

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.73: 631.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
НА ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ,
ИЗВЛЕЧЕННЫХ ИЗ БУРОГО УГЛЯКлимович Михаил Юрьевич¹,ведущий инженер, e-mail: kmajk@yandex.ru.Жеребцов Сергей Игоревич¹,зав. лабораторией, канд. хим. наук, e-mail: sizh@yandex.ru.Смотрина Ольга Васильевна¹,ведущий инженер, e-mail: smotrina.olg@yandex.ru.Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},директор, член-корреспондент РАН, профессор, e-mail: ismagilovZR@iccms.sbras.ru.¹Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр. 18.²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28**Аннотация**

Актуальность работы. Изучение параметров выделения гуминовых кислот (ГК) из бурого угля необходимо для получения ГК с определенным функционально-групповым составом, связанном с их биологической активностью. Для определения закономерностей процесса выщелачивания ГК из бурых углей от факторов: «количество NaOH, г», «температура, °C», «продолжительность, ч» и их влияния на функционально-групповой состав ГК, необходимо провести измерения в достаточно широком диапазоне значений факторов, что требует проведения большого количества экспериментов. С целью их оптимального уменьшения применяются методы планирования эксперимента.

Цель работы: по матрице планирования эксперимента выявить закономерности процесса выщелачивания ГК от трех факторов, определить функционально-групповой состав ГК, а также вычислить структурные параметры: степень ароматичности f_a , гидрофильно-гидрофобный параметр f_{nh} , ароматичность/алифатичность $f_{ar/al}$. Исходя из полученных данных, вычислить регрессионные уравнения зависимости структурных параметров от факторов выщелачивания.

Методы исследования: статистическая обработка данных проведена методом математического планирования эксперимента с использованием матрицы планирования. Функционально-групповой состав определен методом количественного ¹³C ЯМР-анализа в твердом теле.

Результаты: получены адекватные (при уровне значимости $\alpha=0,05$) регрессионные уравнения зависимости структурных параметров: степени ароматичности (f_a), гидрофильно-гидрофобного (f_{nh}), и ароматичность/алифатичность ($f_{ar/al}$) от трех факторов процесса выщелачивания ГК: «количества NaOH, г», «температуры, °C» и «продолжительности, ч». Для получения параметров выщелачивания ГК с максимальными значениями f_a , f_{nh} и $f_{ar/al}$ следует поддерживать фактор «количество NaOH, г» на высоких значениях, а факторы «температура, °C» и «продолжительность, ч» – на низких значениях в соответствии с матрицей планирования.

Ключевые слова: бурые угли, гуматы, гуминовые кислоты, биологическая активность

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве процессы химической переработки угля весьма многостадийны и технически более сложны, чем соответствующая технология переработки нефти, так что для равного выпуска химической продукции надо использовать более высокие капитальные вложения. В этой связи несомненной актуальностью обладают исследования и разработки, направленные на получение ценных соединений практически напрямую из различных видов твердых горючих ископаемых (ТГИ). К ним можно отнести

экстракционные процессы, модифицирование ТГИ различными химическими и физическими методами, что приводит к увеличению или реакционной способности ТГИ или селективности процессов переработки по заданным продуктам.

В настоящее время основным продуктом экстракционной переработки ТГИ является горный воск и соли гуминовых кислот (гуматы). На основе гуминовых веществ возможно создание широкого спектра препаратов для сельского хозяйства [1,2].

