

УДК 661.152.2

DOI: 10.15372/ChUR2019176

## Исследование влияния параметров измельчения бурого угля на выход и структурно-групповой состав гуминовых кислот

К. С. ВОТОЛИН<sup>1</sup>, С. И. ЖЕРЕБЦОВ<sup>1</sup>, О. В. СМОТРИНА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: kostvot@mail.ru

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Изучено влияние “сухого” (на воздухе) и “мокрого” (в жидкости) способов измельчения бурого угля на эффективность помола, выход и структурно-групповой состав извлекаемых гуминовых кислот (ГК). Нарботаны укрупненные образцы жидкого и порошкового гуминового препарата из бурого угля Тисульского месторождения (участок Кайчакский). Образцы получены на оригинальной установке, позволяющей достигать высокого выхода ГК из бурого угля, путем сверхтонкого помола сырья в сухом виде или в присутствии водного раствора щелочи. Приведены технические характеристики и режимы работы оборудования. Все образцы охарактеризованы при помощи технического и элементного анализа, <sup>13</sup>C ЯМР (CPMAS) и ИК-Фурье спектроскопии. Определен гранулометрический состав и площадь удельной поверхности образцов угля после “сухого” и “мокрого” помола. Установлено, что “мокрый” способ помола позволяет достичь более полного извлечения ГК из бурого угля благодаря увеличению площади поверхности контакта щелочи и угля. При этом оба способа измельчения не оказывают существенного влияния на структурно-групповой состав извлекаемых ГК.

**Ключевые слова:** бурый уголь, гуминовые кислоты, гуминовые препараты, структурные параметры

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно возрос интерес к гуминовым веществам (ГВ), применяемым в ряде отраслей промышленности, в частности сельском хозяйстве, в качестве высокоэффективных стимуляторов роста растений [1–4].

Увеличение спроса на ГВ сопровождается поиском перспективных видов сырья и модернизацией технологических схем их получения [1]. На современном этапе научно-технического прогресса наиболее перспективное гуматсодержащее сырье – бурый уголь, который может применяться не только в качестве низкокачественного топлива, но и как источник биологически активных веществ [5].

Основное направление дальнейшего развития технологий получения ГВ – достижение максимального выхода целевого продукта. При этом основным технологическим приемом выделения ГВ каустобиолитов является щелочная экстракция – процесс щелочного гидролиза органической массы угля и извлечение гуминовых препаратов (ГП) в виде водорастворимых солей – гуматов Na, K, NH<sub>4</sub> и др.

Ранее было установлено [6, 7], что параметры щелочной экстракции (количество щелочи, температура и продолжительность процесса) влияют на структурно-групповой состав ГВ: относительно “жесткие” условия щелочной экстракции (концентрация водного раствора NaOH 5 %, температура 98 °C и продолжительность процесса

5.5 ч) положительно сказываются на выходе, но негативно – на содержании ароматических фрагментов у извлекаемых ГК. Наличие таких фрагментов отражает степень ароматичности  $f_a$  – параметр, вычисляемый по данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS). В свою очередь, снижение данного параметра у ГК приводит к уменьшению их биологической активности по отношению к растениям [8–10]. Эту зависимость можно объяснить тем, что параметр  $f_a$  показывает содержание ароматических фрагментов в молекуле ГК, в том числе фенольных гидроксилы, способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усиливать эти процессы согласно теории Баха–Паладина–Сент-Дьерди [11].

Таким образом, при разработке новых технологических приемов извлечения биологически активных ГК, направленных на повышение выхода продукта, рекомендуется контролировать и по возможности избегать снижения содержания ароматических фрагментов в ГК (параметр  $f_a$ ) в процессе их извлечения.

Известно, что активность протекания процесса щелочной экстракции симбатна изменению площади поверхности твердого сырья [12]. Таким образом, повысить выход ГК возможно путем многостадийного измельчения бурого угля, тем самым достигая высокой тонины помола. Существует два основных способа измельчения частиц: “сухой” (в воздухе или инертном газе) и “мокрый” (в воде или другой жидкости) [12, 13].

