

ISSN 1999-4125 (Print)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ CHEMICAL TECHNOLOGY OF FUEL AND HIGH-ENERGY SUBSTANCES

Научная статья

УДК 665.7.032.56; 662.73; 547.992.2

DOI: 10.26730/1999-4125-2023-2-36-47

СНИЖЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ БУРЫХ УГЛЕЙ В ГУМИНОВЫЕ И ЛИПИДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Вотولين Константин Сергеевич¹, Жеребцов Сергей Игоревич¹,
Шпакодраев Кирилл Михайлович¹, Малышенко Наталья Васильевна¹,
Исмагилов Зинфер Ришатович¹, Исачкова Ольга Александровна²

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук

²Кемеровский научно-исследовательский Институт сельского хозяйства, филиал Сибирского федерального научного центра агробиотехнологий РАН

*для корреспонденции: votolin_ks@mail.ru



Информация о статье

Поступила:

26 января 2023 г.

Одобрена после
рецензирования:

10 мая 2023 г.

Принята к публикации:

25 мая 2023 г.

Опубликована:

15 июня 2023 г.

Ключевые слова:

бурый уголь, гуминовые
вещества, гуминовые
кислоты, битумы, горный
воск, экстракционная смола,
биологическая активность,
индекс фитоактивности.

Аннотация.

В настоящее время бурые угли в основном используются как низкокалорийное твердое топливо в малой энергетике и в котельных и вносят значительный вклад в эмиссию углекислого газа и других вредных компонентов в атмосферу. С целью снижения углеродного следа необходимо искать альтернативные технологии использования этих углей, реализуемые без эмиссии углекислого газа. Одной из таких технологий является выделение гуминовых веществ для использования в сельском хозяйстве и в разных отраслях промышленности. Нами разработаны методики выделения гуминовых и липидных веществ из бурых углей Тисульского и Тюльганского месторождений. Достигнут увеличенный выход конечного продукта в сравнении со стандартными методиками: по гуминовым кислотам на 52,5%, по битумам на 225%. Исходные угли, выделенные гуминовые вещества и битумы охарактеризованы при помощи технического и элементного анализа. В составе битумов методом ГХ/МС идентифицирован ряд биологически активных индивидуальных соединений. Представлены результаты тестирования биологической активности смеси омыляемых смол битумов и гуминовых веществ на семенах пшеницы сорта «Ирень». Установлено, что данная смесь проявляет высокую биологическую активность по отношению к семенам пшеницы. Полевые испытания крупнообразцов гуминовых веществ показали высокую прибавку урожая при обработке яровой пшеницы «Ирень» и картофеля «Гала». Приведены перспективы применения продуктов глубокой переработки бурых и некондиционных углей в различных отраслях промышленности.

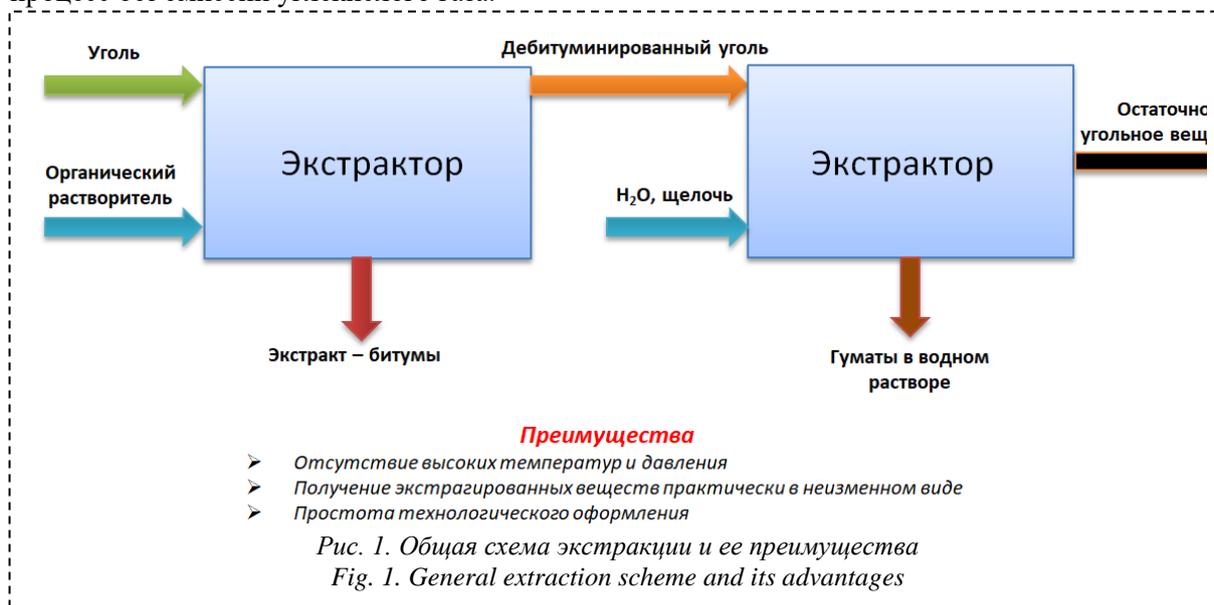
Для цитирования: Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Шпакодраев К.М., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р., Исачкова О.А. Снижение углеродного следа угольной промышленности путем переработки бурых углей в гуминовые и липидные вещества для сельского хозяйства и промышленности // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2023. № 2 (156). С. 36-47. DOI: 10.26730/1999-4125-2023-2-36-47, EDN: OWQNMY

Введение

Балансовые запасы бурых углей в Российской Федерации составляют около 146 млрд т [1]. Ежегодно в РФ добывается и используется в виде низкокалорийного (3500–6000 ккал/кг) [2] местного твердого топлива порядка 80 млн т бурого угля [3], что негативно влияет на экологическую обстановку за счет выбросов в атмосферу углекислого газа и других продуктов сгорания. В то же время он является перспективным сырьем для получения уникальных гуминовых и липидных веществ, содержание которых в этих углях может достигать 70%. Особый интерес представляют окисленные формы бурых углей, которые не востребованы в энергетике, считаются отходом производства, накапливаются в отвалах, загрязняют биоценоз и являются источником выделения парниковых газов, что вносит значительный вклад в углеродный след угольной промышленности.