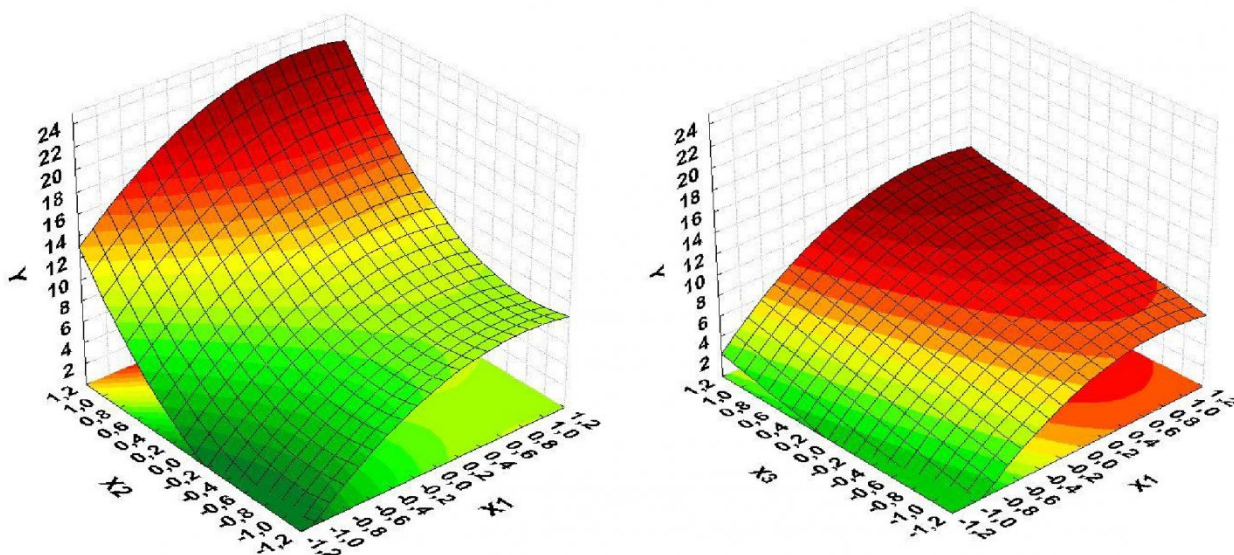


Рис. 1. Графики изменения выхода ГК БУТС Y (daf, %) от X1, X2 и X1, X3
 Fig. 1. Graphs of the output of BOOTS humic acids Y (daf, %) from X1, X2 and X1, X3

Нами и другими авторами было установлено, что физиологическая активность гуминовых кислот (ГК) зависит от ряда структурных параметров ГК, вычисленных по данным ^{13}C ЯМР: степени ароматичности (f_a), гидрофильно-гидрофобного параметра (f_{hh}), и параметра, характеризующего соотношение ароматичность/алифатичность ($f_{ar/al}$) [3,4,5].

Предполагается, что выделение ГК из углей в различных условиях – при варьировании таких параметров, как концентрация щелочи, температура и продолжительность процесса может приводить к изменению функционально-группового состава выделенных ГК.

Ранее нами для получения зависимостей состава продуктов переработки угля от условий обработки успешно применялась методика математического планирования эксперимента [6,7,8,9]. В данной работе также применена методика математического планирования эксперимента [10,11]. На этой основе были получены зависимости состава выделенных ГК и их структурных параметров от условий выделения ГК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовано влияние параметров извлечения гуматов, ГК бурого угля (БУТС) Тисульского месторождения (участок Кайчакский) на массовый выход ГК и их функционально-групповой состав. Использовались образцы угля, размолотые до -200 мкм, высушенные при 103°C до постоянного веса.

daf – сухое беззольное состояние образца; W^a – влага аналитическая; A^d – зольность сухого об-

разца; V^{daf} – выход летучих веществ; C^{daf} , H^{daf} , O^{daf} , N^{daf} , S^{daf} – содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы на сухое беззольное состояние; $(\text{HA})^{daf}$ – выход гуминовых кислот.

Извлечение гуматов проводилось по матрице планирования эксперимента [10,11] табл. 2 (столбцы 2, 3, 4, значения -1, 0, +1). Варьирование параметров извлечения задавалось значениями (уровнями факторов) табл. 3: навески (грамм) NaOH (X_1); температуры, $^\circ\text{C}$ (X_2); продолжительности (времени) экстракции, ч (X_3). Получение ГК из гуматов проведено по методике, изложенной в [12].

Спектры ^{13}C ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировались на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS).

Химический сдвиг отсчитывался от тетраметилсилана. Спектры регистрировались на приборе «Bruker AVANCEIII 300 WB».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выходы ГК в соответствующих экспериментах представлены в табл. 2.

Получено уравнение регрессии для выхода ГК БУТС в % daf от значения факторов:

$$Y_{daf} = 9,65 + 4,01 \cdot X_1 + 5,82 \cdot X_2 + 2,06 \cdot X_3 - 2,61 \cdot X_1^2 + 3,53 \cdot X_2^2 - 0,001 \cdot X_3^2.$$

Уравнение адекватно при уровне значимости $\alpha = 0,05$.