Предполагается, что при тонком и сверхтонком помоле бурого угля значительно повышается выход ГК с сохранением высокого содержания ароматических фрагментов, а следовательно, и высокой биологической активности по отношению к растениям [8–10]. Достичь максимальной степени измельчения угля возможно “мокрым” помолом, который зачастую более рационален

по сравнению с “сухим” [12, 13]: процесс оптимизирован благодаря эффекту очистки поверхности мелющих тел жидкостью и отсутствию слипания и спрессовывания частиц материала, минимуму нагрева и пыления измельчаемого материала, облегчению выгрузки материала и транспортировки по технологической линии и др. Также “мокрый” помол отличается пониженными удельными энергозатратами (до 30 % в сравнении с “сухим”) и более равномерной крупностью частиц на выходе [14].

Цель работы – сравнение “сухого” и “мокрого” способов измельчения угля; испытание оригинальной установки, созданной с целью достижения максимального выхода ГК из бурого угля путем сверхтонкого помола “сухим” (получение порошкового ГП) и “мокрым” (получение жидкого ГП) способами; исследование полученных укрупненных образцов ГП методами  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) и ИК-Фурье спектроскопии для оценки влияния параметров измельчения угля на структурно-групповой состав, а следовательно, биологическую активность ГК.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения влияния присутствия жидкости на степень измельчения бурого угля и выход ГК проведено измельчение угля “сухим” (порошковый ГП) и “мокрым” (жидкий ГП) способами, совмещенное с щелочной экстракцией. Предполагается, что добавка воды при неизменных параметрах работы оборудования повлияет на степень измельчения угля и выход ГК.

Из бурого угля Тисульского месторождения (участок Кайчакский) – БУТС – получены образцы ГП, характеристики которого представлены в табл. 1. Гуминовые кислоты, выделенные из гуматов натрия (ГК HumNa), в аналитических целях

ТАБЛИЦА 1

Результаты технического и элементного анализа образцов бурого угля (БУТС), остаточного угля и ГК, %

Образец	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	(O + N + S) <sup>daf</sup> , по разности	(HA) <sub>t</sub> <sup>daf</sup> , (HumNa)
БУТС	8.3	10.3	48.3	61.4	5.0	33.5	22.1
ГК HumNa БУТС	3.8	1.9	н/о	59.8	3.5	36.7	н/о
У <sub>ост</sub> HumNa БУТС	2.8	16.4	49.5	52.3	4.3	43.5	н/о

Примечание. W<sup>a</sup> – влага аналитическая, A<sup>d</sup> – зольность на сухую пробу, V<sup>daf</sup> – содержание летучих веществ, daf – сухое беззольное состояние образца, C, H, O, S, N – содержание элементов; (HA)<sub>t</sub><sup>daf</sup> – выход свободных гуминовых кислот (по ГОСТ 9517-94 [15]); HumNa – гумат натрия; ГК – гуминовые кислоты; У<sub>ост</sub> HumNa – остаточный уголь после извлечения HumNa; н/о – не определяли.

получены по методике определения выхода свободных ГК (1 % раствор NaOH, 98 °С, 2 ч) [15].

### Методы исследования

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердом теле регистрировали с помощью прибора Bruker Avance III 300 WB (Германия) при частоте 75 МГц и с частотой вращения образца 5 кГц с использованием методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом (CPMAS).

По данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  рассчитывали структурно-групповые параметры образцов ГК по приведенным формулам [16, 17]:

1) степень ароматичности  $f_a$ :

$$f_a = C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}};$$

2) гидрофильно-гидрофобный параметр  $f_{h/h}$ :

$$f_{h/h} = (C_{\text{=O}} + C_{\text{COOH}} + C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}}) / (C_{\text{Ar}} + C_{\text{Alk}});$$

3) ароматичность/алифатичность  $f_{\text{ar/al}}$ :

$$f_{\text{ar/al}} = (C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}}) / (C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}} + C_{\text{Alk}})$$

Регистрация ИК-спектров проводилась в сухом KBr с помощью ИК-Фурье спектрофотометра “Инфралюм ФТ-801” (Россия) при разре-

шении 4 см с накоплением 64 сканов в диапазоне 4000–500  $\text{cm}^{-1}$ . Соотношение KBr/образец = 1 : 200. Интерпретация спектров выполнялась согласно литературным источникам [18, 19].

