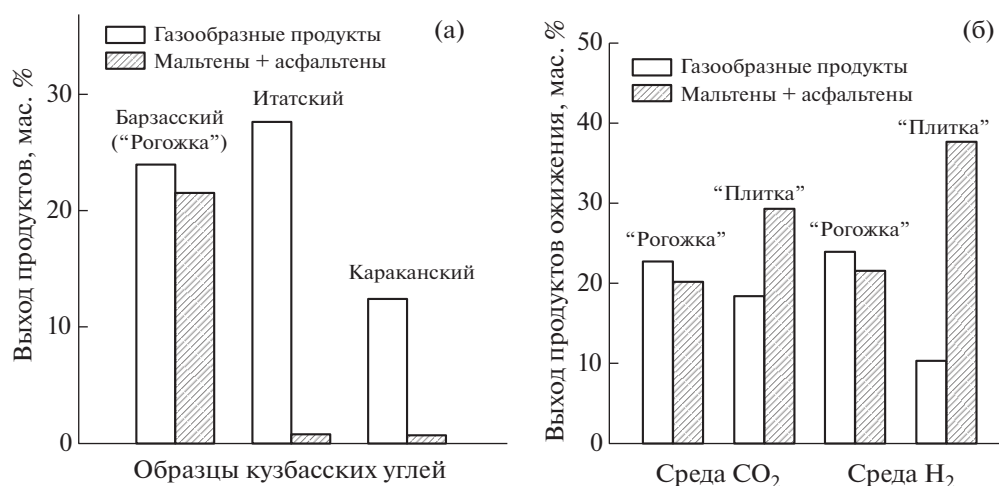


Рис. 3. Выходы продуктов термических превращений углей: (а) – в зависимости от природы кузбасских углей в атмосфере водорода ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7\text{--}9$ МПа; $t \sim 20$ мин); (б) – в зависимости от среды термообработки двух различных форм барзасских углей ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P \sim 7\text{--}9$ МПа; $t \sim 20$ мин) [выходы продуктов даны в пересчете на ОМУ (органическую массу углей)].

Следует отметить, что при термообработке барзасских сапромикситов в среде водорода наблюдался более высокий выход “угольных жидко-

стей” (мальтенов и асфальтенов), по сравнению с уголекислотной средой (рис. 3, б), причем при термообработке плитчатой формы барзасского угля в

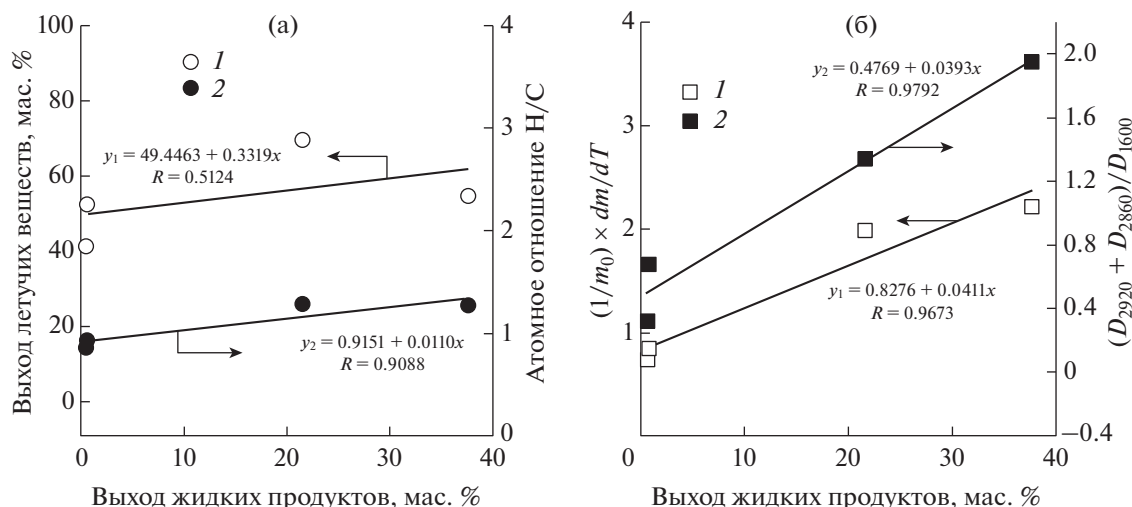


Рис. 4. Корреляции выходов жидких продуктов (в пересчете на ОМУ) при термообработке кузбасских углей в среде H_2 ($T \sim 475^\circ C$; $P_{H_2} \sim 7-9$ МПа; $t \sim 20$ мин): (а) – 1 – с выходами летучих веществ; 2 – с атомными отношениями H/C в этих углях; (б) – 1 – с относительными максимальными скоростями пиролиза кузбасских углей в интервале $300-500^\circ C$; 2 – с отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур $[(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$ в этих материалах.

среде водорода выход этих продуктов (37.7 мас. %) был более чем в 1.5 раза выше, а выход газов (10.3 мас. %) более чем в 2 раза ниже, чем в аналогичных экспериментах с “рогожкой” (рис. 3, б). Водородная среда, как известно [26], способствует увеличению степени превращения углей по сравнению с их конверсией при аналогичных условиях в среде инертных газов, что указывает на то, что газообразный водород участвует в реакциях превращений угля даже в отсутствие водорододонорного растворителя или катализатора. Ранее [11, 12] было обнаружено, что с ростом температуры термообработки барзасских углей относительная интенсивность поглощения алкильных групп в мальтенах снижается, но в асфальтенах она возрастает, что является характерным для конверсии сапромиксита как в углекислотной, так и в водородной средах. Подобное изменение распределения алкильных групп может быть связано как с переносом водорода от мальтенов к асфальтенам, так и с отщеплением водородосодержащих структур от мальтенов с последующим переходом в газовую фазу. Если считать основной причиной наблюдаемого эффекта первое объяснение, то мальтены, образующиеся при бессольвентной термообработке сапромиксита, можно рассматривать как водорододонорный растворитель, водород которого расходуется для гидрирования асфальтенов в продуктах превращения барзасского угля. В пользу такого объяснения свидетельствует и тот факт, что, согласно литературным данным [27–29], при ожижении углей в

присутствии растворителей-доноров водорода растворитель вносит гораздо больше собственного водорода в гидрирование угля и значительно более эффективен при конверсии угля, чем газообразный H_2 .

Считается [6, 21, 30, 31], что наиболее надежными показателями способности угольного сырья к гидрированию и ожижению являются соотношение в нем углерода и водорода (атомное отношение H/C) и значения выхода летучих веществ (V^{daf}) в ожижаемом твердом топливе; с увеличением данных параметров реакционная способность углей в процессе их гидроожижения возрастает. В настоящей работе было проведено сопоставление значений выходов “угольных жидкостей” (мальтенов + асфальтенов), полученных при термообработке исследуемых кузбасских углей в среде водорода, как с известными параметрами их гидрируемости [атомными отношениями H/C и выходами летучих веществ (V^{daf})], так и с величинами $\{(1/m_o) \cdot dm/dT\}$ и $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$, рассчитанными для данных материалов по результатам настоящего исследования. Все перечисленные параметры гидрируемости приведены в табл. 2, а результаты проведенных сопоставлений – на рис. 4, а, б. Известные параметры гидрируемости исследуемых углей (H/C и V^{daf}) изменялись в той же последовательности, что предложенные параметры $\{(1/m_o) \cdot dm/dT\}$ и $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит. Ясно, что

чем выше отношение $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$ для данного конкретного угля, тем больше в этом угле алифатических структур по сравнению с ароматическими и тем выше атомное отношение Н/С (поскольку алифатические структуры содержат больше водорода, чем ароматические). Вследствие этого становится понятным, почему параметры $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$ и Н/С хорошо коррелируют с выходами жидких продуктов (см. рис. 4, а, б), поскольку известно [21, 30–35], что угли, содержащие большее количество водорода и алифатических структур, значительно легче гидрируются и дают больший выход жидких продуктов при термообработке в водородной среде и/или в присутствии водорододонорного растворителя.

Термодеструкция алифатических структур, представленных в углях в основном линейными углеводородными цепями и/или циклическими насыщенными кольцами, протекает более интенсивно и обычно при более низких температурах (~ 350 – 550°C), по сравнению с термораспадом ароматических структур углей (> 500 – 600°C) [36]. Следовательно, можно ожидать, что барзасские угли, содержащие больше водорода и больше алифатических структур, по сравнению с итатским и караганским углями, будут давать больший выход летучих веществ (V^{daf}) и иметь более высокие значения относительных скоростей разложения в интервале 350 – 550°C $[(1/m_o)dm/dT]$, чем итатский и караганский угли, что в целом подтверждается экспериментально (см. табл. 2).

Анализ полученных данных показывает, что очень хорошие корреляции наблюдаются у выходов жидких продуктов, полученных при термообработке низкометаморфизованных кузбасских углей, с относительными максимальными скоростями пиролиза данных углей в интервале температур 300 – 500°C (коэффициент корреляции $R = 0.9673$) и, особенно, с отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур ($R = 0.9792$) в этих исходных материалах (рис. 4, б). Несколько менее удовлетворительные линейные зависимости отмечаются между выходами жидких продуктов и значениями атомных отношений Н/С кузбасских углей ($R = 0.9088$), а наименее приемлемая корреляция наблюдалась между выходами “угольных жидкостей” и выходами летучих веществ ($R = 0.5124$) в исследуемых углях (рис. 4, а). Неудовлетворительная корреляционная зависимость в случае использования в качестве параметра гидрируемости углей выхода летучих веществ (V^{daf}), вероятно, объясняется тем фактом, что, помимо жидких продуктов, значительный вклад в значения V^{daf} дают также различные газообразные продукты, которые образуются в ходе прове-

дения стандартного анализа определения данного показателя.

Таким образом, рассмотренные в данной работе параметры $[(1/m_o) \cdot dm/dT]$ и $[(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$ наряду со значениями атомных отношений Н/С для исследуемых углей вполне могут быть использованы для экспресс-оценки возможности применения низкометаморфизованных углей в качестве сырья для процессов гидрирования и ожижения, а также для характеристики реакционной способности этих твердых топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена возможность получения жидких продуктов в процессах термообработки в различных средах (H_2 и CO_2) трех низкометаморфизованных углей Кузбасса: барзасских сапромикситов [плитчатой модификации (“плитки”) и продукта ее выветривания (“рогожки”)], бурых углей итатского месторождения и длиннопламенных углей разреза Караганский-Западный. Наибольший выход “угольных жидкостей” (мальтенов и асфальтенов) среди исследуемых твердых топлив был получен для барзасских углей. Выходы жидких продуктов в процессе превращений итатского и караганского углей при выбранных условиях гидроконверсии ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7$ – 9 МПа; $t \sim 20$ мин) были крайне низкими (< 1 мас. %). При термообработке барзасских сапромикситов в среде водорода наблюдался более высокий выход “угольных жидкостей” (мальтенов и асфальтенов) по сравнению с углекислотной средой, причем при термообработке плитчатой формы барзасского угля в атмосфере водорода выход этих продуктов (37.7 мас. %) был почти в 1.5 раза выше, а выход газов (10.3 мас. %) более чем в 2 раза ниже, чем в аналогичных экспериментах с “рогожкой”.

Анализ корреляционных зависимостей между выходами “угольных жидкостей” (мальтенов и асфальтенов) при термопревращениях исследуемых углей Кузбасса и значениями их различных параметров гидрируемости {атомное отношение Н/С, выход летучих веществ, величина относительной максимальной скорости пиролиза углей в интервале 300 – 500°C [величина $(1/m_o) \cdot dm/dT$, получаемая из данных термического анализа] и относительное содержание в них алифатических структур [отношения $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$ по данным ИКФП-спектроскопии} показал, что наилучшая корреляция ($R = 0.9792$) наблюдается между выходами жидких продуктов и относительным содержанием алифатических структур [отношения $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$. Однако такие параметры, как $[(1/m_o) \cdot dm/dT]$ и атомное отно-

шение Н/С, также могут быть использованы для экспресс-оценки возможности применения низкометаморфизованных кузбасских углей в качестве сырья для процессов гидрирования и ожижения.

Результаты выполненной работы также показывают, что среди исследованных углей плитчатая форма барзасских сапромикситов и продукт ее выветривания являются наиболее подходящим сырьем для технологий прямого ожижения с последующим получением моторных топлив и ценных химических соединений из продуктов гидроконверсии твердых топлив.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Кемеровского регионального центра коллективного пользования СО РАН (КемЦКП) за техническую помощь при записи ИКФП-спектров образцов кузбасских углей и проведение анализов их элементного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schernikau L.* Economics of the International Coal Trade. Why Coal Continues to Power the World. 2nd Edition. Cham (Switzerland): Springer International Publishing AG, 2016. 463 p.
2. *Speight J.G.* The Chemistry and Technology of Coal. 3rd Edition. Boca Raton/London/New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. 845 p.
3. *Малолетнев А.С., Артемова Н.И.* // ХТТ. 2010. № 4. С. 44.
4. *Ali A., Zhao C.* // Chin. J. Catal. 2020. V. 41. № 3. P. 375.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63492-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63492-3)
5. *Snappe C.E.* // Coal in the 21st Century: Energy Needs, Chemicals and Environmental Controls (*R.E. Hester and R.M. Harrison*, Eds.). London (UK): The Royal Society of Chemistry, 2018. P. 173.
6. *Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. и др.* Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. 336 с.
7. *Hook M., Aleklett K.* // Int. J. Energy Res. 2010. V. 34. № 10. P. 848.
<https://doi.org/10.1002/er.1596>
8. *Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., M. Tamura M.* Coal Liquefaction // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. 9. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2012. P. 311.
https://doi.org/10.1002/14356007.a07_197
9. *Kabe T., Ishihara A., Qian E.W., Sutrisna I.P., Kabe Y.* Coal and Coal-Related Compounds: Structures, Reactivity and Catalytic Reactions. Amsterdam: Elsevier, 2004. 341 p.
10. *Speight J.G.* Handbook of Coal Analysis. 2nd Edition. Hoboken, NJ (USA): John Wiley & Sons. Inc., 2015. 368 p.
11. *Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Bogomolov A.R., Tryasunov B.G.* // Int. J. Eng. & Techn. 2018. V. 7. № 3. 32. P. 161.
<https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.32.24668>
12. *Ушаков К.Ю., Петров И.Я., Богомолов А.Р.* // Энергетика и энергосбережение: теория и практика. Сб. мат. IV Всероссийской научно-практической конференции: электронный сборник. Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2018. С. 174.1.
13. *Белянин Б.В., Эрих В.Н.* Технический анализ нефтепродуктов и газа. М.: Химия, 1975. 336 с.
14. *Бойко Е.А.* Комплексный термический анализ твердых органических топлив. Кемерово: ИПЦ КГТУ, 2005. 383 с.
15. *Ingraham T.R., Marier P.* // Can. J. Chem. Eng. 1964. V. 42. № 4. P. 161.
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450420406>
16. *Solomon P.R.* // Advances in Coal Spectroscopy (Ed. by *H.L.C. Meuzelaar*). N. Y.: Springer, 1992. P. 341.
17. *Kök M.V.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 91. № 3. P. 763.
<https://doi.org/10.1007/s10973-006-8282-y>
18. *Kaljuvee T., Keelman M., Trikkel A., Petkova V.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 113. № 3. P. 1063.
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-2957-y>
19. *Shi L., Liu Q., Guo X., Wu W., Liu Zh.* // Fuel Process. Technol. 2013. V. 108. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.023>
20. *Богомолов А.Р., Петров И.Я., Жалмагамбетова У.К.* // Теплоэнергетика. 2020. № 3. С. 24. [Thermal Engineering. 2020. T. 67. № 3. P. 165].
<https://doi.org/10.1134/S0040601520030015>
<https://doi.org/10.1134/S0040363620030017>
21. *Ibrahim M.M., Seehra M.S., Kegg R.A.* // Fuel Process. Technol. 1990. V. 25. № 3. P. 215.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(90\)90028-Q](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90028-Q)
22. *Janikowski S.K., Stenberg V.I.* // Fuel. 1989. V. 68. № 1. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90018-5)
23. *Burgess Clifford C., Song C.* // Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing. — New Delhi (India): Woodhead Publ. Ltd., 2011. P. 105.
24. *Haenel M.W.* // Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. P. 3023.
25. *Ma S., Hill J.O., Heng S.A.* // J. Therm. Anal. 1991. V. 37. № 6. P. 1161.
<https://doi.org/10.1007/BF01913852>
26. *Tomić J., Schobert H.H.* // Energy & Fuels. 1996. V. 10. № 3. P. 709.
<https://doi.org/10.1021/ef950137o>

27. Hao P., Bai Z., Hou R., Xua J., Bai J., Guo Z., Kong L., Li W. // *Fuel*. 2018. V. 211. P. 783.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.122>
28. Shan X., Shu G., Li K., Zhang X., Wang H., Cao X., Jiang H., Weng H. // *Fuel*. 2017. V. 194. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.034>
29. Hao P., Bai Z.-Q., Zhao Zh.-T., Ge Z.-F., Hou R.-R., Bai J., Guo Zh.-X., Kong L.-X., Li W. // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 173. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.01.012>
30. Gray D., Barrass G., Jezko J., Kershaw J.R. // *Fuel*. 1980. V. 59. № 3. P. 146.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90157-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90157-X)
31. Marco I., Chomon M.J., Legarreta J.A., Arias P.L. // *Fuel Process. Technol.* 1990. V. 24. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(90\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90049-X)
32. Wang S., Tang Y., Schobert H.H., Jiang D., Sun Y., Guo Y., Su Y., Yang S. // *Fuel*. 2015. V. 162. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.010>
33. Wang S., Tang Y., Schobert H.H., Guo Q., Wang F. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2010. V. 38. № 2. P. 129.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60025-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60025-4)
34. Marshall C., Large D.J., Meredith W., Snape C.E., Ugu-na C., Spiro B.F., Orheim A., Jochmann M., Mokogwu I., Wang Y., Friis B. // *J. Coal Geol.* 2015. V. 143. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.03.006>
35. Cudmore J.F. // *Fuel Process. Technol.* 1978. V. 1. № 3. P. 227.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(78\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(78)90021-8)
36. Lin H., Lian J., Liu Y., Xue Y., Yan S., Han Sh., Wei W. // *Fuel*. 2019. V. 240. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.067>

УДК 66.092.89.669.16

ПРОГНОЗ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО ДАННЫМ ЕГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

© 2021 г. Д. В. Мирошниченко^{1,*}, И. К. Малик^{1,**}

¹ Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,
61002 Харьков, Украина

*e-mail: dvmir79@gmail.com

**e-mail: greenpower.ukr@gmail.com

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Выполнен анализ взаимосвязи показателей технического (содержание влаги, зольность, выход летучих веществ, содержание нелетучего углерода) и элементного (содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода) анализов различных видов растительного сырья (362 пробы) для производства биогаза, древесного угля и торрефицированной биомассы с величиной его высшей теплоты сгорания. Установлено, что наиболее тесно в органической массе растительного сырья связаны показатели содержания углерода и кислорода ($R^2 = 0.898$). Разработаны математические зависимости, позволяющие с высокой точностью ($R^2 > 0.849$) прогнозировать величину высшей теплоты сгорания растительного сырья по содержанию в нем углерода, кислорода и их атомного отношения.

Ключевые слова: растительное сырье, технический анализ, элементный состав, теплота сгорания, математические зависимости

DOI: 10.31857/S0023117721040058

Теплота сгорания топлива определяется как количество тепловой энергии, выделяющейся при сгорании ее определенного количества [1, 2]. Теплота сгорания является важным свойством растений, которое может отражать способность фиксировать солнечную радиацию во время фотосинтеза. Теплота сгорания также является важным показателем для оценки материального цикла и преобразования энергии в лесных экосистемах [3].

В работе [4] показано, что теплота сгорания хвойных пород древесины выше, чем лиственных, причем различные компоненты древесины, такие как, пень, ствол, вершина, кора, листва и ветви также имеют различную теплоту сгорания.

Теплота сгорания растительного сырья связана с его элементным составом, в частности содержанием углерода, водорода и кислорода. Различные виды растительного сырья характеризуются различным элементным составом и, следовательно, имеют различную величину теплоты сгорания [5–10].

В работе [7, 8] приведены уравнения (1) и (2), позволяющие прогнозировать высшую теплоту сгорания растительного сырья по данным его элементного состава:

$$Q_s^d = 0.3491 \cdot C^d + 0.1783 \cdot H^d + 0.1005 \cdot S^d - 0.1034 \cdot O^d - 0.0151 \cdot N^d - 0.0211 \cdot A^d, \quad (1)$$

$$Q_s^d = 0.2949 \cdot C^d + 0.8250 \cdot H^d, \quad (2)$$

где Q_s^d – высшая теплота сгорания на сухое состояние, МДж/кг; C^d , H^d , S^d , O^d , N^d – содержание углерода, водорода, серы, кислорода и азота на сухое состояние, %; A^d – зольность, %.

Коэффициенты в уравнениях (1) и (2) показывают, что содержание углерода, водорода и серы имеет положительное влияние на величину высшей теплоты сгорания, а содержание азота и кислорода – отрицательное.

В работе [11] в результате анализа более 150 различных уравнений, позволяющих прогнозировать величину высшей теплоты сгорания растительного сырья, показано, что только 3 уравнения (3)–(5) характеризуются наименьшей погрешностью расчета, не превышающей 5–6%:

$$Q_s^d = 0.4373 \cdot C^d - 1.6701, \quad (3)$$

$$Q_s^d = 0.00355 \cdot (C^d)^2 - 0.232 \cdot C^d - 2.230 \cdot H^d + 0.0512 \cdot C^d \cdot H^d + 0.131 \cdot N^d + 20.6, \quad (4)$$

$$Q_s^d = 0.328 \cdot C^d + 1.4306 \cdot H^d - 0.0237 \cdot N^d + 0.0929 \cdot S_t^d - \left(1 - \frac{A^d}{100} - \frac{40.11 \cdot H^d}{C^d}\right). \quad (5)$$

Теплота сгорания растительного сырья также зависит от ее химического состава, в частности, содержания в нем целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы и смолистых веществ [5, 12, 13].

Высшая теплота сгорания целлюлозы и гемицеллюлозы составляет 18–19 МДж/кг, лигнина – 24–27 МДж/кг, а смолистых веществ – 32–38 МДж/кг.

В работе [14] разработано следующее уравнение:

$$Q_s^d = 32.3 \cdot \text{Ext} + 24.5 \cdot L + 18.6 \cdot \text{Cell}, \quad (6)$$

где Q_s^d – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, МДж/кг; Ext, L и Cell – содержание смолистых веществ, лигнина и суммы целлюлозы и гемицеллюлозы в растительном сырье.

В работе [15] при анализе взаимосвязи высшей теплоты сгорания 17 проб древесного топлива и содержания в нем лигнина и смолистых веществ было получено уравнение (7):

$$Q_s^d = 14.3366 + 0.1228 \cdot L + 0.3553 \cdot \text{Ext}; \quad (7)$$

$$R^2 = 0.915,$$

где, Q_s^d – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, МДж/кг; L и Ext – содержание лигнина и смолистых веществ в растительном сырье.

В рамках настоящего исследования анализировали взаимосвязь показателей технического (W_t^r , A^d , V^{daf}) и элементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S^{daf} , O^{daf}) анализов, а также атомных соотношений C/H, C/N, C/S и C/O различных видов растительного сырья с величиной его высшей теплоты сгорания (Q_s^{daf}).

Для анализа воспользовались уникальной базой данных [16], которая содержит информацию о составе и свойствах растительного сырья, которое можно использовать для производства биогаза, древесного угля и торрефицированной биомассы [17–19]. Всего было изучено 362 пробы, среди которых:

необработанная древесина, которая включала в себя свежее дерево, отходы парковых хозяйств и лесопилок; представлены пробы твердых (лиственных) и мягких (хвойных) пород древесины;

обработанная древесина – компостированная древесина, древесина под спил, консервированная древесина и ДСП;

солома – остатки зерновых культур, таких как пшеница, ячмень, рис и кукуруза, а также рапса, ржи, сорго, подсолнечника, овса, фасоли и других неопределенных сельскохозяйственных культур;

трава и растения – смеси различных (неопределенных) видов травы, а также конопли, джута, кенафа, фруктов, овощей и цветов;

шелуха, скорлупа, косточки – твердые части различных орехов (грецкий орех, миндаль, лесной орех, какао и т.д.), а также отходы оливковой промышленности;

морские водоросли – листья, стебли, корни и части сосудистой системы морских растений.

Определение показателей качества растительного сырья проводилось по следующим нормативным документам: содержание влаги (W_t^r) по CEN/TS 14774 : 2004 “Methods for the determination of moisture content. Oven dry method”; зольность (A^d) по CEN/TS 14775 : 2004 “Solid biofuels. Method for the determination of ash content”; выход летучих веществ (V^{daf}) по CEN/TS 15148 : 2005 “Solid biofuels. Determination of the content of volatile matter”; содержание углерода (C^{daf}), водорода (H^{daf}) и азота (N^{daf}) по CEN/TS 15104 : 2005 “Solid biofuels. Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Instrumental methods”; содержание серы по CEN 15289:2006 “Solid biofuels. Determination of total content of Sulphur and chlorine”; теплоту сгорания (Q_s^{daf}) по CEN/TS 14918 : 2005 “Solid biofuels. Method for the determination of calorific value”.

Содержание кислорода (O^{daf}) рассчитывали по формуле

$$O^{daf} = 100 - C^{daf} - H^{daf} - N^{daf} - S^{daf}. \quad (8)$$

Необходимо отметить, что хотя содержание кислорода и является расчетной величиной, однако его роль в формировании величины теплоты сгорания растительного сырья можно сравнить только с содержанием углерода, так как его содержание может доходить до 50% и более.

Необходимо отметить также, что включение содержания кислорода в формулы для расчета теплоты сгорания топлива является общепринятой практикой, в частности, Д.И. Менделеев включил содержание кислорода в широко известную формулу для расчета теплоты сгорания жидкого и твердого топлива:

$$Q_s^{daf} = 0.339 \cdot C^{daf} + 0.3 \cdot H^{daf} - 0.109 \cdot (O^{daf} - S^{daf}), \quad (9)$$

где Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, МДж/кг; C^{daf} , H^{daf} , S^{daf} , O^{daf} – содержание углерода, водорода, серы, кислорода и азота на сухое беззольное состояние, %.

В табл. 1 приведены максимальные, минимальные, средние арифметические, а также интервал значений показателей качества растительного сырья. Анализируя данные табл. 1, можно

Таблица 1. Значения показателей качества исследованного растительного сырья

Показатель	Значение			
	минимальное	максимальное	интервал	среднее арифметическое
W_t^r , %	0.0	75.3	75.3	13.8
A^d , %	0.1	9.9	9.8	3.1
V^{daf} , %	61.6	94.9	33.3	82.0
C^{daf} , %	40.22	79.30	39.08	50.63
H^{daf} , %	4.12	15.16	11.04	6.19
N^{daf} , %	0.02	3.04	3.02	0.60
S^{daf} , %	0.01	2.21	2.20	0.12
O^{daf} , %	10.54	53.45	42.91	42.39
C/H	0.38	1.05	0.67	0.69
C/N	18.94	3063.57	3044.63	230.96
C/S	60.00	14710.06	14650.06	2933.09
C/O	1.00	10.02	9.02	1.64
Q_s^{daf} , МДж/кг	16.25	33.82	17.57	20.21

Таблица 2. Коэффициенты парной корреляции исследованных взаимосвязей

	W_t^r	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}	C/H	C/N	C/S	C/O	Q_s^{daf}
W_t^r	1.000												
A^d	0.006	1.000											
V^{daf}	−0.101	−0.190	1.000										
C^{daf}	−0.047	−0.037	−0.339	1.000									
H^{daf}	−0.002	0.194	0.075	0.198	1.000								
N^{daf}	0.097	0.482	−0.283	0.013	0.125	1.000							
S^{daf}	−0.025	0.239	−0.165	0.017	0.098	0.222	1.000						
O^{daf}	0.039	−0.073	0.335	−0.947	−0.364	−0.192	−0.089	1.000					
C/H	−0.015	−0.190	−0.271	0.557	−0.661	−0.129	−0.077	−0.385	1.000				
C/N	−0.052	−0.404	0.208	0.046	−0.055	−0.464	−0.032	0.039	0.088	1.000			
C/S	−0.024	−0.338	0.141	0.036	−0.022	−0.221	−0.393	0.015	0.047	0.192	1.000		
C/O	−0.063	0.097	−0.329	0.849	0.353	0.130	0.059	−0.867	0.310	−0.028	−0.031	1.000	
Q_s^{daf}	−0.044	0.042	−0.375	0.896	0.341	0.116	0.080	−0.909	0.395	−0.044	−0.012	0.879	1.000

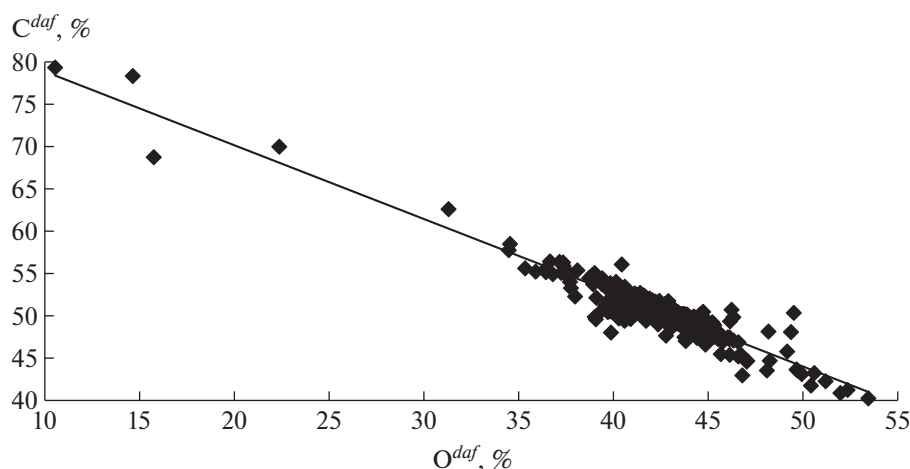
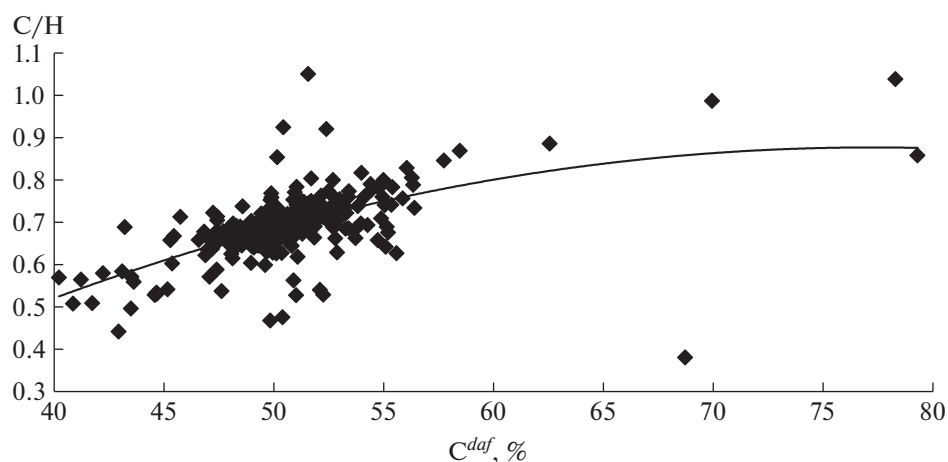
констатировать, что они характеризуются довольно широким диапазоном значений, в частности содержание рабочей влаги варьируется от 0 до 75.3%; зольность — от 0.1 до 9.9%; выход летучих веществ — от 61.6 до 94.9%. Показатели элементного состава также меняются: содержание углерода колеблется от 40.22 до 79.30%; водорода — от 4.12 до 15.16%; азота — от 0.02 до 3.04%; серы — от 0.01 до 2.21%; кислорода — от 10.54 до 53.45%.

Атомные отношения показывают еще большее относительное изменение: C/H — от 0.38 до 1.05;

C/N — от 18.94 до 3063.57; C/S — от 60.00 до 14710.06; C/O — от 1.00 до 10.02.

Указанные изменения показателей технического и элементного анализов отразились на величине высшей теплоты сгорания (Q_s^{daf}) изученных проб: она варьировалась от 16.25 до 33.82 МДж/кг.

Для исследованной выборки рассчитывали коэффициенты парной корреляции между различными показателями качества растительного сырья (табл. 2).

Рис. 1. Зависимость между C^{daf} и O^{daf} .Рис. 2. Зависимость между C/N и C^{daf} .

Значимость коэффициентов корреляции проверяли путем сравнения абсолютной величины произведения $|r|\sqrt{n-1}$ с его критическим значением (H) при заданной надежности вывода (P) [20]. Критическое значение H при вероятности $P = 0.999$ для 362 проб составляет 3.291.