3-D графики на рис. 1 показывают, что закономерно увеличение выхода ГК БУТС от увели-

Таблица 1. Технический и элементный анализ исследуемых образцов, %
 Table 1. Technical and elemental analysis of the samples, %

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	O^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	$(\text{HA})^{daf}$ (HumNa)	$(\text{HA})^{daf}$ (HumK)
БУТС	8,04	6,11	48,14	64,34	4,69	20,02	1,43	0,06	21,33	26,88

чения количества щелочи, температуры и времени выщелачивания.

Таблица 2 – Матрица планирования и выходы ГК из угля БУТС

Table 2 – planning Matrix and outputs of humic acids from coal of BOOTS

№	Факторы			Выход ГК БУТС, % daf
	X1	X2	X3	
1	-1	-1	-1	1,86
2	1	-1	-1	6,22
3	-1	1	-1	7,22
4	-1	-1	1	2,16
5	-1	0	0	3,60
6	0	-1	0	6,68
7	0	0	-1	8,02
8	0	1	1	22,69
9	1	0	1	12,11
10	1	1	0	21,89

Таблица 3 - Кодирование факторов
Table 3 - Coding of factors

Уровень факторов	Факторы		
	X1 кол-во NaOH, г	X2 температура, t°C	X3 продолжительность, ч
-1	1	25	0,5
0	3	61	3
+1	5	98	5,5

Отличия в физиологической активности ГК обусловлены в большой степени различиями в параметрах их функционально-группового состава. На основании анализа литературных данных и наших ранних работ [3,4,5] нами были выбраны три параметра:

степень ароматичности f_a , где
 $f_a = C_{Ar-OH} + C_{Ar}$;

гидрофильно-гидрофобный параметр $f_{h/h}$, где
 $f_{h/h} = (C=O + COOH(R) + C_{Ar-OH} + C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O}) / (C_{Ar} + C_{Alk})$;

ароматичность/алифатичность $f_{ar/al}$, где
 $f_{ar/al} = (C_{Ar-OH} + C_{Ar}) / (C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk})$.

Для ГК БУТС проведен ¹³C ЯМР-анализ (табл. 4). Получены спектры проб, один из которых приведен на рис. 2.

Для рассматриваемых вычисленных структурных параметров получены регрессионные уравнения, адекватные при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и 3-D графики изменения структурных параметров от факторов.

$$Y_{f_a} = 38,8 - 1,7 \cdot X1 - 5,2 \cdot X2 - 2,6 \cdot X3 + 6,2 \cdot X1^2 + 2,5 \cdot X2^2 + 3,4 \cdot X3^2;$$

$$Y_{f_{h/h}} = 0,303 + 0,001 \cdot X1 - 0,046 \cdot X2 - 0,025 \cdot X3 + 0,027 \cdot X1^2 + 0,021 \cdot X2^2 + 0,015 \cdot X3^2;$$

$$Y_{f_{ar/al}} = 0,28 - 0,13 \cdot X1 - 0,54 \cdot X2 - 0,39 \cdot X3 + 0,67 \cdot X1^2 + 0,43 \cdot X2^2 + 0,51 \cdot X3^2.$$

Как видно из рис. 3, 4, 5 для получения предпочтительных параметров извлечения ГК с максимальными значениями f_a , $f_{h/h}$ и $f_{ar/al}$ следует поддерживать фактор X1 – (количество NaOH, г) на высоких значениях, а факторы X2 (температура, °C) и X3 (продолжительность, ч) – на низких в соответствии с матрицей планирования – таблица 2 и кодированием факторов – таблица 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены адекватные (при $\alpha = 0,05$) регрессионные уравнения зависимости структурных параметров: степени ароматичности (f_a), гидрофильно-гидрофобного ($f_{h/h}$), и ароматичность/ алифатичность ($f_{ar/al}$) от трех факторов процесса извлечения ГК: количества щелочи, температуры и продолжительности выщелачивания.