### Методика синтеза

Наработку жидких и порошковых ГП осуществляли на оборудовании опытно-экспериментального стенда по отработке базовых технологий получения ГП в составе Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН согласно технологической схеме (рис. 1).

В случае наработки порошкового ГП вертикальная центрифуга не задействовалась.

Получение образцов ГП проходило в две стадии: предварительное дробление и тонкий помол угля совместно с щелочной экстракцией.

**Предварительное дробление.** Общая стадия для “мокрого” и “сухого” способа. Осуществляется на молотковой дробилке. Паспортные данные дробилки, режим работы и требование к сырью представлены в табл. 2.

Далее при получении жидкого и порошкового ГП задействована оригинальная установка (рис. 2) – шаровая виброцентробежная мельница

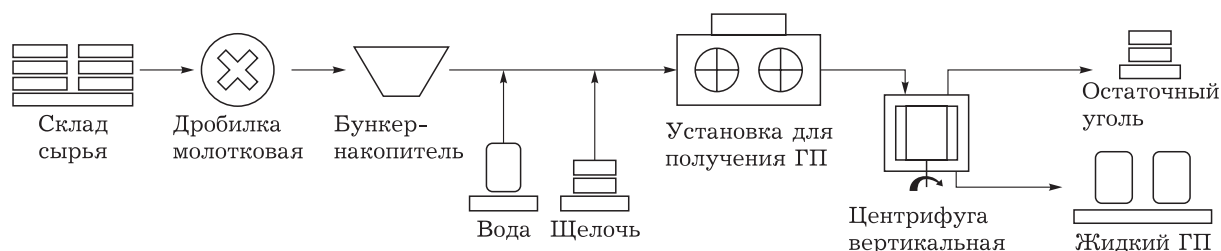


Рис. 1. Технологическая схема получения ГП.

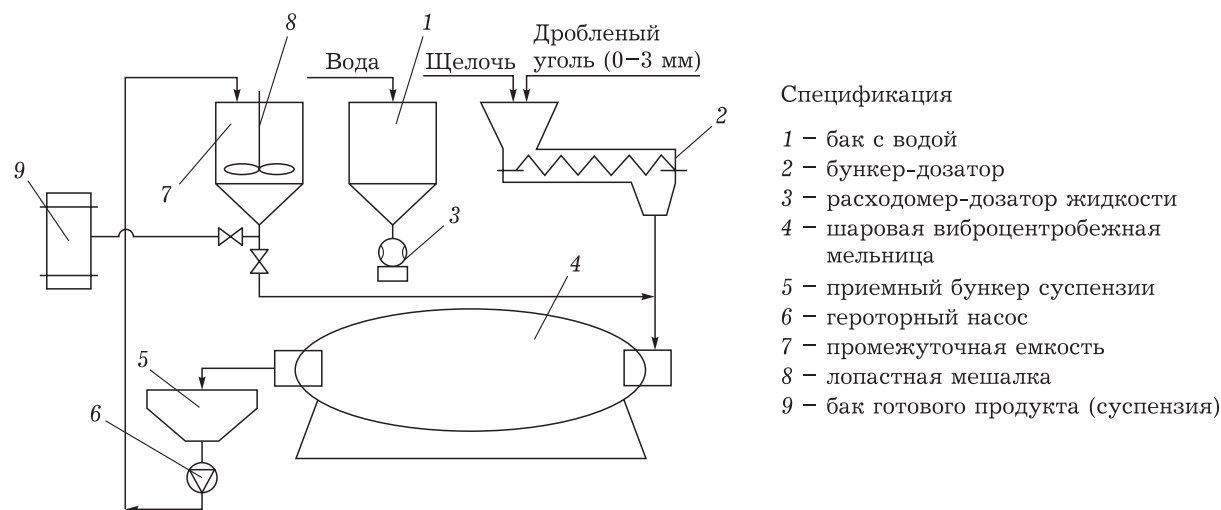


Рис. 2. Оригинальная установка для получения жидкого гуминового биостимулятора [20].