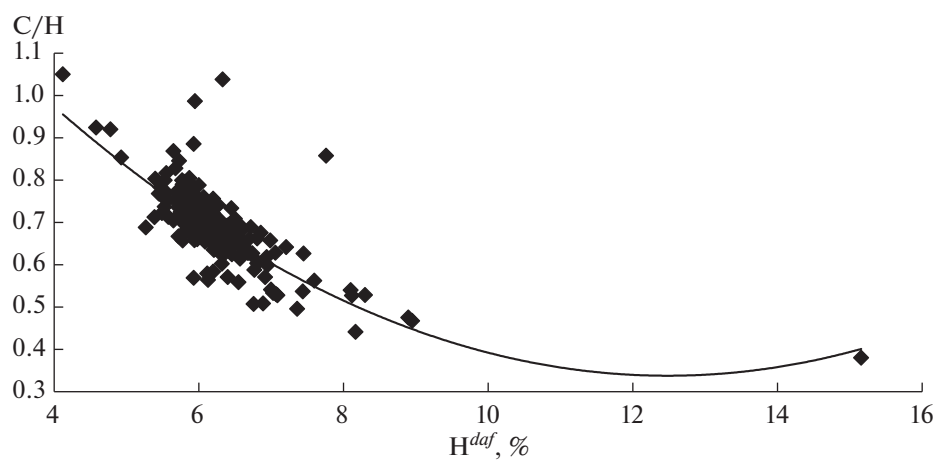
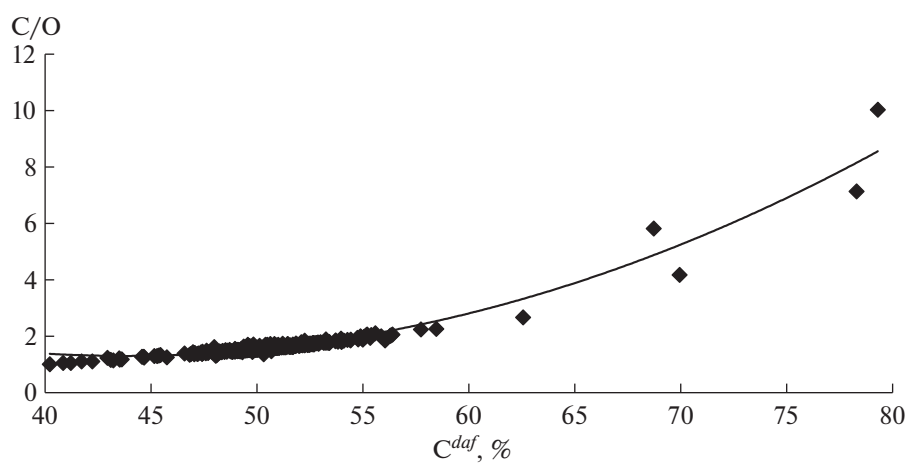
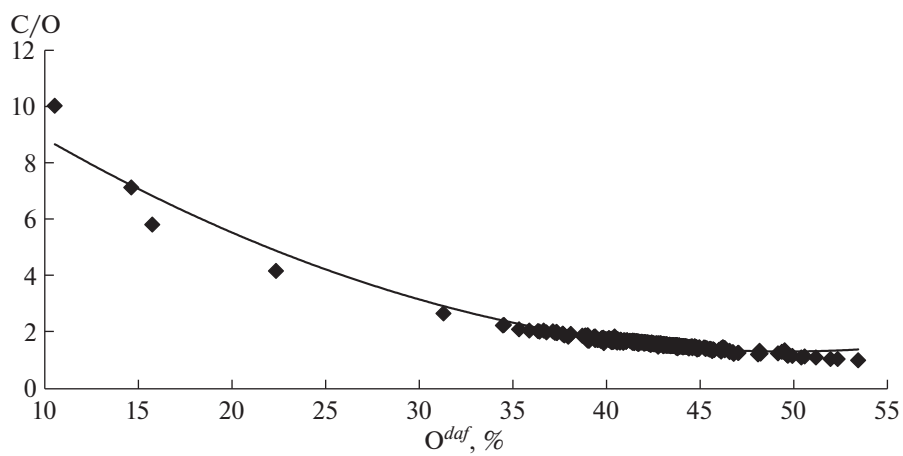
Подставляя значение 3.291 в выражение $|r|\sqrt{n-1}$, находим, что зависимость между показателями качества растительного сырья, которая характеризуется величиной коэффициента корреляции $|r| > 0.173$, является значимой.

На рис. 1–8 приведены графические, а в табл. 3 математические зависимости между показателями качества растительного сырья, которые характеризуются коэффициентами корреляции, превышающими величину $r > 0.5$.

Анализ указанных взаимосвязей позволяет констатировать, что они носят преимущественно квадратичный характер. Исключение составляют лишь взаимосвязь C^{daf} с O^{daf} , для которой отмечается линейная зависимость.

Интересно отметить график на рис. 8, на котором наблюдается рост величины высшей теплоты сгорания одновременно с увеличением атомного отношения C/O растительного сырья до ~6 ед. После достижения этой величины дальнейшего увеличения величины высшей теплоты сгорания не происходит.

Статистический анализ исследованных зависимостей показывает, что они, в основном, характеризуются удовлетворительной точностью, о чем свидетельствуют высокие значения коэффи-

Рис. 3. Зависимость между C/H и H^{daf} .Рис. 4. Зависимость между C/O и C^{daf} .Рис. 5. Зависимость между C/O и O^{daf} .

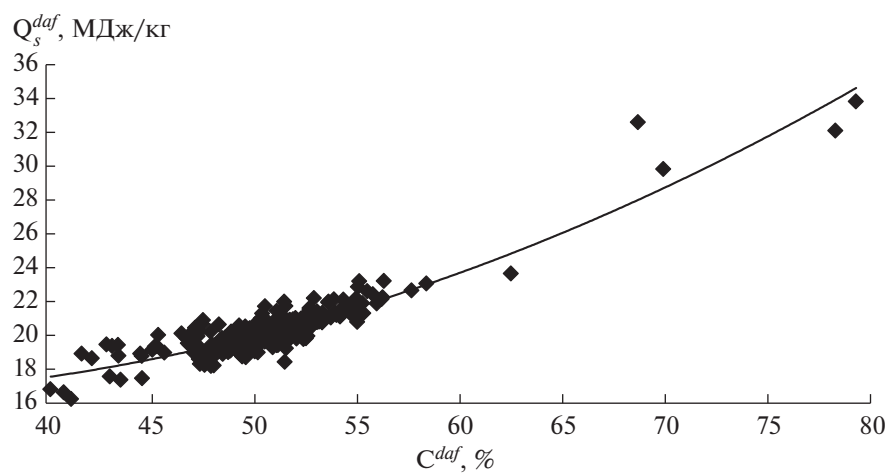


Рис. 6. Зависимость между Q_s^{daf} и C^{daf} .

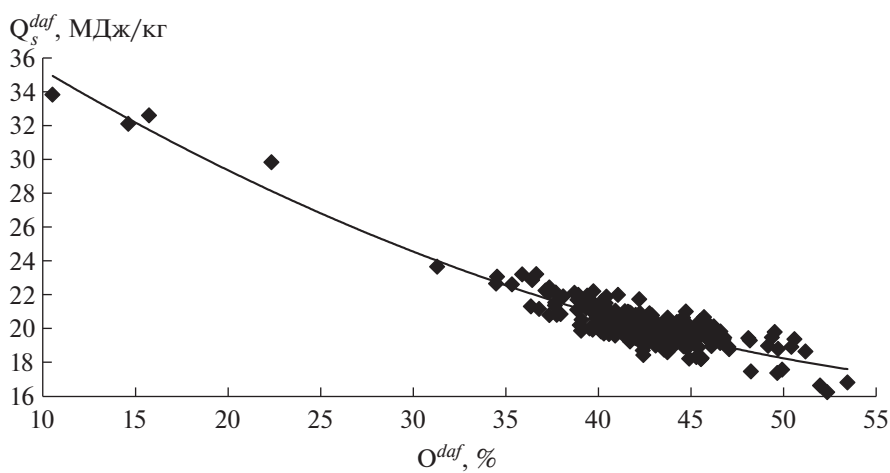


Рис. 7. Зависимость между O^{daf} и Q_s^{daf} .

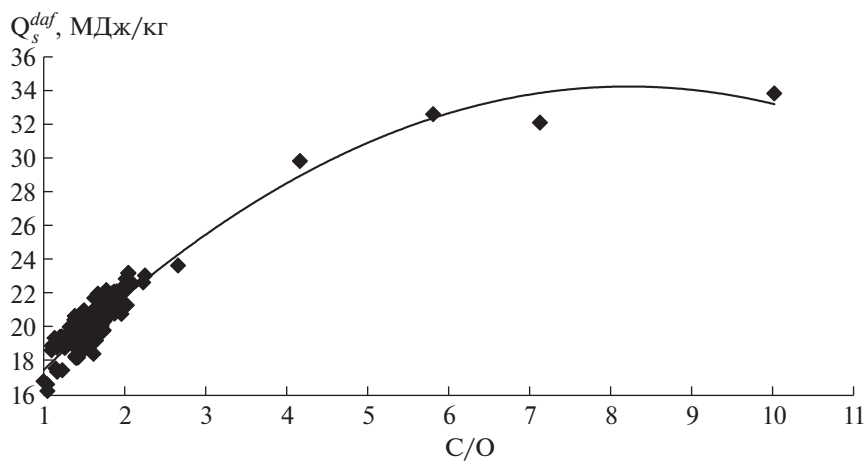


Рис. 8. Зависимость между C/O и Q_s^{daf} .

Таблица 3. Математические уравнения и их статистическая оценка

№	Уравнение	Статистическая оценка	
		r	R^2
(10)	$C^{daf} = -0.8711 \cdot O^{daf} + 87.557$	0.948	0.898
(11)	$\frac{C}{H} = -0.0003 \cdot (C^{daf})^2 + 0.0397 \cdot C^{daf} - 0.6564$	0.587	0.345
(12)	$\frac{C}{H} = -0.0088 \cdot (H^{daf})^2 - 0.2205 \cdot H^{daf} + 1.7138$	0.750	0.562
(13)	$\frac{C}{O} = 0.0058 \cdot (C^{daf})^2 - 0.5051 \cdot C^{daf} + 12.365$	0.973	0.946
(14)	$\frac{C}{O} = 0.0048 \cdot (O^{daf})^2 - 0.4785 \cdot O^{daf} + 13.175$	0.982	0.965
(15)	$Q_s^{daf} = 0.0066 \cdot (C^{daf})^2 - 0.3549 \cdot C^{daf} + 21.124$	0.921	0.849
(16)	$Q_s^{daf} = 0.0055 \cdot (O^{daf})^2 - 0.569 \cdot O^{daf} + 42.294$	0.932	0.869
(17)	$Q_s^{daf} = -0.3215 \cdot \left(\frac{C}{O}\right)^2 + 5.2847 \cdot \left(\frac{C}{O}\right) + 12.53$	0.939	0.882

циента детерминации ($R^2 > 0.849$). Исключение составляют лишь математические зависимости, описывающие взаимосвязь между показателем C/H и C^{daf} ($R^2 = 0.345$), а также C/H и H^{daf} ($R^2 = 0.562$).

ВЫВОДЫ

1. Выполнен статистический анализ взаимосвязи показателей технического и элементного анализов, а также высшей теплоты сгорания 362 проб растительного сырья для производства биогаза, древесного угля и торрефицированной биомассы.

2. Установлено, что наиболее тесно в органической массе растительного сырья связаны показатели содержания углерода и кислорода. Показано, что зависимость содержания углерода от содержания кислорода носит линейный характер ($R^2 = 0.898$), а зависимость атомного отношения углерода к кислороду (C/O) от содержания углерода и кислорода — квадратичный ($R^2 = 0.946$ и $R^2 = 0.965$).

3. Разработаны математические и графические зависимости, позволяющие с высокой точностью ($R^2 > 0.849$) прогнозировать величину высшей теплоты сгорания растительного сырья по данным его элементного анализа, а именно: по содержанию углерода, кислорода и атомному отношению углерода к кислороду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балаева Я.С., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С. // ХТТ. 2018. №5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 5. P. 279]. <https://doi.org/10.3103/S0361521918030023> <https://doi.org/10.1134/S0023117718040138>
2. Балаева Я.С., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С. // ХТТ. 2017. №3. С. 10. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 3. P. 141]. <https://doi.org/10.3103/S0361521917030028> <https://doi.org/10.7868/S0023117717030021>
3. Bao Y.J., Li Z.H., Han X.G., Song G.B., Yang X.H., Lu H.Y. // Chinese J. Ecology. 2006. V. 25. № 9. P. 1095.
4. Singh T., Kostecky M.M. // Canadian J. Forest Research. 1986. V. 16. P. 1378.
5. Demirbas A. // Energy, Explorations and Exploitation. 2002. V. 20. № 1. P. 105.
6. Gaur S., Reed T.B. An atlas of thermal data for biomass and other fuels. NREL/TB-433-7965. National renewable Energy Laboratory. Golden. Colorado. USA. 1995.
7. Channival S.A., Parikh P.P. // Fuel. 2001. V. 81. P. 1051.
8. Yin C. // Fuel. 2011. V. 90. № 3. P. 1128.
9. Demirbas A., Demirbas A.H. // Energy, Exploration and Exploitation. 2004. V. 22. № 2. P. 135.
10. Jover J., Antal K., Zsembeli J., Blasko L., Tamas J. // Research in Agricultural Engng. 2018. V. 64. № 3. P. 121.
11. Bychkov A.L., Denkin A.I., Tikhova V.D., Lomovsky O.I. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130. № 3. P. 1399.
12. Рустамов Н.А., Зайцев С.И., Чернова Н.И. // Энергия. 2005. № 6. С. 20.

13. *White R.H.* // Wood and Fiber Science. 1987. V. 19. № 4. P. 446.
14. *Rhen C.* // Scandinavian J. Forest Research. 2004. V. 19. № 1. P. 72.
15. *Akpınar A., Komurcu M.I., Kaukal M., Ozoker I.H., Kaygusuz K.* // Renewable Sustainable Energy Reviews. 2008. V. 12. P. 2013.
16. Database for the physico-chemical composition of (treated) lignocellulosic biomass, micro- and macroalgae, various feedstocks for biogas production and biochar//<https://phyllis.nl/>
17. *Камбаров Г.Б., Сарымсаков Ш.* // ХТТ. 2008. № 3. С. 42 [Solid Fuel Chemistry, 2008. V. 42. № 3, p. 183]. <https://doi.org/10.3103/S0361521908030129>
18. *Крылова А.Ю., Горлов Е.Г., Шумовской А.В.* // ХТТ. 2019. № 6. С. 55. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 6. P. 369]. <https://doi.org/10.3103/S0361521919060107>
<https://doi.org/10.1134/S0023117719060100>
19. *Крылова А.Ю., Зайченко В.М.* // ХТТ. 2018. № 2. С. 36. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. P. 91]. <https://doi.org/10.3103/S0361521918020076>
<https://doi.org/10.7868/S002311771802007X>
20. *Румшинский Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента: справочное пособие. М.: Наука, 1971. 192 с.

УДК 662.73; 547.992.2; 631.811.98

ЗАВИСИМОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ БУРЫХ УГЛЕЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. С. И. Жеребцов^{1,*}, Н. В. Малышенко^{1,**}, К. С. Вотолин^{1,***},
К. М. Шпакодраев^{1,****}, З. Р. Исмагилов^{1,*****}, Д. А. Соколов^{2,*****},
В. А. Андроханов^{2,*****}

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

² Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: sizh@yandex.ru

**e-mail: profkemsc@yandex.ru

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

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

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

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

*****e-mail: androhan@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 06.04.2021 г.

На основе гуминовых кислот, выделенных из бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна, получены образцы гуминовых препаратов (ГП), содержащие макро- и микроэлементы питания растений. Проведено тестирование биологической активности гуминовых препаратов в лабораторных и полевых условиях с использованием семян сортовой пшеницы “Ирень” и “Новосибирская 89”. Проведена сравнительная оценка влияния содержания различных элементов в ГП на ростовые показатели и урожайность злаковых культур. Для более эффективного использования гуминовых препаратов необходимо учитывать эдафические свойства почвенных субстратов.

Ключевые слова: гуминовые препараты, биологическая активность, индекс фитоактивности

DOI: 10.31857/S0023117721040113

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышение урожайности и качества сельхозпродукции невозможно без применения передовых технологий, в том числе и применения биологически активных субстанций. В последнее время возрос интерес к применению гуминовых кислот (ГК) и препаратов на их основе в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста растений. При использовании гуматов в сельском хозяйстве увеличивается урожайность зерновых, кормовых и овощных структур в среднем на 10–30%; повышаются всхожесть семян и их прорастание; улучшается обмен веществ у растений, усиливается корнеобразование. Способность гуминовых веществ (ГВ) стимулировать рост растений подтверждена многими исследованиями, проводимыми с использованием множества видов растений, культивируемых в различных условиях [1]. Это благотворное влияние ГВ

на развитие растений отражается как на росте корней, росте проростков, так и на урожайности. Однако механизмы, ответственные за это действие гуминовых веществ, известны лишь частично и плохо систематизированы. Имеется точка зрения, что механизм влияния ГВ на рост корней и рост проростков различен [2]. Структура ГВ, наличие ароматических и алифатических доменов, в составе которых О-, N- и S-содержащие функциональные группы, подвижность, а также ароматичность, гидрофобность, могут влиять на активность ферментов, стимуляцию роста корней, увеличение биомассы. Фрагменты ГВ с большей лабильностью могут достигать поверхности корней и взаимодействовать с клеточной мембраной, регулировать клеточный метаболизм и повышать активность ферментов гликолиза [2, 3]. ГК оказывают влияние на ферментативную деятельность растительной клетки, усиливают фотохи-

мические процессы, транспорт электронов, фосфорилирование [1, 4]. При этом увеличивается проницаемость клеточной мембраны, что облегчает проникновение питательных веществ и микроэлементов внутрь клетки и ускоряет дыхание растений. Поступление ГК в растворенном состоянии в растительную клетку сопровождается усилением окислительно-восстановительных реакций согласно теории Баха—Паладина—Сент-Дьерди: бианион гидрохинона $\leftrightarrow$ анион радикал $\leftrightarrow$ бензохинон. Наличие свободных радикалов способствует повышению запаса энергии и активности ферментативной системы в растительной клетке, повышая ее общий метаболизм. Гуминовые кислоты проникают как в отдельные органы растений, так и в клеточные органеллы: хлоропласты, митохондрии и ядра. ГК положительно влияют на ускорение синтеза РНК, ускоряют синтез белка в целом. После применения ГВ в листьях растений обнаружено повышенное содержание аминокислот (глутамат, аспарат, серин, глицин, метионин) [5]. Был исследован ряд гуминовых веществ, полученных из различных источников. Биологическая активность была оценена по изменению в строении корня и “активации протонного насоса” на примере томата и кукурузы. Предполагается, что гидрофобный домен гуминового вещества заключает внутри себя биологически активные молекулы, подобные ауксином, способствующие росту корней [6]. Однако в работе [4] сделан вывод, что гидрофобный домен ГВ, состоящий из ароматических и амидных функциональных групп, действует подобно гиббулелловой кислоте, т.е. в качестве гормона роста, а наличие карбоксильных групп является показателем биодоступности ауксиноподобных молекул.

Таким образом, в настоящее время существует несколько точек зрения на механизм стимулирующего действия гуминовых веществ на растения. Можно предположить, стимулирующее действие ГВ на растения является результатом одновременно протекающих многих биологических и химических процессов, которые зависят в первую очередь от свойств ГВ, химических и биологических свойств почвы и самих растений.

Биологическую активность гуминовых препаратов можно усилить внедрением в гуматы макро- и микроэлементов питания растений [7].

Цель данной работы — исследовать биологическую активность комплексных гуминовых препаратов на основе нативных (Гум Na) и модифицированных пероксидом водорода гуминовых кислот, а также содержащих макро- и микроэлементы.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны гуминовые кислоты из гумусовых бурых углей Тисульского

месторождения Канско-Ачинского бассейна. Приготовление гуматов осуществлялось посредством щелочной экстракции 1%-ным раствором NaOH по стандартной методике [8]. Модифицирование пероксидом водорода проводилось следующим образом: в стеклянный стакан с 150 мл полученного нативного гумата натрия (3.5%) добавляли 50 мл дистиллированной воды. При постоянном перемешивании на магнитной мешалке из бюретки медленно по каплям добавляли 10 мл H_2O_2 (32%). После добавления последней капли пероксида водорода перемешивание продолжали еще в течение 10 мин.

Были проведены тесты по определению биологической активности гуминовых кислот в виде исходных гуматов натрия различной концентрации и гуматов с добавлением различных макро- и микроэлементов. С учетом типа почвы, вида растительной культуры, содержания элементов в растениях для повышения урожайности в работе [7] были предложены формы и дозы удобрений, содержащие различные макро- и микроэлементы. Для проведения экспериментов были приготовлены водные растворы модифицированных пероксидом водорода гуматов натрия [9] (ГП 1) и гуматов, содержащих макро- и микроэлементы (ГП 2) и (ГП 3), кобальт (ГП 4), марганец (ГП 5) в соответствии с табл. 1. Для приготовления препаратов использовали карбамид $(NH_2)_2CO$, сульфат калия K_2SO_4 , селитру кальцевую $Ca(NO_3)_2$, натрий метоборат $Na_2BO_3 \cdot 4H_2O$, аммоний молибденовокислый $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, сульфат марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, нитрат кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Навески веществ, добавляемых к раствору гуматов, рассчитывали из общего процентного содержания действующих компонентов (табл. 1).

Эксперименты проводили по методикам [10, 11] в соответствии с ГОСТ 12038-84 и ГОСТ Р 54221-2010 [12, 13]. Испытания проводили в лабораторных и полевых условиях.

Оценку биологической активности проводили методом фитотестирования, для которого были выбраны растения семейства злаковых, поскольку именно их используют для закрепления (задержания) поверхности почв в борьбе с опустыниванием. Для этого были взяты семена яровой пшеницы сорта “Новосибирская 89” и “Ирень”. Выбор посева пшеницы был обоснован тем, что пшеница является широко распространенной одолетней сельскохозяйственной культурой, изучение которой позволяет получить количественные и качественные данные по результатам возделывания.

Биологическую активность оценивали по индексу фитоактивности (ИФ) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длины корня — показа-

теля, отражающего отзывчивость растения по отношению к содержанию биогенных элементов (ДК) и высоты проростка — показателя, позволяющего оценивать фитогормональное действие препарата (ВП). Опыты троекратно повторяли. Величина ИФ — обобщающий индекс, отражает отклонения величины тест-функции от контроля и вычисляется как

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ЭП} + \text{ДК} + \text{ВП})}{300},$$

где ЭП, ДК и ВП — средние величины, % к контролю [10]. Одновременно в качестве контроля семена пшеницы замачивали в дистиллированной воде в тех же условиях. В части опытов дополнительно замеряли количество корней (КК).

Все партии семян предварительно проверяли на всхожесть. Для опытов отбирали партии со всхожестью семян не менее 90%. Статистическая обработка экспериментальных данных проведена методом определения коэффициента ранговой корреляции Спирмена при помощи пакета программ *Microsoft Office Excel, PAST V2.17*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Лабораторные исследования. Поскольку концентрированный раствор гуминовых кислот может негативно влиять на рост и развитие растений, его концентрацию разбавляли до 0.02%. Величина рН растворов составляла 6.5–8.2 и находилась в допустимых пределах для используемой культуры. При этом перед опытами семена помещали в сосуды (чашки Петри) по 20 штук, заливали тестируемыми растворами ГП или водой (в случае с контролем). На дно сосудов предварительно выкладывали диски из фильтровальной бумаги. Растворы препаратов в сосуды вносились с тем расчетом, чтобы жидкость полностью перекрывала семена, но не более чем на 3 мм. После этого сосуды переносили в термостат ($t = 26^\circ\text{C}$), где они находились в темноте 72 ч.

Результаты лабораторных испытаний показали, что все оцениваемые препараты оказывают положительное влияние на энергию прорастания семян пшеницы (табл. 2). При этом максимальной биологической активностью по отношению к этому показателю обладают гуминовые препараты с добавлением кобальта (ГП 4) и марганца (ГП 5). Эти препараты также показали максимальный положительный эффект на длину корней. Отрицательный эффект на длину корней был получен с применением препарата (ГП 3), на высоту проростков — с применением препарата (ГП 2).

Расчет и статистическая обработка значений интегрального индекса фитоактивности (рис. 1) показали, что ряд эффективности препаратов выстраивается следующим образом: ГП 4 > ГП 5 > ГП 1 > ГП 3 > ГП 2. Максимальную биологиче-

Таблица 1. Приготовление исходных растворов гуминовых препаратов

Содержание компонента, %	ГП 1	ГП 2	ГП 3	ГП 4	ГП 5
ГумNa	2.05	2.32	2.42	2.74	2.74
H ₂ O ₂	1.5	—	—	—	—
N	—	3.375	3.69	—	—
P ₂ O ₅	—	0.38	—	—	—
K ₂ O	—	3.57	1.69	—	—
CaO	—	0.38	—	—	—
S	—	—	0.64	—	—
B	—	0.025	0.025	—	—
Mo	—	0.046	0.044	—	—
Mn	—	0.0375	0.0375	—	0.0375
Co	—	0.021	0.02	0.02	—
Zn	—	0.006	0.006	—	—
Cu	—	0.006	0.006	—	—

Таблица 2. Величины тест-функций фитоактивности гуминовых препаратов, % к контролю

Препарат	ЭП	ДК	ВП	ИФ
ГП 1	108.3	121.6	102.9	1.11
ГП 2	105.1	104.4	93.6	1.01
ГП 3	120.6	98.9	104.5	1.08
ГП 4	141.5	132.2	110.0	1.28
ГП 5	127.5	132.0	97.1	1.19

скую активность проявляют препараты, в растворе которых не присутствуют биогенные элементы. Несколько выше контрольных значения варианта с добавлением H₂O₂ (ГП 1), что, вероятно, связано с окислением пероксидом водорода алифатических фрагментов гуминовых кислот, отвечающих за их биологическую активность. Минимальные значения индекса фитоактивности свойственны препаратам ГП 2 и ГП 3, обогащенным как макро-, так и микроэлементами. Доступность биогенных элементов, с одной стороны, не стимулирует развитие корневых систем растений, а с другой — в препаратах, содержащих кальций (ГП 2), способствует нейтрализации действия гуминовых кислот [14].

Для установления зависимости ИФ от концентрации из исходных растворов готовили 0.0005, 0.005 и 0.01%-ные (по гумату натрия) растворы гуминовых препаратов. При этом содержание всех макро- и микроэлементов изменялось пропорционально разбавлению. В данном эксперименте семена пшеницы “Ирень” замачивали в растиль-

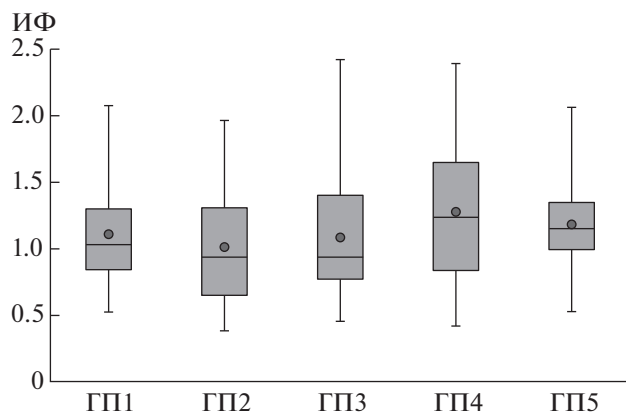


Рис. 1. Распределение значений интегрального индекса фитоактивности.

нях-лотках по 50 штук. Полученные данные фитотестирования приведены в табл. 3.

Сравнивая данные табл. 2 и 3, можно сделать вывод, что использование препарата ГП 2 концентрации 0.02 и 0.01% практически не различаются между собой и близки к контролю. Кроме того, в обоих случаях препарат оказывает угнетающее действие на высоту проростков, а при концентрации 0.01% — еще и на длину корня. Максимально положительное влияние на прорастание семян проявляет препарат ГП 2 при минимальной концентрации (0.0005%). Прирост длины корня и высоты проростков составляет 17 и 11% к контролю. Значения ИФ превышают контроль на 11.2%. Возможно, при снижении содержания СаО снижается степень нейтрализации действия гуминовых кислот.

Максимально положительное влияние препаратов ГП 4 и ГП 5 проявилось при концентрации 0.005% по гумату натрия (ИФ = 1.22 и 1.24 соответственно). Высота проростков при использова-

нии этих препаратов превысила контроль на 52 и 53%.

Поскольку в предыдущих опытах было показано, что гуминовые препараты, содержащие кобальт и марганец, проявляют максимальную биологическую активность, для проведения дальнейших экспериментов были приготовлены растворы гумата натрия (0.005%), содержащие катионы кобальта и марганца, концентрация которых варьировалась от 0.001 до 0.1%. Результаты экспериментов, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о положительном влиянии гумата натрия на ростовые показатели семян пшеницы (ИФ превышает контроль на 39%). Максимальную биологическую активность проявляют препараты, содержащие марганец и кобальт концентрации 0.001% (ИФ 1.5 и 1.49 соответственно). Эти препараты положительно сказываются на всех тест-функциях, которые превышают контроль более чем на 50%. Повышение концентрации марганца и кобальта приводит к снижению значений ИФ. Самые низкие показатели наблюдаются в экспериментах при использовании препаратов с содержанием кобальта 0.05 и 0.1%. При этом длина корня и высота проростков ниже, чем в контрольных опытах с водой. Следует отметить, что препараты, содержащие кобальт, оказывают влияние на повышение количества корней проростков, в то время как при использовании марганца наблюдается образование боковых корней. Применение препаратов на основе гумата натрия и содержащих катионы кобальта и марганца способствует развитию корневой системы растений, что является важным фактором для укрепления структуры почвы.

Полевые опыты. Полевые испытания гуминовых препаратов выполняли в двух вариантах: при предпосевной обработке семян и при поливе всходов (0.02% по гумату натрия). Исследования проводили на участках техногенных ландшафтов, отвалов угольного разреза “Заречный” АО “СУЭК-Кузбасс”. Выбор участков для полевых экспериментов определялся исходя из тех свойств, которые соответствуют аридным экстраконтинентальным районам Монголии, поэтому при закладке экспериментальных площадок были выбраны субстраты, представленные техногенным элювием плотных углевмещающих пород, аналогичных каменистым почвам Монголии, а также лессовидные карбонатные суглинки — рыхлые осадочные породы, выступающие в качестве модели суглинистых и глинистых почв аридных областей. Использование этих субстратов благодаря незначительному содержанию в них углерода органических веществ (до 3%) позволяет более достоверно оценить эффект от действия гуминовых препаратов.