Для получения предпочтительных параметров извлечения ГК с максимальными значениями f_a , $f_{h/h}$

Таблица 4 – Результаты ¹³C ЯМР-анализа ГК БУТС, полученных по матрице планирования в таблице 2 и их структурные параметры

Table 4 – Results of ¹³C NMR analysis of the humic acids BOOTS received on the planning matrix in table 2

№	Интегральные интенсивности (%) в спектральной области, м.д.							Структурные параметры		
	220-187	187-165	165-145	145-108	108-90	90-48	48-5			
	C=O	COOH	C _{ar-O}	C _{ar}	C _{O-al-O}	C _{al-O}	C _{al}	f _a	f _{h/h}	f _{ar/al}
1	1,18	17,12	8,08	57,65	1,46	2,80	11,67	65,73	0,44	4,13
2	1,15	18,55	5,80	51,34	2,41	3,03	17,74	57,14	0,45	2,47
3	0,64	12,99	4,40	42,99	2,30	4,48	32,18	47,39	0,33	1,22
4	1,48	13,91	4,55	46,52	3,43	4,35	25,74	51,07	0,38	1,52
5	0,53	11,38	5,01	43,50	3,06	5,38	31,16	48,51	0,34	1,23
6	1,15	12,96	4,04	42,25	2,88	5,74	30,98	46,29	0,37	1,17
7	1,31	10,61	3,58	38,71	3,78	6,26	35,73	42,29	0,34	0,92
8	0,70	9,23	3,35	37,16	3,82	4,84	40,90	40,51	0,28	0,82
9	0,80	11,09	4,13	40,87	3,14	4,53	35,43	45,00	0,31	1,04
10	0,93	10,94	3,78	36,14	3,33	4,58	40,30	39,92	0,31	0,83

и $f_{ar/al}$ следует поддерживать фактор X1 – (количество NaOH, г) на высоких значениях, а факторы X2 (температура, °C) и X3 (продолжительность, ч) – на низких значениях в соответствии с матри-

цей планирования.

Работа выполнена с привлечением оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