ТАБЛИЦА 2

Технические характеристики оборудования

Параметр	Значение
<b>Молотковая дробилка</b>	
Размеры ротора, мм:	
диаметр	300
длина	200
Размер куска, загружаемого материала, не более, мм	50
Размер ячейки колосниковой решетки, мм	3
Частота вращения ротора, об./мин	3000
Установочная мощность, кВт	4.0
Раздробленный уголь, мм	0–3
<b>Шаровая виброцентробежная мельница (ЗАО “НОВИЦ”) в составе оригинальной установки</b>	
Количество помольных барабанов, шт.	2
Количество помольных камер в барабане, шт.	2
Диаметр/масса мелющих шаров, мм/кг:	
Первая камера	15/9.1
Вторая камера	10/14.6
Объем помольных камер в барабане, дм <sup>3</sup> :	
Первая камера	2.85
Вторая камера	7.12
Установленная мощность, кВт	11

ца (ЗАО “НОВИЦ”, Россия) (см. табл. 2), дополненная вспомогательным оборудованием, закрепленным на специальной раме. На данную конструкцию авторами получен патент РФ на полезную модель “Установка для получения жидкого гуминового биостимулятора” [20]. Установка может работать как в “сухом” режиме (без добавления воды), так и в “мокром” (с добавлением воды).

**“Сухой” способ измельчения.** Для получения сухого ГП предварительно мелкодробленый (на молотковой дробилке) бурый уголь с размером частиц не более 3 мм загружается в бункер-дозатор (2) оригинальной установки (см. рис. 2) с добавкой NaOH. Запускается шаровая мельница (4) и весовой бункер-дозатор (2), в результате сухая смесь подается по гибкому трубопроводу в загрузочную секцию помольных барабанов шаровой мельницы (4). Далее происходит тонкое измельчение частиц угля и щелочи мелющими телами – металлическими шарами в двух помольных секциях. Измельчение осуществляется за счет суммарного воздействия виброударных, раздавливающих и истирающих нагрузок. Производительность мельницы напрямую зависит от количества подаваемого материала и частоты колебаний барабанов. На выходе порошок ГП попадает в приемный бункер (5), после чего в транспортную тару.

**“Мокрый” способ измельчения.** Работа установки (см. рис. 2) при получении жидкого ГП осуществляется иным образом. Бак для воды (1) с дозатором (3) наполняется необходимым количеством воды. В весовой бункер-дозатор (2) загружается смесь бурого угля и щелочи с размером частиц не более 3 мм. Запускается шаровая мельница (4). Вода самотеком подается по трубам в загрузочную секцию помольных барабанов. Далее включается в работу весовой бункер-дозатор (2), сухая смесь, падая по гибкому трубопроводу, встречается с водой из дозатора (3) и переносится в загрузочную секцию помольных барабанов шаровой мельницы (4). В помольных барабанах происходит измельчение и перемешивание частиц твердого горючего ископаемого и щелочи в водной среде, в результате чего происходит экстракция ГВ водно-щелочным раствором. Полученная высокодисперсная суспензия по гибкому трубопроводу поступает в приемный бункер суспензии (5), оборудованный героторным насосом (6). Далее суспензия героторным насосом (6) перекачивается в промежуточную емкость (7), оборудованную мешалкой (8), для предотвращения оседания суспензии. Из промежуточной емкости (7) по трубопроводу суспензия самотеком поступает в баки готового продукта (9). Затем происходит отделение непрореагировавшего остаточного угля от жидкого ГП на вертикальной центрифуге.

В обоих случаях процесс измельчения частиц угля совмещен с выщелачиванием, позволяя вновь образованным поверхностям контакта угля взаимодействовать с щелочью. Данный процесс значительно сокращает время выщелачивания ГК в сравнении с традиционной технологией, состоящей из трех дискретных стадий: предварительное дробление, тонкий помол и щелочная экстракция ГК из бурого угля.