Ценность окисленных форм бурых углей заключается в повышенном содержании гуминовых веществ с уникальным составом и свойствами в сравнении с неокисленными аналогами. При открытой добыче и первичной переработке угля значительная часть угольного вещества уходит в отвалы. По некоторым оценкам в РФ в отвалах накоплено около 260 млн т окисленного угля [4]. Запасы окисленных в пласте (сажистых) бурых углей только по Канско-Ачинскому угольному бассейну составляют $\approx 8,4$ млрд т [5].

Экстракция является одним из основных способов получения из бурого угля ценных веществ. Этот способ позволяет сохранить химический потенциал углей – извлечь целевые вещества в практически неизменном виде, т.к. процесс ведется органическими или неорганическими растворителями в отсутствие высоких температур и пиролиза, что исключает их термическое разрушение (Рис. 1). Также это позволяет реализовывать технологический процесс без эмиссии углекислого газа.



Битумы (горный воск) – это экстракты, извлекаемые из твердых горючих ископаемых различными органическими растворителями, в них принято выделять воск и смолы [6]. Горный воск и продукты его переработки используются во многих отраслях промышленности. На мировом рынке стоимость тонны сырого горного воска достигает 3 тыс. евро, дальнейшая его переработка и очистка (обессмоливание) значительно повышает его стоимость [7]. Смолы битумов на данный момент считаются отходом производства воска [6]. При этом существенно повысить экономическую эффективность производства горного воска можно путем извлечения

из остаточного после экстракции битумов угля гуминовых кислот. В настоящее время в России битумы не производятся, потребность страны в данном виде сырья составляет до 5 тыс. т/год.

В битумах и экстракционных смолах установлено присутствие различных биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения [6-8] – терпены, стерины, жирные карбоновые кислоты и др. Обнаруженные в битумах БАВ могут быть выделены в чистом виде, или в виде узких фракций обогащенных отдельными БАВ, и в мире находят свое применение в сельском хозяйстве, ветеринарии, косметике, медицине [7].

Гуминовые вещества (ГВ) – сложная смесь природных высокомолекулярных органических соединений, извлекаемая из бурых углей водным щелочным раствором. Благодаря уникальному составу и свойствам ГВ востребованы в ряде отраслей промышленности в качестве удобрений, реагентов для пылеподавления, универсальных связующих и пластификаторов. Внедрение эффективной бурогольной гуминовой продукции особенно актуально для Кузбасса – главного угольного региона России с высокой техногенной нагрузкой.

Наибольшую востребованность ГВ нашли в качестве эффективных удобрений и стимуляторов роста, мировой объем потребления которых ежегодно увеличивается примерно на 14% [9].

Для ГВ характерна высокая экономическая эффективность применения. В 2021 г. урожай зерновых в Кузбассе составил 1 млн 500 тыс. т. Применение гуминовых удобрений по всему Кузбассу даст дополнительно минимум 10% к урожаю зерновых (150 тыс. т зерна) или прибыль до 1,0 млрд рублей в год.

ГВ имеют повышенную эффективность в неблагоприятных условиях роста растений, таких как нарушенные почвы угледобычи, площадь которых в Кузбассе достигает 115 тыс. га [10]. Поэтому ГВ могут применяться на биологическом этапе рекультивации с целью ускорения процесса самозарастания нарушенных почв и образования лесных насаждений, способных депонировать углерод.

В 2019 году выбросы в атмосферный воздух Кузбасса твердых загрязняющих веществ составили 155 тыс. т, основная масса – угольная пыль [10]. Доступные на рынке в основном импортные реагенты пылеподавления имеют высокую стоимость для массового использования. Кузбасс ежегодно добывали до 240 млн т угля, извлечение и первичная переработка которого сопровождается образованием миллионов тонн угольной мелочи. Традиционные связующие для брикетирования (смолы, пеки, деготь, и др.) являются неэкологичными и имеют высокую стоимость. Получаемые брикеты зачастую по стоимости сопоставимы или превосходят сортовой уголь. Альтернативой могут служить связующие и реагенты для пылеподавления на основе ГВ и битумов бурого угля.

В этой связи разработка эффективных экстракционных технологий переработки бурых углей с получением ценных веществ и исследование их свойств позволит устранить имеющуюся импортозависимость, снизить углеродный след угольной промышленности и полноту использования угольного сырья.

Таблица 1. Результаты технического и элементного анализа бурого угля, %

Table 1. Results of technical and elemental analysis of brown coal, %

Образец	W ^a	A ^d	V ^{daf}	H ^{daf}	C ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} , по разности	(HA) _t ^{daf} , (HumK)
	%						
БУТС	8,3	10,3	48,3	5,0	61,4	33,5	22,1
БУТ	9,1	21,5	65,9	6,3	57,3	36,4	-

Примечания. daf – сухое беззольное состояние образца; W^a – аналитическая влага; A^d – зольность на сухую пробу; V^{daf} – содержание летучих веществ; C, H, O, N, S – содержание элементов; (HA)_t^{daf} – выход свободных гуминовых кислот; HumK – гумат калия. Погрешность измерений – не превышала 2%.