Таблица 3. Влияние концентрации гуминовых препаратов на индекс фитоактивности

Препарат	Концентрация по гумату, %	ВП	ДК	ЭП	КК	ИФ
		% к контролю				
ГП 2	0.0005	111	117	107	106	1.12
ГП 2	0.005	103	117	107	106	1.08
ГП 2	0.01	99	99	104	103	1.01
ГП 4	0.0005	108	104	106	103	1.06
ГП 4	0.005	153	114	98.7	104	1.22
ГП 4	0.01	109	107	92.6	106	1.03
ГП 5	0.0005	116	97	103	105	1.05
ГП 5	0.005	152	118	103	103	1.24
ГП 5	0.01	102	113	100	108	1.05

Таблица 4. Величины тест-функций фитоактивности гуминовых препаратов

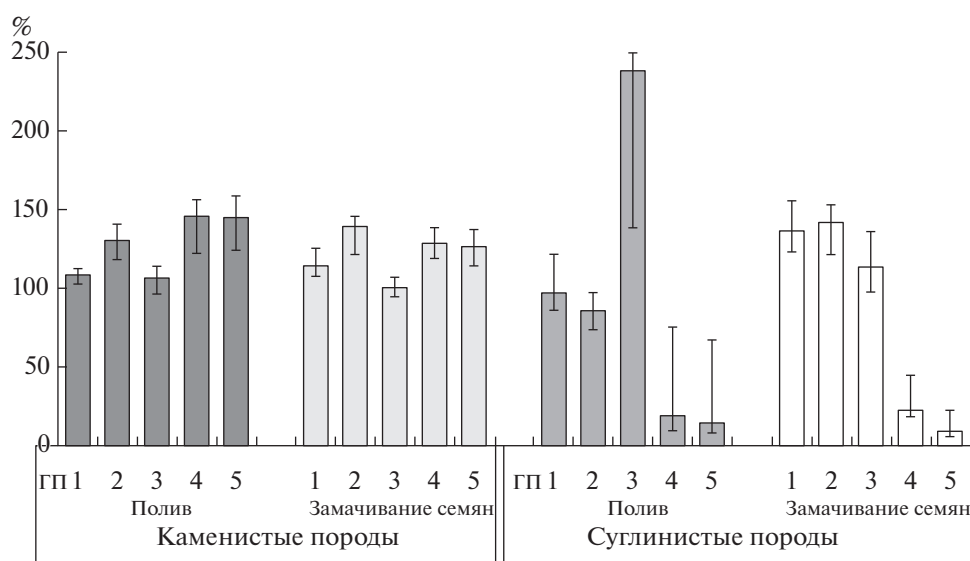
Препарат	ДК	ВП	ЭП	КК	ИФ
	% к контролю				
ГумNa (0.005%)	165	148	105	105	1.39
ГумNa (0.005%) + Mn ²⁺ (0.001%)	186	149	113	106	1.49
ГумNa (0.005%) + Mn ²⁺ (0.01%)	184	142	108	103	1.45
ГумNa (0.005%) + Mn ²⁺ (0.05%)	151	162	103	102	1.39
ГумNa (0.005%) + Mn ²⁺ (0.1%)	126	127	100	103	1.18
ГумNa (0.005%) + Co ²⁺ (0.001%)	178	166	108	110	1.50
ГумNa (0.005%) + Co ²⁺ (0.01%)	162	155	72	106	1.30
ГумNa (0.005%) + Co ²⁺ (0.05%)	79	122	100	101	1.01
ГумNa (0.005%) + Co ²⁺ (0.1%)	28	73	100	104	0.67

В вариантах с обработкой семян их замачивали в растворах препаратов в течение 1 сут, а затем высевали. В вариантах с обработкой всходов полив производили через 2 нед после посева. Опыт закладывали в 5-кратной повторности на делянках площадью 2 м². В качестве контрольных вариантов вместо растворов гуматов использовали дистиллированную воду в тех же объемах, как и в вариантах с препаратами. Во всех вариантах результирующее действие гуминовых препаратов оценивали по их влиянию на урожайность злаковых растений, которую определяли в конце вегетационного периода по величине сухой фитомассы. В качестве культуры была выбрана яровая пшеница сорта “Новосибирская 89”.

Результаты полевых испытаний показали, что влияние гуматов на значение фитомассы злако-

вых растений проявляется неодинаково и находится в зависимости от эдафических свойств (физических и химических свойств субстратов участков). Благодаря этому урожайность сухой фитомассы на участках полевого опыта была низкой и составила от 2 до 8 ц/га. В то же время по отношению к контрольным вариантам, в которых вместо гуматов использовалась дистиллированная вода, влияние препаратов в ряде вариантов оказало положительное действие (рис. 2).

Наиболее выраженный эффект гуминовые препараты проявили на субстратах, представленных каменистыми породами. Следует отметить, что в условиях дефицитного увлажнения, свойственных этим породам, одними из наиболее эффективных гуматов оказались ГП 4 и ГП 5, содержащие кобальт и марганец соответственно. Прак-

**Рис. 2.** Урожайность фитомассы пшеницы на площадках рекультивации по отношению к контролю.

тически на этом же уровне эффективности проявилось действие ГП 2, что, по всей видимости, помимо влияния Со и Мп, обусловлено также наличием в растворах макроэлементов, сбалансированных по составу (включающих азот, фосфор, калий и кальций). В случае с ГП 3, также обогащенным Со, Мп, N и К, но без Р и Са, влияние препарата оказалось минимальным и ниже, чем эффект от действия ГП 1, т.е. гумата, модифицированного пероксидом водорода.

В целом влияние гуминовых препаратов на значения фитомассы пшеницы, выращенной на каменистых породах, было аналогичными как для вариантов с замачиванием семян, так и для площадок, где внесение препаратов осуществлялось с поливом.

На опытных площадках, сложенных суглинистыми породами, действие гуматов проявилось неодинаково. В условиях большего увлажнения отрицательный эффект от действия гуминовых препаратов был зафиксирован при использовании ГП 4 и ГП 5 (рис. 2). Также отрицательная, но менее выраженная, результативность от применения ГП 1 и ГП 2 была отмечена в вариантах с поливом. В то же время максимальное положительное влияние на фитомассу пшеницы оказал ГП 3. Очевидно, что отмечаемый эффект связан с присутствием серы в данной модификации, а также наиболее высоким содержанием азота (табл. 1), поскольку отсутствие фосфора и калия в препарате компенсируется их наличием в субстратах деленок. В вариантах при замачивании семян эффект от действия ГП 3 был ниже такового от применения ГП 1 и ГП 2, тем не менее, значения урожайности в данном случае превысили контрольные в среднем на 13%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что гуматы, содержащие макро- и микроэлементы, по-разному влияют на ростовые показатели злаковых растений. Лабораторные испытания позволили выявить, что биологическая активность зависит от концентрации используемых препаратов и концентрации присутствующих макро- и микроэлементов. Максимальную биологическую активность проявляют препараты (0.005% по гумату), содержащие кобальт и марганец (0.001%). Минимальную биологическую активность проявляют препараты, в растворе которых присутствуют биогенные элементы, особенно кальций, нейтрализующий действие гуминовых кислот. Полевые испытания показали, что выбор модификаций гуминовых препаратов, используемых в борьбе против опустынивания, должен осуществляться с учетом эдафических и климатических условий территории их применения. При этом наибольший эффект от использо-

вания растворов гуминовых препаратов проявляется на каменистых почвах, испытывающих острый дефицит увлажнения, где практически все исследуемые препараты оказывают положительное действие.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-55-91033) и в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 121031500124-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olaetxea M., De Hita D., Garcia C.A., Fuentes M., Baigorri R., Mora V., Garnica M., Urrutia O., Erro J., Zamarreño A.M., Berbara R., García-Mina J.M. // *Appl. Soil Ecology*. 2018. V. 123. P. 521.
2. Garcia A.C., Van Tol De Castro T.A., Santos L.A., Carlos O., Tavares H., Castro R.N., Berbara R. Luiz L., García-Mina J.M. // *J. Environmental Quality*. 2019. V. 48. № 6. P. 1622.
3. Zandonadi D.B., Matos C.R., Castro R.N., Spaccini R., Olivares F.L., Canellas L.P. // *Chem. Biolog. Technol. Agriculture*. 2019. V. 6. № 1. P. 23.
4. Conzelmann G.D., Pizzeghello D., Francioso O., Foggia M.D., Nardi S., Carletti P. // *Plant and Soil* 2017. V. 420. P. 119.
5. Calvo P., Nelson L., Kloepper J.W. // *Plant Soil*. 2014. V. 383. P. 3.
6. Dobbs L.B., Canallas L.P., Olivares F.L., Aguiar N., Peres L.E.P., Azevedo M.D.S., Spaccini R., Piccolo A., Façanha A.R. // *Agriculture and Food Chem.* 2010. V. 58. P. 3681.
7. Пейве Я.В. Руководство по применению микроудобрений. М.: Сельхозиздат, 1963. 224 с.
8. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
9. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Шнакодраев К.М., Исмаилов З.Р. // *ХТТ*. 2020. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 4. P. 191].
<https://doi.org/10.3103/S0361521920040096>
<https://doi.org/10.31857/S002311772004009X>
10. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. // *Агрохимия*. 2012. № 6. С. 50.
11. Вавилов П.П., Гриценко В.В., Кузнецов В.С. Практикум по растениеводству. М.: Колос, 1983. 352 с.
12. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
13. ГОСТ Р 54221-2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.
14. Пономарева В.В., Плотнокова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Ленинград: Наука, 1980. 222 с.

УДК 662.332:621.792.3

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ МЕХАНООБРАБОТКЕ УГЛЕЙ С МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

© 2021 г. Н. В. Юдина^{1,*}, А. В. Савельева^{1,**}, Е. В. Линкевич^{1,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

**e-mail: anna@ipc.tsc.ru

***e-mail: maltseva2@gmail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 10.02.2021 г.

Принята к публикации 06.04.2021 г.

При механообработке (МО) бурых углей в присутствии комплекса окислительно-щелочных реагентов и минеральных солей повышается выход водорастворимых гуминовых веществ (ГВ) на 20–30%. Состав углей и реагентов при МО оказывает влияние на содержание кислых функциональных групп в гуминовых кислотах. Ионообменные процессы при МО углей с минеральными солями сопровождаются повышением в составе ГВ макро- и микроэлементов. Установлено значительное увеличение антиоксидантной активности гуминовых кислот при МО с фосфорнокислым аммонием и сульфатом аммония. Минеральные элементы в составе ГВ проявляют физиологическую активность, оказывая влияние на развитие корней и проростков пшеницы.

Ключевые слова: уголь бурый, окисленный, механообработка, минеральные соли, гуминовые вещества, ионный состав, физиологическая активность

DOI: 10.31857/S0023117721040101

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ), содержащиеся во всех природных средах, выполняют две очень важные функции для регуляции роста и развития растений: защитную и физиологическую. В [1–3] изучено защитное действие ГВ по отношению к проросткам пшеницы в условиях неблагоприятных температур, водного дефицита, химического стресса, зависящее от структурных особенностей ГВ и биодоступности.

Повышение продуктивности посевов сельскохозяйственных культур связано с физиологической функцией ГВ. Среди природных стимуляторов роста определенным физиологическим эффектом характеризуются хорошо усваиваемые растениями растворимые соли гуминовых кислот (ГК) с одновалентными металлами, полученные щелочным гидролизом. Гидролиз и окисление являются эффективными методами химической деструкции гуминсодержащего сырья для получения биологически активных препаратов с заданными свойствами [4].

Для придания специфических свойств гуминовым веществам предложены разные способы модификации их структуры. Благодаря высокому содержанию функциональных групп ГК являются перспективными веществами для создания

комплексов с металлами. Комплекс ГК с железом оказывает положительное влияние на функциональное состояние, антиоксидантный статус растений, выращенных в условиях дефицита железа [5]. Показана возможность использования угольных и торфяных ГВ и их силанольных производных в качестве стимуляторов роста растений с замедленным высвобождением доступного азота [6].

Модификация ГК при механохимических способах обработки углей сопровождается окислительной деструкцией, приводящей к изменению выхода и состава экстрагируемых веществ [7–11]. Наиболее изучена твердофазная обработка бурого угля в присутствии окислительно-щелочных реагентов, в результате которой увеличивается содержание фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот [12–15].

Повышение физиологической активности гуминовых препаратов возможно путем обогащения ГК макро- и микроэлементами при механообработке угля. В результате стимулирующего действия ГК усиливается поступление в растения минеральных элементов в виде катионов и анионов через корневую систему. Как было показано ранее [16], добавки минеральных солей при механообработке окисленного угля вызывают измене-

Таблица 1. Характеристика окисленного и бурого углей

Уголь	A, мас. %	W, мас. %	Содержание элементов, мас. %			
			Ca	Mg	K	P
ОУ	12.7	14.8	0.35	0.10	0.05	0.19
БУ	29.9	6.7	0.45	0.14	0.05	0.10

ния ионного состава ГК, поверхностной и физиологической активности.

Цель настоящего исследования заключалась в получении из бурых углей разного состава водорастворимых гуминовых веществ, обогащенных микро- и макроэлементами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 приведена характеристика бурого угля (БУ Чинг-Чай, Китай) и окисленного угля (ОУ Баганур, Монголия). Видно, что угли существенно различаются зольностью и влажностью.

Количественное определение элементов в ОУ и БУ проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии АЭС с МАЭС (комплекс “Гранд”, НПО “Оптоэлектроника”, Россия). Пробы помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли, добавляли 20 мкл H_2SO_4 (конц.) и обрабатывали в муфельной печи до постоянной массы золы при постепенном повышении температуры до 450–500°C. Навески анализируемых, холостых проб и стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487-2013) испаряли из канала анодного электрода. Катодом служил графитовый электрод марки ОСЧ-7–4. Параметры реги-

страции спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами – 0.003 м; ширина щели – $3.0 \cdot 10^{-5}$ м; диафрагма – 0.005 м; накоплений – 160; длительность накоплений – 125 мс; полная экспозиция – 20 с.

Механообработку (МО) углей проводили в планетарной мельнице АГО–2 [15]. Для создания окислительно-щелочных условий при МО углей использовали химически чистые (х. ч.) и чистые (ч.) реагенты (Россия). Количество и чистота реагентов, используемых при МО углей, приведены в табл. 2.

Гуминовые кислоты выделяли из исходных углей 0.1 н NaOH при температуре 90°C и перемешивании в течение 1 ч. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Гуминовые кислоты в щелочном растворе осаждали 10%-ным раствором HCl. Бурый аморфный осадок ГК отделяли центрифугированием, затем отмывали дистиллированной водой до значения pH 7 и высушивали в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Гуминовые вещества из механообработанных углей экстрагировали дистиллированной водой. Водные растворы ГВ (pH 8–9) центрифугировали, фильтровали и высушивали до постоянной массы.

Методом потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп. Во время титрования ГК ионную силу раствора поддерживали на постоянном уровне насыщенным раствором хлорида натрия. На полученных кривых титрования выделяли три четких перегиба в области pH 10–11 (фенольные гидроксилы Ar-OH), pH 6.5–9.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце Ar-COOH), pH 2.5–6.5 (карбоксильные группы при углеводо-

Таблица 2. Состав реагентов и чистота реагентов, используемых при МО

№ образца	Окислительно-щелочной реагент	Минеральная соль	Качество реактива, поставщик
1	0.1 н. раствор NaOH	—	Х.ч., “Реахимприбор”
2	5 мас. % NaOH	—	Х.ч., “ХПК-Групп”
	3 мас. % $Na_4P_2O_7$	—	Х.ч., “Перкарбонат”
	3 мас. % $Na_2CO_3 \cdot 1.5 \cdot H_2O_2$	—	—
3	То же	1 мас. % $NH_4H_2PO_4$	Х.ч., “ХПК-Групп”
4	—	5 мас. % $NH_4H_2PO_4$	То же
5	—	1 мас. % $(NH_4)SO_4$	—
6	—	5 мас. % $(NH_4)SO_4$	—
7	—	0.5 мас. % $CaCl_2$	—
8	—	2 мас. % $CaCl_2$	—
9	—	0.5 мас. % $MgSO_4$	—
10	—	2 мас. % $MgSO_4$	—

родных цепочках Alk-COOH). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Вольтамперометрическим методом катодного восстановления кислорода с использованием ртутного пленочного электрода определяли антиоксидантные свойства ГК. Фоновым электролитом являлся фосфатный буфер (рН 6.8). По результатам определений строился график зависимости функции $(1 - I/I_0)$ от времени (t). Данный график обрабатывался методом наименьших квадратов, и находился тангенс угла наклона этого графика по линейной части кривой $d(1 - I/I_0)/dt$. По линейной части графика и по тангенсу угла наклона касательной к данному участку кривой рассчитывался кинетический критерий K , мкмоль/(л·мин) согласно формуле:

$$K = C_{O_2}^0 \cdot (1 - I/I_0)/t,$$

где I — ток электровосстановления ($\text{ЭВ } O_2$) в присутствии ГК в растворе, мкА; I_0 — ток $\text{ЭВ } O_2$ в отсутствие ГК в растворе, мкА; $C_{O_2}^0$ — исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л; t — время протекания процесса, мин.

Критерий K отражает количество кислорода и активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантом в течение 1 мин [17].

Методом капиллярного электрофореза установлен анионный и катионный состав гумата натрия и водорастворимых ГВ. Метод основан на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. Анализируемый раствор вводили в кварцевый капилляр, предварительно заполненный буфером-электролитом. В качестве буферного электролита использовали раствор бензимидазола в винной кислоте с добавлением раствора эфира 18-краун-6. После подачи высокого напряжения (до 30 кВ) в капилляре быстро устанавливается стационарное состояние: через капилляр протекает постоянный электроосмотический поток, на который накладывается взаимно противоположная электромиграция катионов и анионов. На электрофореграмме, полученной с помощью фотометрического детектора, по времени миграции идентифицируются катионы и анионы, а их содержание определяется по площади соответствующего пика.

Физиологическую активность гуминовых веществ оценивали по их влиянию на длину корня, высоту стебля проростка семян пшеницы негеномодифицированного сорта Самурай через 10 дней развития. Семена обрабатывали растворами, содержащими 0.05 мас. % гумата натрия и водорастворимых ГВ.

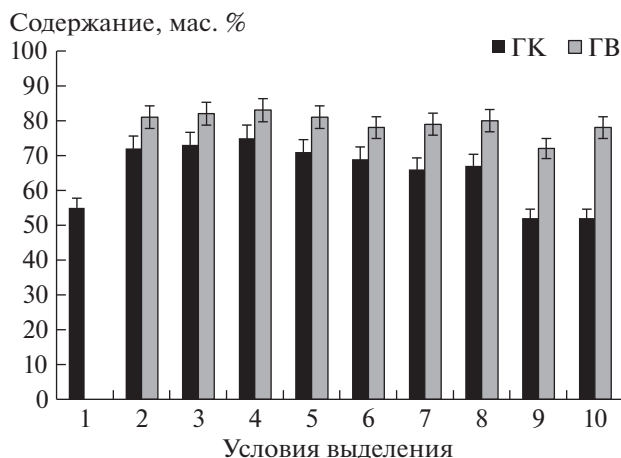


Рис. 1. Зависимость выхода ГВ и ГК из окисленного угля от условий механообработки (условия МО см. в табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисленный и бурый уголь отличаются не только технической характеристикой, но и выходом ГК при щелочной экстракции (рис. 1 и 2). Условия механообработки и количество реагентов при МО углей приведены в табл. 2. Ранее было показано, что МО углей при увеличении количества NaOH с 3 до 8–12 мас. % позволяет извлечь водорастворимые ГВ, что объясняется максимальным замещением водорода в COOH -группах на неорганический катион [18]. Слабое поглощение катионов щелочных металлов при низкой концентрации связано с тем, что карбоксильные группы в ГК имеют значительно большее сродство к протонам.

При МО с комплексом окислительно-щелочных реагентов выход ГВ из ОУ составляет 78 мас. %, из БУ — 60 мас. % (рис. 1, 2). Добавки фосфорнокислого аммония (образцы 3 и 4) и сульфата аммония (образцы 5 и 6) при механическом воздействии на окисленный уголь незначительно повышают выход ГК и ГВ, при этом из бурого угля количество извлекаемых ГК на 20–27 мас. % больше, чем при щелочном гидролизе (образец 1). МО углей с хлористым кальцием (образцы 7 и 8) и сульфатом магния (образец 9 и 10) оказалась менее результативной, выходы ГК снизились и составили 53–65 мас. % для ОУ и 45–53 мас. % для БУ.

Условия МО углей влияют на функциональный состав ГК (табл. 3). Гуминовые кислоты, выделенные из БУ после МО с комплексом щелочно-окислительных реагентов, характеризуются более значительным повышением содержания фенольных и карбоксильных групп за счет реализации механизма радикального окисления в присутствии перкарбоната натрия (образцы 2).

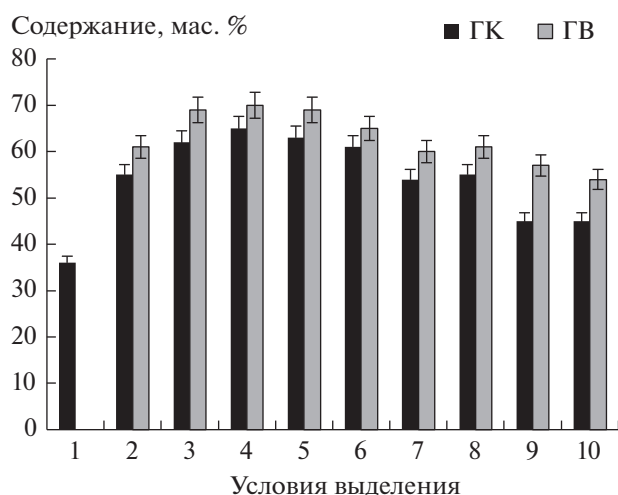


Рис. 2. Зависимость выхода ГВ и ГК из бурого угля от условий механообработки (условия МО см. в табл. 2).

Добавки минеральных солей в процессе МО окисленного угля изменяют кислотно-щелочное равновесие в системе реагентов. Фосфорнокислый аммоний и сульфат аммония проявляют кислотные свойства и снижают щелочность при экстракции ГК, что, очевидно, приводит к снижению в их составе фенольных и карбоксильных групп в ароматическом кольце [19].

В ГК из бурого угля после МО с комплексом окислительно-щелочных реагентов и минеральных солей отмечается рост содержания фенольных и карбоксильных групп, что может быть обусловлено снижением роли щелочной составляющей при количестве воды в угле 6.7 мас. % и реализацией механизма радикального окисления [12].

Неблагоприятные факторы окружающей среды провоцируют в клетках живых организмов неконтролируемый рост свободных радикалов, что приводит к нарушению дисбаланса между скоро-

стью образования и элиминации активных кислородных форм, что приводит к оксидативному стрессу. Нейтрализация радикалов и прекращение цепной реакции в биологических объектах осуществляются антиоксидантами с различным механизмом действия [20]. В практике растениеводства активно применяют антиоксиданты для увеличения устойчивости растений к действию стрессоров биогенной и абиогенной природы [21, 22]. Исследования, проведенные в [23], свидетельствуют, что внесение минеральных и органических удобрений приводит к значительному увеличению антиоксидантной емкости почв.

Механизм действия ГК в процессе электровосстановления кислорода заключается в реакции диспропорционирования активных форм кислорода и оценивается по значению критерия К [17]. Антиоксидантная активность ГК из окисленного угля для всех образцов выше, чем ГК из бурого угля (табл. 4). Максимальной величины критерий К достигает в ГК, выделенных из обоих углей при МО с фосфорнокислым аммонием и сульфатом аммония (образцы 3–6). В составе этих образцов снизилось содержание карбоксильных групп при ароматическом кольце. Считается, что наличие фенольных фрагментов определяет антиоксидантную активность ГК, которая может снижаться в зависимости от расположения карбоксильных групп в фенольном кольце [24–27]. Возможно, депротонирование карбоксильной группы усилит антиоксидантную активность фенолов. В ГК из бурого угля изменения количества карбоксильных групп при ароматическом кольце менее заметны.

Эффективность МО углей с минеральными солями оценивали по содержанию анионов и катионов в гумате натрия и водорастворимых гуминовых веществах (табл. 5 и 6). В гумате натрия обнаружены анионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , их содержание возрастает в образце 2, полученном при МО угля с комплексом окислительно-щелочных реа-

Таблица 3. Содержание функциональных групп в ГК углей, мг-экв/г

№ образца*	ОУ			БУ		
	ArOH	ArCOOH	CnCOOH	ArOH	ArCOOH	CnCOOH
1	9.1 ± 0.3	6.3 ± 0.3	1.6 ± 0.1	9.3 ± 0.7	4.8 ± 0.3	1.1 ± 0.1
2	10.0 ± 0.2	7.3 ± 0.2	2.1 ± 0.2	11.0 ± 0.9	7.0 ± 0.2	2.6 ± 0.4
3	9.2 ± 0.3	5.4 ± 0.4	1.9 ± 0.3	11.8 ± 0.4	6.8 ± 0.3	2.4 ± 0.1
4	9.6 ± 0.2	5.9 ± 0.3	1.8 ± 0.2	12.6 ± 0.2	6.7 ± 0.2	2.7 ± 0.3
5	10.5 ± 0.4	6.0 ± 0.2	1.9 ± 0.1	12.9 ± 0.2	6.8 ± 0.2	2.3 ± 0.3
6	10.6 ± 0.2	6.0 ± 0.3	1.9 ± 0.3	12.7 ± 0.3	6.9 ± 0.3	2.5 ± 0.1
9	12.7 ± 0.2	7.6 ± 0.3	2.9 ± 0.2	10.6 ± 0.2	7.6 ± 0.3	2.9 ± 0.1
10	12.1 ± 0.4	7.8 ± 0.2	2.9 ± 0.1	11.4 ± 0.2	7.9 ± 0.2	2.9 ± 0.1

*Номер образца соответствует обозначению в табл. 2.

Таблица 4. Критерий антиоксидантной активности ГК

№ образца*	K, мкмоль/л мин	
	ГК ОУ	ГК БУ
1	0.368	0.271
2	0.397	0.294
3	0.668	0.568
4	0.805	0.610
5	0.687	0.423
6	0.705	0.401
7	0.321	0.278
8	0.365	0.193
9	0.245	0.194
10	0.237	0.175

*Номер образца соответствует обозначению в табл. 2.

гентов. При МО угля с добавками фосфорнокислого аммония в образцах 3 и 4 возрастает количество фосфат- и нитрат-ионов, и появляется гидрофосфат-ион. Максимальное количество сульфат- и нитрат-ионов обнаружено в образцах 5 и 6, полученных при МО угля с сульфатом аммония.

Условия МО оказали влияние на катионный состав полученных образцов (табл. 6). В гуматах натрия обнаружено высокое содержание ионов Na^+ , присутствуют ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . МО углей с комплексом окислительно-щелочных реагентов увеличивает в ГВ количество Na^+ , замещающего протоны. Добавки других реагентов приводят к перераспределению катионов. При использовании в процессе МО угля хлорида кальция и сульфата магния снижается концентрация ионов Na^+ за счет замещения их в структуре ГК на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Значения концентрационных констант обмена $\text{Na}-\text{Ca}$ и $\text{Na}-\text{Mg}$ в ГВ свидетельствуют о преимущественной сорбции ионов кальция и значительной подвижности ионов натрия.

Добавка сульфата магния при МО углей приводит к снижению в составе ГВ содержания ионов Ca^{2+} , что объясняется реакциями ионного обмена.

По результатам биотестирования установлено, что при обработке семян пшеницы полученными препаратами отмечено интенсивное развитие проростков пшеницы (рис. 3).

Повышение количества гидрофосфат-ионов в образце 3 способствует развитию более мощной корневой системы. Максимальное увеличение высоты побегов и всхожесть семян отмечаются для образцов 3, 4, 5 и 6, обработанных с фосфорнокислым аммонием и сульфатом аммония. Сульфат-ион легко усваивается корневой системой и ускоряет рост новых побегов. Ионы кальция и магния, присутствующие в образцах 7–10, укрепляют стенки клеток и способствуют развитию более мощной корневой системы. Сульфат магния, диссоциируя на ионы, переходит в обменное состояние и становится доступен для растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате МО бурых углей с окислительно-щелочными реагентами образуются водорастворимые ГВ, выход которых возрастает до 60 мас. % для бурого угля и 78 мас. % для окисленного угля. Добавки минеральных солей более эффективно повышают выход ГВ до 70 мас. % при МО бурого угля.

При МО окисленного угля с комплексом окислительно-щелочных реагентов, фосфорнокислого аммония и сульфата аммония в составе выделенных ГК снижается содержание фенольных и карбоксильных групп за счет изменения кислотно-щелочного баланса системы. Повышение количества кислых групп в составе ГК после МО бурого угля может быть связано с реализацией механизма радикального окисления за счет

Таблица 5. Анионный состав гуминовых веществ ОУ и БУ

№ образца*	Концентрация анионов, мг/л							
	ОУ				БУ			
	SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	NO_3^-	SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	NO_3^-
1	7.51	—	0.50	0.52	9.83	—	0.50	0.20
2	12.83	—	12.51	11.90	10.60	—	11.51	2.91
3	0.60	9.41	1.50	15.35	0.56	5.66	1.81	10.30
4	0.79	5.86	8.45	17.41	0.51	2.59	3.82	11.42
5	25.87	—	3.12	21.84	59.13	—	2.49	22.4
6	111.05	—	3.90	22.36	22.5	—	1.91	20.51

*Номер образца соответствует обозначению табл. 2.

Таблица 6. Катионный состав гуминовых веществ ОУ и БУ

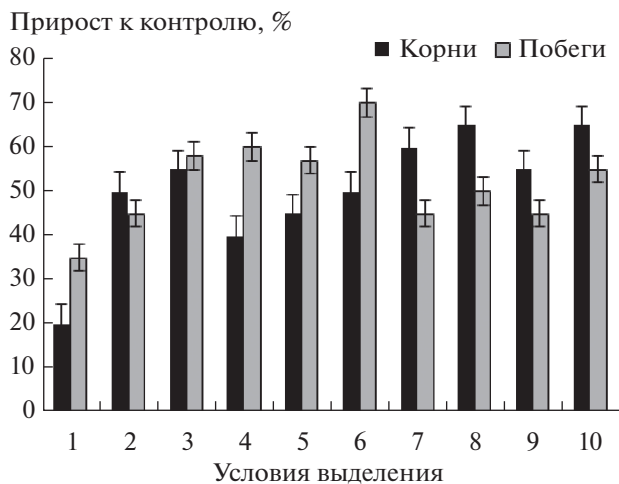
№ образца*	Концентрация катионов, мг/л					
	ОУ			БУ		
	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	70.83	0.75	3.73	34.04	0.75	3.73
2	126.60	1.14	4.47	119.1	1.65	4.01
7	97.70	2.44	21.62	90.7	1.99	19.40
8	80.46	3.99	22.97	65.22	1.43	23.51
9	97.6	3.10	12.38	88.8	2.10	14.38
10	95.4	5.75	11.04	91.4	2.75	13.01

*Номер образца соответствует обозначению в табл. 2.

кислорода воздуха и перкарбоната натрия при низком содержании воды в составе угля.

Наличие в ГК кислородсодержащих функциональных групп, различных катионов и анионов способствует процессу переноса электронов и протонов в результате окислительно-восстановительных реакций. Максимальной антиоксидантной активностью характеризуются ГК, полученные после МО углей в присутствии фосфорнокислого аммония и сульфата аммония.

Механообработка углей с минеральными солями сопровождается ионообменными процессами и повышением в составе водорастворимых ГВ катионов Ca²⁺, Mg²⁺ и анионов SO₄²⁻, HPO₄²⁻, NO₃⁻, что отражается на их физиологической активности.

**Рис. 3.** Влияние ГВ на длину корней и высоту стеблей проростков пшеницы от условий механообработки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500049-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куликова Н.А., Филиппова О.И. // Агрохим. вестн. 2018. № 2. С. 33.
- Куликова Н.А., Филиппова О.И., Перминова И.В. // Вестн. МГУ. Сер. 17: Почвоведение. 2018. № 2. С. 35.
- Куликова Н.А., Перминова И.В., Лебедева Г.Ф. // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1207. [Eurasian Soil Science, 2003. V. 36. № 10. P. 1074].
- Томсон А.Э., Наумова Г.В., Жмакова Н.А. // ХТТ. 2017. № 5. С. 53. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 5. P. 315].
<https://doi.org/10.3103/S0361521917050123>
<https://doi.org/10.7868/S0023117717050085>
- Аброськин Д.П., Фуентес М., Гарсиа-Мина Х.М., Кляйн О.И., Сенек С.В., Волков Д.С., Перминова И.В., Куликова Н.А. // Почвоведение. 2016. № 10. С. 1167. [Eurasian Soil Science, 2016. V. 49. № 10. P. 1049].
<https://doi.org/10.1134/S1064229316100021>
- Филиппова О.И., Куликова Н.А., Бычкова Я.С., Волков А.Б., Перминова И.В. // Проблемы агрохимии и экологии. 2015. № 1. С. 42.
- Пройдаков А.Г. // ХТТ. 2009. № 1. С. 13. [Solid Fuel Chemistry, 2009. V. 43. № 1. P. 9].
<https://doi.org/10.3103/S0361521909010030>
- Пройдаков А.Г., Калабин Г.А. // ХТТ. 2009. № 2. С. 28. [Solid Fuel Chemistry, 2009. V. 43. № 2. P. 86].
<https://doi.org/10.3103/S0361521909020050>
- Пройдаков А.Г., Полубенцев А.В., Кузнецова Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 4. С. 641.
- Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I. // Environmental Technology & Innovation. 2018. V. 11. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.010>
- Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I. // Rus. chem. Bull. 2015. V. 64. I. 5. P. 1183.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0997-0>
- Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И. // ХТТ. 2018. № 6. С. 16. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 6. P. 356].
<https://doi.org/10.3103/S0361521918060101>
<https://doi.org/10.1134/S0023117718060117>
- Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И., Дугаржав Дж. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 592. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2013. V. 86, no. 4, P. 552].
<https://doi.org/10.1134/S1070427213040174>
- Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // ХТТ. 2019. № 1. С. 34. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 1. P. 29].
<https://doi.org/10.3103/S0361521919010099>
<https://doi.org/10.1134/S0023117719010092>

15. Юдина Н.В., Савельева А.В., Ломовский О.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 4. С. 437.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2019156>
16. Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Смирнова А.С., Березина Е.М. // ЖПХ. 2016. Т. 89. Вып. 6. С. 812. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2016. V. 89. no. 6. P. 969].
<https://doi.org/10.1134/S1070427216060215>
17. Юдина Н.В., Савельева А.В., Иванов А.А. Короткова Е.И., Ломовский О.И. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 48. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2004. V. 77, no. 1. P. 46].
<https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000024574.01023.fe>
18. Савельева А.В., Мальцева Е.В., Юдина Н.В., Ломовский О.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 263.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160221>
19. Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Дугаржан Ж., Исмагилов З.Р. // ХТТ. 2019. № 5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 5. P. 253].
<https://doi.org/10.3103/S0361521919050124>
<https://doi.org/10.1134/S0023117719050128>
20. Klein O.I., Kulikova N.A., Filimonov I.S., Koroleva O.V., Konstantinov A.I. J. Soilsand Sediments. 2018. V. 18. № 4. P. 1355.
<https://doi.org/10.1007/s11368-016-1538-7>
21. Tarasova A.S., Stom D.I., Kudryasheva N.S. Environ Monit Assess. 2015. V. 187. № 3. P. 4304.
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4304-1>
22. Пахомова В.М., Даминова А.И. // Достижения науки и техники в АПК. 2019. Т. 33. № 11. С. 26.
<https://doi.org/10.24411/0235-2451-2019-11106>
23. Кляйн О.И., Николаев И.В., Куликова Н.А., Степанова Е.В., Королева О.В. // Вестн. МГУЛ - Лесной вестн. 2012. № 1. С. 109.
24. Aeschbacher M., Graf C., Schwarzenbach R.P., Sander M. // Environ Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 4916.
<https://doi.org/10.1021/es300039h>
25. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Хилько С.Л., Онейда И.А., Рыбаченко В.И. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2010. Т. 8. № 4. С. 835.
26. Abdullah G. Al-Sehemi, Ahmad Irfan, Salha Mana Aljubiri, Kamel Hussein Shaker // J. Saudi Chem. Society. 2016. V. 20. № 1. P. 521.
27. KhiI'ko S.L., Efimova I.V., Smirnova O.V. // Solid Fuel Chemistry. 2011. V. 45. № 6. P. 367.
<https://doi.org/10.3103/S036152191106005X>

УДК 662.73

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2021 г. Т. А. Яркова^{1,*}, А. М. Гюльмалиев^{2,**}

¹ ФГБОУ ВО Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, 117997 Москва, Россия

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119071 Москва, Россия

*e-mail: tat772003@list.ru

**e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.01.2021 г.

После доработки 16.02.2021 г.