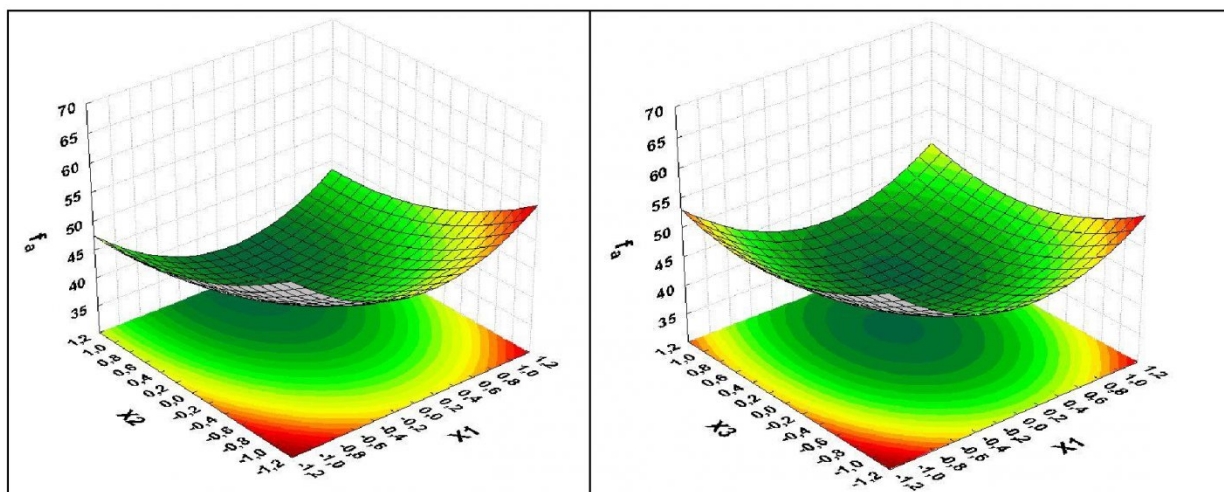


Рис. 3. График изменения ГК БУТС f_a от X1, X2 и X1, X3

Fig. 3. Schedule of changes in humic acids, f_a BOOTS from X1, x2, and X1, X3

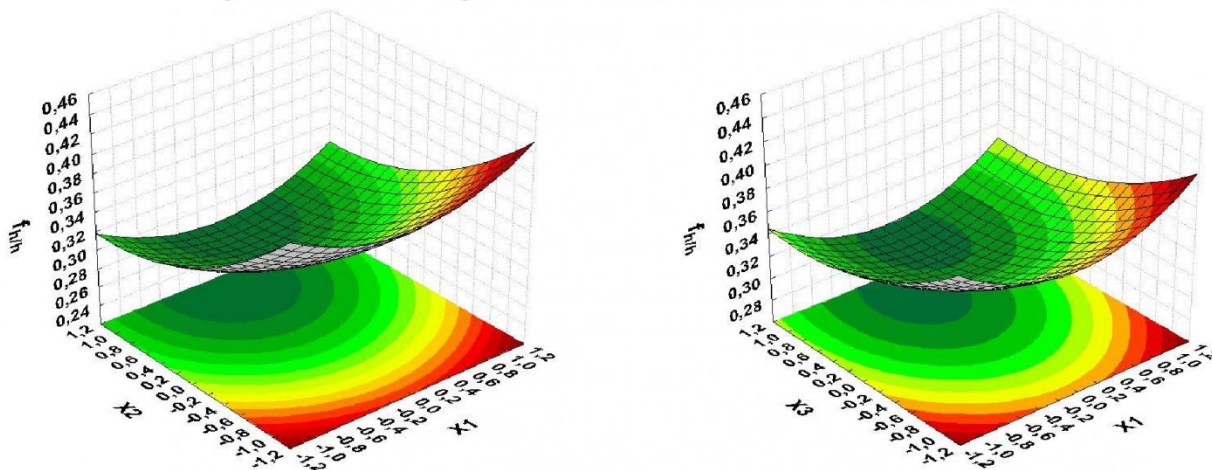


Рис. 4. График изменения ГК БУТС $f_{h/h}$ от X1, X2 и X1, X3

Fig. 4. Change graph humic acids of BOOTS $f_{h/h}$ from X1, X2, and X1, X3

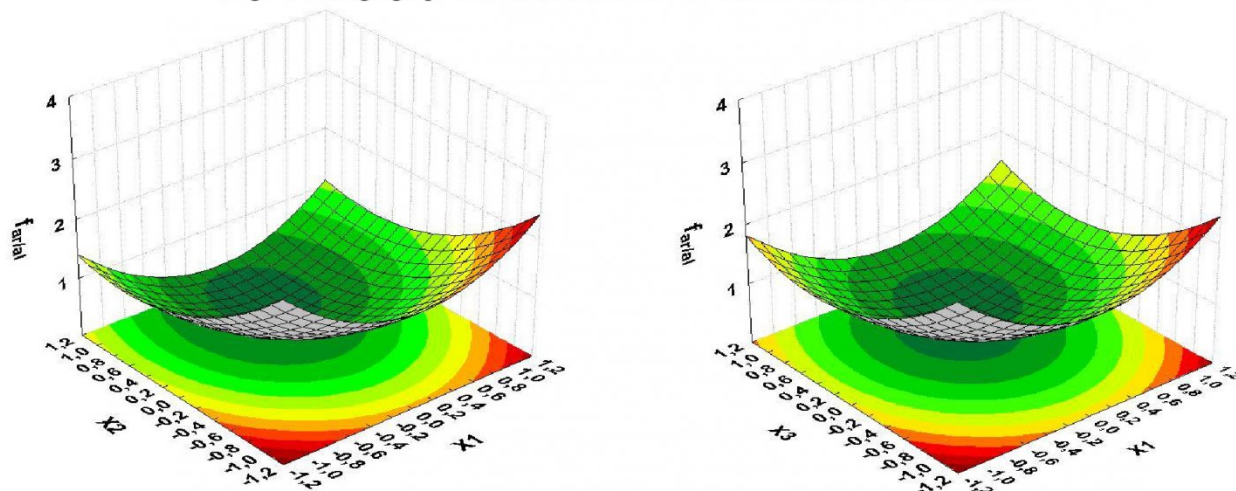


Рис. 5. График изменения ГК БУТС $f_{ar/al}$ от X1, X2 и X1, X3

Fig. 5. Change graph humic acids of BOOTS $f_{ar/al}$ from X1, X2 and X1, X3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Состав и биологическая активность гуматов бурого угля как стимуляторов роста сельскохозяйственных культур / Жеребцов С.И. [и др.]. // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2014, № 5. С. 102-106.
2. Гуминовые вещества бурых углей и перспективы их применения в рекультивации / Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р., Соколов Д.А., Корникова Н.А., Неверова О.А.. // В сб.: Разработка комплекса технологий рекультивации техногенно нарушенных земель. Материалы Всеросс. научной конф. Кемеровский ГСХИ. Кемерово. 2011. С.20-22.
3. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность / Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Лыршиков С.Ю., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. № 23. С. 439-444.
4. Оценка физиологической активности гуминовых веществ окисленных углей (Бурятия) / Б. Ц. Батуев [и др.]. // «Химия в интересах устойчивого развития», 13 (2005), - С. 501-505.
5. Калабин, Г. А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г. А. Калабин, Л. В. Каницкая, Д. Ф. Кушнарв – М : Химия, 2000. - 408 с.
6. Исследование процесса алкилирования угля метанолом / Жеребцов И.П., Лозбин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И // Кемерово. 1989. С. 26. Деп. в ВИНТИ 23.03.90.г. № 1523-В90.
7. Сивакова, Л.Г. Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот / Сивакова Л.Г., Жеребцов С.И., Смотрина О.В // ХТТ. - 2005.- №5.- С.24-30.
8. Жеребцов, С.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей / Жеребцов С.И., Моисеев А.И. // Химия твердого топлива. 2009. №2. С. 12-21.
9. Жеребцов, С.И. Влияние алкилирования на состав и выход битумоидов торфа / Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. // Химия растительного сырья. 2009. №2. С. 125-130.
10. Карамышева, Ф. Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на "кубе" размерности 2 и 3) / Ф. Н. Карамышева, А. Н. Жучкова. – Челябинск: УралНИ-Истромпроект, 1973. - 41 с.
11. Драйпер, Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Драйпер, Г. Смит: пер. с англ. – М : Статистика, 1973. - 392 с.