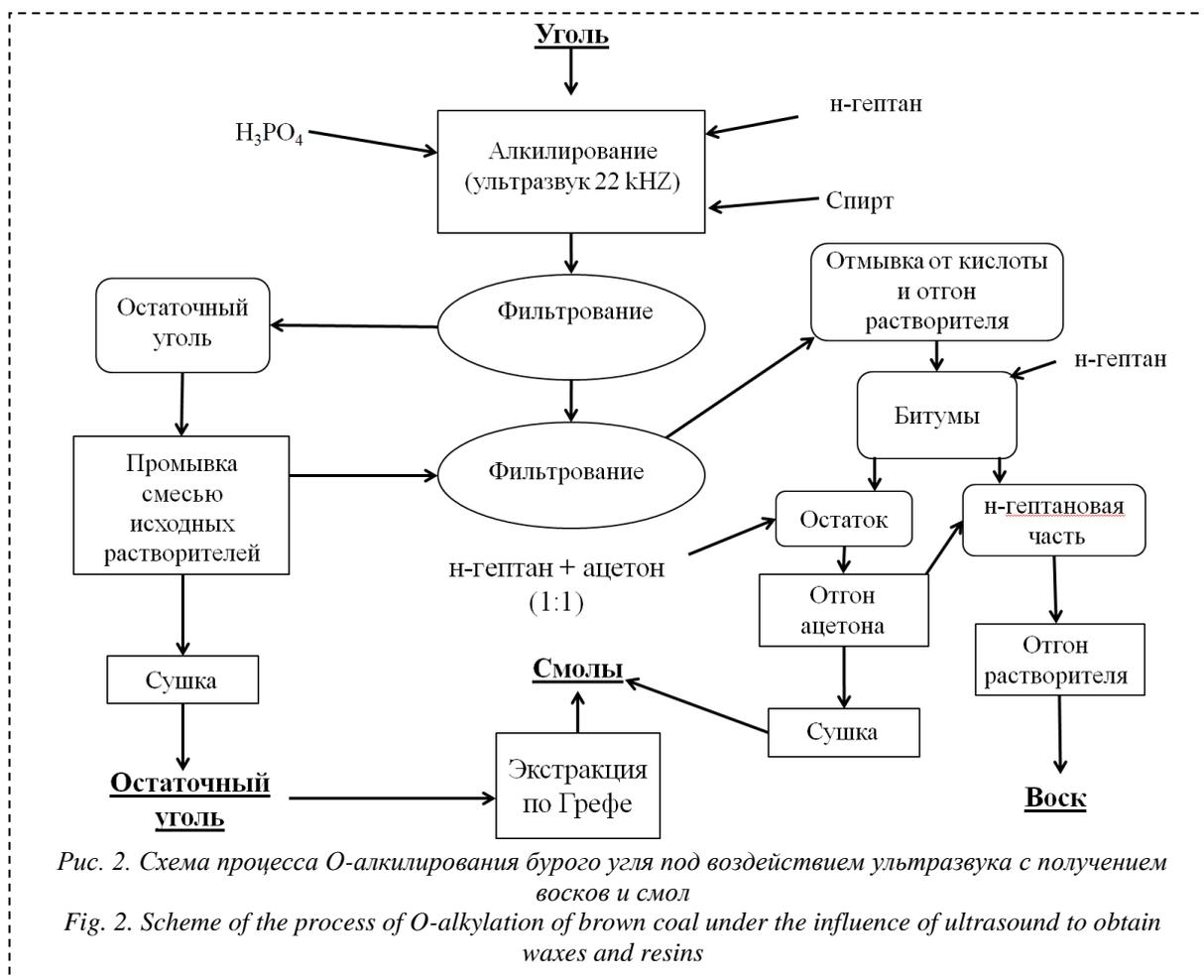
В данной работе приведены данные апробации экстракционных методик повышения выхода битумов и гуминовых веществ из бурых углей и оценке их эффективности в качестве стимуляторов роста растений.

Методы и материалы

Для апробации методики экстракции гуминовых веществ в качестве объекта исследования использовали (Табл. 1) бурый уголь Тисульского месторождения (участок Кайчакский) – БУТС, а для экстракции битумов – бурый уголь Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна – БУТ.

Технический, элементный анализ по стандартным методам: ГОСТ 2408.1-95; ГОСТ Р 52917-2008; ГОСТ 6382-2001; ГОСТ 11022-95. Содержание углерода и водорода определялось по методу Либиха и ГОСТ 9517-94. Условные обозначения и пересчет результатов анализа проведены согласно ГОСТ 27313-95.

С целью увеличения выхода битумов проводилось О-алкилирование бурого угля под воздействием ультразвука [11-12] (Рис. 2). Навеска бурого угля помещалась в реакционную колбу, в которую заливалась смесь растворителя и алкилирующего спирта, в качестве катализатора применялась H_3PO_4 (ОФК). После этого к колбе с реакционной смесью присоединялся шариковый холодильник, и она помещалась в водяную баню, в которую был опущен палец ультразвуковой установки, включалась генерация ультразвуковых волн частотой 22 кГц [12]. Процесс велся при постоянном перемешивании, продолжительность – 0.5 ч. Извлеченный экстракт отделялся от остаточного угольного вещества, отмывался от избытка кислоты, высушивался от растворителя и фракционировался на воск и смолу по методике растворения смол в ацетоне [11-12]. После сушки из остаточного угля по методу Грефе [11] доизвлекались остаточные смолы, которые после отгона растворителя объединяли с основной фракцией смол.



Полученные воск и смолы в условиях реакции омыления разделялись на омыляемые и неомыляемые компоненты (Рис. 3).