Принята к публикации 06.04.2021 г.

Квантовохимическим методом *DFTb3lyp* с использованием базисного набора *gdgsvp* проведен расчет энергетических характеристик многостадийных последовательных процессов окисления кислородсодержащими окислителями структурных фрагментов гуминовых кислот. Установлена активность образовавшихся первичных и вторичных радикалов, предложены эффективные пути их нейтрализации. Показано, что гидрохиноновые фрагменты гуминовых кислот эффективны в качестве ингибиторов реакций окисления. Предложены органические фрагменты, введение которых в структуру гуминовых кислот способно усилить их антиоксидантные свойства.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, оксиданты и антиоксиданты, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0023117721040095

Установление количественной взаимосвязи химического строения и донорно-акцепторных свойств соединений лежит в основе нового научного направления в химии лекарств *QSAR* (“*Quantitative Structure — Activity Relationship*”), и находит широкое применение в самых различных областях человеческой деятельности [1–3]. Центральное место в процедуре построения моделей типа “структура–свойства” занимает направление исследования научных основ мониторинга концентрации свободных радикалов — чрезвычайно реакционноспособных частиц, которые играют важную роль, прежде всего, в жизнедеятельности живых организмов. Среди первичных радикалов особое место занимает супероксид-анион–радикал молекулы кислорода $O_2^{\cdot-}$, образующийся в аэробных клетках в результате присоединения электрона к молекуле кислорода. Супероксид-анион–радикал молекулы кислорода играет ключевую роль в формировании неспецифического иммунитета организма, его выработка активизируется в периоды борьбы с воспалительными процессами. Следовательно, увеличение концентрации этого радикала в организме человека может оказывать благотворное воздействие при лечении заболеваний воспалительной этиологии.

В настоящее время особое внимание уделяется лечению заболеваний биологически активными

веществами, выделенными из природных источников. Гуминовые кислоты (ГК), полученные из торфа и бурого угля, обладают доказанной биологической активностью. Известно, что ГК, благодаря своему строению, являются природными антиоксидантами, их использование является одним из перспективных направлений “зеленой” химии для получения биологически активных веществ [4, 5]. ГК относительно легко подвергаются направленной химической модификации для получения новых структур с заданными окислительно-восстановительными свойствами, могут быть использованы в качестве основы для получения новых лекарственных и косметических препаратов, средств защиты и стимуляторов роста растений, эффективных сорбентов [6].

В работе [7] газовольюмометрическим методом доказано, что ГК из бурого угля проявляют выраженные антиоксидантные свойства, являясь эффективными ингибиторами модельных реакций инициированного радикального цепного окисления углеводородов (кумола и этилбензола), что позволило рекомендовать ГК для применения в качестве эффективных антиоксидантов для технических целей и медицины как перспективные биологически активные природные антиоксиданты для разработки новых классов лекарственных препаратов. Количество карбоксильных и

фенольных групп в образцах ГК определяли методом потенциометрического титрования.

В работе [8] представлены результаты изучения антиоксидантных свойств ГК пелоидов (торфяных и сапропелевых лечебных грязей) амперометрическим и манометрическим методом. Установлено, что гуминовые пелоидопрепараты обладают антиоксидантными свойствами и могут быть использованы как биологически активные субстанции для лекарственных препаратов, лечения патологий, обусловленных нарушением окислительно-восстановительного гомеостаза организма. Известно, что применение ГК в качестве пищевых добавок вызывает у животных положительные изменения в обменных процессах, которые связаны с регулированием биокаталитических реакций в живых тканях, способствуя более интенсивному синтезу белков и нуклеиновых кислот [6].

Таким образом, поиск новых сырьевых ресурсов биологически активных веществ природного происхождения и разработка на их основе новых биодоступных лекарственных препаратов – актуальная задача [4]. Перспективным направлением является изучение антиокислительной способности ГК. Кроме того, научный поиск в этой области может быть полезен для технических целей в плане разработки антиоксидантов для жидких топлив, технических масел и смазок, а также для продления срока годности некоторых пищевых продуктов [9].

В работе [3] методами квантовой химии функционала энергии от электронной плотности *DFTB3LYP/6-31G (d,p)* показано, что свойства соединений с признанными антиоксидантными качествами хорошо коррелируют с их индексами реакционной способности. В работе [10] квантово-химическим методом *PM6* исследован самопроизвольный процесс адсорбции молекулярного кислорода на модельной структуре ГК, показано, что кислород хемосорбируется на функциональных группах (карбоксильных, фенольных и спиртовых гидроксилах).

Заметим, что несмотря на наличие исследовательских работ об антиоксидантных свойствах ГК, вопрос о роли отдельных структурных фрагментов в формировании окислительно-восстановительных свойств ГК нуждается в теоретическом обосновании.

Цель данной работы – количественная оценка влияния отдельных фрагментов в структуре ГК на их окислительно-восстановительные свойства. Взаимосвязь антиоксидантных свойств соединений с их химическим строением изучалась на модельных соединениях с применением современных квантово-химических методов расчета. Полученные результаты подводят обоснованную теоретическую базу к имеющимся эксперимен-

тальным данным, а также дают возможность планировать синтез по целенаправленной модификации структуры ГК в заданном направлении. В данной работе взаимодействие структурных фрагментов с окислителями исследовали квантово-химическим методом функционала электронной плотности *DFTb3lyp* с использованием базисного набора *dgdzvp (density gauss double-zeta with polarization functions)* [7] путем оптимизации всех геометрических параметров молекулы.

Полная электронная энергия E_e молекулы соответствует минимуму энергии системы при фиксированном положении ядер, соответствующих этому минимуму. Энергия низшего колебательного состояния молекулы E_0 представляет собой сумму электронной энергии молекулы E_e и энергии гармонических частот, соответствующих локальному минимуму – $\Delta E(ZPE)$:

$$E_0 = E_e + \Delta E(ZPE).$$

Далее вычисляются значения полных энергий с учетом поправок на энтальпию E_H и полных энергий с учетом поправок на свободную энергию Гиббса E_G в атомных единицах энергии по следующим формулам:

$$E_0 = E_e + ZPE,$$

$$E_H = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans},$$

$$E_G = E_H - T \cdot S,$$

где E_{vib} – энергия колебательного движения, E_{rot} – энергия вращательного движения, E_{trans} – энергия поступательного движения, S – энтропия, T – температура, К.

Энергии E_H и E_G определяются при температуре $T = 298.15$ К.

В общем случае ГК представляют собой макромолекулы нерегулярного строения [11]. В литературе предлагаются их приближенные структурные модели [11, 12]. Следует отметить, что современные экспериментальные методы физико-химического анализа строения вещества позволяют с высокой достоверностью провести качественное и количественное определение содержания основных функциональных групп ГК, но из-за изменяющегося состава природных соединений в зависимости от источника извлечения и географических особенностей генезиса, обобщенные модели не теряют своей значимости для выполнения теоретических расчетов и предсказания химической активности в выборе способов направленной химической модификации. В работе [12] предложена методика для построения среднестатистической модели ГК по элементному анализу и ЯМР ^1H -спектрам. Однако для выявления количественных закономерностей связи антиоксидантных свойств ГК с их функциональным составом была выбрана “обобщенная модель

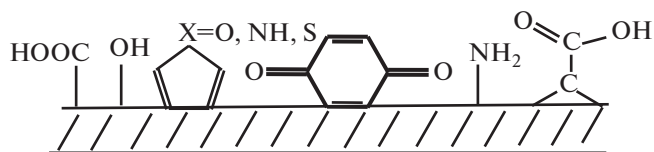
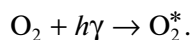


Рис. 1. Периферийные функциональные группы в ГК [12].

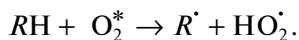
ГК" (рис. 1). Такая модель принята по аналогии с обобщенной моделью углей [13], она содержит основные структурные фрагменты, определенные экспериментальным путем [11] и хорошо согласуется с литературными данными.

Макромолекулы ГК состоят из центральной части, содержащей ароматический углеродный скелет, и периферической, обогащенной кислородсодержащими функциональными группами [14]. Гуматы представляют собой комплексы металлов. Существует мнение, что катион-гумусовые комплексы могут играть роль инициаторов или ингибиторов различных процессов в природе [15].

Согласно общепринятым определениям, оксиданты, или окислители, — это свободные радикалы (вещества с нечетным числом электронов), антиоксиданты — вещества, ингибирующие процесс окисления. Природа и происхождение радикалов могут быть весьма различными, но основными окислителями, безусловно, являются кислород и радикалы, произошедшие от его взаимодействия с органическими веществами. Молекулярный кислород вступает в реакцию после перехода в возбужденное состояние, поглощая излучательную энергию $h\nu$ (квант света):

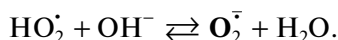


Взаимодействие с углеводородами активного кислорода может приводить к образованию двух радикалов — алкильного и гидропероксидного:



Здесь O_2^* означает возбужденное состояние молекулы O_2 .

В щелочной среде гидропероксидный радикал $\text{HO}_2^\cdot$ образует супероксид $\text{O}_2^{\cdot-}$, обладающий высокой реакционной способностью:



В обратной реакции супероксид взаимодействует с водой в качестве восстановителя, что приводит к образованию двух активных радикалов.

Отметим, что супероксид $\text{O}_2^{\cdot-}$ — сильный восстановитель, однако $\text{HO}_2^\cdot$ во многих биологиче-

ских реакциях может вести себя как окислитель, присоединяя атомы водорода. По этой причине гидропероксидный радикал является одним из основных инициаторов перекисного окисления липидов. Многочисленные экспериментальные исследования процессов окисления органических соединений (условно обозначенных RH) молекулярным кислородом свидетельствуют о том, что окисление всегда протекает по самой слабой $\text{C}-\text{H}$ связи как цепная неразветвленная реакция или как радикально-цепной процесс с вырожденным разветвлением [16].

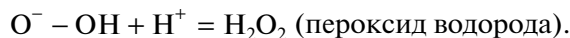
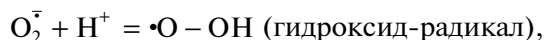
Антиоксидантные свойства ГК можно оценить по аналогичным свойствам отдельных функциональных групп, входящих в состав этих природных полимеров, исходя из структуры, приведенной на рис. 1. Исследования свойств функциональных групп можно проводить по значениям энергий E_0 , E_H и E_G атомов и молекул с учетом мультиплетности M их электронного состояния, вычисляемой по формуле

$$M = 2 \sum_{i=1}^n S_i + 1,$$

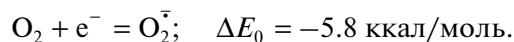
где S_i — спиновое квантовое число i -го электрона, n — число электронов в химической частице — атоме или молекуле.

Молекула кислорода — очень реакционноспособный оксидант, может участвовать в порождении новых радикалов, например:

• $\text{O}-\text{O}^\cdot$ (бирадикал молекулы кислорода — триплетный кислород),



В табл. 1 приведены расчетные значения энергии различных частиц. Энергия реакции образования ион-радикала супероксида $\text{O}_2^{\cdot-}$ при захвате электрона в основном триплетном состоянии $^3\Sigma_g^-$ молекулы составляет



Реакция присоединения электрона (другими словами этот процесс можно определить как "сродство к электрону") идет с выделением энергии, следовательно, молекула O_2 является хорошим акцептором электрона. В то же время процесс отщепления электрона от основного состояния O_2 , определяемый потенциалом ионизации, является эндотермическим и требует большого количества энергии

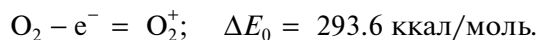
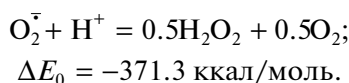


Таблица 1. Значения энергии E_0 , E_H и E_G простых химических частиц с различными зарядами (Q) и мультиплетностью M

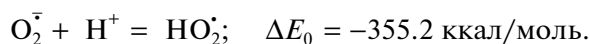
Химическая частица	Заряд и мультиплетность	Значение энергии*, а.е.
$O_2^3\Sigma_g^-$	$Q = 0; M = 3$	$E_0 = -150.3467; E_H = -150.3434; E_G = -150.3667$
O_2	$Q = 0; M = 1$	$E_0 = -150.2853; E_H = -150.2820; E_G = -150.3043$
$O_2^2\Pi_g$	$Q = 1; M = 2$	$E_0 = -149.8788; E_H = -149.8755; E_G = -149.8982$
O_2^-	$Q = -1; M = 2$	$E_0 = -150.3559; E_H = -150.3526; E_G = -150.3757$
$H^\bullet$	$Q = 0; M = 2$	$E_0 = -0.5005; E_H = -0.4982; E_G = -0.5112$
H^+	$Q = +1$	$E_0 = 0.0000; E_H = 0.0024; E_G = -0.0100$
H_2	$Q = 0; M = 1$	$E_0 = -1.166007; E_H = -1.162702; E_G = -1.1775$
H_2O	$Q = 0; M = 1$	$E_0 = -76.4146; E_H = -76.4108; E_G = -76.43226$
$HO_2^\bullet$	$Q = +1$	$E_0 = 0.0000; E_H = 0.0024; E_G = -0.0100$
H_2O_2	$Q = 0; M = 1$	$E_0 = -1.166007; E_H = -1.162702; E_G = -1.1775$
Fe	$Q = 0; M = 5$	$E_0 = -1263.4471; E_H = -1263.4448; E_G = -1263.4643$
Fe^{2+}	$Q = 2; M = 1$	$E_0 = -1262.4093; E_H = -1262.4070; E_G = -1262.4250$
Fe^{3+}	$Q = 3; M = 6$	$E_0 = -1261.2387; E_H = -1261.2364; E_G = -1261.2561$

*1 а.е. = 627.5095 ккал/моль.

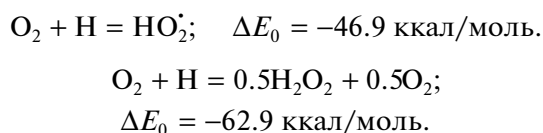
Реакция взаимодействия анион-радикала с протоном протекает с выделением большого количества энергии:



Супероксид-радикал может протонироваться до гидропероксидного радикала в результате реакции:



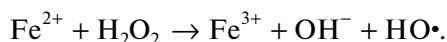
Взаимодействие молекулы O_2 в основном электронном состоянии с атомом водорода приводит к тем же продуктам, но с меньшим выделением энергии:



Реакция супероксид-радикала с ионом железа протекает с выделением значительного количества энергии [17]:



Следующая стадия взаимодействия может быть описана уравнением реакции:



После сложения двух реакций получим



Анализ показывает, что в зависимости от условий проведения процесса в роли окислителей с различной реакционной способностью могут выступать как нейтральные молекулы с высоким сродством к электрону и протону, так и радикалы, в том числе анион- и катион-радикалы. Следовательно, эффективность антиоксидантов будет зависеть от наличия в их составе функциональных групп, способных ингибировать эти типы радикалов.

Согласно [8], среди различных функциональных групп ГК хиноидные структуры проявляют наибольшие антиоксидантные свойства, участвуют в процессах биологического окисления. Легкость восстановления хиноидных групп до фенольных объясняется высоким окислительно-восстановительным потенциалом, который может быть увеличен введением электроноакцепторных заместителей, оказывающих влияние на хиноидные группы. Такими заместителями могут быть, в частности, карбоксильные группы, присутствующие в структуре ГК. Восстановление хиноидных групп сопровождается переносом электрона с образованием семихинона, представляющего собой анион-радикал. Присоединение следующего электрона приводит к образованию бирадикала, который, в свою очередь, способен

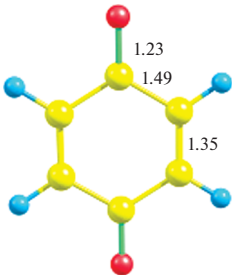
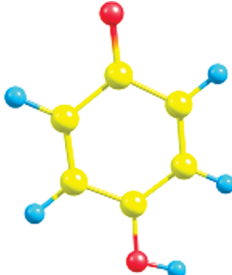
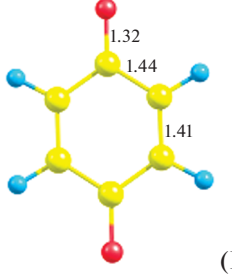
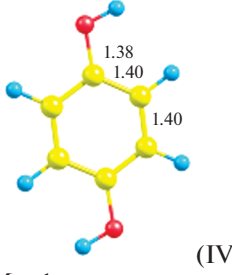
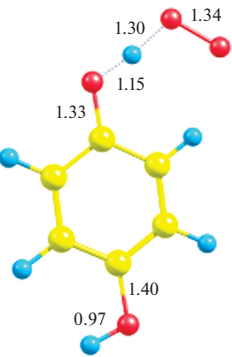
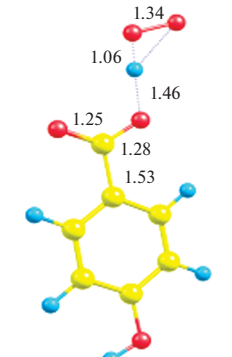
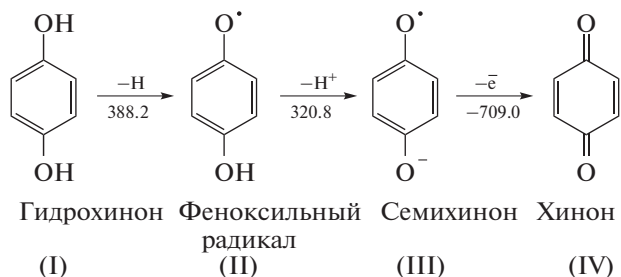
Структура и энергия хинонов	
 (I) $Q = 0; M = 1$ $E_0 = -381.416; E_H = -381.4089;$ $E_G = -381.4467$	 (II) $Q = 0; M = 2$ $E_0 = -382.00482; E_H = -381.9975;$ $E_G = -382.0358$
 (III) $Q = -1; M = 2$ $E_0 = -381.4935; E_H = -381.4865;$ $E_G = -381.5243$	 (IV) $Q = 0; M = 1$ $E_0 = -382.6234; E_H = -382.6155;$ $E_G = -382.6540$
Реакция взаимодействия супероксид-аниона с гидрохином: (IV) + O ₂ ^{•-}	
Гидрохинон + супероксид-анион O₂^{•-}  $Q = -1; M = 2$ $E_0 = -533.0454; E_H = -533.0345;$ $E_G = -533.0831$ $\Delta E_0 = -41.5$ ккал/моль $\Delta E_0 = -39.7$ ккал/моль $\Delta E_0 = -33.5$ ккал/моль	<i>n</i>-Гидроксibenзойная кислота + супероксид-анион O₂^{•-}  $Q = -2; M = 2$ $E_0 = -646.4196; E_H = -646.4068;$ $E_G = -646.4613$ $\Delta E_0 = -45.1$ ккал/моль $\Delta E_0 = -44.9$ ккал/моль $\Delta E_0 = -37.7$ ккал/моль

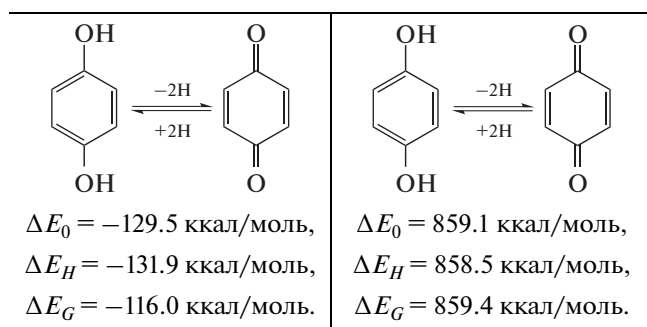
Рис. 2. Энергии (а.е.) взаимодействия хинонов с кислородом в различных электронных конфигурациях.

присоединить протоны с превращением в гидрохинон (фенольную группу). Согласно данным табл. 1 и рис. 2, приведена последовательность

превращений гидрохинона в хинон, в которой цифрами указано значение ΔE_0 соответствующих реакций (в ккал/моль):

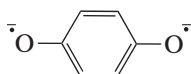


Как видно из приведенных данных, среди указанных реакций превращение семихинона в хинон, идущее с отрывом электрона, энергетически наиболее выгодно. В щелочной среде гидрохинон диссоциирует в дианион гидрохинона [18]. Ниже показано, что, согласно значениям энергий ΔE_0 , ΔE_H и ΔE_G , реакция превращения гидрохинона в хинон с отрывом атомов водорода от гидроксильных групп должна идти благополучно. Однако эта же реакция с отрывом двух протонов затруднена:



На рис. 2 приведены значения энергий ΔE_0 , ΔE_H и ΔE_G реакции взаимодействия супероксид-иона с гидрохиноном и *n*-гидроксibenзойной кислотой ($E_0 = -495.9919$ а.е., $E_H = -495.9826$ а.е., $E_G = -496.0253$ а.е.).

Бианион гидрохинона (при $Q = -2$ и $M = 1$, энергия $E_0 = -381.2544$ а.е., $E_H = -381.2474$ а.е., $E_G = -381.2845$ а.е.):



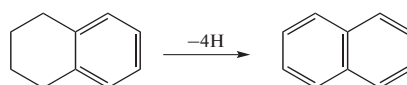
На рис. 3 приведены результаты определения энергии взаимодействия супероксид аниона O_2^- и гидропероксидного радикала $HO_2^\cdot$ с молекулой *n*-гексана. Видно, что в случае супероксид аниона происходит его адсорбция, при этом в структуре гексана особых изменений не происходит.

Однако в случае гидропероксидного радикала происходит отрыв водорода от гексана с образованием пероксида водорода. При взаимодействии протона H^+ с гексаном продуктами реакции являются молекула водорода и катион гекса-

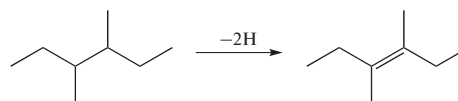
на (рис. 3). Выбор органических соединений на рис. 2 и 3, используемых для расчета в качестве модельных, обусловлен наличием подобных структур в буроугольных ГК [11].

Поскольку радикалы с нулевым эффективным зарядом могут нейтрализоваться атомом водорода, то в этом случае в качестве антиоксиданта можно предложить молекулы, способные выступать донорами водорода. Примерами могут служить следующие процессы:

– превращение тетралина в нафталин



– образование двойной связи при отрыве водорода от вицинальных третичных атомов углерода:



Отметим, что в этих реакциях передача атомов водорода в реакционную среду происходит поэтапно, что обуславливает превращение донора водорода в стабильную структуру.

На рис. 4 приведена потенциальная поверхность энергии взаимодействия молекул кислорода и бензола. Видно, что устойчивым является состояние, при котором молекула кислорода адсорбируется на соседних углеродных атомах, изменив их гибридное состояние с sp^2 на sp^3 .

Проведенный анализ показывает, что окислительные процессы последовательные и многостадийные. Часто оказывается, что нейтрализация одного типа радикала порождает другой его тип. Теоретические исследования позволяют оценить степень активности первичных и вторичных радикалов, предложить эффективные пути подавления их активности. Поскольку радикалы могут эффективно нейтрализоваться атомом водорода, то в качестве антиоксидантов можно предложить вещества, способные выступать донорами водорода, снова превращаясь в стабильные молекулярные структуры. Примером такого взаимодействия может служить превращение тетралина в нафталин или реакция отрыва водорода от двух соседних третичных углеродных атомов, с образованием двойной связи. Результаты проведенных исследований позволили выявить органические фрагменты, которые при вводе в структуру ГК способны усилить их антиоксидантные свойства.

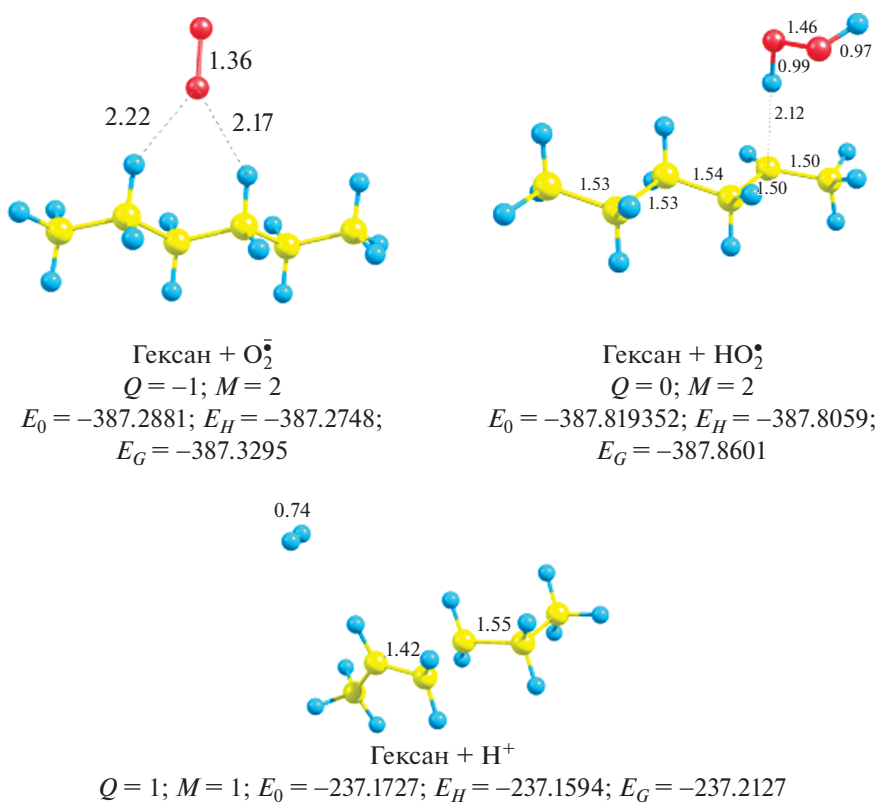


Рис. 3. Энергии (а.е.) взаимодействия *n*-гексана с радикалами супероксида $\text{O}_2^{\bullet -}$, гидропероксида $\text{HO}_2^{\bullet}$ и протоном.

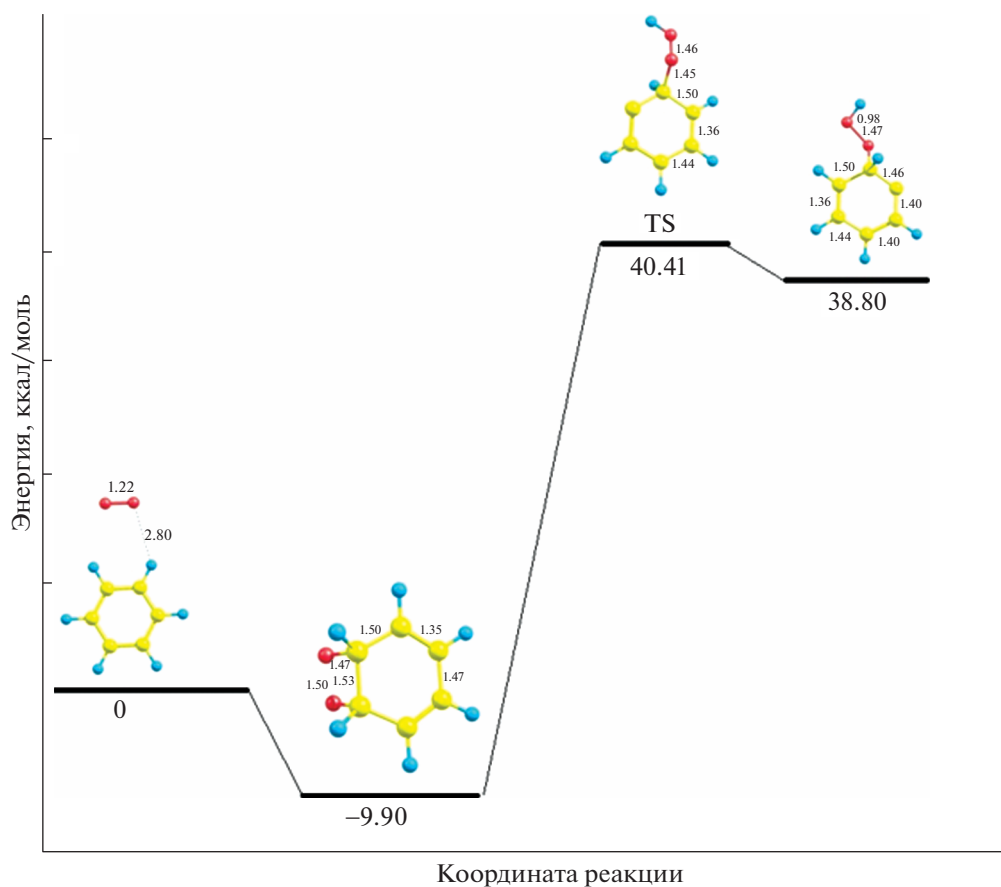


Рис. 4. Модель поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекул кислорода и бензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zefirov N.S., Palyulin V.A. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002. V. 42. № 5. P. 1112.
<https://doi.org/10.1021/ci020010e>
2. Лазарева Н.В. О количественной связи между структурой органических соединений и их биологической активностью // История химии: область науки и учебная дисциплина. Под ред. Лунина В.В. и Орла В.М. М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 60.
3. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. Естеств. науки. 2019. № 3. С. 96. [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural Sciences, 2019. № 3. P. 96].
<https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-3-96-104>
4. Перминова И.В., Жилин Д.М. // Сб. науч. статей "Зеленая" химия в России" / Под ред. Лунина В.В., Тундо П., Локтевой Е.С. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 146.
5. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. // Агрохимия. 2012. № 6. С. 45.
6. Зыкова М.В., Логвинова Л.А., Кривошеков С.В., Воронова О.А., Ласукова Т.В., Братишко К.А., Жолобова Г.А., Голубина О.А., Передерина И.А., Дрыгунова Л.А., Тверякова Е.Н., Белоусов М.В. // Химия раст. сырья. 2018. № 3. С. 239.
<https://doi.org/10.14258/jcprpm.2018033925>
7. Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В. // ХТТ. 2011. № 6. С. 3. [Solid Fuel Chemistry. 2011. V. 45. № 6. P. 367].
8. Аввакумова Н.П., Глубокова М.Н., Катунина Е.Е. // Изв. Самарского науч. Центра РАН. Т. 15. № 3 (3). 2013. С. 1160.
9. Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А. // Успехи биол. химии. 2003. Т. 43. С. 307.
10. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2020. № 1. С. 11.
<https://doi.org/10.31857/S0023117721010102>
11. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. 328 с.
12. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2018. № 2. С. 17. [Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52. № 2. P. 73].
<https://doi.org/10.3103/S036152191802012X>
<https://doi.org/10.7868/S0023117718020044>
13. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: МГГУ, 2003. 556 с.
14. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 177 с.
15. Маслов С.Г., Кусмауль С.А., Воронова О.А., Короткова Е.И. // Химия раст. сырья. 2013. № 4. С. 193.
<https://doi.org/10.14258/jcprpm.1304193>
16. Эммануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзуз З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
17. Koppenol W.H. The Haber-Weiss cycle – 70 years later. Redox Report, 2001. V. 6. P. 229.
<https://doi.org/10.1179/135100001101536373>
18. Редько А.В. Новый справочник химика и технолога. СПб.: Проффессионал, 2006. 1446 с.