12. Тайц, Е. М. Методы анализа и испытания углей / Е. М. Тайц, И. А. Андреева - М : Недра, 1983. - 301 с.

Поступило в редакцию 29.09.2015

UDC 662.73: 631.41

**STUDY OF THE EFFECT OF LEACHING FACTORS
ON THE FUNCTIONAL-GROUP COMPOSITION OF HUMIC ACIDS EXTRACTED
FROM OF BROWN COAL**

Klimovich Mikhail Y.¹,

leading engineer e-mail: kmajk@yandex.ru

Zherebtsov Sergey I.¹,

head of laboratory, PhD, e-mail: sizh@yandex.ru.

Smotrina Olga V.¹,

leading engineer e-mail: smotrina.olg@yandex.ru

Ismagilov Zinifer R.^{1,2},

director, corresponding member of RAS, Professor IsmagilovZR@iccms.sbras.ru.

¹Institute of coal chemistry and chemical materials science SB RAS, 650000, Russia, Kemerovo, Soviet PR. 18.

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация

Abstract.

The actuality of study Study of parameters for extraction of humic acids (HA) from brown coal is needed to obtain a HA with a specific functional group composition associated with their biological activity. To determine the regularities of the process of leaching HA from brown coal from the factors: "the amount of NaOH, g", "temperature, °C", "duration hours" and their impact on the functional-group composition of the HA, it is necessary to measure in a wide range of factor values, which requires a large number of experiments. With a view to their optimal reduction methods of experimental design.

The main aim of the study: the matrix of experimental design to identify patterns of leaching process HA on three factors, to determine the functional-group composition of the HA, and calculate structural parameters: the

degree of aromaticity f_a , hydrophilic-hydrophobic parameter $f_{h/h}$, aromaticity/aliphaticity $f_{ar/al}$. Based on the obtained data, calculate the regression equation.

The methods used in the study: Statistical data processing was performed by the method of mathematical planning of the experiment with the construction of the planning matrix. Quantitative CPMA 13C NMR determined Functional-group composition.

The results: received adequate (at the significance level $\alpha=0,05$) and regression equation of dependence of the structural parameters: the degree of aromaticity (f_a), hydrophilic-hydrophobic ($f_{h/h}$), and aromaticity/aliphaticity ($f_{ar/al}$) of the three factors of the leaching process HA: "amount of NaOH, g", "temperature, °C" and "duration, h". To obtain the preferred parameters of the leaching of the HA with the maximum values of f_a , $f_{h/h}$ and $f_{ar/al}$ should support the factor "amount of NaOH, g" at high values, and the factors "temperature, °C" and "duration, h" to low values in accordance with the planning matrix.