В Институте углей и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН

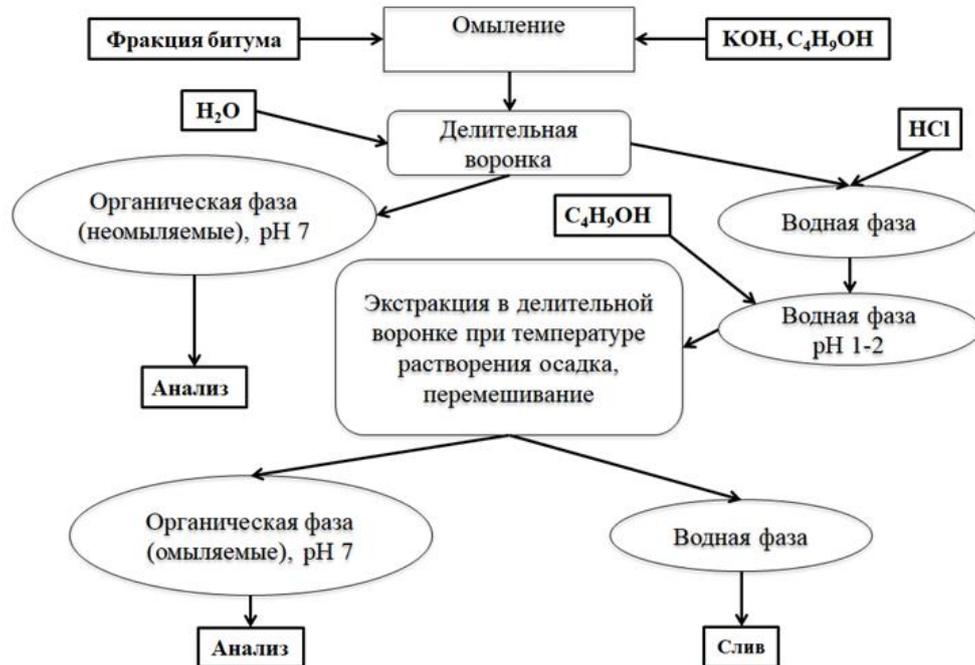


Рис. 3. Схема разделения битумов в условиях реакции омыления

Fig. 3. Scheme of bitumen separation under the conditions of the saponification reaction



Рис. 4. Опытно-экспериментальный стенд ФИЦ УУХ СО РАН

Fig. 4. Experimental stand FRC CCC SB RAS

(Федеральный исследовательский центр угля и углей и химии Сибирского отделения Российской академии наук) разработана технологическая схема получения жидких и гранулированных гуматов из бурых углей с повышенной эффективностью для сельского хозяйства и рекультивации почв [13]. Рецептуры препаратов и режимы работы оборудования (Рис. 4) оптимизированы на опытно-экспериментальном стенде по ряду параметров [14]: 1) молекулярному составу; 2) ключевому фактору стимулирующей активности ГВ; 3) физико-химическим характеристикам препаративных форм.

На оборудовании опытно-экспериментального стенда (Рис. 4) получение жидкого гумата проходило в несколько стадий: 1) предварительное дробление; 2) тонкое измельчение угля во время щелочной экстракции.

Предварительное дробление осуществляли на молотковой дробилке до размера частиц угля 0-3 мм [14]. Для тонкого помола угля совместно со щелочной экстракцией использовали авторскую оригинальную установку для получения жидкого гумата, основанную на шаровой виброцентробежной мельнице, согласно патенту РФ на полезную модель № 191747 от 16.05.2019. Далее отделяли остаточное угольное вещество от водного раствора гумата – готового продукта на вертикальной фильтрующей центрифуге [14]. Остаточный уголь содержит в себе непрореагировавшие ГВ и далее используется для получения гранулированного гумата (Рис. 4).

Рецептура и режимы получения жидкого гумата:

- Соотношение уголь: щелочь (КОН): вода, масс – 4:1:40;
- Частота колебания барабанов, Гц – 7,5;
- Количество проходов сырья через помольные камеры (рецикл) – 10;
- Фактор разделения вертикальной центрифуги – 910.

Полученный жидкий гумат был испытан на биологическую активность в полевых условиях на опытных полях КХ «Бекон» (Кемеровская обл.) на яровой пшенице «Ирень» и картофеле «Гала» по следующей методике.

Картофель сорта «Гала» подвергался двукратной обработке:

- Совместно с химической прополкой при высоте ботвы 10-15 см.
- Совместно с фунгицидной обработкой перед цветением.

Норма расхода рабочего раствора при опрыскивании: 200 л на 1 га.

Концентрация натриевых солей гуминовых кислот (HumK) в р-ре для опрыскивания – не более 0,01%.

Пшеница сорта «Ирень» подвергалась однократной обработке (по вегетации) рабочим раствором – смесью воды, гуминового препарата и гербицида. Норма расхода рабочего раствора при опрыскивании – 150 л/га. Концентрация HumK в р-ре для опрыскивания – 0,01%.

Также на фитостимулирующую активность по отношению к семенам пшеницы сорта «Ирень» проверялась омыляемая часть смолы экстракционных битумов (ОСм), т.к. в данной фракции присутствует ряд соединений, обладающих биологической активностью, она полностью растворима в слабощелочном водном растворе и со временем не образует осадка [11, 15].

Фитостимулирующую активность ОСм и ГК определяли по величине фитоактивности (ИФ) с учетом показателей: 1) ЭП – энергия прорастания семян; 2) ДК – длина корня; 3) ВП – высоты проростка. Величина фитоактивности (ИФ) является обобщающим показателем и вычисляется как средняя сумма показателей ДК, ВП и ЭП, выраженная в долях единицы [15]:

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

где ДК, ВП и ЭП – средние значения показателей по 3-м лоткам, % относительно контроля [16].