УДК 622.331.2: 553.972: 665.36: 542.61

ТОРФ КАК ИНФОРМАТИВНЫЙ БИОМАРКЕР СОСТОЯНИЯ ТОРФЯНО-БОЛОТНЫХ ЭКОСИСТЕМ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

© 2021 г. И. И. Лиштван^{1,*}, С. Б. Селянина^{2,**}, М. В. Труфанова^{2,***}, Т. В. Соколова^{1,****},
Н. Е. Сосновская^{1,*****}, И. Н. Зубов^{2,*****}, О. Н. Яригина^{2,*****}

¹ ГНУ “Институт природопользования НАН Беларуси”, 220076 Минск, Республика Беларусь

² ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова
УрО РАН, 163000 Архангельск, Россия

*e-mail: info@natur-nas.by

**e-mail: gumin@fciactic.ru

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

****e-mail: tomsok49@tut.by

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

*****e-mail: zubov.ivan@bk.ru

*****e-mail: olga.yarigina@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.

После доработки 23.11.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

На примере типичного для дистрофных торфяных болот южноприбеломорского типа Иласского массива при сравнении с торфяными месторождениями Западной Сибири и Республики Беларусь выявлены принципиальные отличия в особенностях формирования органической части торфяных отложений. Показано, что торф может служить информативным биомаркером состояния торфяно-болотных экосистем. Выявлено, что в условиях умеренно-континентального климата температурный режим благоприятен для процессов гумификации растительного материала, что обуславливает более высокую степень разложения, повышенное содержание конденсированных структур в продуктах биотрансформации и наличие водорастворимых сахаров в составе природной матрицы торфа. Аналогичное воздействие оказывает изменение гидрологических условий, в частности осушение. Под влиянием холодного климата Европейского Севера России обедняется состав экстрактивных веществ, продуцируемых растениями-торфообразователями, и замедляются процессы биогеотрансформации растительного материала при формировании олиготрофных залежей торфа.

Ключевые слова: *групповой состав торфа, торфяные болота, гуминовые вещества, битумы торфа, биотрансформация*

DOI: 10.31857/S0023117721040034

ВВЕДЕНИЕ

Торфяно-болотные экосистемы широко распространены в северном полушарии (Северная Америка, Россия и Скандинавия) в местах отступления последнего оледенения [1–3]. В России заболоченность территории превышает 20% [3], причем две трети болот и заболоченных земель сосредоточены на севере страны [4]. Торфяные месторождения, аккумулирующие растительные остатки, с одной стороны выступают ценным сырьем для получения энергии и органических соединений [5–7], а с другой, во многом определяют климат всей планеты [1, 8]. В настоящее время интересы России по освоению север-

ных регионов продвигаются на высшем уровне [9]. Вместе с тем природные комплексы Севера чувствительны к любым дестабилизирующим воздействиям [10]. Это требует особого внимания к изменчивости болотных природных комплексов под воздействием природных и антропогенных факторов, к обеспечению высокого уровня экологической безопасности при освоении территорий, рациональному использованию ресурсов и восстановлению биогеоценозов, снижению риска аварий и катастроф.

Специфика болотных процессов обусловлена сочетанием свойств исходных растений и продуктов их биогеотрансформации [11, 12]. Вполне закономерно, что состав, структура и свойства

торфяных отложений определяются, с одной стороны, видовым разнообразием растений, спецификой синтеза и накопления в них соединений при вегетации, а с другой, зависящими от внешних условий особенностями биохимических превращений растительных тканей после их отмирания [13, 14]. Соответственно, для торфа характерны большое разнообразие и лабильность органических компонентов, среди которых выделяют те же группы, что и в растениях: экстрактивные вещества, называемые также торфяными битумами (или, в некоторых публикациях, липидами); водорастворимые, легко- и трудногидролизуемые соединения; лигнин, а кроме того, комплекс продуктов биогеотрансформации – гуминовые вещества [15]. Происходящие в природе процессы биосинтеза и трансформации органических веществ зависят от многих факторов, в том числе абиотических, биотических и антропогенных. Поэтому можно ожидать достаточно устойчивого и специфического отклика компонентного состава торфа при воздействии на торфяно-болотные экосистемы, вызывающие изменения гидрологии, структурных особенностей торфяной залежи, загрязнении органическими и минеральными поллютантами и так далее. Это, однако, требует экспериментального подтверждения. Освоение заболоченных территорий обязательно сопровождается гидромелиоративными мероприятиями.

Настоящее исследование посвящено сравнительному анализу группового и компонентного состава торфа верховых болот различных климатических зон, а также его изменениям в результате гидромелиорации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Репрезентативные образцы торфа для исследования отбирались с ненарушенного и осушенного участков грядово-мочажинного комплекса верхового олиготрофного торфяно-болотного массива “Иласский”, считающегося типичным для дистрофных торфяных болот южноприбеломорского типа, подробное описание которого представлено в [16]. Болотный массив расположен в субарктической морской климатической подзоне. Как и большинство верховых олиготрофных торфяных месторождений Архангельской области, они характеризуются высокой однородностью ботанического состава по всей толщине залежи [17]. В качестве образцов сравнения использовался торф месторождений Республики Беларусь (умеренно-континентальный климат) и Западной Сибири (континентальный климат) со сходными ботаническим составом (медиум-торф), степенью разложения и физико-химическими показателями.

Описание образцов и определение степени разложения (R) торфа выполняли в полевых условиях согласно [15, 18], зольность (A) определяли по [19]. Для получения данных о групповом составе торфа использовали аттестованную методику [20], согласно которой торф последовательно разделяли на групповые компоненты: водорастворимые вещества (ВРВ), битумы (Б), гуминовые вещества в кислой форме (ГФК), легкогидролизуемые (ЛГВ) и трудногидролизуемые (ТГВ) вещества, негидролизуемый остаток (НГО). ГФК, в свою очередь, фракционировали на гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) и рассчитывали их соотношение (ГК/ФК). Содержание углерода (С), водорода (Н) и азота (N) в образцах торфа определяли методом сжигания на элементном анализаторе *EuroEA 3000 CHN (Eurovector, S.p. A.)*, содержание серы (S) – методом мокрого сжигания [21], а содержание кислорода (О) вычисляли по разности. Для выяснения роли отдельных элементов в построении молекул рассчитаны атомные соотношения Н/С и О/С.

Для сравнительной характеристики состава битумов их экстрагировали из образцов торфа этоксиганом методом дефлегмации с настаиванием. Выбор растворителя обусловлен его селективностью и высокой извлекающей способностью в отношении большинства подобных соединений, а также низкой температурой кипения (34.6°C), что позволяет предотвратить термические изменения в составе выделяемых компонентов [22].

В битумах, полученных из образцов торфа с градицией по глубине залегания, определяли кислотное число в соответствии с [23] и число омыления согласно [24], характеризующих содержание свободных кислот и сложных эфиров. Битумы торфа фракционировали методом экстракции [25] на свободные кислоты и нейтральные соединения, а последние, в свою очередь, разделяли путем омыления гидроксидом натрия с последующей экстракцией этоксиганом на нейтральные соединения и связанные кислоты. Компонентный состав битумной части анализировали методами газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) образцов битумов [36] в сочетании с газожидкостной хроматографией (ГЖХ) отдельных фракций (свободных и связанных кислот, неомыляемых соединений) [27].

Спектральные исследования водных вытяжек торфа выполняли на УФ-спектрофотометре *UV-1800 (Shimadzu, Япония)* в спектральном диапазоне 200–800 нм. Извлечение водорастворимых компонентов торфа проводили в течение заданного времени дистиллированной водой при гидромодуле (ГМ) 1 : 100 (в пересчете на а.с.в.).

Таблица 1. Характеристика образцов верхового торфа, сформированного в различных условиях

Глубина залежи, см	R, %	A, %	Компонентный состав торфа, % на органическую массу						ГК/ФК	Источник
			Б	ГФК	ВРВ	ЛГВ	ТГВ	НГО		
Европейский Север (Ненарушенный участок Иласского болотного массива)										
5–15	10–15	2.9 ± 0.1	1.7 ± 0.05	9.9 ± 0.1	0.7 ± 0.2	50.1 ± 1.2	18.2 ± 1.2	19.5 ± 0.3	1.2	ЭД*
15–75	5–10	1.6 ± 0.05	2.3 ± 0.05	10.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	50.1 ± 0.5	16.8 ± 0.2	19.7 ± 0.2	1.4	ЭД*
75–100	20–25	0.7 ± 0.1	3.8 ± 0.1	14.3 ± 1.5	0.8 ± 0.1	39.3 ± 0.4	22.95 ± 0.4	19.7 ± 0.7	9.2	ЭД*
100–150	10–15	0.9 ± 0.05	4.0 ± 0.1	14.2 ± 0.1	0.5 ± 0.2	35.5 ± 0.4	21.64 ± 0.4	24.7 ± 1.3	4.3	ЭД*
150–200	15–20	0.9 ± 0.05	6.3 ± 0.1	15.8 ± 0.3	0.9 ± 0.1	41.8 ± 0.7	10.95 ± 0.2	25.2 ± 0.9	4.2	ЭД*
200–250	20–25	1.0 ± 0.05	6.0 ± 0.1	17.0 ± 0.7	0.9 ± 0.1	27.8 ± 0.1	32.1 ± 0.1	17.2 ± 2.1	5.9	ЭД*
Европейский Север (Осушенный участок Иласского болотного массива)										
5–15	10–15	3.5 ± 0.2	3.12 ± 0.2	23.5 ± 0.4	2.87 ± 0.2	41.3 ± 0.7	22.5 ± 0.7	9.5 ± 0.8	1.5	ЭД*
15–30	15–20	2.4 ± 0.2	3.2 ± 0.1	28.4 ± 0.1	7.55 ± 0.2	32.4 ± 0.4	28.8 ± 0.4	7.19 ± 0.3	3.2	ЭД*
30–40	10–15	0.6 ± 0.1	2.04 ± 0.2	10.3 ± 0.3	0.89 ± 0.1	50.2 ± 0.5	25.4 ± 0.5	12.2 ± 0.9	13.7	ЭД*
40–60	20–25	2.1 ± 0.1	10.1 ± 0.2	30.9 ± 0.7	10.2 ± 0.4	24.2 ± 0.2	29.5 ± 0.2	5.28 ± 0.8	8.6	ЭД*
Республика Беларусь										
—	5	—	1.6	13.8	7.4	45.5	26.0	5.7	—	[6]
—	5–10	2.1	1.4	12.8	7.6	46.7	26.5	5.0	—	[22]
—	10–15	2.6	2.8	19.8	5.2	39.7	25.3	7.2	—	[22]
20–70	20–25	12.8 ± 0.2	3.5 ± 0.1	17.6 ± 0.7	1.7 ± 0.1	51,8 ± 1.1		25.4 ± 0.9	0.4	ЭД*
20–70	20–25	9.3 ± 0.1	5.1 ± 0.2	32.0 ± 0.5	1.4 ± 0.1	35.7 ± 0.7		25.8 ± 0.7	0.6	ЭД*
Западная Сибирь										
—	7	—	4.2	29.3	49.5		11.0	5.9	0.7	[23]
—	7	1.6	4.2	30.9	4.0	46.8	7.6	6.5	0.8	[24]
—	7	2.5	3.4	31.5	3.4	39.7	11.7	8.5	0.7	[24]
20–70	15–20	5.1 ± 0.2	4.5 ± 0.2	44.0 ± 0.4	0.4 ± 0.1	16.1 ± 0.3	4.7 ± 0.2	30.4 ± 0.5	0.3	ЭД*
20–70	20–25	9.3 ± 0.4	2.4 ± 0.1	41.6 ± 0.5	—	—	—	—	0.2	ЭД*
—	30	3.0	8.5	43.1	4.0	30.4	6.7	6.8	1.5	[24]

* ЭД – экспериментальные данные, полученные авторами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные о степени разложения, зольности и групповом составе торфа, сформированного в различных условиях, представлены в табл. 1, где также приведены сведения из открытых источников [6, 28–31], опубликованные ранее другими авторами.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что степень разложения (*R*) в визуально различных характеристических горизонтах не превышает 25% и при этом изменяется с глубиной залежи не монотонно. Зольность образцов не имеет четко выраженных трендов и у большей части образцов не превышает 6%, как это и свойственно торфяным отложениям олиготрофных болот. При рассмотрении группового состава торфа можно выделить ряд закономерностей. Для торфа, сформированного в условиях Севера, характерно пониженное содержание гуминовых веществ по сравнению с образцами из регионов с более теп-

лым климатом, а также с осушенного участка Иласского болотного массива.

В табл. 2 приведены данные элементного состава и атомных соотношений образцов верхового торфа, сформированного в различных условиях, а также образцов торфа с ненарушенного и осушенного участков Иласского болотного массива в сопоставлении с ранее опубликованными данными для верхового торфа Республики Беларусь [6, 22] и Западной Сибири [24].

В торфе осушенного торфяно-болотного участка Архангельской области наблюдается в 2 раза большее количество гуминовых веществ, чем в торфе ненарушенного болотного участка (табл. 1). Этот факт указывает на активизацию процессов биотрансформации в результате осушения залежей. Органическое вещество в торфяных отложениях, как ненарушенного, так и осушенного участков можно отнести в верхних горизонтах к фульватно-гуматному типу ($C_{ГК}/C_{ФК} = 1.2–1.5$), а в ниж-

Таблица 2. Элементный состав и атомные соотношения образцов верхового торфа, сформированного в различных условиях

Глубина залежи, см	Степень разложения образца	Элементный состав, % горючей массы торфа					Атомные соотношения			Источник
		C	H	N	O	S	H/C	O/C	N/C	
Европейский Север (Ненарушенный участок Иласского болотного массива)										
0–5	0	42.60 ± 0.70	6.59 ± 0.20	1.87 ± 0.10	45.30 ± 0.80		1.85	0.79	0.038	ЭД*
5–15	10–15	44.70 ± 0.90	6.61 ± 0.15	1.79 ± 0.20	43.80 ± 0.90		1.77	0.73	0.034	ЭД*
20–70	5–10	45.40 ± 0.40	6.80 ± 0.22	1.22 ± 0.05	45.20 ± 0.30		1.79	0.74	0.023	ЭД*
–	10–15	46.20 ± 0.50	6.00 ± 0.10	0.17 ± 0.02	45.9 ± 0.2	0.30 ± 0.02	1.56	0.75	0.003	ЭД*
Европейский Север (Осушенный участок Иласского болотного массива)										
0–5	0	53.26 ± 0.90	6.70 ± 0.12	1.40 ± 0.02	38.64 ± 0.08		1.51	0.53	0.023	ЭД*
–	10–15	42.00 ± 0.75	5.70 ± 0.10	0.49 ± 0.03	47.70 ± 0.10 0.40 ± 0.01		1.63	0.85	0.010	
5–15	10–15	53.05 ± 0.85	6.53 ± 0.07	1.11 ± 0.05	39.31 ± 0.12		1.48	0.55	0.018	ЭД*
15–30	15–20	53.15 ± 0.60	6.70 ± 0.10	1.15 ± 0.12	39.00 ± 0.52		1.51	0.54	0.019	ЭД*
30–40	10–15	49.11 ± 0.60	6.33 ± 0.24	0.56 ± 0.03	44.00 ± 0.45		1.55	0.66	0.010	ЭД*
40–60	25–30	51.33 ± 0.45	6.60 ± 0.18	1.03 ± 0.05	41.04 ± 0.06		1.54	0.59	0.017	ЭД*
Республика Беларусь										
–	5	48.30 ± 0.90	5.70 ± 0.04	0.90 ± 0.05	45.10 ± 0.05		1.42	0.70	0.016	[22]
–	15	49.30 ± 0.70	5.80 ± 0.07	1.20 ± 0.03	43.20 ± 0.07		1.41	0.65	0.021	[22]
Западная Сибирь										
–	7	53.50 ± 1.10	5.89 ± 0.21	1.26 ± 0.07	39.20 ± 0.20	0.15 ± 0.01	1.32	0.55	0.020	[24]
–	7	53.00 ± 0.60	4.81 ± 0.30	1.09 ± 0.10	35.30 ± 0.80	0.15 ± 0.03	1.09	0.58	0.018	[24]
–	30	57.10 ± 0.90	5.67 ± 0.20	1.73 ± 0.04	41.00 ± 0.50	0.15 ± 0.02	1.19	0.46	0.026	[24]

* ЭД – экспериментальные данные, полученные авторами.

них – к гуматному, что коррелирует с ростом степени разложения торфа. При этом состав органического вещества торфа на осушенной территории изменяется более значительно.

Полученные данные по элементному составу свидетельствуют о том, что в образцах торфа субарктического морского климата обнаружено меньше углерода и азота, но больше кислорода и серы, чем в образцах торфа торфяных месторождений регионов с умеренно-континентальным и континентальным климатом (табл. 2).

Для выяснения роли отдельных элементов в построении молекул вычислены некоторые атомные соотношения. Величина соотношения Н/С больше единицы свидетельствует о преобладании алифатической составляющей в составе органического вещества над ароматическими структурами [32], что наблюдается для всех образцов, однако прослеживается тенденция к снижению этого параметра в ряду: торф, сформированный в условиях субарктического, умеренно-континентального и континентального климата.

Соотношение О/С свидетельствует о повышенном содержании кислородсодержащих групп в образцах торфа ненарушенного участка Илас-

ского болотного массива по сравнению с остальными образцами. Параллельное снижение атомной доли кислорода и азота, а также степени ароматичности в образцах торфа осушенной залежи указывает на интенсификацию микробной ассимиляции органического вещества и, соответственно, к росту степени разложения. Подобные явления были зафиксированы ранее для осушенных торфяных месторождений Томской области [33, 34].

Различия в компонентном и элементном составе образцов торфа закономерны и могут быть вызваны не только гидрологическими, но и геоклиматическими условиями его накопления. Так, в образцах торфа северных регионов с субарктическим морским климатом наблюдается сравнительно высокое содержание битумов. Вместе с тем в зависимости от условий торфообразования может отличаться качественный состав битумов [24].

Битумы торфа состоят из восков, углеводов, асфальто-смолистых веществ, могут содержать некоторое количество пигментов (каротиноидов, хлорофилла), стероидов и других соединений. При низкой степени разложения компонентный состав битумов близок по составу к липидам растений-торфообразователей. Как воска, так и смолы

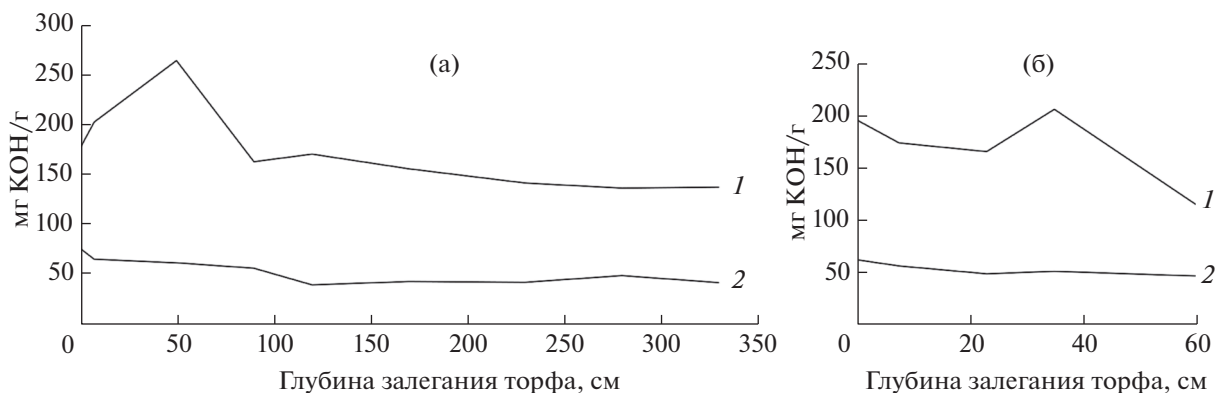


Рис. 1. Характеристики битумов торфа Иласского болотного массива: ненарушенный участок (а); осушенный участок (б): 1 – кислотное число; 2 – число омыления.

торфяных битумов содержат свободные кислоты и омыляемые вещества, среди которых имеются типичные для восков эфиры и характерные для смол ангидриды [23]. При переработке торфа фракцию свободных кислот принято идентифицировать как смолы, а сложные эфиры спиртов (неомыляемых соединений) и органических кислот – как торфяной воск [24].

В полученных экстрактах битумов торфа были определены показатели кислотное число (КЧ) и число омыления (ЧО), обусловленные содержанием свободных кислот и сложных эфиров соответственно. Результаты, представленные на рис. 1, наглядно демонстрируют, что с увеличением глубины залегания торфа снижается доля свободных кислот и растет доля сложных эфиров. Это свидетельствует о накоплении окисленных соединений в составе битумов по мере трансформации органического вещества. Вполне закономерно эти процессы более интенсивно протекают в образцах торфа неосушенного участка.

Для получения более подробной информации о происходящих процессах характеризовали групповой состав битумов торфа. Усредненные данные для образцов торфа со степенью разложения R 10–15%, сформированного в различных условиях, приведены на рис. 2.

Битумы торфа, сформированного в условиях холодного климата, обогащены неомыляемыми веществами, основную часть которых составляют спирты и парафины, и существенно обеднены свободными кислотами. В результате осушения состав битумов заметно меняется: повышается доля свободных жирных кислот и снижается содержание неомыляемой части. Следует отметить, что доля непредельных соединений в составе свободных жирных кислот (табл. 3) ненарушенного участка в субарктической зоне в 1.7–2.2 раза выше, чем в торфе других регионов. В связанных жирных кислотах наблюдается обратная тенден-

ция: доля ненасыщенных кислот ниже в 1.5–2.3 раза. В торфяных битумах осушенного участка по сравнению с ненарушенным доля непредельных кислот, как в свободных, так и связанных жирных кислотах в 1.7 раза выше. В остальном состав жирнокислотной фракции (табл. 3) меняется незначительно, как при изменении климатической зоны, так и гидрологических условий.

При анализе методами ГЖХ и ХМС в неомыляемой части торфяных битумов неизменного участка Иласского болотного массива выявлено 22 компонента, а осушенного – 36, в образцах верхового торфа, отобранных на торфяных месторождениях Республики Беларусь – 32, Западной Сибири – 49 компонентов.

Приведенные на рис. 3 диаграммы по составу восковой части битумов торфа различных климатических зон показывают, что неомыляемая фракция битумов торфа субарктической зоны значительно обогащена спиртами и предельными углеводородами, но обеднена амидами, альдегидами и кетонами по сравнению с образцами торфа других климатических зон. Обращает на себя внимание тот факт, что в результате осушения заметно растет доля альдегидов и кетонов. По-видимому, это объясняется процессами окисления за счет аэрации более глубоких слоев залежи в результате осушения. При этом в составе битумов торфа северных регионов обнаружено большее количество непредельных соединений, чем в торфе, сформированном при других геоэкологических и гидрологических условиях, что свидетельствует о замедлении процесса биodeградации растительных соединений в условиях холодного климата.

В водных экстрактах репрезентативных образцов торфа верхового олиготрофного Иласского торфяно-болотного массива, как при естественной влажности, так и после высушивания, спектрофотометрические исследования показали при-

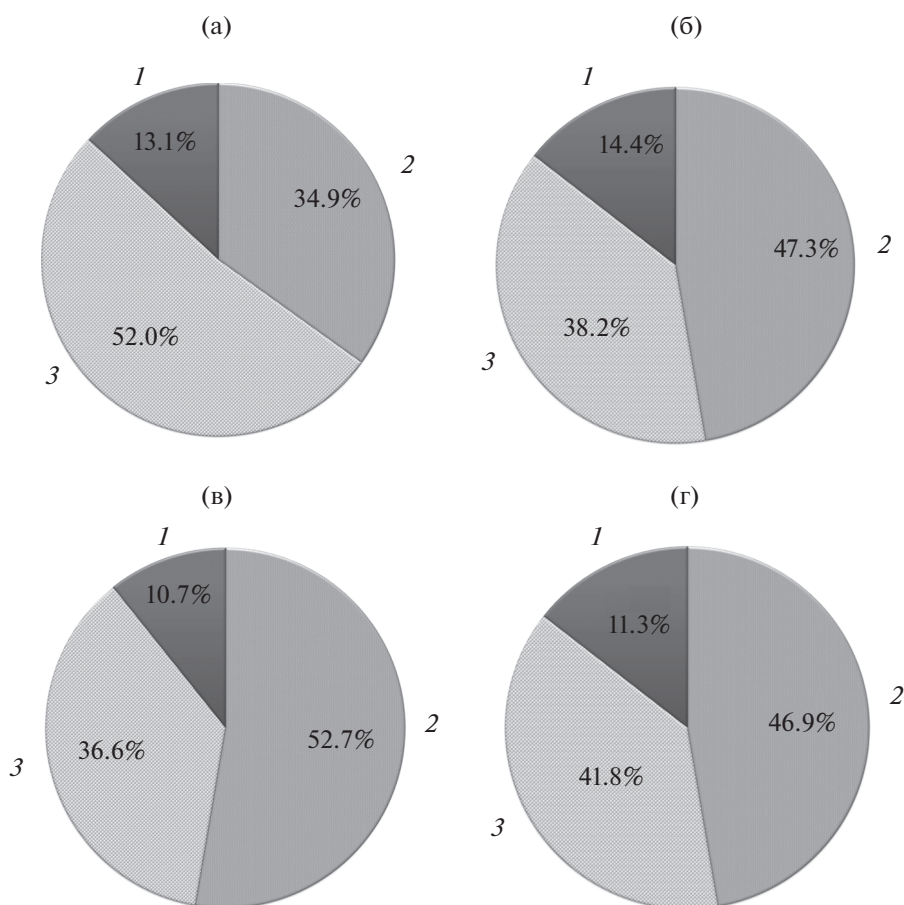


Рис. 2. Групповой состав битумов верхового торфа ($R = 10-15$), сформированного в субарктическом морском климате (а); субарктическом морском климате осушенный участок (б); умеренно-континентальном климате (Республика Беларусь) (в); континентальном климате (Западная Сибирь) (г): 1 – свободные жирные кислоты, 2 – неомыляемые вещества, 3 – связанные жирные кислоты.

сутствие фенольных соединений (рис. 4). Электронные спектры имеют вид пологих кривых с плечом в области 280 нм, что характерно для ароматических соединений. Спектры экстрактов, извлекаемых водой при тех же условиях из торфа естественной влажности, практически сливаются в одну линию, а расхождения в значениях лежат в пределах погрешности метода. При этом степень извлечения водорастворимой части заметно выше, чем при экстракции воздушно сухого торфа. Очевидно, совместно с таннидами в раствор переходит часть продуктов биотрансформации, а именно, фульвокислоты, для макромолекул которых свойственны преобладание алифатических фрагментов [32] и большое количество функциональных групп [34], образующих надмолекулярные структуры с молекулами воды. При обезвоживании торфа, по-видимому, усиливаются конденсационные процессы, что снижает растворимость фульвокислот. Следует отметить, что при эбулиостатическом титровании [35] водных экстрактов

торфа Иласского болотного массива не выявлено аналитически значимых количеств углеводов. Это, по-видимому, объясняется избирательной ассимиляцией моно- и дисахаров микроорганизмами в условиях холодового стресса в сочетании с низкой скоростью гидролиза полисахаридов при пониженных температурах, что хорошо согласуется с низкой степенью разложения торфа, характерной для торфа субарктической зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют заключить, что состояние болотных систем (изменение климата и гидрологических условий) может быть описано исходя из особенностей структурной организации торфа и его компонентного состава, в частности, экстрактивной составляющей (битумов). При этом гидрологические условия торфонакопления в большей степени влияют на процесс гумификации растительных тканей, а климатические – на состав битумной части торфа

Таблица 3. Состав жирнокислотной фракции битумов верхового торфа, сформированного в различных условиях

№	Наименование (число атомов углерода/ число кратных связей/ число карбоксильных групп)	Европейский Север (ненарушенный участок Иласского болотного массива)		Европейский Север (осушенный участок Иласского болотного массива)		Белоруссия		Западная Сибирь	
		содержание жирных кислот, %							
		свобод- ные	связан- ные	свобод- ные	связан- ные	свобод- ные	связан- ные	свобод- ные	связан- ные
1	Азелаиновая (C9/0/2)	4.9	2.5	7.6	0.7	0.9	2.7	3.4	1.5
2	Каприновая (C10/0/1)	1.7	0.6	0	0.821	0.4	0.2	1.5	0.2
3	Лауриновая (C12/0/1)	2.5	1.4	1.3	2.3	1.3	1.8	2.8	2.7
4	Тридекановая (C13/0/1)	0.2	0.4	0	0.3	1.5	0.1	5.6	0.3
5	Миристиновая (C14/0/1)	6.5	5.0	2.4	9.0	2.9	5.7	5.6	7.7
6	Пентадекановая (C15/0/1)	1.7	2.5	2.5	2.0	1.0	1.4	3.6	2.3
7	Пальмитиновая (C16/0/1)	22.0	35.4	27.3	29.0	15.5	22.8	38.2	35.3
8	Стеариновая (C18/0/1)	8.6	8.1	9.7	14.9	6.3	7.2	7.7	8.1
9	Олеиновая (C18/1/1)	7.3	7.2	12.3	13.5	4.3	5.3	2.5	10.9
10	Арахиновая (C20/0/1)	6.3	6.8	3.0	7.9	36.9	9.2	5.2	6.9
11	Бегеновая (C22/0/1)	11.5	12.2	8.0	4.1	11.2	11.3	11.6	6.8
12	Трикозановая (C23/0/1)	1.6	1.7	2.1	1.8	3.7	2.1	0.7	0.7
13	Лигноцериновая (C24/0/1)	14.0	11.3	16.3	5.5	9.4	11.8	8.6	4.5
14	Тетракозеновая (C24/1/1)	2.5	1.8	5.5	4.0	0.1	8.8	2.1	9.7
15	Церотиновая (C26/0/1)	8.7	2.9	2.2	4.2	4.4	9.7	1.0	3.0

(изменение содержания и соотношения насыщенных и полиненасыщенных кислот во фракции экстрактивных веществ). Таким образом, компонентный состав торфа дает информацию

об условиях его формирования. Дальнейшее развитие этой работы предполагает разработку аналитических схем выделения и идентификацию индивидуальных компонентов фракции экстрак-

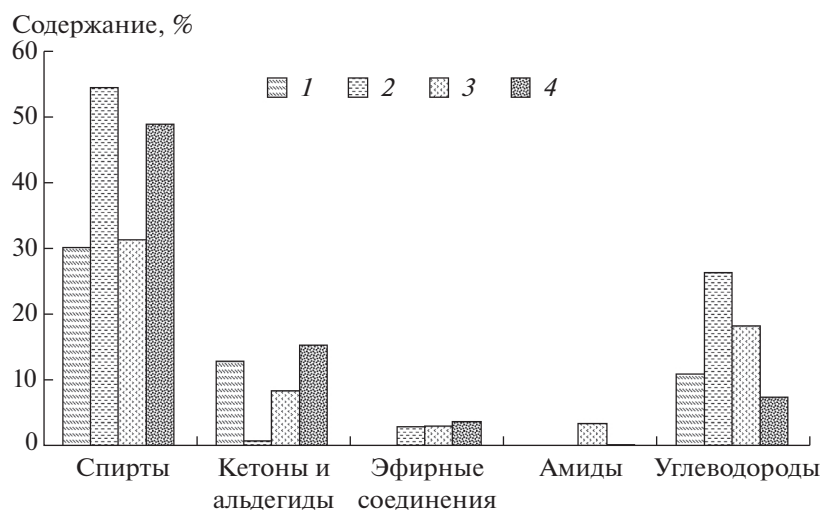


Рис. 3. Содержание отдельных групп соединений в неомыляемой части битумов верхового торфа различных климатических зон: 1 – субарктический морской климат; 2 – субарктический морской климат, осушенный участок; 3 – умеренно-континентальный климат (Республика Беларусь); 4 – континентальный климат (Западная Сибирь).