#### Анализ биологической активности

Полученный жидкий ГП протестирован на биологическую активность по отношению к семенам яровой пшеницы “Ирень”. Биологическую активность ГП определяли согласно методике [4, 8] – по величине индекса фитоактивности (ИФ) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). Индекс фитоактивности является обобщающим индексом и вычисляется как средняя величина суммы показателей ЭП, ВП и ДК, выраженной в долях единицы:

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

где ЭП, ВП и ДК средние величины по трем лоткам (% к контролю).

Семена проращивали в специальных растительных между слоями увлажненной фильтровальной бумаги. Повторность эксперимента трехкратная: по 50 семян в лотке для каждой концентрации ГК и столько же для контроля. ЭП, ВП и ДК замеряли на пятые сут. Семена проращивали при постоянной температуре 20 °С в темноте. Часть семян обрабатывалась (однократно) 0.0005, 0.005 и 0.01 % раствором жидкого ГП, а часть смачивалась дистиллированной водой (контроль).

Относительная ошибка во всех экспериментах составляла 3–5 % для уровня значимости  $\alpha = 0.05$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рецептура и параметры работы оборудования представлены в табл. 3.

Полученные ГП охарактеризованы при помощи технического и элементного анализа (табл. 4).

Для оценки эффективности измельчения БУТС после предварительного дробления на молотковой дробилке и последующего “сухого” и “мокрого” тонкого помола на оригинальной установке проводилось определение гранулометрического состава образцов (табл. 5): угля БУТС после молотковой дробилки; сухого ГП, промытого водой от щелочи и ГК ( $Y_{\text{ост}}$  сухого ГП); остаточного угля, отделенного от жидкого ГП на центрифуге, промытого водой от щелочи и ГК ( $Y_{\text{ост}}$  жидкого ГП). Ситовый анализ проводили согласно ГОСТ [21].

Результаты ситового анализа показали, что содержание фракции 0–50 мкм “мокрого” помола на 16.7 % больше по сравнению с “сухим” (см. табл. 5), что свидетельствует о более высокой эффективности измельчения и образовании новых поверхностей выщелачивания ГК.

Зная гранулометрический состав (см. табл. 5) и истинную плотность бурого угля, возможно расчетным методом [22] определить площадь удельной поверхности угля на каждом этапе измельчения. При расчете удельной поверхно-

ТАБЛИЦА 3

Рецептура и параметры работы оригинальной установки

Характеристика	“Сухой” помол	“Жидкий” помол
<b>Рецептура</b>		
Соотношение сырья по массе (уголь/щелочь/вода)	4 : 1 : 0	4 : 1 : 40
<b>Параметры работы оригинальной установки</b>		
Гранулометрический состав угля на входе, мкм	0–3000	0–3000
То же, на выходе, мкм	0–160	0–50
Степень измельчения угля	107	137
Производительность установки, кг/ч:		
по углю	15.0	20.0
по ГК (100 %)	2.3	5.5
Количество проходов сырья через помольные камеры	1	1
Частота колебания помольных барабанов, Гц	7.5	7.5
Дополнительный подвод тепла	Отсутствует	Отсутствует

ТАБЛИЦА 4

Результаты технического и элементного анализа полученных ГП, ГК и остаточного угля ( $Y_{\text{ост}}$ ), %

Образец	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	(O + N + S) <sup>daf</sup> , по разности	(HA) <sub>t</sub> <sup>daf</sup> , (HumNa)
“Сухой” помол						
Сухой ГП	7.5	32.5	69.3	5.4	25.3	20.4
ГК из сухого ГП	5.2	1.7	64.5	4.0	31.5	н/о
$Y_{\text{ост}}$ сухого ГП	9.3	20.8	67.5	5.4	27.1	н/о
“Мокрый” помол						
ГК из жидкого ГП	6.1	1.1	56.1	5.1	38.8	н/о
$Y_{\text{ост}}$ жидкого ГП	11.8	27.4	53.7	6.0	40.4	н/о

Примечание. н/о – не определяли.