Key words: brown coal, humus, humic acids, biological activity

REFERENCES

1. Zherebtsov S.I. [i dr.]. Sostav i biologicheskaya aktivnost' gumatov burogo uglya kak stimulyatorov rosta sel'skokhozyaystvennykh kul'tur [Composition and biological activity of humates brown coal as growth promoters in agricultural crops] Vestn. Kuzbasskogo gos. tekhn. univ. [Vestn. Kuzbass state technical Univ]. 2014. No. 5. P. 102-106.
2. Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R., Sokolov D.A., Korniyasova N.A., Neverova O.A. Guminovye veshchestva burykh ugley i perspektivy ikh primeneniya v rekul'tivatsii [Humic substances of brown coal and the prospects for their use in reclamation]. V sbornike: Razrabotka kompleksa tekhnologii rekul'tivatsii tekhnogenno narushennykh zemel'. Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii. Kemerovskiy GSKhI. [In the book: the Development of complex technology of recultivation of technogenic disturbed lands. Materials of all-Russian scientific conference]. Kemerovo. 2011. P.20-22.
3. Zherebtsov S.I., Malysenko N.V., Smotrina O.V., Lyrshchikov S.Yu., Bryukhovetskaya L.V., Ismagilov Z.R. Strukturno-gruppovoy sostav guminovykh kislot burykh ugley i ikh fiziologicheskaya aktivnost' [The structural-group composition of humic acids of brown coals and their physiological activity] Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. [Chemistry for sustainable development]. 2015. No. 23. P. 439-444.
4. Batuev B. T. [i dr.]. Otsenka fiziologicheskoy aktivnosti guminovykh veshchestv okislennykh ugley (Buryatiya) [Estimation of physiological activity of humic substances from oxidized coal (Buryatia)]. Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya [Chemistry for sustainable development]. 2005. No. 13 P. 501-505.
5. Kalabin G. A., Kanitskaya L. V., Kushnarev D. F. Kolichestvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ego pererabotki [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of its processing] M. Khimiya [Moscow. Chemistry]. 2000. P. 408 .
6. Zherebtsov I.P., Lozbin V.I., Zherebtsov S.I., Fedorova N.I. Issledovanie protsessa alkilirovaniya uglya metanolom [The study of alkylation of coal methanol] Kemerovo. 1989. P. 26. Dep. v VINITI 23.03.90.y. No. 1523. V90.
7. Sivakova L.G., Zherebtsov S.I., Smotrina O.V. Vliyaniye alkilirovaniya torfa i burogo uglya na sostav kislykh grupp guminovykh kislot [The Effect of alkylation of peat and brown coal on the composition of the acidic groups of humic acids]. KhTT. [Solid fuel chemistry]. 2005. No. 5. P. 24-30.
8. Zherebtsov S.I., Moiseev A.I. Sostav voskovoy fraktsii bitumoidov metilirovannykh burykh ugley [The composition of the wax fractions of bitumens methylated brown coal]. Khimiya tverdogo topliva [Chemistry of solid fuel]. 2009. No. 2. P. 12-21.
9. Zherebtsov S.I., Musin Yu.V., Moiseev A.I. Vliyaniye alkilirovaniya na sostav i vykhod bitumoidov torfa [The Effect of alkylation on the composition and yield of peat bitumens]. Khimiya rastitel'nogo syr'ya [Chemistry of plant raw material]. 2009. No. 2. P. 125-130.
10. Karamysheva F. N., Zhuchkova A. N. Metodicheskie rekomendatsii po planirovaniyu eksperimenta v tekhnologii stroymaterialov. (Plany II poryadka na "kube" razmernosti 2 i 3) [Methodical recommendations on experimental design in the technology of building materials. (Plans II order on the "Cube" of dimension 2 and 3)]. Chelyabinsk. UralNIStromproekt. [Chelyabinsk. Ural research Institute of Stroyproekt]. 1973. P. 41.
11. Drayper N., Smit G. Prikladnoy regressiionnyy analiz [Applied regression analysis]. per. s angl. M. Statistika. [Translation from English. Moscow. Statistika]. 1973. P. 392.
12. Tayts, E. M., Andreeva I. A. Metody analiza i ispytaniya ugley [Methods of analysis and testing of coal]. M. Nedra [Moscow. Nedra]. 1983. P. 301.

Received 29 September 2015