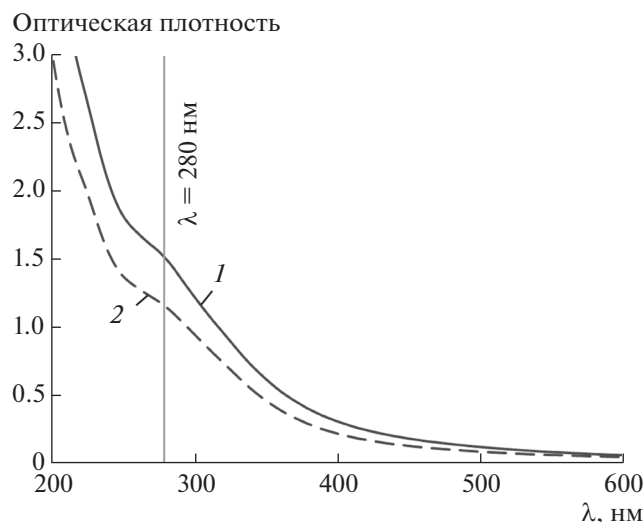


Рис. 4. Спектры поглощения водных экстрактов, извлекаемых из торфа: 1 – естественной влажности; 2 – воздушно-сухой.

тивных веществ, как наиболее чувствительных к стрессовым воздействиям соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках темы № АААА-А18-118012390224-1 и проекта РФФИ № 18-05-70087.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strack M. Peatlands and climate change. Finland: International peat society, 2008. 227 p.
2. Yu Z.C. // Biogeosciences. 2012. V. 9. P. 4071. <https://doi.org/10.5194/bg-9-4071-2012>
3. Joosten H., Tanneberger F., Moen A. Mires and peatlands of Europe: Status, distribution and conservation. Stuttgart: Schweizerbart Science Publishers, 2017. 788 p.
4. Сирин А.А., Маркина А.В., Минаева Т.Ю. // Материалы международного полевого симпозиума “Болотные экосистемы Северо-Востока Европы и проблемы экологической реставрации в зоне многолетней мерзлоты”. Сыктывкар, 2017. С. 16.
5. Лиштван И.И., Логинов В.Ф. Твердые горючие ископаемые Республики Беларусь и перспективы их комплексного использования. Минск: Беларуская навука, 2002. 679 с.
6. Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларуская навука, 2009. 280 с.
7. Инишева Л.И., Маслов С.Г. // Химия растительного сырья. 2003. № 3. С. 5.
8. Бабинов Б.В., Кобак К.И. // Лесной журн. 2016. № 1 (349). С. 9. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2016.1.9>
9. Иванов Г.В., Костюко А.П., Иванов А.А. // Армейский сборник. 2019. № 11. С. 18.
10. Крючков В.В. Север: природа и человек. М.: Наука, 1979. 128 с.
11. Боч М.С., Мазинг В.В. Экосистемы болот СССР. Л.: Наука, 1979. 187 с.
12. Инишева Л.И., Шайдак Л., Сергеева М.А. // Почвоведение. 2016. № 4. С. 505. [Inisheva L.I., Szajdak L., Sergeeva M.A. Dynamics of biochemical processes and redox conditions in geochemically linked landscapes of oligotrophic bogs // Eurasian Soil Science. 2016. V. 49. № 4. P. 466]. <https://doi.org/10.1134/S1064229316040050> <https://doi.org/10.7868/S0032180X16040055>
13. Palozzi J.E., Lindo Z. // Plant and Soil. 2017. V. 418. Iss. 1, 2. P. 277. <https://doi.org/10.1007/s11104-017-3291-0>
14. Савельева А.В., Юдина Н.В. // Химия растительного сырья. 2003. № 3. С. 17.
15. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1976. 320 с.
16. Селянина С.Б., Труфанова М.В., Ярыгина О.Н., Орлов А.С., Пономарева Т.И., Титова К.В., Зубов И.Н. // Тр. ИБВВ РАН. 2017. № 79 (82). С. 200. <https://doi.org/10.24411/0320-3557-2017-10040>
17. Соколов О.М., Ивко В.Р. Торфяные ресурсы Архангельской области и их использование // Архангельск: Изд-во АГТУ, 2000. 37 с.
18. Тюрмнов С.Н. Торфяные месторождения. М.: Недра, 1976. 488 с.
19. ГОСТ 11306-2013. Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности. М.: Стандартинформ, 2013. 11 с.
20. Селянина С.Б., Пономарева Т.И., Орлов А.С., Ярыгина О.Н., Труфанова М.В. Методика измерений группового химического состава торфа гравиметрическим методом: свидетельство об аттестации № 88-16365-009-RA.RU 310657-2017. Архангельск, 2017. 20 с.
21. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1975. 232 с.
22. Наумова Г.В., Томсон А.Э., Жмакова Н.А., Макарова Н.Л., Овчинникова Т.Ф. // Природопользование. 2012. Вып. 22. С. 236.
23. Шинкеева Н.А., Маслов С.Г., Архипов В.С. // Вестн. ТГПУ. 2009. Вып. 3 (81). С. 116.
24. Архипов В.С., Маслов С.Г. // Химия растительного сырья. 1998. № 4. С. 9.
25. Волков И.И., Жабина Н.Н. // Химический анализ морских осадков. / Под ред. Э.А. Остроумова. М.: Наука, 1980. 263 с.
26. Селянина С.Б., Труфанова М.В., Забелина С.А., Богданов М.В., Боголицын К.Г., Соколова Т.В., Стригуцкий В.П., Пономарева Т.И., Ярыгина О.Н., Орлов А.С. // Вестн. РФФИ. 2016. № 1 (89). С. 31.
27. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 127 с.
28. Белькевич П.И., Гайдук К.А., Зуев Т.Т., Трубило Э.В. Торфяной воск и сопутствующие продукты. Минск: Наука и техника, 1977. 232 с.

29. Мальцева Е.В., Михеев К.В., Юдина Н.В., Буркова В.Н., Ильина А.А. // ХТТ. № 4. 2012. С. 10. [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 4. P. 212].
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17845482>
30. Селянина С.Б., Парфенова Л.Н., Труфанова М.В., Боголицын К.Г., Соколова Т.В., Стригуцкий В.П., Пехтерева В.С., Томсон А.Э., Цыганов А.Р., Богданов М.В., Мальцева Е.В. // Фундаментальные исследования. 2013. № 4 (2). С. 340.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39211765>
31. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986. 352 с.
32. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 177 с.
33. Хорошавин Л.Б., Медведев О.А., Беляков В.А., Михеева Е.В., Руднов В.С., Байтиминова Е.А. Торф: возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпозицы / МЧС России. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2013. 256 с.
34. Гаврильчик А.П., Кашинская Т.Я. Трансформация свойств торфа при антропогенном воздействии. Минск: Беларуская навука, 2013. 305 с.
35. Томсон А.Э., Орлов А.С., Селянина С.Б., Стригуцкий В.П., Соколова Т.В., Пехтерева В.С., Сосновская Н.Е., Труфанова М.В., Пономарева Т.И., Ярыгина О.Н., Зубов И.Н. // Природопользование. 2018. № 1. С. 198.

УДК 553.97:547.91:577.117.2; 577.117.3

СОСТАВ ЛИПИДОВ ТОРФОВ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

© 2021 г. О. В. Серебренникова^{1,*}, С. Б. Селянина^{2,**}, И. В. Русских^{1,***},
Е. Б. Стрельникова^{1,****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 63405, Томск, Россия

² Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, 163069 Архангельск, Россия

*e-mail: ovs49@yahoo.com

**e-mail: gumin@fciarctic.ru

***e-mail: rus@ipc.tsc.ru

****e-mail: seb@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 06.04.2021 г.

Исследованы состав и содержание стероидов, ациклических и циклических терпеноидов, *n*-алканов, жирных кислот, алканолов и полизамещенных фенолов в торфах десяти залежей, расположенных в пределах материковой части Ненецкого АО, Мезенского, Приморского и Онежского районов Архангельской области, а также трех залежей на островах Белого (Немецкий Кузов) и Баренцева (Колгуев и Большой Цинковый) морей. Показано изменение состава липидов в пределах отдельных залежей и в региональном плане: возрастание в пределах большинства залежей содержания пента-циклических терпеноидов с увеличением глубины захоронения торфа и появление в нижних частях залежей ароматизированных стероидов, снижение в северном и восточном направлениях концентрации ациклических дитерпеноидов и существенное снижение содержания в торфе всех идентифицированных групп липидов в Заполярье. Выявлены перспективные участки, характеризующиеся наличием торфа с повышенным содержанием биологически активных компонентов.

Ключевые слова: торф, арктическая зона, ациклические и циклические терпеноиды, полизамещенные фенолы, алканы, жирные кислоты, алканолы

DOI: 10.31857/S002311772104006X

Для северных территорий, в частности Европейского Севера России, характерны высокая заболоченность и наличие значительных запасов торфа, большая часть которых не используется, поэтому освоение торфяных ресурсов — одно из основных направлений развития региона.

Для торфяных отложений Арктической зоны Европейской части России характерны специфические условия их образования, к которым можно отнести особенности фотосинтеза растений-торфообразователей и замедленную биогеотрансформацию их остатков в экстремальных условиях холодного климата [1–5]. Это способствует интенсивному синтезу растениями соединений, обладающих теми или иными защитными функциями, и стабильности их в торфяной залежи.

На торфяниках Севера России слабо развита хозяйственная деятельность человека, вследствие чего их можно считать экологически чистым сырьем, что важно при получении из торфа продук-

тов, обладающих биологической активностью, и это позволяет использовать их в лечебных целях.

В совокупности это характеризует торф данного региона как перспективный возобновляемый источник многообразных органических соединений и позволяет прогнозировать возможность получения на его основе уникальных инновационных продуктов широкого спектра действия.

В растениях значительная часть биологически активных веществ с антиоксидантными, антигистаминными, противовирусными, антимикробными, прогормональными свойствами и др. представляет группу липидов — соединений, растворимых в органических жидкостях. К соединениям, проявляющим такие свойства, относятся ациклические [6, 7] и циклические [8–10] терпеноиды, стероиды [11–13], фенольные соединения [14–16]. Их можно экстрагировать из торфа в виде торфяного воска [17]. Составляющие торфяной воск соединения обладают свойствами, ис-

Таблица 1. Расположение исследованных залежей и характеристика торфа

Индекс образца	Интервал отбора, см	Содержание, мкг/г торфа		Гомолог, преобладающий в составе <i>n</i> -алканов	Место отбора	Координаты места отбора
		липиды*	<i>n</i> -алканы			
О–9	5–30	85.9	26.7	C ₂₃	Онежский р-н, с. Порог	63°49' N; 38°32' E
О–10	125–170	144.8	38.5	C ₂₇		
О–11	5–70	110.1	40.8	C ₂₃		
О–12	104–260	225.8	41.5	C ₂₇		
П–2	0–60	108.0	25.6	C ₂₃	Приморский р-н, р. Зимняя Золотица	65°40' N; 40°24' E
П–3	60–100	116.6	30.6	C ₂₇		65°41' N; 40°12' E
П–5	0–60	155.5	16.6	C ₂₇		
П–6	60–100	202.5	29.3	C ₂₃ , C ₂₉		
П–33	5–50	278.2	41.1	C ₃₁	Приморский р-н, р. Ульмица	64°52' N; 40°26' E
П–34	50–100	409.1	41.2	C ₃₁		
П–35	100–200	541.0	73.6	C ₂₇		
М–20	0–50	109.7	24.5	C ₂₃ , C ₃₁	Мезенский р-н, пос. Каменка	65°53' N; 44°05' E
М–21	20–50	110.3	16.5	C ₂₃ , C ₃₁		
М–22	50–100	563.0	114.3	C ₂₉		
М–24	5–20	120.2	21.7	C ₂₃	Мезенский р-н, 1 км от г. Мезень	65°52' N; 44°15' E
М–25	20–100	153.7	24.6	C ₂₃		
М–27	0–10	279.7	25.4	C ₃₁ , C ₂₅	Мезенский р-н, междуречье р. Мезень и р. Пеза	65°37' N; 44°40' E
М–28	10–60	311.8	30.9	C ₃₁ , C ₂₉		
Н–30	3–10	17.5	8.1	C ₃₁ , C ₂₉	НАО, вблизи г. Нарьян-Мар	67°37' N; 53°55' E
Н–31	10–20	110.5	30.9	C ₃₁ , C ₂₉		
Н–32	20–30	31.5	20.7	C ₃₁ , C ₂₉		
Н–11	10–30	140.1	8.2	C ₂₃	НАО, д. Хорей-Вер	67°16' N; 58°42' E
Н–12	30–40	60.7	25.9	C ₃₁ , C ₂₉		
Н–13	0–13	154.1	12.9	C ₃₁ , C ₂₉	НАО, р. Сандибей	67°12' N; 57°08' E
Н–23	13–25	147.6	89.0	C ₂₃ , C ₂₅		
ОНК	0–15	148.8	90.0	C ₃₁	о. Немецкий Кузов	64°57' N; 35°10' E
ОК	0–15	49.8	36.4	C ₃₁	о. Колгуев	69°01' N; 49°22' E
ОБЦ	0–15	85.9	17.6	C ₃₁ , C ₂₅	о. Б. Цинковый	69°52' N; 59°27' E

*Липиды включают сумму *n*-алканов, жирных кислот, алканолов, стероидов, ациклических и циклических терпеноидов

пользуемыми в медицине, косметологии, животноводстве, растениеводстве [18].

Для разработки оптимальных методов переработки и рационального применения торфяных ресурсов важна оценка каждой залежи на наличие тех или иных биологически активных и других органических компонентов.

Данная работа посвящена исследованию состава липидов торфа арктической зоны России – потенциального источника извлечения полезных веществ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав липидов торфа охарактеризован для 10 залежей, расположенных в пределах материковой части Ненецкого АО, Мезенского, Приморского и Онежского районов Архангельской области, а также для трех залежей, находящихся на островах Белого (Немецкий Кузов) и Баренцева (Колгуев и Большой Цинковый) морей (табл. 1).

Липидные компоненты были выделены из высушенного торфа экстракцией 7%-ного раствора

метанола в хлороформе при 60°C. Состав липидов проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра *DFS* фирмы *Thermo Scientific* (Германия). Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы *"Agilent"* *DB-5MS* 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель — гелий, внутренний стандарт — дейтероаценафтен. Температура печи была запрограммирована на интервал от 80 до 300°C (выдержка 30 мин) при скорости 4°C/мин, а температура инжектора поддерживалась при 270°C. Компоненты были идентифицированы с помощью компьютерной программы анализа данных и библиотеки *NIST-05*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав и содержание липидов в торфе во многом зависят от вида растений-торфообразователей, формирующих различные слои залежей [19]. Отражением ботанического состава торфа может служить молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, поскольку разнovidности болотных растений различаются по преобладанию в составе *n*-алканов отдельных гомологов [5, 20, 21], а химическая устойчивость этого класса соединений предполагает сохранность их состава в недрах. Доминирование среди *n*-алканов торфа того, или иного гомолога может свидетельствовать о преобладающих растительных остатках, сформировавших этот слой торфа.

Анализ состава *n*-алканов, присутствующих в торфах исследованной территории, показал чередование слоев, сложенных в верхней части большинства залежей остатками преимущественно сфагновых мхов (доминирование *n*-алканов C_{23} или C_{25}) и отличающихся пониженным содержанием липидов (табл. 1). Ниже по разрезу залегает торф, в составе *n*-алканов которого повышена доля C_{27} и C_{29} , присущих осоке, зеленым мхам, кустарничкам и деревьям, а также C_{31} — основной компонент *n*-алканов пушицы [5, 20, 21]. Содержание липидов в этих слоях выше. Торфа Ненецкого АО содержат меньше липидных компонентов по сравнению с торфами Онежского, Приморского и Мезенского районов, расположенных южнее, хотя все они имеют одинаковый состав *n*-алканов.

Аналогично торф с находящегося на юге Белого моря (о. Немецкий Кузов) содержит максимальное количество липидов по сравнению с островами, расположенными севернее.

Содержание в торфах жирных кислот варьирует от 2.4 до 65.4 мкг/г, в среднем — 15.9 мкг/г. Минимальные значения отмечены в ряде торфов Ненецкого АО и островов Баренцева моря, максимальное значение — в торфе нижней части залежи

левобережья р. Мезень (рис. 1). В составе доминирующих в торфах насыщенных кислот C_6 — C_{26} в большинстве преобладает пальмитиновая (C_{16}). Широко применяемая в косметике бегеновая кислота (C_{22}) в концентрации 2.5–29.0 мкг/г преобладает среди жирных кислот в ряде торфов Онежского и Приморского районов, а также в торфе нижней части залежи на левобережье р. Мезень. Ненасыщенные жирные кислоты зафиксированы практически во всех (кроме двух) исследованных образцах торфа в концентрации от 0.3 до 4.1 (рис. 2,а), в среднем 1.0 мкг/г. Среди них наиболее широко распространена олеиновая кислота, реже встречаются линолевая и гексадециновая.

По содержанию *n*-алкан-2-онов, представленных гомологами C_{19} — C_{35} , исследованные торфа различаются незначительно (рис. 1). Только в нижних частях залежей в районе р. Ульмица и левого берега р. Мезень зафиксированы повышенные концентрации этих соединений. В подавляющем большинстве торфов в максимальном количестве присутствует гомолог C_{27} .

Основными компонентами липидов верхней части (5–30 и 5–70 см) залежи торфа болота Большой Мох (Онежский район) являются *n*-алканы. В меньшей концентрации присутствуют C_6 — C_{26} насыщенные жирные кислоты. Содержание липидных компонентов, обладающих биологической активностью, невелико. В их составе незначительно преобладают стероиды (рис. 1,а), а среди них — ситостерол (3.0 мкг/г сухого торфа) и продукты его автоокисления: стигмаста-3,5-диен-7-он (3.9 мкг/г) и стигмаст-4-ен-3-он (4.5 мкг/г). В составе пентациклических тритерпеноидов (ПЦТ) преобладают урсены, в максимальной концентрации присутствуют урс-12-ен (2.0 мкг/г) и α -амирон (1.5 мкг/г). Содержание фитола, токоферолов и атраровой кислоты — соединений, обладающих антиоксидантной и антиандрогенной активностью [14, 22], также невысоко (1.2, 1.1 и 0.4 мкг/г соответственно). Сескви- и дитерпеноиды присутствуют в очень низкой концентрации (0.1 мкг/г). Несмотря на полезные свойства всех этих классов соединений и перспективность их использования при лечении множества заболеваний [8, 11], они не представляют практического интереса из-за низкой концентрации в торфе этой части залежи.

Торфа интервалов 125–179 и 104–260 см Онежской залежи отличаются пониженной концентрацией жирных кислот и стероидов. В то же время в них содержится значительно больше ПЦТ (61.0 и 116.1 мкг/г), более чем на 87 и 75% представленных лупеноном — представителем тритерпенов лупанового типа, использование которых в терапии приводит к снижению риска развития рака [9]. Выше также концентрация фитола

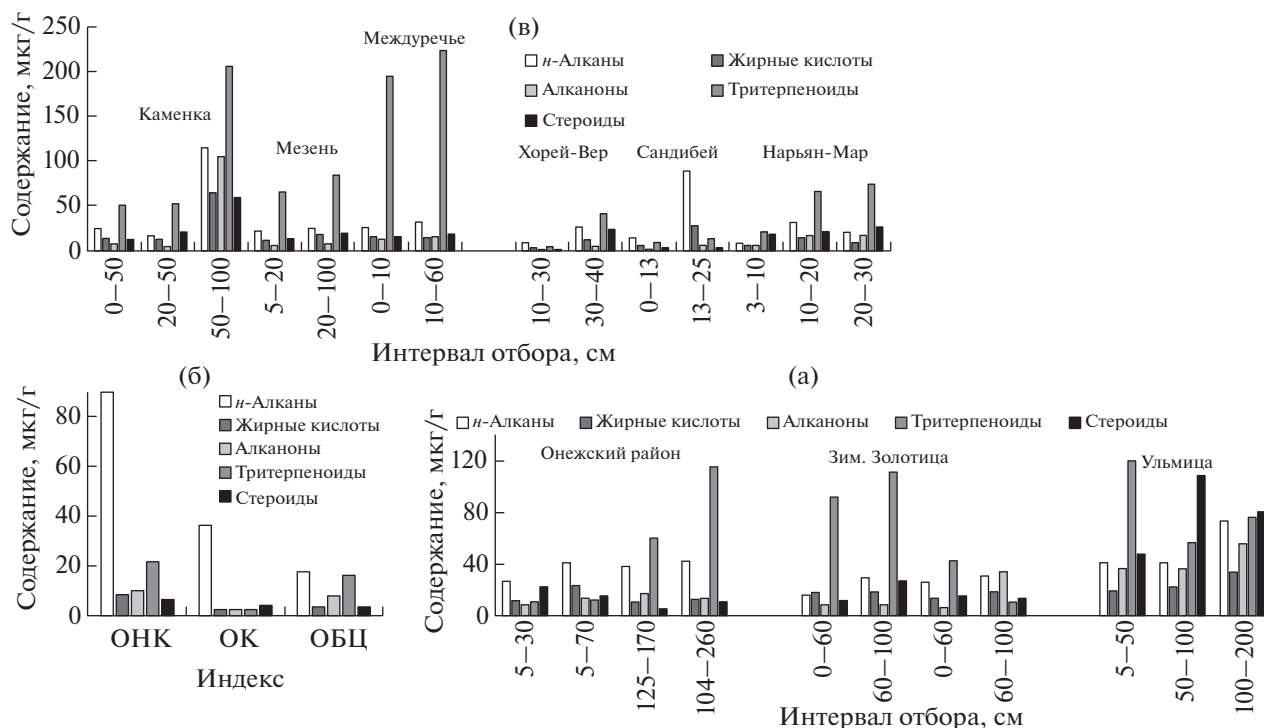


Рис. 1. Распределение основных групп липидов в торфах Онежского и Приморского районов (а), островов Белого и Баренцева морей (б), Мезенского района и Ненецкого АО (в).

(8.6 и 19.1 мкг/г) и дитерпеноидов, представленных производными абиетиновой кислоты (0.6 и 3.3 мкг/г) и обладающих бактерицидными свойствами [22]. В торфе интервала 104–260 см появился стерол с одним ароматическим кольцом внутри цикла – антиаэргостан-5,7,9,24-тетраен-3-ол (0.4 мкг/г).

Для залежи торфа в районе р. Зимняя Золотица Приморского района наблюдается существенное изменение состава липидов по площади. В торфе, отобранном на западе залежи вблизи устьевой части реки Зимняя Золотица, преобладают ПЦТ, содержание которых возрастает, как и в онежской залежи, в нижнем отделе. В интервале 0–60 см доминируют α - и β -амирины (39.8 и 15.0 мкг/г соответственно), в интервале 60–100 см концентрация α - и β -амиринов практически не меняется, но более чем в 2 раза возрастает содержание тараксерена (от 8.7 до 20.7 мкг/г). Все эти соединения могут быть использованы в различных направлениях медицины [8, 23, 14]. В концентрации 0.1–1.1 мкг/г в торфе присутствуют дитерпены кауранового типа, которые могут найти применение в терапии сердечно-сосудистых заболеваний [10]. В составе стероидов в верхнем интервале преобладают ситостерол (3.2 мкг/г) и стигмат-4-ен-3-он (2.9 мкг/г), в нижнем – ситостерол (7.1 мкг/г) и ароматизированный стерол (6.9 мкг/г), который не обнаружен в остальных исследованных образцах торфа этой залежи.

В точке, удаленной на 9.5 км в глубь континента в юго-восточном направлении, содержание липидов в торфе меньше. В верхнем интервале преобладают ПЦТ, в интервале 60–100 см их содержание существенно ниже. Снижается также содержание стероидов, в максимальной концентрации присутствуют ациклические алканоны. В составе ПЦТ преобладают тараксерены (тараксерен – 13.7 мкг/г в интервале 0–60 см и тараксерон – 2.5 мкг/г внизу залежи), в составе стероидов обоих интервалов – ситостерол (4.6–4.1 мкг/г) и стигмат-4-ен-3-он (4.2–4.0 мкг/г). Дитерпеноиды, присутствующие только в нижнем интервале в концентрации 0.1 мкг/г, представлены производными абиетиновой кислоты.

Основным отличием залежи в районе р. Ульмица является очень высокое содержание стероидов (108.8 мкг/г) в интервале 50–100 см, характеризующемся также аномально высоким содержанием сесквитерпеноидов (61.5 мкг/г). Концентрация стероидов в окружающих слоях торфа составляет 48.4 и 80.2 мкг/г, сесквитерпеноидов – не превышает 1.6 мкг/г. В результате падения концентрации и исчезновения ряда гопаиноидов, присутствующих в торфе в интервале 0–50 см, наблюдается снижение содержания ПЦТ в интервале 50–100 см и затем, на глубине 100–200 см, – некоторое возрастание, обусловленное появлением в составе ПЦТ производных лупана. С увеличением глубины захоронения в торфе су-

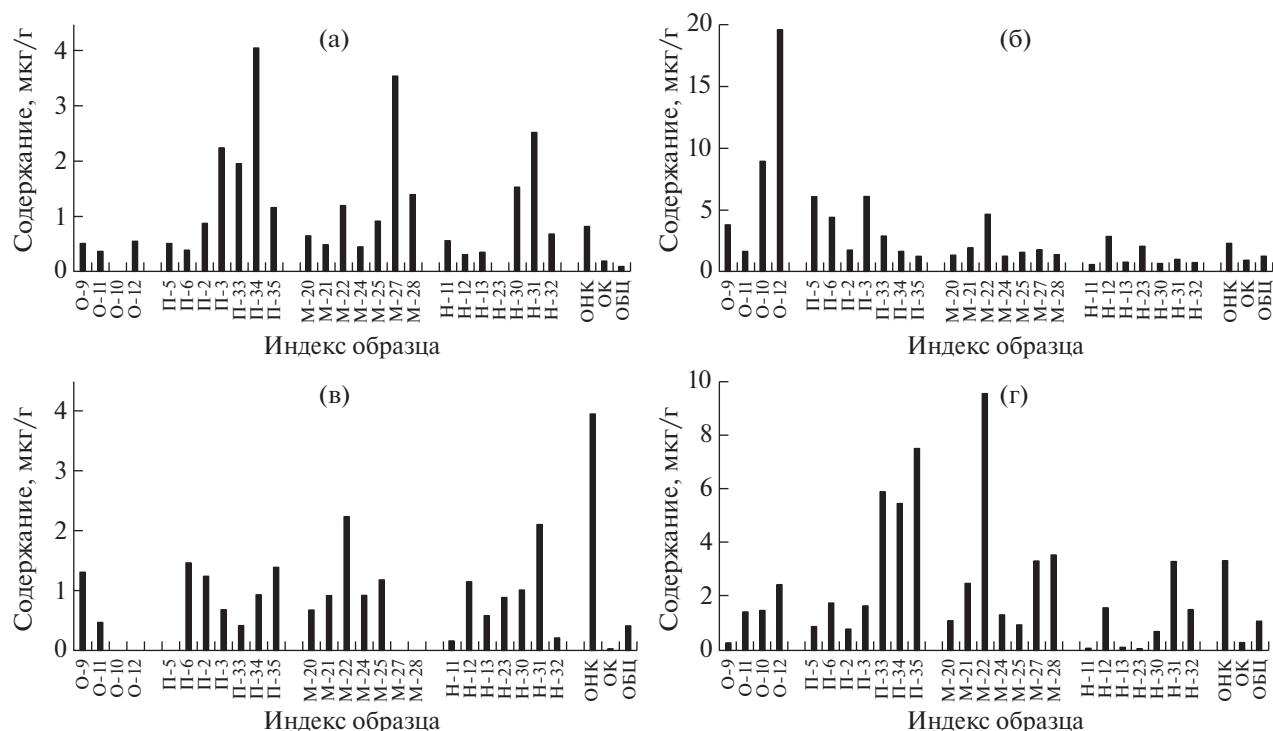


Рис. 2. Распределение ненасыщенных кислот (а), ациклических дитерпеноидов (б), сквалена (в) и полизамещенных фенолов (г) в исследованных торфах.

существенно увеличивается содержание дитерпеноидов (от 2.0 до 73.9 и 210.1 мкг/г) за счет дополнительного присутствия наряду с производными абиетиновой кислоты, имеющими антибактериальные свойства [22], соединений пимаранового типа, проявляющих вазорелаксантное действие [8]. Вниз по разрезу снижается концентрация ациклических дитерпеноидов (рис. 2,б), возрастает содержание сквалена (рис. 2,в) и незначительно (от 5.9 до 7.4 мкг/г) — полизамещенных фенолов (рис. 2,г) с преобладанием α -токоферола. Применяемые в парфюмерии сесквитерпеноиды в интервале 50–100 см включают 17 соединений с преобладанием кадиновых структур, в остальных слоях разреза число этих соединений меньше — преобладает каламенен.

В составе стероидов преобладают кетозамещенные соединения с максимальным содержанием (41.9 мкг/г) стигмаст-4-ен-3-она в интервале 50–100 см и стигмаст-3,5-диен-7-она (13.8 и 18.8 мкг/г) в окружающих слоях. В интервале 5–50 см спирты представлены ситостеролом (5.0 мкг/г) и незначительным количеством моноароматического стерола. Торф интервала 50–100 см отличается от других образцов залежи повышенным содержанием стероидных спиртов, в составе которых наряду с ситостеролом (C_{29}) зафиксирован кампестерол (C_{28}) в концентрациях 9.8 и 1.1 мкг/г соответственно. Можно также отметить резкое

возрастание содержания ароматизированных стероидов в более глубоко залегающих слоях: от 0.5 мкг/г в интервале 5–50 см до 10.5 и 8.8 мкг/г на глубинах 50–100 и 100–200 см. С увеличением глубины залегания в торфе меняется и состав ПЦТ. В интервале 5–50 см, характеризующемся максимальным содержанием ПЦТ (110.3 мкг/г), в их составе преобладают гопенон (26.2 мкг/г) и тараксерон (22.7 мкг/г). Вниз по разрезу их концентрация снижается, а на глубине 100–200 см гопенон и большинство пергидропиценовых структур исчезают, и в максимальном количестве присутствует не обнаруженный в вышележащих слоях лупенон (12.7 мкг/г).

В Мезенском районе охарактеризованы три залежи торфа, расположенные между реками Мезень и Пеза, на правом (вблизи г. Мезень) и левом (в районе пос. Каменка) берегах р. Мезень.

Торф интервала 20–50 см из залежи на левом берегу р. Мезень незначительно отличается по групповому составу липидов от расширенного за счет приповерхностной части интервала 0–50 см (рис. 1,в). В этих торфах присутствуют только следы сескви- и дитерпеноидов, в составе ПЦТ доминирует тараксерон, а в составе стероидов — ситостерол. В то же время торф интервала 20–50 см содержит немного больше ациклических дитерпеноидов (рис. 2,б), отличается от торфа интервала 0–50 см наличием стигмастерола и ла-

ностерола и более высокой концентрацией ситостерола и кампестерола (2.3 и 9.8 мкг/г и 0.6 и 1.3 мкг/г соответственно).

На глубине 50–100 см состав и содержание липидов в торфе существенно меняются. Возрастает содержание каурановых дитерпенов (0.2 мкг/г) и ПЦТ с преобладанием гопенона (41.6 мкг/г), тараксерона (37.0 мкг/г) и тараксерена (29.5 мкг/г), концентрация стероидов с преобладанием стигмат-4-ен-3-она (10.9 мкг/г), стигмат-3,5-диен-7-она (23.6 мкг/г) и ситостерола (8.9 мкг/г), ациклических антиоксидантов (рис. 2,б) и, особенно, фенольных антиоксидантов (рис. 2,г). В составе жирных кислот максимум молекулярно-массового распределения смещается с характерной для большинства торфов пальмитиновой кислоты (C_{16}) на C_{22} — бегеновую кислоту (29.0 мкг/г), широко применяемую в косметике.

Торф залежи вблизи г. Мезень (интервалы 5–20 и 20–100 см) достаточно однороден и близок по составу и содержанию отдельных групп и индивидуальных представителей липидов торфу верхней части левобережной залежи, а торф из междуречья обогащен ПЦТ, содержание которых возрастает с увеличением глубины захоронения (рис. 1). Незначительно увеличивается также концентрация стероидов, среди которых появляются ароматизированные производные, но от 3.0 до 2.2 мкг/г снижается содержание ситостерола. В торфах обоих интервалов в составе стероидов отсутствуют стигматерол и кампестерол, доминирует стигмат-4-ен-3-он. Вниз по разрезу в торфе несколько снижается концентрация дитерпеноидов кауранового типа (от 1.3 до 0.5 мкг/г), исчезает характерная для плесени атраровая кислота. Сесквитерпеноиды в торфе отсутствуют, в составе ПЦТ на глубине 0–10 см незначительно преобладает тараксерон (26.4 мкг/г), а на глубине 10–60 см — тараксерен (86.2 мкг/г) и неогоп-13(18)-ен (64.0 мкг/г).