сти не учитывалась пористость угля. Истинную плотность бурого угля приняли равной 1.25 согласно литературным источникам [23, 24]. Установлено, что применение “мокрого” помола приводит к увеличению удельной поверхности частиц угля по сравнению с “сухим” помолом на 14.6 % (табл. 6). Благодаря этому удается добиться более полного выхода ГК из бурого угля. Для “сухого” способа выход ГК в расчете на исходный уголь составлял 18.8 %, а для “мокрого” – 33.7 % от  $d_{af}$ . Стоит отметить, что выход ГК в случае с жидким ГП (33.7 %) превышает анали-

тический выход по методике, описанной в ГОСТ 9517–94 (22.1 %), на 52.5 %.

Как уже отмечалось выше, структурно-групповой состав подвержен изменениям в процессе щелочной экстракции [6, 7]. Для изучения влияния способа измельчения угля на состав извлекаемых ГК образцы ГП исследованы при помощи  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии. Результаты  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии показали, что степень измельчения бурого угля и наличие воды при получении ГП слабо влияет на структурно-групповой состав ГК (табл. 7).

ТАБЛИЦА 5

Содержание фракции от общей массы, %

Образец	Фракция частиц на сите, мкм							Степень измельчения угля
	0–50	50–100	100–160	160–200	200–500	500–1000	1000–3000	
	Молотковая дробилка							
Дробленый уголь	<b>9.4</b>	<b>6.1</b>	<b>8.0</b>	<b>6.0</b>	<b>28.7</b>	<b>34.7</b>	<b>7.2</b>	10
	Молотковая дробилка + “сухой” помол на оригинальной установке							
$Y_{\text{ост}}$ сухого ГП	<b>75.8</b>	<b>11.1</b>	<b>10.8</b>	1.5	0.7	0.03	0.01	107
	Молотковая дробилка + “мокрый” помол на оригинальной установке							
$Y_{\text{ост}}$ жидкого ГП	<b>92.5</b>	2.3	1.3	1.4	0.8	0.4	0.1	137

Примечание. Жирным шрифтом выделено содержание основных фракций.

ТАБЛИЦА 6

Эффективность “мокрого” и “сухого” помола

Образец	Удельная поверхность частиц угля, $\text{cm}^2/\text{g}$	$(\text{HA})_t^{\text{daf}}$ , % (на исходный уголь)
Уголь после молотковой дробилки	328	–
$Y_{\text{ост}}$ сухого ГП	1571	18.8
$Y_{\text{ост}}$ жидкого ГП	1801	33.7

ТАБЛИЦА 7

Интегральные интенсивности спектральных областей и структурные параметры образцов углей и гуминовых кислот по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , %

Образец	Химический сдвиг, м. д.							Структурные параметры	
	220–187 C=O	187–165 COOH	165–145 C <sub>ar</sub> -O	145–108 C <sub>ar</sub>	108–90 C <sub>O-alk-O</sub>	90–48 C <sub>alk</sub> -O	48–5 C <sub>alk</sub>	$f_a$	$f_{a/al}$
	Исходный уголь								
БУТС	0.4	3.2	7.0	54.9	3.3	10.1	21.1	61.9	1.8
ГК из HumNa	1.0	8.2	6.7	51.0	3.4	7.3	22.4	57.8	1.7
$Y_{\text{ост}}$ HumNa	0.7	4.6	5.9	51.7	2.4	11.7	23.0	57.7	1.6
	Молотковая дробилка + “сухой” помол на оригинальной установке								
Сухой ГП	0.8	6.2	5.9	52.1	3.1	11.9	20.1	58.0	1.7
ГК сухого ГП	0.9	8.2	6.4	51.7	3.4	6.4	23.0	58.1	1.8
$Y_{\text{ост}}$ сухого ГП	1.4	5.0	6.8	52.5	3.8	13.0	17.5	59.3	1.7
	Молотковая дробилка + “мокрый” помол на оригинальной установке								
ГК жидкого ГП	1.1	8.2	6.4	51.9	3.4	6.7	22.1	58.3	1.8
$Y_{\text{ост}}$ жидкого ГП	1.9	6.0	8.0	50.6	6.7	14.4	12.5	58.6	1.7