В каждой серии экспериментов часть семян пшеницы обрабатывалась раствором гуминовых кислот и ОСм, а семена для проведения контроля обрабатывались дистиллированной водой (ИФ=1) [17]. При тестировании применялись водные растворы ГК и ОСм в двух концентрациях – 0,0005 и 0,005% [15]. Величина рН растворов составляла 7–8,2, что является допустимым для использованной культуры [15]. Проращивание семян проводилось в специальных растительных между слоями увлажненной фильтровальной бумаги (ГОСТ 12038–84; ГОСТ Р 54221–2010) [15]. Для каждой серии эксперимент повторялся трехкратно – 50 семян в растительные для каждой концентрации исследуемого препарата и столько же для проведения контроля [15-17]. Замер показателей, необходимых для расчета ИФ, осуществлялся на 5 сутки [15-17].

Результаты

По данным ГХ/МС, в составе битумов и их фракций идентифицирован ряд индивидуальных соединений, присутствуют вещества, обладающие биологической активностью [18, 19, 20]. Сугиол – дитерпеноид, обладает противомикробной, антиоксидантной, противовоспалительной, противораковой, противовирусной и противоопухолевой активностью. Триактановая кислота – входит в состав ряда фармакологических препаратов, а также применяется в различной

косметике. Ферругинол – трициклический дитерпеноид, обладает антибактериальной активностью, гастропротекторным действием, противоопухолевыми свойствами. Behenic alcohol – обладает противовирусной активностью, применяется в косметических средствах; и др. Стоимость некоторых из обнаруженных веществ на мировом рынке превышает 100 \$/г. В связи с этим особого внимания заслуживает существующая возможность выделения ценных веществ в чистом виде или в виде узких фракций.

Применение алкилирования с интенсификацией ультразвуком [11] позволило увеличить выход битумов до 52% (больше на 225%) в сравнении с «классической» экстракцией по методу Грефе, где выход составил 16%. Данные о содержании восков, смол и их составляющих приведены в Табл. 2.

Таблица 2. Выход битумов и их составляющих

Table 2. Yield of bitumen and their components

№ п/п	Фракция	Выход фракции	Суммарный выход битумов	Омыляемые	Неомыляемые	Потери при разделении
1	Воск	23,2	52,0	15,9	6,6	0,7
2	Смола	28,8		24,7	3,0	1,1

Примечание. Погрешность измерений – не более 2%.

Таблица 3. Результаты технического и элементного анализа жидкого гумата, %

Table 3. Results of technical and elemental analysis of liquid humate, %

Образец	W ^a	A ^d	H ^{daf}	C ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} , по разности
	%				
ГК из жидкого ГП	6,1	1,1	5,1	56,1	38,8
У _{ост} после извлечения жидкого ГП	11,8	27,4	6,0	53,7	40,4

Примечание. Погрешность измерений – менее 2%.

По данным лабораторных испытаний фитостимулирующей активности образцов установлено, что все тестируемые образцы оказывают положительное влияние на энергию прорастания (ЭП) семян пшеницы [15]. Обработка семян пшеницы раствором ОСм с концентрацией 0.0005% оказала наибольшее положительное влияние на ЭП. Таким образом, полученные данные демонстрируют возможность применения ОСм при стимулировании наземной растительности, рекультивации нарушенных земель и укреплении грунтов [15].

По схеме (рис.4) был получен укрупненный образец жидкого гумата с массовым содержанием HumK– 4,26% (Табл. 3).

Апробация методики получения жидкого гумата показала [14], что выход HumK 33,7% (в пересчете на исходный уголь *daf*) превышает выход (22,1%) по ГОСТ 9517-94 на 52,5%. Это объясняется увеличенной тониной помола и площадью контакта бурого угля с водным раствором щелочи для процесса экстракции. Размер частиц бурого угля в апробированной методике – менее 50 мкм, в ГОСТ 9517-94 – менее 200 мкм.

Стоит отметить, что по методике ГОСТ 9517-94 экстракция ГВ проводится с дополнительным нагревом до температуры кипения реакционной смеси в течении 120 минут, а также с большим расходом щелочи (уголь-щелочь в пропорции 1:1). В разработанной нами технологии отсутствует дополнительный нагрев, снижена продолжительность процесса до 30 минут при увеличении выхода ГВ и значительно снижен расход щелочи (пропорция уголь-щелочь 4:1).

Полученный укрупненный образец жидкого гумата был протестирован в промышленных полевых условиях в Кемеровской обл. (КХ «Бекон») [13]. Обработано 90 га картофеля «Гала» и 80 га пшеницы «Ирень». Жидкий гумат применялся при гербицидной обработке, что позволило значительно повысить урожай [13]:

– в 2020 г. картофель – 182 ц/га, пшеница – 37 ц/га.

– в 2021 г. картофель – 300 ц/га, пшеница – 50 ц/га.

Типичные показатели урожайности контрольных полей (без обработки гуматами) в период 2020-2021 гг. составили: картофель – 165 ц/га, пшеница – 33 ц/га. Отмечен низкий расход препарата (0,5 л/га по пшенице, 1,0 по картофелю л/га), значительная прибавка урожайности и экономическая эффективность применения [13]. Были получены акты испытаний гуматов.

Заключение

Российская Федерация располагает огромными запасами ископаемых углей, более 50% запасов относятся к бурым углям, которые на данный момент используются в качестве низкокалорийного топлива по месту добычи. Альтернативным путем использования этих углей является комплексная экстракционная переработка в востребованные гуминовые и липидные вещества. Данный подход к переработке бурых углей не несет вреда экологии – отсутствует эмиссия углекислого газа и других вредных компонентов в атмосферу.