Торфа Ненецкого АО отличаются пониженным содержанием липидов, среди которых в торфах из района г. Нарьян-Мар и нижнего интервала залежи вблизи д. Хорей-Вер в максимальной концентрации присутствуют ПЦТ. Торф из района р. Сандибей обогащен *n*-алканами.

Торф, залегающий вблизи г. Нарьян-Мар, в интервале 3–10 см характеризуется низкой концентрацией липидов, тем не менее содержит широкое разнообразие стероидов: наряду с ситостеролом и его производными, в торфе присутствуют также ацетат ланостерола, стигматерол и кампестерол. В составе ПЦТ преобладает D : A-фридоолеан-6-ен. Вниз по разрезу концентрация липидов увеличивается. В интервале 10–20 см повышено содержание сквалена (рис. 2,в). В составе фенольных соединений преобладает усниновая кислота (2.2 мкг/г), характеризующаяся антими-

робным действием [14]. Дитерпеноиды (1.7 мкг/г) представлены соединениями кауранового типа. ПЦТ включают преимущественно тараксерол (22.0 мкг/г) и тараксерон (16.7 мкг/г), стероиды — стигмат-4-ен-3-он (5.0 мкг/г). Содержание фитола и сесквитерпеноидов невелико (0.5 и 0.1 мкг/г), из состава стероидов исчезли стигматерол и кампестерол. Дальнейшее увеличение глубины захоронения (интервал 20–30 см) сопровождается снижением содержания усниновой кислоты до 0.4 мкг/г, дитерпенов — до 0.7 мкг/г. Концентрация фитола и токоферолов остается неизменной, а ПЦТ — несколько возрастает за счет увеличения содержания тараксерона (27.5 мкг/г), увеличивается также содержание стероидов, в частности производных ланостерола (от 0.2 до 5.0 мкг/г), которые, как показано в [24], могут быть использованы для создания препаратов для предотвращения нейродегенеративных заболеваний.

В торфе, залегающем вблизи д. Хорей-Вер, содержание липидов в интервале 10–30 см очень мало, среди них преобладают *n*-алканы. Сесквитерпены отсутствуют, концентрация дитерпенов кауранового типа составляет 0.7 мкг/г, фенолов, представленных α -токоферолом и атраровой кислотой — 0.6 мкг/г. В составе ПЦТ преобладает тараксерен (1.7 мкг/г), в составе стероидов — производные ланостерола (0.4 мкг/г). В торфе ниже лежащего интервала 30–40 см появляются сесквитерпеноиды, концентрация всех групп липидов резко возрастает, хотя и не достигает значений, присущих торфу из расположенного западнее района г. Нарьян-Мар. Индивидуальный состав соединений остается практически неизменным за исключением ПЦТ, в составе которых на этом участке разреза преобладает тараксерон (13.9 мкг/г).

В районе р. Сандибей содержание липидов в торфе с преобладанием *n*-алканов также невелико, но немного выше, чем в районе д. Хорей-Вер. Их состав в интервале 0–13 см аналогичен зафиксированному в интервале 10–30 см хорей-верского торфа. В интервале 13–25 см возрастает содержание *n*-алканов, ПЦТ, фитола и сквалена, снижается концентрация стероидов, исчезают дитерпеноиды.

Исследованные торфа с островов Белого и Баренцева морей характеризуются невысокой концентрацией липидных компонентов с преобладанием среди них *n*-алканов.

Торф, залегающий на о. Немецкий Кузов (юг Белого моря, Карелия), отличается от торфов с островов Баренцева моря более высоким содержанием липидов, в частности заметным количеством дитерпеноидов (1.5 мкг/г) и сесквитерпеноидов (1.0 мкг/г). Дитерпеноиды преимущественно представлены производными абиетиновой и дегидроабиетиновой кислот, 8,13-эпокси-лабд-14-енами, а в максимальной концентрации при-

сутствует эпиманол (0.7 мкг/г). В составе сесквитерпеноидов преобладают кадиновые структуры, наблюдается высокое содержание сквалена (рис. 2,в), обнаружена повышенная концентрация ПЦТ (рис. 1,б). Основными соединениями ПЦТ являются α -амирон (5.1 мкг/г) и тараксерон (4.5 мкг/г). В составе стероидов отсутствуют спирты, в максимальной концентрации зафиксирован стигмаст-4-ен-3-он. Фенолы включают атравовую кислоту, α - и γ -токоферолы и, в отличие от материковых торфов, ацетат α -токоферола.

В торфе о. Колгуев отсутствуют сесквитерпеноиды, очень низка концентрация сквалена, дитерпеноиды (0.04 мкг/г) представлены ретенем и метиловым эфиром дегидроабетиновой кислоты. Содержание стероидов превышает концентрацию ПЦТ. В их составе доминируют кетозамещенные с максимальным содержанием (1.8 мкг/г) стигмастан-3-она (5 β). Единственный обнаруженный представитель спиртов – ситостерол – присутствует в следовом количестве. В составе ПЦТ, включающих производные гопана, олеана и лупана, превалируют гопан-3-он (0.4 мкг/г) и диплоптен (0.3 мкг/г). Фенолы представлены атравовой кислотой (0.04 мкг/г), этиловым эфиром орселлиновой кислоты (0.02 мкг/г), α -токоферолом (0.22 мкг/г) и его ацетатом (0.05 мкг/г). По сравнению с торфом о. Немецкий Кузов доля ацетата токоферола в торфе о. Колгуев повышена.

Торф о. Большой Цинковый характеризуется аналогичным торфу о. Колгуев составом фенолов, но их концентрация выше: атравовая кислота – 0.15 мкг/г, этиловый эфир орселлиновой кислоты – 0.15 мкг/г, α -токоферол – 0.59 мкг/г и его ацетат – 0.14 мкг/г. В отличие от торфа о. Колгуев, на о. Большом Цинковом содержание ПЦТ превышает содержание стероидов. В составе ПЦТ торфа присутствует широкое разнообразие моновенесенных и насыщенных (17 β , 21 β) углеводородов ряда гопана, но в максимальной концентрации присутствует фриделан-3-он (5.2 мкг/г). Относительно остальных ПЦТ, кроме того, повышена концентрация диплоптена (3.5 мкг/г) и α -амирона (2.4 мкг/г). В составе стероидов спиртов не обнаружено, среди кетозамещенных максимально содержание стигмаст-4-ен-3-она – 1.0 мкг/г и стигмастан-3-она (5 α) – 0.9 мкг/г.

ВЫВОДЫ

Анализ особенностей распределения стероидов, ациклических и циклических терпеноидов, *n*-алканов, жирных кислот, алканолов и полизамещенных фенолов в торфах десяти залежей, расположенных в пределах материковой части Ненецкого АО, Мезенского, Приморского и Онежского районов Архангельской области, а также трех залежей на островах Белого (Немецкий Кузов) и Баренцева (Колгуев и Большой Цинковый)

морей, показал, что в пределах большинства залежей, за исключением района р. Ульмица в Приморском районе, с увеличением глубины захоронения торфа возрастает содержание пентациклических тритерпеноидов. В нижних частях залежей зафиксированы ароматизированные стероиды, отсутствующие в верхних слоях.

В северо-восточном направлении исследованной территории в торфах снижается концентрация ациклических дитерпеноидов, а торфа Заполярья отличаются существенно меньшим содержанием всех идентифицированных групп липидов. В отличие от материковых, в островных торфах присутствует ацетат α -токоферола, доля которого по отношению к α -токоферолу повышена в торфах островов Баренцева моря.

Выявлены перспективные участки, характеризующиеся наличием торфа с повышенным содержанием биологически активных компонентов:

– торфа залежи в районе р. Ульмица Приморского района обогащены ситостеролом, способным снижать повреждение ДНК и уровень свободных радикалов, и применяемым при заболеваниях сердца, гиперхолестеринемии, модуляции иммунной системы, в профилактике онкологических заболеваний и дитерпеноидами пимаранового типа, проявляющими вазорелаксантное действие. В торфах, залегающих вблизи р. Зимняя Золотица, повышено содержание α - и β -амиринов и их кетозамещенных производных, проявляющих противосудорожный, антидепрессивный, гастро- и гепатопротекторный эффекты;

– из торфа залежи в левобережье р. Мезень могут быть извлечены заметные количества ситостерола и общепризнанного антиоксиданта – токоферола, а также широко применяемой в косметике бегеновой кислоты и алканолов, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности. Кроме того, в торфах Мезенского района зафиксировано максимальное количество тараксерона, оказывающего на человеческий организм анальгетическое и противовоспалительное действие;

– в торфах нижней части Онежской залежи отмечено высокое содержание лупенона – представителя тритерпеноидов лупанового типа, использование которых в терапии приводит к снижению риска развития рака;

– в приповерхностном торфе залежи вблизи г. Нарьян-Мар в заметной концентрации присутствует усниновая кислота, обладающая антимикробным действием, в нижней части залежи – производные ланостерола, которые могут быть использованы для создания препаратов, способствующих предотвращению нейродегенеративных заболеваний.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046-7), и по проекту РФФИ (18-05-70087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бамбалов Н.Н. Природные ресурсы. 2005. № 1. С. 44.
2. Лиштва И.И., Цыганов А.Р., Томсон А.Э., Стригуцкий В.П., Соколова Т.В., Пехтерева В.С., Прохоров С.Г., Селянина С.Б., Труфанова М.В. // ХТТ. 2017. № 5. С. 34. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 5. P. 296].
<https://doi.org/10.3103/S0361521917050093>
<https://doi.org/10.7868/S002311771705005X>
3. Селянина С.Б., Труфанова М.В., Ярыгина О.Н., Орлов А.С., Пономарева Т.И., Титова К.В., Зубов И.Н. // Тр. Ин-та биологии внутренних вод РАН. 2017. № 79 (82). С. 200.
4. Серебряникова О.В., Дучко М.А., Коронатова Н.Г., Стрельникова Е.Б. // ХТТ. 2018. № 1. С. 38. [Solid Fuel Chemistry, 2018. № 52. P. 36].
<https://doi.org/10.3103/S0361521918010081>
<https://doi.org/10.7868/S0023117718010085>
5. Серебряникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 225. [Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya, 2019. № 3. P. 225].
<https://doi.org/10.14258/jcprm.2019034558>
6. Музалевская Е.Н., Мирошниченко Л.А., Николаевский В.А., Ушаков И.Б., Чернов Ю.Н., Алабовский В.В., Батищева Г.А., Бузлама А.В. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2015. Т. 78. № 6. С. 30.
7. McGinty D., Letizia C.S., Api A.M. // Food Chem. Toxicol. 2010. 48: P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.11.012>
8. Nogueira A.O., Oliveira Y.I.S., Adjafre B.L., de Moraes M.E.D., Aragão G.F. // Fundam. Clin. Pharmacol. 2019. V. 33. № 1. P. 4.
<https://doi.org/10.1111/fcp.12402>
9. Wal A., Rai A., Wal P., Sharma G. // Syst. Rev. Pharm. 2011. V. 2. № 2. P. 96.
<https://doi.org/10.4103/0975-8453.86298>
10. Tirapelli C.R., Ambrosio S.R., de Oliveira A.M., Tostes R.C. // Fitoterapia. 2010. V. 81. № 7. P. 690.
<https://doi.org/10.1016/j.fitote.2010.05.018>
11. Saeidnia S., Manayi A., Gohari A.R., Abdollahi M. // Eur. J. Med. Plants. 2014. V. 4. № 5. 590.
<https://doi.org/10.9734/EJMP/2014/7764>
12. Никитина С.А. Состав и свойства тритерпеноидных, стероидных и сопутствующих им соединений *INONOTUS OBLIQUUS*: Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КНИТУ, 2015. 139 с.
13. St-Onge M.-P., Lamarche B., Mauger J.-F., Jones P.J.H. // J. Nutr. 2003. № 133. P. 1815.
<https://doi.org/10.1093/jn/133.6.1815>
14. Papaioannou M., Schleich S., Prade I., Degen S., Roell D., Schubert U., Tanner T., Claessens F., Matusch R., Bani Ahmad A. // J. Cell. Mol. Med. 2009. V. 13. № 8 B. P. 2210.
<https://doi.org/10.1111/j.1582-4934.2008.00426.x>
15. Подтероб А.Б. Химический состав лишайников и их применение // Химико-фармацевтический журн. 2008. Т. 42. № 10. С. 32.
16. Klein E.A., Thompson I.M.Jr., Tangen C.M., Crowley J.J., Lucia M.S., Goodman P.J., Minasian L.M., Ford L.G., Parnes H.L., Gaziano J.M., Karp D.D., Lieber M.M., Walther P.J., Klotz L., Parsons J.K., Chin J.L., Darke A.K., Lippman S.M., Goodman G.E., Meyskens F.L.Jr., Baker L.H. // JAMA. 2011. V. 306. № 14. P. 1549.
<https://doi.org/10.1001/jama.2011.1437>
17. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Демидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 127 с.
18. Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларус. навука, 2009. 328 с.
19. Дучко М.А. Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части Западной Сибири: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2017. 149 с.
20. Серебряникова О.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Кадычагов П.Б., Преис Ю.И., Дучко М.А. // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 257.
21. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V., Preis Ju.I., Duchko M.A. // Rus. J. Bioorg. Chem. 2017. V. 43. № 7. P. 760.
<https://doi.org/10.1134/S1068162017070159>
22. Helfenstein A., Vahermo M., Nawrot D.A., Demirci F., İçsan G., Krogerus S., Yli-Kauhaluoma J., Moreira V.M., Tammela P. // Bioorg. Med. Chem. 2017. V. 25. № 1. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.10.019>
23. Chang T.N., Huang S.S., Chang Y.S., Chang C.I., Yang H.L., Deng J.S., Kuo Y.H., Huang G.J. // J. Agricult. Food Chem. 2011. V. 59. № 17. P. 9112.
<https://doi.org/10.1021/jf201375u>
24. Yang X., Chen X.-J., Yang Z., Xi Yi-Bo, Wang L., Wu Y., Yan Y.-B., Rao Y. // Med. Chem. 2018. V. 61. № 19. P. 8693.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.8b00705>

УДК 662.75

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ СМЕСЕЙ БИОМАССЫ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ К ГАЗИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2021 г. А. В. Шумовский^{1,*}, Е. Г. Горлов^{1,**}

¹ ООО Институт горючих ископаемых. Научно-технологический центр, 115230 Москва, Россия

*e-mail: a.shumowsky@yandex.ru

**e-mail: gorloveg@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Изучено влияние подготовки сырья (водных суспензий смесей биомассы и нефтяных остатков) к газификации на результаты газификации, составы и свойства образующегося синтез-газа. Показано, что комбинированная механоактивация суспензий/эмульсий сырья нефтяного и растительного происхождения позволяет получать при газификации синтез-газ с высоким соотношением ($H_2:CO = 1.9-2.3$) и низким содержанием сажи. Синтез-газ может быть выделен и использован для каталитической конверсии в ценные органические продукты. Выявлены особенности приготовления гомогенных высокодисперсных суспензий смешением биомассы и нефтяных остатков, в частности, проявление синергетического эффекта при смешении биомассы и нефтяного сырья.

Ключевые слова: газификация, биомасса, тяжелые нефтяные остатки, механоактивация, микровзрыв, газификация, синтез-газ

DOI: 10.31857/S0023117721040071

ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ, состоящий в основном из оксида углерода и водорода, уже более 100 лет находит широкое применение в промышленности, в первую очередь в качестве сырья для каталитических синтезов углеводородов (синтетической нефти), метанола, высших спиртов, олефинов и других продуктов, а также как основа энергетического газа. Синтез-газ получают из углеводородного сырья различной природы — угля, природного газа, попутных газов нефтепереработки, тяжелых нефтяных остатков. Последние годы активно развивается направление получения синтез-газа из биомассы, которое весьма актуально для нашей страны, так как только в российском агропромышленном комплексе ежегодно генерируется более 770 млн т растительных отходов [1]. Другим крупнотоннажным видом углеводородсодержащего сырья для газификации могут быть тяжелые остатки от переработки нефти — мазут, гудрон, тяжелый вакуумный газойль.

Технология газификации отличается большой гибкостью в отношении качества используемого сырья — она наиболее пригодна для переработки смешанного сырья различного происхождения, в том числе и низкокалорийного [2]. Разнообраз-

ные модификации процессов газификации широко используются в промышленности для переработки нефтяных остатков.

Анализ литературных данных свидетельствует, что технология газификации активно разрабатывается и для процессов деструктивной переработки биомассы, идея которых — разложение биомассы с получением энергетического газа, биоугля-биоchara, синтез-газа [3–5].

Важная стадия процесса — это подготовка сырья к газификации. Так, биомасса в процессе подготовки к переработке в большинстве случаев предварительно высушивается, а затем измельчается. Высушивание материала тем эффективнее и быстрее, чем сильнее он измельчен, так как нагрев частиц материала ускоряется вследствие увеличения их поверхности и сокращения времени испарения содержащейся в них воды.

Перспективным вариантом технологии газификации нефтяных остатков является вариант газификации сырья в виде водных суспензий, включающий его предварительную подготовку. Газификацией специально подготовленных водных суспензий нефтяных остатков в определенных условиях можно получить газ, содержащий в основном CO и H_2 . Такой газ можно использо-

Таблица 1. Физико-химические свойства мазута (ГОСТ 10585-2013 Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия)

Плотность при 15°C, кг/м ³	Фракционный состав, об. %		Условная вязкость при 80°C, °ВУ	Содержание, мас. %			
	н.к. — 360°C	до 450°C		вода	асфальтены	сера	механические примеси
944.6	12.7	36.4	5.78	0.15	6.5	1.0	0.005

Таблица 2. Физико-химические свойства гудрона (ГОСТ 783-53)

Плотность при 20°C, кг/м ³	Вязкость структурная при 100°C, Па·с	Начало кипения, °C	Коксуемость, %	Содержание, мас. %			
				вода	асфальтены	сера	механические примеси
1008.6	510	368	8.6	2.5	6.2	2.2	0.6

Таблица 3. Физико-химические свойства биомассы (ГОСТ Р53357-2013 Топливо твердое минеральное. Технический анализ)

Растительное сырье	Технический анализ, мас. %			Элементный анализ, мас. %				
	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	S^{daf}	N^{daf}	O
Лузга семян подсолнечника	8.1	2.5	60.8	50.3	6.3	0.15	1.8	41.45
Стержни початков кукурузы	6.7	8.1	56.8	48.9	6.65	0.22	1.45	42.78

вать не только как энергетическое топливо, но и в качестве сырьевого ресурса для получения синтетических жидких топлив по методу Фишера-Тропша, а также для получения ценных химических продуктов.

Как правило, образующийся синтез-газ перед дальнейшей переработкой очищают от механических примесей (частиц сажи и золы), смолы, сернистых соединений и диоксида углерода. Исследования, проведенные в работах [6–8], показали, что количество примесей в синтез-газе можно существенно сократить, если в качестве сырья для газификации использовать водные суспензии углеродсодержащих материалов.

Преимуществом газификации сырья в виде водных суспензий является также то, что такая технология позволяет снизить температуру процесса и уменьшить сажеобразование.

В настоящей статье представлены результаты исследований, развивающих направление, которое разрабатывается ее авторами в последние годы: переработка смесей биомассы и тяжелых нефтяных остатков методом газификации с предварительной комбинированной механоактивацией смесей водных суспензий/эмульсий сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики сырья. Для экспериментов в качестве нефтяных остатков использовали мало-

зольный топочный мазут марки М40 и гудрон, характеристики которых представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

В качестве растительного сырья использовались два вида отходов агропромышленного комплекса: лузга семян подсолнечника и стержни початков кукурузы. Такой выбор обусловлен большим объемом ежегодно образующихся именно этих видов отходов, а также тем, что, согласно [9], такие отходы биомассы можно рассматривать как высокореакционные материалы с большим (до 80%) выходом летучих веществ при их переработке. Характеристики проб биомассы представлены в табл. 3, химический состав ее золы (минеральной части) – в табл. 4.

Сырье для газификации. Предварительную подготовку биомассы проводили следующим образом: сырую биомассу (стержни початков кукурузы и лузгу семян подсолнечника) высушивали, а затем измельчали на щековой мельнице. Полученные материалы загружали в специально разработанный аппарат – измельчитель твердых тел (ИТТ), и подвергали 2–3-кратной обработке (измельчению) для достижения необходимой дисперсности частиц.

Измельченное растительное сырье рассеивали на приборе РОТАПП и отбирали фракцию с размером частиц не более 0.2 мм. Гранулометрический состав биомассы класса –0.2 мм после измельчения в ИТТ представлен в табл. 5 и 6.

Таблица 4. Химический состав золы биомассы (ГОСТ 11722-2017. Метод определения химического состава золы)

Состав золы, стержни початков кукурузы/ лужга семян подсолнечника, мас. %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
70.5	—	—	—	5.8	7.8	—	10.2	5.7	—
74.8	2.8	1.5	—	—	—	—	20.1	0.7	0.1

Ранее [6] для смесей тяжелых нефтяных остатков с активирующими добавками (природными цеолитами и сланцами) были подобраны условия получения суспензий и эмульсий, характеристики которых обеспечивают повышение эффективности процесса их газификации. В частности, установлено, что для существенного уменьшения сажеобразования при сжигании водомазутных топлив необходимо, чтобы в эмульсиях (суспензиях) содержание частиц воды размером 10 мкм составляло не менее 80%, а эффективный размер диспергированных частиц органоминерального активатора — не более 10 мкм. Такие особенности эмульсий приводят к возникновению эффекта микровзрыва.

Приготовление эмульсий нефтяных остатков проводили в специально разработанном аппарате — эмульгаторе. Предварительно мазут или гудрон смешивали с водой в лопастной мешалке. Количество добавляемой воды составляло 10, 20 или 30 мас. % в расчете на сухое вещество сырья. Смешение проводили при 80–90°C.

Конструкция аппарата позволяет использовать два принципа измельчения: удар и истирание одновременно. В начале обработки в большей степени используется удар, на конечной стадии — истирание. Сочетание двух принципов измельчения в одном аппарате позволяет сократить время обработки до достижения требуемой дисперсности материалов и снизить энергозатраты. В табл. 7 и 8 представлены данные по размерам частиц воды в эмульсиях после обработки в эмульгаторе.

Исследования гранулометрического состава частиц воды в эмульсиях проводили на установке, состоящей из оптического микроскопа *OLYMPUS BX-51*, оснащенного системой захвата изображений и снабженного программным комплексом *IMAGESCOPE* для обработки изображений, фиксируемых в проходящем или отраженном свете. Диапазон изме-

рений диаметра частиц составляет от 2 до 200 мкм. Проводили по три параллельных измерения для анализа каждого образца эмульсий “мазут—вода” и “гудрон—вода”.

Согласно данным табл. 7 и 8, увеличение содержания воды в эмульсии от 10 до 30% приводит к сдвигу размеров частиц воды в сторону увеличения содержания частиц размером 5–10 мкм, а, как указано выше, именно частицы воды такого размера способствуют эффекту “микровзрыва” при распыле сырья форсункой, что положительно сказывается на ходе процесса газификации. Анализ данных свидетельствует также о том, что использование мазута в качестве сырья позволяет получить более мелкодисперсную эмульсию, чем гудрон. Следовательно, мазут имеет преимущества с точки зрения эффективности распыления в зоне реакции газификатора и уменьшения сажеобразования.

Принципы технологии получения водных эмульсий гудрона/мазута, отвечающих требованиям к жидкому сырью для газификации, описаны в работах [6–9].

При разработке метода приготовления трехкомпонентных суспензий были проведены опыты, целью которых было выявление оптимального порядка смешения растительной и углеводородной частей композиции.

В частности, в первом варианте смешивали два жидких компонента: водную эмульсию нефтяных остатков и водную суспензию биомассы. В лопастной мешалке в воду загружали навески предварительно измельченных образцов биомассы (размер частиц 0.2 мм), после перемешивания и гомогенизации к полученной суспензии приливали нагретые до 80–90° эмульсии мазута или гудрона, приготовленные в эмульгаторе по описанной методике. Такой вариант смешения представлялся предпочтительным: технологическое

Таблица 5. Гранулометрический состав измельченных тержей початков кукурузы, класс — 0.2 мм (ГОСТ 2093-82. Ситовый метод определения гранулометрического состава)

Содержание частиц, мас. %			
0.2–0.1	0.1–0.063	0.063–0.05	Менее 0.05

Таблица 6. Гранулометрический состав измельченной лужги семян подсолнечника, класс — 0.2 мм (ГОСТ 2093-82. Ситовый метод определения гранулометрического состава)

Содержание, мас. %			
0.2–0.1	0.1–0.063	0.063–0.05	Менее 0.05

Таблица 7. Статистические данные по составу эмульсии “мазут–вода”

Практическое содержание воды, мас. %	Размер частиц воды, мкм		
	минимальный	максимальный	средний
9.6	1.67	11.3	2.19
16.9	1.67	9.07	2.14
30.4	1.67	19.5	2.45

Таблица 8. Статистические данные по составу эмульсии “гудрон–вода”

Практическое содержание воды, мас. %	Размер частиц воды, мкм		
	минимальный	максимальный	средний
9.6	1.79	24.5	2.94
17.6	1.79	29.7	3.93
29.4	1.79	35.0	5.34

оформление схемы смешения двух текучих материалов проще, чем сухого и текучего.

Во втором варианте к нагретым до 80–90°C эмульсиям нефтяных остатков добавляли навески предварительно измельченных образцов биомассы. Образующиеся суспензии подавались в специально разработанный аппарат диспергатор–гомогенизатор [9]. Конструкция аппарата позволяет создавать эффект кавитации, разрушительная сила которой используется для диспергирования и гомогенизации сырья.

Сопоставление вариантов показало, что при порядке смешения компонентов по второму варианту сокращается время достижения требуемой дисперсности частиц биомассы и резко (в 2–5 раз) уменьшаются энергозатраты на работу диспергатора, т.е. в этом случае наблюдается проявление синергетического эффекта при смешении биомассы и нефтяного сырья. Для объяснения этого эффекта были изучены особенности используемых видов биомассы, а также особенности их поведения при смешении с нефтяным сырьем.

Согласно [10], внутренняя структура стержня кукурузного початка (СКП) имеет выраженную поглощающую способность по отношению к нефти и нефтепродуктам и обеспечивает возможность эффективного массопереноса при контакте частиц биомассы и нефтяного сырья. В частности, согласно данным по кинетике поглощения нефти разными частями СКП и целым стержнем [11], максимальные значения нефтеемкости достигаются уже в первые 5–10 мин процесса. Исследования авторов данной статьи подтвердили эту информацию: максимальные значения нефтеемкости при контакте СКП с мазутом достига-

лись через 2–5 мин, а при контакте с гудроном – через 7–15 мин.

Второй вид биомассы (лузга семян подсолнечника-ЛСП) представляет собой одревесневшую растительную ткань, однородную по физической структуре, с большим постоянством химического состава и физико-механических свойств. Специфическая капиллярно-пористая структура ЛСП обуславливает ее высокую сорбционную способность по отношению к гидрофильным и гидрофобным жидкостям: значения нефтеемкости составляют 4.8–5.8 г/г [12]. Указанные особенности структуры используемых видов биомассы дают основания предполагать, что при контакте СКП и ЛСП с тяжелыми нефтяными остатками происходит процесс поглощения мазута и гудрона порами растительных компонентов, способствующий гомогенизации получаемых суспензий, причем скорость этого процесса высокая. Эти предположения подтвердились в ходе исследований авторов настоящей работы: максимальные значения нефтеемкости при контакте ЛСП с мазутом достигались через 8–12 мин, с гудроном – через 15–20 мин.

Вероятно, сравнительно быстрое проникновение углеводородных молекул в структуру биомассы при их смешивании с повышением температуры до 80–90°C приводит к возникновению расклинивающего эффекта, следствием которого является увеличение проницаемости структуры, что в свою очередь способствует ускорению процесса диспергирования – гомогенизации в системе “биомасса–вода–углеводород”. Но при приготовлении водной суспензии биомассы (первый вариант смешения) ее капиллярно-пористая структура поглощает дополнительно молекулы воды, которые препятствуют проникновению углеводородных молекул. Диспергирование и гомогенизация в этом случае требуют большего времени и энергозатрат.

Содержание биомассы в суспензиях изменяли от 55 до 85%, соответственно содержание нефтяных остатков составляло 45–15% (в расчете на сухое вещество). Результаты анализа дисперсности частиц биомассы в водонефтяных эмульсиях после 2–3-кратного пропускания суспензий через диспергатор–гомогенизатор показывают, что комбинированная механоактивация сырья позволяет измельчить большую часть стержней початков кукурузы (60–80% от общей массы загружаемого сырья) до размера частиц менее 60 мкм (преимущественно до 5–20 мкм). Аналогичные данные были получены и при механохимическом диспергировании лузги семян подсолнечника.

Полученные результаты подтверждают закономерности, выявленные ранее в работах [9, 13] по механоактивации суспензий сланцев и тяжелых нефтяных остатков; очевидно, они характер-

Таблица 9. Состав газа, полученного при газификации трехкомпонентных суспензий

Состав суспензии	Состав газа*, об. %					Соотношение H ₂ :CO
	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	
Стержни початков кукурузы + мазут + вода	19.9/23.4	11.6/10.3	10.4/8.6	57.5/56.2	0.6/1.5	1.7/2.3
Стержни початков кукурузы + гудрон + вода	16.8/18.9	9.6/8.9	8.9/7.9	64.2/63.4	0.5/0.9	1.75/2.1
Лuzга семян подсолнечника + мазут + вода	17.2/17.9	9.8/9.3	11.2/10.6	61.3/61.2	0.5/1.0	1.75/1.9
Лuzга семян подсолнечника + гудрон + вода	16.6/18.6	10.2/10.8	10.5/9.9	62.7/62.8	0.5/1.0	1.6/2.1

*Числитель — состав газа, полученного газификацией суспензий без предварительной механоактивации сырья; знаменатель — состав газа, полученного газификацией суспензий, подвергавшихся механоактивации.

ны и для трехкомпонентных смесей “нефтяные отходы — биомасса—вода”.

Газификация трехкомпонентных суспензий. Для прогнозирования изменений при газификации и для подбора температурных режимов были выполнены термогравиметрические исследования процесса термодеструкции биомассы.

При динамическом анализе термодеструкции образца биомассы в среде аргона на приборе МОМ-1500 линейный подъем температуры проводили со скоростью 10 град/мин (+1 град/мин) от комнатной температуры до 800°C. Полученные результаты показали, что на ТГ-кривых можно выделить три температурных интервала, в которых происходит основная потеря массы. В интервале 70–200°C происходит в основном удаление влаги, максимум скорости потери массы (1.35%/мин) при этом приходится на температуру 100°C. Потеря массы составила 8.6%. Максимальная потеря массы происходит в интервале 270–500°C ($\Delta T = 230^\circ$) и составляет 31.5%. Для этого температурного интервала характерно наличие двух максимумов скорости потери массы. Первый максимум скорости, равный 3.5%/мин, соответствует температуре 350°C и обусловлен, вероятно, выделением смолистых веществ; второй максимум скорости, равный 1.5%/мин, при температуре 420°C связан с деструкцией органической массы и образованием газообразных продуктов. При более высоких температурах в интервале 500–700°C ($\Delta T = 280^\circ$) скорость потери массы связана в основном с газообразованием и составляет всего 0.5%/мин. Потеря массы в этом температурном интервале равна ~11%. Общая потеря массы при термообработке до 800°C в инертной среде составила 53.8%.

По степени выгорания в среде воздуха полученного углеродистого остатка были оценены его зольность и зольность исходного сырья:

Характеристика сырья по данным ТГА, %:

Влажность W^a	8.6
Летучие V^a	53.8
Зольность A^a	8.4
Зольность углеродистого остатка (кокса)	43.7

Для газификации суспензий смесей биомассы и тяжелых нефтяных остатков использовали установку непрерывной газификации в псевдоожиженном слое. Газификацию проводили при следующих условиях: температура 800–1200°C; содержание кислорода в дутье 21 об. %; коэффициент избытка воздуха 0.3–0.5; производительность по суспензии 5–10 л/ч.

Состав полученного газа анализировали методом газодсорбционной хроматографии на хроматографе “Кристаллюкс”. Детектор — катарометр. Газ-носитель — гелий. При этом использовали две хроматографические колонки. Для разделения CO и N₂ применяли колонку, заполненную гранулированными молекулярными ситами СаА (размеры гранул 1.6 · 5.0 мм). Температурный режим — изотермический, температура 90°C. Для разделения CO₂ и CH₄ применяли колонку, заполненную *HayeSepR* (4.6 м · 3.0 мм). Температурный режим — программированный, 50–220°C, 10°C/мин.

В табл. 9 представлены результаты сравнительного анализа состава синтез-газа, полученного при газификации трехкомпонентных смесей, подвергавшихся и не подвергавшихся механоактивации.

Видно, что предварительная механоактивация обоих видов биомассы и тяжелых нефтяных остатков способствует повышению выхода водорода при газификации и увеличению соотношения H₂ : CO в образующемся синтез-газе до 1.9–2.3. Известно, что для использования синтез-газа в качестве сырья процесса Фишера—Тропша величина этого соотношения должна быть не ниже 1.5, а для каталитической конверсии синтез-газа в спирты — не менее 2.0 [14]. Интересно отметить, что эти показатели лучше для стержней початков кукурузы, что, возможно, является проявлением различия химического состава исследуемых видов биомассы: в луже подсолнечника значительно больше неактивных компонентов золы, кремния и алюминия.

Данные по выходу целевого продукта и сажи (табл. 10, весовой метод определения) также подтверждают значение механоактивации сырья: во

Таблица 10. Выход продуктов при газификации трехкомпонентных суспензий

Состав суспензии	Выход продуктов*, мас. %	
	синтез-газ ($H_2 + CO$)	сажа
Стержни початков кукурузы + мазут + вода	34.4/38.7	4.1/1.3
Стержни початков кукурузы + гудрон + вода	32.0/36.7	4.5/1.8
Лузга семян подсолнечника + мазут + вода	32.1/34.8	2.8/0.8
Лузга семян подсолнечника + гудрон + вода	30.9/32.7	2.5/1.5

*Числитель — состав газа, полученного газификацией суспензий без предварительной механоактивации сырья; знаменатель — состав газа, полученного газификацией суспензий, подвергавшихся механоактивации.

всех случаях выход синтез-газа при газификации суспензий, подвергавшихся механоактивации, был выше, а выход сажи — ниже, чем при газификации трехкомпонентных суспензий, не подвергавшихся механоактивации.

Очевидно, это объясняется тем, что, как известно, при газификации углеродсодержащих материалов определяющими являются механизмы термической деструкции частиц сырья, а также кинетика образования и воспламенения образующихся летучих соединений. Скорость образования последних зависит как от температуры и скорости нагрева, так и от степени измельчения частиц. Изменение степени дисперсности и кинетической устойчивости частиц сырья на стадии его подготовки механоактивацией позволяет активировать их реакционную способность, стимулировать процесс автоактивации, что способствует интенсификации процесса газификации.

При механическом воздействии на углеродсодержащие материалы вследствие деформации входящих в их состав макромолекул происходит изменение конформации молекулярных цепей, межатомных и межмолекулярных расстояний [15, 16]. Это сопровождается ослаблением внутри- и межмолекулярных связей и соответствующим увеличением свободной энергии компонентов сырьевых смесей. При измельчении происходят изменения как физических, так и химических свойств, наряду с диспергированием и агрегацией происходят изменения структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц сырья, оказывающих влияние на взаимодействие частиц между собой и со средой.

Главное условие получения многокомпонентных дисперсных систем с заданными свойствами — это достижение таких параметров механических воздействий, которые обеспечат предельное разрушение структуры на начальных стадиях во всем объеме системы и максимальную однородность распределения фаз в самом начале процесса структурообразования.

При механоактивированном воздействии создаются условия для предельного или близкого к нему снижения вязкости системы, существенно-

го ускорения процессов и контактирования максимального количества твердых и жидких частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Организация в аппарате для диспергирования суспензий условий вскипания и пузырьковой кавитации приводит к возникновению в объеме сырьевых смесей реакционноспособных радикальных частиц, обладающих высоким окислительным потенциалом. Это обеспечивает не только качество распыла сырья форсункой при газификации, но и существенные изменения химического состава сжигаемых смесей за счет образующихся при диспергировании точечных зон высоких температур и давлений. В образующихся эмульсиях с размером капель воды около 5 мкм, при равномерном распределении их в объеме, вода играет роль инициатора горения или газификации вследствие проявления так называемого явления микро-взрыва топливной капли, т.е. дополнительного диспергирования капли водотопливной эмульсии за счет взрывного парообразования и активного реагирования пара с распыленной частицей жидкого топлива. Микровзрыв воды сопровождается чрезвычайно высокими локальными градиентами температур, что обеспечивает ускорение процесса газификации и инициирует вторичное распыливание сырья. Испарение воды при микровзрыве снижает пиковую температуру сгорания и таким образом уменьшает образование NO_x . Улучшение сгорания также снижает выбросы твердых частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований особенностей механоактивации трехкомпонентных смесей “нефтяные остатки—биомасса—вода” подтверждают закономерности, выявленные ранее в работах по механоактивации суспензий сланцев и тяжелых нефтяных остатков, что, очевидно, свидетельствует об их общем характере. Выявлены условия и режимы механоактивации, позволяющие получать газификацией смесей летучего и растительного сырья синтез-газ с высоким содержанием водорода. Комбинированная механоактивация суспензий “биомасса—тяжелые нефтяные

остатки—вода” улучшает результаты их газификации: повышает выход синтез-газа в среднем на 10%, а также снижает выход сажи более чем в 2 раза. Соотношение $H_2:CO$ в полученном синтез-газе составляет 1.9–2.3, что позволяет рассматривать его как сырье для каталитической конверсии в ценные органические продукты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. АПК: Справочник. М.: ФГБНУ “Росинформагротех”, 2011. 296 с.
2. Tissen Krupp Industrial Solutions // Технологии удобрений и сингаза <http://www.tkisrus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-Gasification-ru.pdf>.
3. Sikarwar V.S., Ming Zhao, Cloughother P. // Energy & Environmental Science. 2016. V. 9. P. 2939.
4. Schubert P.J. System and method for controlling char in biomass reactors. Pat. 8691115 B2 US. 2014. 4 p.
5. Чэнь Илун, Чжан Яньфын, Тан Хунминь. Способ и устройство для непрямой газификации биомассы с использованием водяного пара. Пат. 2528848 РФ// Б.И. 2014. № 26. С. 24.
6. Ребров А.И., Горлов Е.Г. // ХТТ. 2011. № 5. С 349. [Solid Fuel Chemistry, 2011. V. 5. P. 349.]
7. Крылова А.Ю., Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Ясьян Ю.П., Нисковская М.Ю. // ХТТ. М. 2018. № 3. С. 3. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. V. 3. P. 3].
8. Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Ясьян Ю.П., Аникушин Б.М., Сваровская Н.А., Нисковская М.Ю. // ХТТМ. 2018. № 5. С. 3. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. V. 5. P. 3].
9. Гуляева Л.А. Способ получения композиционного топлива и установка для его осуществления. Пат. 2605951 РФ // Б.И. 2017. № 1. 5 с.
10. Осьмак А.А., Серегин А.А. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2014. № 2 (8). С. 57. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpte_2014_2%288%29_10
11. Согомонян Т.К., Левчук А.А., Александрова А.В., Ксандропуло С.Ю., Соловьева Ж.П., Авдеев С.Ю. // Сб. тр. конф. “Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства”. Краснодар: Куб ГТУ, 2013. С. 424.
12. Левчук А.А. Разработка способа получения полисахаридного сорбента с улучшенными экологическими характеристиками для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов Дис. ... канд. техн. наук. Краснодар: Куб ГТУ, 2012. 187 с.
13. Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я., Хавкин В.А., Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Битиев Г.В. // ХТТ. 2016. № 6. С. 11. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 6. P. 346].
14. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиев Е.Ю. // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 26.
15. Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Сб. статей. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. 1971. 176 с.
16. Ходаков Г.С. // Коллоидный журн. 1988. № 5. С. 684.

УДК 665.666.002.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ОСАДКОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВ

© 2021 г. Ю. В. Лоскутова^{1,*}, Н. В. Юдина^{1,**}, И. В. Прозорова^{1,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

*e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru

***e-mail: piv@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021 г.

После доработки 09.02.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2021 г.

Исследовано влияние комплексной физико-химической обработки, сочетающей низкочастотное акустическое воздействие и применение депрессорных присадок, на состав и вязкостные свойства нефтяного осадка. Установлено, что после комплексного воздействия происходит дополнительное понижение вязкости обработанных осадков в 1.5–2 раза, тиксотропное восстановление свойств увеличивается до 72 ч. Минимальные значения вязкости смеси осадка с нефтью соответствуют максимальному снижению содержания бензольных и спиртобензольных смолистых компонентов и росту количества масляной фракции.

Ключевые слова: *нефтяной осадок, состав, низкочастотная акустическая обработка, вязкость, присадка, релаксация*

DOI: 10.31857/S0023117721040046

ВВЕДЕНИЕ

Добыча, транспортировка, хранение и использование нефти и нефтепродуктов относятся к наиболее агрессивным отраслям по сумме техногенных факторов, оказывающих воздействие на окружающую среду. Последствиями подобного воздействия могут стать аварийные ситуации, способные повлечь за собой экологические проблемы, связанные с попаданием загрязняющих веществ в почву и водную среду [1, 2]. На нефтеперерабатывающих заводах во время хранения и в ходе текущих операций образуется огромное количество нефтяных осадков. В них помимо твердых нефтяных компонентов в виде асфальтенов, смол и парафинов содержится значительное количество нефти. Содержание нефтяных компонентов в нефтехранилищах часто достигает 60%.

Нефтяные осадки, или нефтешламы, представляют собой многокомпонентные устойчивые агрегативные физико-химические системы, состоящие из 5–90 мас. % нефтяных углеводородов, 1–52 мас. % воды и 0.8–65 мас. % минеральных добавок (песок, глина, окислы металлов и т.д.) [3].

В настоящее время не существует унифицированного способа переработки нефтешламов. Большинство известных физико-химических технологий переработки отходов не универсальны, однако могут дать максимальный результат при

использовании отходов как сырья для получения полезного продукта [4, 5], поэтому перестройка структуры нефтяной промышленности должна быть направлена в область развития безотходных природоохранных технологий, минимизирующих количество нефтеотходов, или повторного их использования.

Представляют интерес эффективные технологии, наносящие минимальный экологический ущерб окружающей природной среде, имеющие низкие капитальные затраты и позволяющие получать прибыль. Одним из направлений регулирования вязкостно-температурных свойств нефтяных осадков является применение комплексных физико-химических технологий с использованием химических реагентов и физических полей различной природы (магнитного, ультразвукового, электрического и других) [6–8]. Низкочастотное акустическое воздействие на дисперсные системы — одно из самых эффективных механических воздействий, ускоряющих различные процессы. Акустическая обработка увеличивает массо- и теплообмен, ускоряет химические реакции, снижает механическое сопротивление, позволяя достичь в итоге очень низких значений вязкости [9]. На практике воздействие низкочастотного акустического поля успешно применяется при откачке высокопарафинистых нефтей и неф-

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов

№	Характеристика образца	Осадок	Нефть
1	Механические примеси (ГОСТ 6370–18), мас. %	11.5	0.1
2	Плотность ρ_{20} (ГОСТ 3900–85), кг/м ³	1046	841
3	Вода (ГОСТ 2477–2014), мас. %	0.6	–
4	Температура застывания (ГОСТ 20287–91), °С	51.6	–22.6
5	Парафины ПУ (ГОСТ 11851–2018), мас. %	41.3	3.4
	Смолы силикагелевые (ГОСТ 11851–2018):		
	бензольные БС, мас. %	9.0	6.1
6	спирт-бензольные СБС, мас. %	5.3	3.2
7	Асфальтены АСФ (ГОСТ 11851–2018), мас. %	3.6	1.1

тепродуктов из нефтехранилищ и цистерн, для уменьшения парафинизации трубопроводов, а также при удалении и переработке нефтешламов в резервуарах и нефтехранилищах, при приготовлении буровых и цементных растворов, полимерных составов и водонефтяных эмульсий.

Опытно-промышленные испытания на реальных объектах показали высокую эффективность технологии низкочастотной акустической обработки (НАО) для утилизации нефтешламов. Однако существует необходимость дополнительных лабораторных исследований для выявления оптимальных параметров НАО [10]. Кроме того, использование НАО с добавлением в нефтешламы многофункциональных полимерных присадок позволяет не только дополнительно снизить вязкость, но и значительно увеличить время тиксотропного восстановления связнодисперсной структуры осадка.

Цель работы – изучение влияния низкочастотной акустической обработки и полимерной присадки на вязкость и фракционный состав нефтяного осадка при его смешении с легкой нефтью для дальнейшего использования в процессе ректификации или утилизации нефтешламов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были отобраны образцы нефтешлама из резервуара Омского нефтеперерабатывающего завода и нефти, поступающей на предприятие из магистрального трубопровода на переработку. Нефтешлам представляет собой твердопластичный осадок бурого цвета с высоким содержанием парафиновых углеводородов, смолистых и асфальтеновых веществ, а также воды и механических примесей: песка, глины и минеральных солей (табл. 1). Эксперимент проводится с органической частью нефтешлама – нефтяным осадком, полученным после термостатирования нефтешлама при 70°С в течение 1 ч.

НАО проводили на лабораторной установке, аналоге промышленного вибратора струйного погружного ВЭМА-0.3, в стационарном режиме при комнатной температуре [11]. Колебательная система установки, состоящая из вибрирующего конфузора (активатора), упругих элементов и моторной части, погружена в жидкую среду. Необходимая для поддержания устойчивых возвратно-колебательных движений активатора энергия передается в систему магнитным полем. Предельная напряженность магнитного поля H в воздушном зазоре прибора составляет (1): $H = NI/\delta_{\min} = 1000 \cdot 2/1 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^6$ А/м, где N – число витков катушки электромагнита; I – ток катушки электромагнита, А; $\delta_{\min}$ – минимальный зазор электромагнита, м.

При использовании НАО на нефтесодержащую среду действуют механическое движение потока нефтяной системы (НС), сдвиговое движение между слоями НС, знакопеременное давление до 3 атм, акустическое поле, электрическое и магнитное поле; скорость затопленных струй до 20 м/с, ускорение рабочего органа-активатора до 100 g, частота основного воздействия 50 Гц. НАО разрушает существующую в НС коллоидно-дисперсную структуру, что приводит к значительному изменению структурно-механических свойств [12].

В ходе эксперимента образец нефтяного осадка смешивали с легкой товарной нефтью в различных соотношениях осадок:нефть (1.5:1; 1:1, 1:1.5 и 1:2). Пробы объемом 200–250 мл подвергали 10 мин НАО при температуре 15°С, чтобы избежать потерь легкой фракции при интенсивном перемешивании. В конце обработки в смеси вводили 0.1 мас. % комплексной полимерной присадки российского производства *Difron* 3004 (D04), обладающей депрессорными, диспергирующими и ингибирующими свойствами для предотвращения процесса формирования твердых нефтяных отложений на стенках оборудования. Эффективность действия присадки контролировали в течение

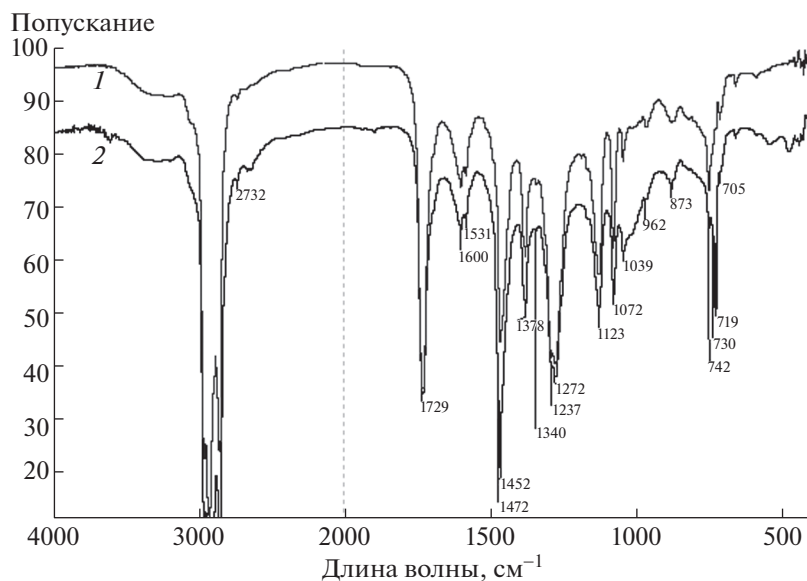


Рис. 1. ИК-спектры асфальтенов нефтешлама (1) и нефти (2).

ние 3 сут по изменению вязкости при 15°C на миниротационном вискозиметре ИНПН “Кристалл” марки SX-800 (ИХН СО РАН, Томск).

В работе исследовали влияние НАО на групповой и фракционный состав, температуру начала кипения смеси нефтяного осадка с легкой нефтью. Анализ группового состава проводили по методикам, описанным в ГОСТ (табл. 1), фракционного состава — по методу Энглера (ГОСТ 2177-99).

Микроструктуру исследуемых образцов оценивали методом оптической микроскопии с помощью биологического микроскопа *AxioLabA1* (*CarlZeiss*), оснащенного цифровой камерой *AxiocamERc5s* при 400-кратном увеличении.

Относительное содержание структурных фрагментов осадка и нефти определяли с использованием данных ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на FTIR-спектрометре *NICOLET 5700* в области 400–4000 см⁻¹. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения *OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation*. В качестве примера на рис. 1 приведены ИК-спектры асфальтенов исходного осадка (1) и нефти (2).

Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические полосы поглощения (п.п.): 1730 см⁻¹ — С=О-группы в сложных эфирах, 1700 см⁻¹ — С=О-группы в кислотах, 1650 см⁻¹ — С=О-группы в амидах, 1600 см⁻¹ — ароматические С=С-связи, 850, 805 и 760 см⁻¹ — полосы в “ароматическом триплете”, 1380 см⁻¹ — СН₃-группы, 1030 см⁻¹ — S = О-группы, 720 см⁻¹ — (СН₂)_n-

группы в алифатических структурах с $n > 4$ [13]. Относительное содержание структурного фрагмента оценивали по спектральному коэффициенту, рассчитанному из отношения интегральной оптической плотности, соответствующей характеристической п.п. к интегральной оптической плотности п.п. 1465 см⁻¹ — алифатические С-Н-связи, использованной как внутренний стандарт [14]. Нормирование оптических плотностей, соответствующих полос поглощения к полосе 1465 см⁻¹, позволяет оценить структурные параметры высокомолекулярных соединений.

В табл. 2 приведены значения спектральных коэффициентов для высокомолекулярных соединений, выделенных из нефтяного осадка и нефти. В структуре асфальтенов осадка наблюдаются существенные изменения: значительно уменьшается содержание карбоксильных групп (D_{1710}/D_{1465}), ароматических фрагментов (D_{1620}/D_{1465}) и возрастает количество парафиновых углеводородов (D_{725}/D_{1465}) при снижении степени их разветвленности (D_{1380}/D_{1465}). Избирательность ассоциирования и седиментация асфальтенов обусловлены присутствием в нефти молекул двух типов, различающихся структурными характеристиками. Асфальтены “островной” структуры за счет значительного количества в них алифатических цепей взаимодействуют с *n*-алканами, способствуя сокристаллизации [15–17].

Существенных изменений в структуре смол нефтяного осадка не произошло, за исключением увеличения в спиртобензольных смолах количества парафиновых углеводородов и степени их разветвленности. Присутствие смол и асфальтенов в нефтяном осадке может быть следствием

Таблица 2. Спектральные коэффициенты асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из нефти и нефтяного осадка

Показатель	Нефть			Нефтяной осадок		
	АСФ	БС	СБС	АСФ	БС	СБС
D_{1610}/D_{1465}	0.36	0.44	0.30	0.19	0.44	0.34
D_{1710}/D_{1465}	1.27	0.31	0.70	0.61	0.38	0.72
D_{1380}/D_{1465}	0.61	0.71	0.57	0.37	0.71	0.78
D_{725}/D_{1465}	0.19	0.23	0.16	0.39	0.28	0.85
D_{975}/D_{1465}	0.19	0.25	0.13	0.17	0.20	0.12

окклюзии нефтяного флюида кристаллизующейся парафиновой фазой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полная гомогенизация нефтешлама достигается только после 10 мин НАО. Данные оптической микроскопии подтверждают выводы об изменении структуры нефтяного осадка (рис. 2). В течение первых 5 мин обработки наблюдается формирование более однородной сферолитной структуры с агрегатами меньшего диаметра, чем у исходного образца (рис. 2, б). С увеличением времени обработки до 10 мин осадок характеризуется большей степенью аморфности с небольшими участками смешанной дендритно-сферолитной структуры (рис. 2, в). При этом отмечается снижение числа и размеров кристаллитов как сферической, так и дендритной формы. После совместной обработки осадки также имеют сложную структуру, в которой присутствуют крупные сферические и пластинчатые агрегаты.

В табл. 3 представлены результаты изменения вязкости обработанных образцов смеси нефтешламов с нефтью в различных соотношениях без добавки присадки и с добавлением 0.1 мас. % D04 в течение 3 сут. После 10 мин акустического воздействия образцы нефтешлама при минимальном разбавлении легкой нефтью (1.5 : 1 и 1 : 1) становятся текучими. Однако через 24–72 ч вязкость полностью восстанавливается до значений, превышающих исходные, за счет явления тиксотропного восстановления связнодисперсной структуры осадка.

Комплексная физико-химическая обработка нефтешлама при добавлении нефти в соотношении 1 : 1.5 приводит к снижению вязкости нефтяной системы в 2.2 раза. Свободно-дисперсное состояние системы сохраняется в течение 2–3 сут, что достаточно для успешной перекачки нефтешлама из резервуара для дальнейшей переработки или утилизации.

Изучено влияние НАО при разбавлении нефтяного осадка нефтью в соотношении 1.5 : 1, 1 : 1 и 1 : 1.5 на выход светлых фракций. Для предотвращения потери легколетучих фракций во время воздействия НАО обработку смеси проводили при температуре 15°C в течение 10 мин. Полученные результаты представлены в табл. 4.

С увеличением степени разбавления осадка нефтью наблюдается снижение температуры начала отгона на 41°C при минимальном соотношении осадок:нефть (1.5 : 1) и на 91°C – при максимальном (1 : 1.5). Акустическая обработка смеси также сопровождается увеличением объема выхода всех светлых нефтяных фракций. Анализ результатов, полученных после пересчета данных по изменению фракционного состава на выход фракции с интервалом 50°C, показал, что приме-

Таблица 3. Вязкость нефтяного осадка после 10 мин НАО при 15°C в течение 3 сут

Образец	Изменение вязкости во времени, мПа с			
	0 ч	24 ч	48 ч	72 ч
Осадок : нефть – 1.5 : 1				
Без D04 с 0.1 мас. % D04	335	394	413	435
	282	206	257	350
Осадок : нефть – 1 : 1				
Без D04 с 0.1 мас. % D04	288	296	315	334
	180	195	208	219
Осадок : нефть – 1 : 1.5				
Без D04 с 0.1 мас. % D04	250	264	286	301
	113	127	134	150
Осадок : нефть – 1 : 2				
Без D04 с 0.1 мас. % D04	86	125	302	358
	91	86	103	117

нение НАО для смеси осадка с легкой нефтью приводит к увеличению выхода всех фракций по сравнению с нефтяным осадком.

НАО нефтяного осадка с нефтью (в соотношении 1 : 1) оказывает влияние на групповой состав смеси: незначительно снижается содержание асфальтеновых компонентов на 0.1–0.3%, количество бензольных смол уменьшается на 1.3–2.2%, а спирто-бензольных смол — на 0.8–2.2% (табл. 5). Снижение доли высокомолекулярных нефтяных компонентов сопровождается увеличением количества масляной фракции за счет увеличения в ее составе содержания ароматических углеводородов (АУ).

Полученные экспериментальные данные по изменению группового состава после НАО смеси осадка с нефтью хорошо коррелируют с результатами исследования вязкости. Значительное понижение вязкости после физико-химического воздействия соответствует максимальному уменьшению содержания бензольных и спиртобензольных смолистых компонентов и максимальному увеличению масляной фракции. Это может быть связано с тем фактом, что акустическое воздействие приводит к размыванию внешней оболочки нефтяного ассоциата, построенного по принципу снижения сил межмолекулярного взаимодействия. Внешняя оболочка такого ассоциата в основном представлена малополярными компонентами нефтяной коллоидно-дисперсной системы, а именно, смолами и парафиновыми углеводородами. После НАО в дисперсионной среде появляются новые ароматические замещенные структуры, которые до воздействия находились в окклюдированном состоянии, т.е. были экранированы и входили в состав более глубокого слоя нефтяного ассоциата. Взаимодействие этих ароматических структур с молекулами дисперсионной среды приводит к понижению вязкости.

Сложный состав как нефти, так и нефтяного осадка, а также использование комплексной обработки, сочетающей акустическое воздействие, мощное омагничивание и интенсивное перемешивание с высокими сдвиговыми скоростями и добавку химического реагента, не позволяют четко сформулировать единый подход к описанию механизма действия НАО на нефтяную дисперсную систему. Известно, что смолы и асфальтены препятствуют образованию объемной структурной сетки, и кристаллы парафина остаются в подвижном состоянии в интермицеллярной форме [12]. В данном случае смолы и асфальтены выступают в роли ПАВ и выполняют функции структурно-механического барьера на поверхности частиц, препятствуют их коагуляции, увеличивая глубину и скорость разрушения структуры дисперсной фазы [9, 10].

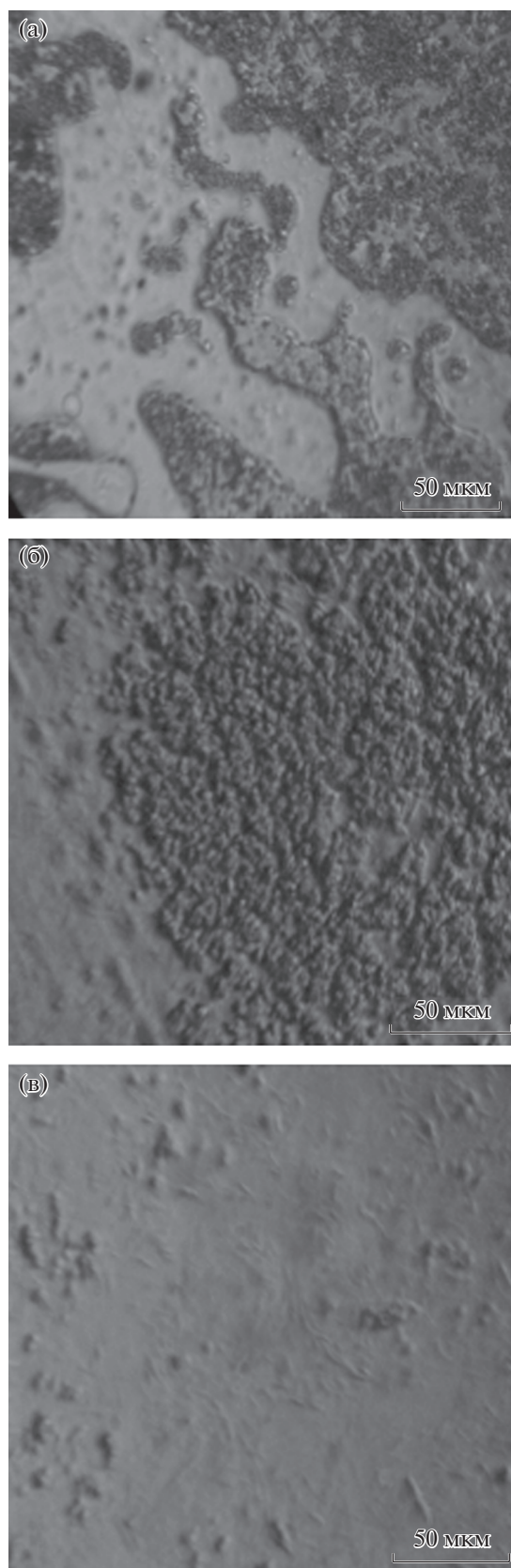


Рис. 2. Микрофотографии нефтяного осадка: исходный (а); после 5 мин НАО (б); после 10 мин НАО (в).

Таблица 4. Фракционный состав осадка и смеси с нефтью после 10 мин НАО

Температура отгона, °С	Доля фракции от общего объема образца, об. %					
	осадок*	осадок	1.5 : 1	1 : 1	1 : 1.5	нефть
Температура начала отгона, °С:	176	156	115	76	65	60
100				3	6	10
150			5	13	19	23
200		1	9	19	28	36
250	2	2	9	19	28	44
300	8	8	8	16	30	56
350	23	27	29	46	60	69
Остаток после перегонки	77	74	71	54	40	31

*Исходный осадок.

Таблица 5. Групповой состав нефтяного осадка до и после НАО

Образец осадка смеси	Массовая доля в смеси, %					
	АСФ	БС	СБС	масла		
				всего	в т.ч. АУ	в т.ч. ПУ
До НАО	2.3	7.6	4.3	85.8	3.8	22.4
10 мин НАО	2.2	6.3	3.5	86.1	4.6	21.8
НАО с 0.1 мас. % D04	2.0	5.4	2.1	92.5	6.2	20.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При низкочастотной акустической обработке осуществляется фазовый переход связнодисперсной нефтяной системы осадка в свободно-дисперсное состояние. Использование комплексной физико-химической обработки, сочетающей низкочастотное акустическое воздействие и применение полимерных присадок, позволяет дополнительно снизить вязкость обработанных осадков в 1.5–2 раза. Полное тиксотропное восстановление связнодисперсной системы нефтяного осадка происходит в течение 48–72 ч.

Значительное понижение вязкости смеси осадка после комплексного физико-химического воздействия соответствует максимальному снижению содержания бензольных и спиртобензольных смолистых компонентов и максимальному увеличению масляной фракции.

Показана возможность использования нефтешламов при переработке в непрерывном процессе ректификации нефти для получения светлых фракций нефти.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ (НИОКТР 121031500049-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson O.A., Affam A.C. // Environ. Eng. Res. 2018. V. 24. № 2. P. 191.
<https://doi.org/10.4491/eer.2018.134>
2. Hui K., Tang Ju., Lu H., Xi B., Qu Ch., Li J. // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6523.
<https://doi.org/10.1016/j.arabj.2020.06.009>
3. Neff J.M. Composition, environmental, fates, and biological effects of water based drilling muds and cuttings discharged to the marine environment. Prepared for Petroleum Environmental Research Forum and American Petroleum Institute, 2005. 73 p.
4. Xiao W., Yao X., Zhang F. // Adv. Civil Engng. 2019. V. 2019. P. 10.
<https://doi.org/10.1155/2019/6280715>
5. Mater L., Sperb R.M., Madureira L., Rosin A., Correa A., Radetski C.M. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. P. 967.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.041>
6. Taiwo E.A., Otolorin J.A. // Petrol. Sci. Technol. 2009. V. 27. P. 836.
<https://doi.org/10.1080/10916460802455582>
7. El Naggat A.Y., Saad E.A., Kandil A.T., Elmoher H.O. // J. Petrol. Technol. Altern. Fuel. 2010. V. 1. P. 10.
8. Li X., Zhang F., Guan B., Sun J., Liao G. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2020. V. 467. 012173.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012173>
9. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В. // Химия и технология топлив и масел. 2011. Т. 47. № 5. С. 21. [Loskutova Yu.V., Prozorova I.V., Yudina N.V. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils 2011. V. 47.

- № 5. P. 358].
<https://doi.org/10.1007/s10553-011-0308-x>
10. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. № 2. С. 266. [Luskutova Yu.V., Yudina N.V. // Chem. Sustainable Development. 2020. V. 28. P. 266].
<https://doi.org/10.15372/CSD2020228>
<https://doi.org/10.15372/KhUR2020228>
11. Гузеев С.П., Данекер В.А., Рикконен С.В., Теплов А.И., Хорьков А.К. Способ вибрационной струйной магнитной декомпрессионной акустической активации растворов. Пат. 2203862 РФ // Б.И. 2003. № 13. 37 с.
12. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Рикконен С.В. // Коллоид. журн. Т. 67. № 5. С. 663. [Luskutova Yu.V., Prozorova I.V., Yudina N.V., Rikkonen S.V. // Colloid Journal. 2005. V. 67. № 5. P. 602].
<https://doi.org/10.1007/s10595-005-0138-9>
13. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // Вестн. Башкирск. ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
14. Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р., Романов Г.В. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 262. [Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V. // Petroleum Chemistry. 2011. V. 51. P. 252].
<https://doi.org/10.1134/S0965544111040062>
15. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034. [Ganeeva Yu., M., Yusupova T.N., Romanov G.V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 993].
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
16. Mahmoud R., Gierycz P., Solimando R., Rogalski M. // Energy & Fuels. 2005. V. 19. P. 2474.
<https://doi.org/10.1021/ef050161u>
17. Stachowiak C., Viguie J.R., Grolier J.P., Rogalski M. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 4824.
<https://doi.org/10.1021/la047126k>