В рамках экстракционной переработки к особо перспективным отечественным месторождениям можно отнести [21, 22]: Барандатское (33,5 млрд т, содержание свободных гуминовых кислот 20-70%); Маячное (38,4 млн т, битуминозность 15%); Свободное (более 1600 млн т, битуминозность 11,7%); Хабаровское (334 млн т, битуминозность 11,3%) и др.

В современных реалиях остро встает необходимость замены импортируемой зарубежной продукции, полученной из бурых углей, и развития отечественной технологии их глубокой переработки. Имеющиеся в Институте угля и углехимии ФИЦ УУХ СО РАН разработки могут стать «начальной точкой» для создания отечественной комплексной экстракционной переработки бурых углей с получением широкого ряда продуктов на базе восков, смол и гуминовых веществ [13].

Разработанные нами методики выделения гуминовых и липидных веществ из бурых углей Тисульского и Тюльганского месторождений отличаются отсутствием эмиссии углекислого газа в атмосферу и обеспечивают высокий выход конечного продукта в сравнении со стандартными методиками: по гуминовым кислотам на 52,5%, по битумам на 225%. Полученный продукт проявил высокую биологическую активность по отношению к пшенице и картофелю и может быть рекомендован для стимулирования наземной растительности, рекультивации нарушенных земель и укрепления грунтов [13, 15].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект №121031500124-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобылев С. В. Минприроды оценили обеспеченность России запасами угля [Электронный ресурс] // ТАСС: ведущее государственное информационное агентство России. URL: <https://tass.ru/ekonomika/11360419> (дата обращения 22.11.2022).
2. Авгушевич И. В., Сидорук Е. И., Броневец Т. М. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. М.: «Реклама мастер», 2018. 576 с.
3. Таразанов И. Г., Губанов Д. А. Итоги работы угольной промышленности России за январь-декабрь 2019 года. Аналитический обзор // Уголь. 2020. №3. С. 54-69.
4. Смирнов М., Добромелов М., Будаев С. Утилизация отходов углеобогащения путем брикетирования шламов [Электронный ресурс] // dprom.online: сетевое издание. URL: <https://dprom.online/chindustry/utilizatsiya-otodov-ugleobogashheniya-putyom-briketirovaniya-shlamov-bez-ispolzovaniya-svyazuyushih-veshhestv/> (дата обращения 22.11.2022).
5. Князев А. А. Эффективность использования окисленных углей Канско-Ачинского бассейна. Автореф. дис. канд. эконом. наук. Ленинград, 1990. 16 с.
6. Белькевич П. И., Голованов Н. Г., Долидович Е. Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск : Наука и техника, 1989. 125 с.
7. Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. Исследование состава н-гептанового и спиртобензольного экстракта бурого угля для выделения биологически активных веществ // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 6. С. 685-691.
8. Белькевич П. И., Голованов Н. Г. Воск и его технические аналоги. Минск : Наука и техника, 1980. 176 с.
9. Global Industry Analysts Inc. Humic Acid - Global Market Trajectory & Analytics, 2019-2027 [Электронный ресурс] // Research and Markets: the world's largest market research store. URL: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5030030/humic-acid-global-strategic-business-report> (дата обращения 22.11.2022).

22.11.2022).

10. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области – Кузбасса в 2019 году [Электронный ресурс] // Экология и природные ресурсы Кемеровской области — Кузбасса. URL: http://ecokem.ru/wp-content/uploads/2020/02/doclad_2019.pdf (дата обращения 22.11.2022).

11. Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Исмагилов З. Р. Ультразвуковое воздействие как способ увеличения выхода битумоидов при О-алкилировании бурого угля // Химия твердого топлива. 2021. № 5. С. 45-55.

12. Способ получения буроугольного воска из бурого угля: пат. RU 2768872 С9 Рос. Федерация. Заявл. №2020144393, 31.12.2020; опубл. 23.06.2022, Бюл. № 18. 9 с.

13. Исмагилов З. Р., Жеребцов С. И., Вотолин К. С., Малышенко Н. В., Шпакодраев К. М. Комплексная переработка бурых углей с получением горного воска и гуминовых препаратов // Наука и технологии Сибири. 2022. № 5. С. 9–18.

14. Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Исмагилов З. Р. Исследование влияния параметров измельчения бурого угля на выход и структурно-групповой состав гуминовых кислот // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 6. С. 576–583.

15. Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Исмагилов З. Р. Характеристика липидных и гуминовых субстанций, выделенных из бурого угля Тюльганского месторождения // Химия твердого топлива. 2022. № 4. С. 11–19.

16. Воронина Л. П., Якименко О. С., Терехова В. А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрехимия. 2012. № 6. С. 50–57.

17. Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Смотрина О. В. Получение и оценка биологической активности комплексных гранулированных гуматных удобрений // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 351–356.

18. Bajpai V. K., Sonwal S., Hwang S. K., Shukla S., Khan I., Dey D. K., Chen L., Simal-Gandara J., Xiao J., Huh Y. S., Han Y. K. Sugirol, a diterpenoid: therapeutic actions and molecular pathways involved // Pharmacological Research. 2021. V. 163. P. 1-10.

19. PubChem – база данных химических соединений и смесей [Электронный ресурс] // Национальный центр биотехнологической информации. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (дата обращения 28.11.2022).

20. PubMed – поисковая система по биомедицинским исследованиям [Электронный ресурс] // Национальный центр биотехнологической информации. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/> (дата обращения 28.11.2022).

21. Головин Г. С., Зырянова Е. В., Гюльмалиев А. М. Предпосылки создания в России производства горного воска // Российский химический журнал. 1994. № 5. С. 80–82.

22. Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. Экстракция и компонентный состав битумоидов твердых горючих ископаемых (обзор) // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018. № 1. С. 169-180.

© 2023 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Вотолин Константин Сергеевич, к.х.н., Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18), e-mail: votolin_ks@mail.ru

Жеребцов Сергей Игоревич, д.х.н., Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18), e-mail: sizh@yandex.ru

Шпакодраев Кирилл Михайлович, к.х.н., Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18), e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

Малышенко Наталья Васильевна, к.х.н., Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18), e-mail: profkemsc@yandex.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович, д.х.н., академик РАН, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18), e-mail: zinfer1@mail.ru

Исачкова Ольга Александровна, к.с.-х.н., Кемеровский научно-исследовательский Институт сельского хозяйства, филиал Сибирского федерального научного центра агробиотехнологий РАН, (650510, п

Новостройка, р-н Кемеровский, ул Центральная, д. 47), e-mail: isachkova2410@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Вотолин Константин Сергеевич – обзор соответствующей литературы, выводы, написание текста, проведение эксперимента.

Жеребцов Сергей Игоревич – концептуализация исследования, постановка исследовательской задачи, научный менеджмент.

Шпакодраев Кирилл Михайлович – сбор и анализ данных, проведение эксперимента, выводы, написание текста.

Малышенко Наталья Васильевна – проведение эксперимента, сбор и анализ данных, выводы.

Исмагилов Зинфер Ришатович – концептуализация исследования, постановка исследовательской задачи, научный менеджмент.

Исачкова Ольга Сергеевна – сбор и анализ данных, выводы.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

REDUCING THE CARBON FOOTPRINT OF THE COAL INDUSTRY BY PROCESSING BROWN COAL INTO HUMIC AND LIPID SUBSTANCES FOR AGRICULTURE AND INDUSTRY

Konstantin S. Votolin ¹, Sergey I. Zherebtsov ¹,
Kirill M. Shpakodraev ¹, Natalya V. Malysenko ¹,
Zinfer R. Ismagilov ¹, Olga A. Isachkova ²

¹Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

²Kemerovo Scientific Research Institute of Agriculture, branch of the Siberian Federal Scientific Center for Agrobiotechnologies RAS

*for correspondence: votolin_ks@mail.ru



Article info

Received:

26 January 2023

Accepted for publication:

10 May 2023

Accepted:

25 May 2023

Published:

15 June 2023

Keywords: brown coal, humic substances, humic acids, bitumen, mountain wax, extraction resin, biological activity, phytoactivity index

Abstract.

Currently, brown coal is mainly used as a low-calorie solid fuel in small-scale power generation and boiler houses and makes a significant contribution to the emission of carbon dioxide and other harmful components into the atmosphere. In order to reduce the carbon footprint, it is necessary to look for alternative technologies for the use of these coals, implemented without carbon dioxide emissions. One of these technologies is the extraction of humic substances for use in agriculture and in various industries. We have developed methods for isolating humic and lipid substances from brown coals of the Tisulskoye and Tyulganskoye deposits. An increased yield of the final product was achieved in comparison with standard methods: for humic acids by 52.5%, for bitumen by 225%. The initial coals, isolated humic substances and bitumens were characterized by technical and elemental analysis. A number of biologically active individual compounds were identified as part of bitumen by GC/MS method. The results of testing the biological activity of a mixture of saponifiable bitumen resins and humic substances on wheat seeds of the Iren variety are presented. It has been established that this mixture exhibits high biological activity in relation to wheat seeds. Field tests of enlarged samples of humic substances showed a high yield increase when processing Iren spring wheat and Gala potatoes. The prospects for the use of products of deep processing of brown and substandard coals in various industries are given.

For citation: Votolin K.S., Zherebtsov S.I., Shpakodraev K.M., Malysenko N.V., Ismagilov Z.R.I., Isachkova O.A. Reducing the carbon footprint of the coal industry by processing brown coal into humic and lipid substances for agriculture and industry. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the

REFERENCES

1. Bobylev S.V. Minprirody ocenili obespechennost' Rossii zapasami uglya [Elektronnyj resurs]. TASS: vedushchee gosudarstvennoe informacionnoe agentstvo Rossii. URL: <https://tass.ru/ekonomika/11360419> (data obrashcheniya 22.11.2022).
2. Avgushevich I.V., Sidoruk E.I., Bronovec T.M. Standartnye metody ispytaniya uglej. Klassifikacii uglej. M.: «Reklama master», 2018. 576 s.
3. Tarazanov I.G., Gubanov D.A. Itogi raboty ugol'noj promyshlennosti Rossii za yanvar'-dekabr' 2019 goda. Analiticheskij obzor. *Ugol'*. 2020; 3:54-69.
4. Smirnov M., Dobromelov M., Budaev S. Utilizaciya othodov ugleobogashcheniya putyom briketirovaniya shlamov [Elektronnyj resurs]. dprom.online: setevoe izdanie. URL: <https://dprom.online/chindustry/utilizatsiya-othodov-ugleobogashcheniya-putyom-briketirovaniya-shlamov-bez-ispolzovaniya-svyazuyushhih-veshhestv/> (data obrashcheniya 22.11.2022).
5. Knyazev A.A. Effektivnost' ispol'zovaniya okislennyh uglej Kansko-Achinskogo bassejna. Avtoref. dis. kand. ekonom. nauk. Leningrad, 1990. 16 s.
6. Bel'kevich P.I., Golovanov N.G., Dolidovich E.F. Bitumy torfa i burogo uglya / Minsk: Nauka i tekhnika; 1989. 125 c.
7. Shpakodraev K.M., Zherebcov S.I., Ismagilov Z.R. Issledovanie sostava n-heptanovogo i spirtobenzol'nogo ekstrakta burogo uglya dlya vydeleniya biologicheskii aktivnyh veshchestv. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2019; 27(6):685-691.
8. Bel'kevich P.I., Golovanov N.G. Vosk i ego tekhnicheskie analogi. Minsk: Nauka i tekhnika; 1980. 176 s.
9. Global Industry Analysts Inc. Humic Acid - Global Market Trajectory & Analytics, 2019-2027 [Elektronnyj resurs] // Research and Markets: the world's largest market research store. URL: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5030030/humic-acid-global-strategic-business-report> (data obrashcheniya 22.11.2022).
10. Doklad o sostoyanii i ohrane okruzhayushchej sredy Kemerovskoj oblasti – Kuzbassa v 2019 godu [Elektronnyj resurs] // Ekologiya i prirodnye resursy Kemerovskoj oblasti — Kuzbassa. URL: http://ecokem.ru/wp-content/uploads/2020/02/doclad_2019.pdf (data obrashcheniya 22.11.2022).
11. Shpakodraev K.M., Zherebcov S.I., Malysenko N.V., Votolin K.S., Ismagilov Z.R. Ul'trazvukovoe vozdejstvie kak sposob uvelicheniya vyhoda bitumoidov pri O-alkilirovanii burogo uglya. *Himiya tverdogo topliva*. 2021; 5:45-55.
12. Sposob polucheniya burougol'nogo voska iz burogo uglya: pat. RU 2768872 C9 Ros. Federaciya. Zayavl. №2020144393, 31.12.2020; opubl. 23.06.2022, Byul. № 18. 9 s.
13. Ismagilov Z.R., Zherebcov S.I., Votolin K.S., Malysenko N.V., Shpakodraev K.M. Kompleksnaya pererabotka buryh uglej s polucheniem gornogo voska i guminovyh preparatov. *Nauka i tekhnologii Sibiri*. 2022; 5:9-18.
14. Votolin K.S., Zherebcov S.I., Smotrina O.V., Ismagilov Z.R. Issledovanie vliyaniya parametrov izmel'cheniya burogo uglya na vyhod i strukturno-grupповoj sostav guminovyh kislot. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2019; 27(6):576-583.
15. Shpakodraev K.M., Zherebcov S.I., Malysenko N.V., Votolin K.S., Ismagilov Z.R. Harakteristika lipidnyh i guminovyh substancij, vydelenykh iz burogo uglya Tyul'ganskogo mestorozhdeniya. *Himiya tverdogo topliva*. 2022; 4:11-19.
16. Voronina L.P., Yakimenko O.S., Terekhova V.A. Ocenka biologicheskoy aktivnosti promyshlennyh guminovyh preparatov. *Agrohimiya*. 2012; 6:50-57.
17. Votolin K.S., Zherebcov S.I., Smotrina O.V. Poluchenie i ocenka biologicheskoy aktivnosti kompleksnyh granulirovannyh gumatnyh udobrenij. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2017; 25(3):351-356.
18. Bajpai V.K., Sonwal S., Hwang S.K., Shukla S., Khan I., Dey D.K., Chen L., Simal-Gandara J., Xiao J., Huh Y.S., Han Y.K. Sugiol, a diterpenoid: therapeutic actions and molecular pathways involved. *Pharmacological Research*. 2021; 163:1-10.
19. PubChem – baza dannyh himicheskiih soedinenij i smesej [Elektronnyj resurs]. Nacional'nyj centr biotekhnologicheskoy informacii. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (data obrashcheniya 28.11.2022).
20. PubMed – poiskovaya sistema po biomedicinskim issledovaniyam [Elektronnyj resurs] // Nacional'nyj centr biotekhnologicheskoy informacii. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/> (data obrashcheniya 28.11.2022).
21. Golovin G.S., Zyryanova E.V., Gyl'maliev A.M. Predposylki sozdaniya v Rossii proizvodstva gornogo voska. *Rossijskij himicheskij zhurnal*. 1994; 5:80-82.
22. Shpakodraev K.M., Zherebcov S.I., Ismagilov Z.R. Ekstrakciya i komponentnyj sostav bitumoidov tverdyh goryuchih iskopaemyh (obzor). Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2018; 1:169-180.

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Konstantin S. Votolin, Cand. Sc. in Chemistry, Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18), e-mail: votolin_ks@mail.ru

Sergey I. Zherebtsov, Dr. Sc. in Chemistry, Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18), e-mail: sizh@yandex.ru

Kirill M. Shpakodraev, Cand. Sc. in Chemistry, Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18), e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

Natalya V. Malysenko, Cand. Sc. in Chemistry, Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18), e-mail: profkems@yandex.ru

Zinifer R. Ismagilov, Dr. Sc. in Chemistry, academician of the RAS, Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18), e-mail: zinifer1@mail.ru

Olga A. Isachkova, Cand. Sc. in Agriculture, Kemerovo Scientific Research Institute of Agriculture, branch of the Siberian Federal Scientific Center for Agrobiotechnologies RAS, (650510, Novostroyka village, Kemerovo district, Central st., 47), e-mail: isachkova2410@mail.ru

Contribution of the authors:

Konstantin S. Votolin – review of the relevant literature, conclusions, writing the text, conducting the experiment.

Sergey I. Zherebtsov – conceptualization of research, formulation of research tasks, scientific management.

Kirill M. Shpakodraev – data collection and analysis, conducting an experiment, conclusions, writing a text.

Natalya V. Malysenko – conducting an experiment, collecting and analyzing data, conclusions.

Zinifer Rishatovich Ismagilov – conceptualization of research, formulation of research tasks, scientific management.

Olga A. Isachkova – data collection and analysis, conclusions.

All authors have read and approved the final manuscript.