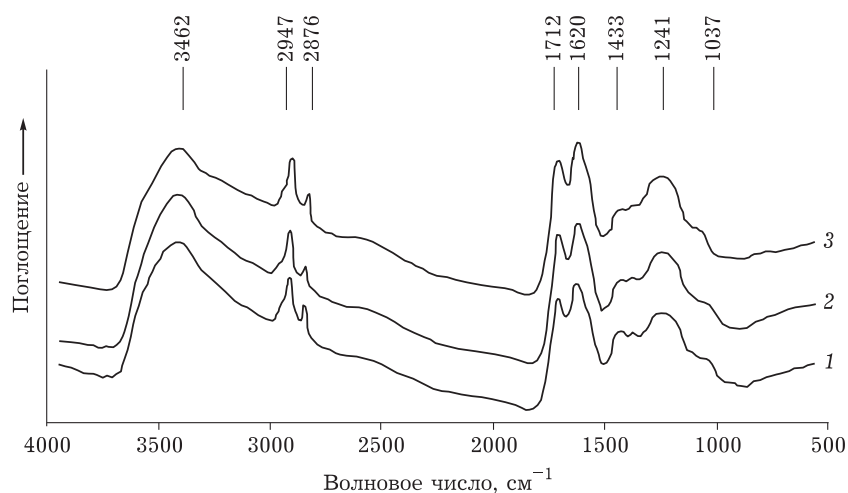


Рис. 3. ИК-спектры ГК из HumNa угля БУТС (1), жидкого ГП (2) и порошкового ГП (3).

Эти результаты подтверждены данными ИК-спектроскопии (рис. 3). Для ГК (1), полученных из бурого угля по методике ГОСТ 9517–94 [15], и ГК, полученных из жидкого (2) и порошкового (3) ГП, характерна интенсивная полоса поглощения при  $3462\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями ОН-групп, связанных молекулярными водородными связями. Полосы поглощения в области частот  $2947$ ,  $2876$  и  $1433\text{ см}^{-1}$  характерны для ГК и означают наличие  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп. Установлено наличие карбонильных групп ( $\text{C}=\text{O}$ ) ( $1712\text{ см}^{-1}$ ), а также ненасыщенных и ароматических связей  $\text{C}=\text{C}$  ( $1620\text{ см}^{-1}$ ). На наличие ароматических фрагментов также может указывать полоса поглощения  $1465\text{ см}^{-1}$ , но зачастую она перекрывается полосой деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ -группы. Полоса поглощения на частоте  $1241\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии связи  $\text{C}-\text{O}$  карбоновых кислот, сложных эфиров, ОН-связи фенолов. Полоса при частоте  $1037\text{ см}^{-1}$ , возможно, говорит о присутствии минеральных компонентов.

Таким образом, способ помола бурого угля слабо влияет на функционально-групповой состав извлекаемых ГК. Высокое содержание ароматических фрагментов (показатель  $f_a = 57.9$ ) у ГК БУТС обуславливает их повышенную фитоактивность (ИФ) по отношению к растениям. Обработка семян пшеницы “Ирень”  $0.0005$ ,  $0.005$  и  $0.01\%$  раствором ГК в составе жидкого ГП позволила повысить показатели прорастания семян (ЭП, ДК и ВП) до  $19\%$ . Значение индекса ИФ для данных концентраций растворов –  $1.04$ ,  $1.19$  и  $1.08$  соответственно.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование гранулометрического состава бурого угля показало, что содержание фракции  $0-50\text{ мкм}$  в случае “мокрого” помола на  $16.7\%$  больше по сравнению с “сухим”, а это указывает на более высокую эффективность измельчения и образование новых поверхностей выщелачивания ГК. Работа оригинальной установки в режиме “мокрого” помола приводит к увеличению удельной поверхности частиц угля по сравнению с “сухим” помолом на  $14.6\%$ , в результате чего удается достичь более полного выхода целевого продукта – ГК. Для “сухого” способа выход ГК в расчете на исходный уголь составляет  $18.8\%$ , а для “мокрого” –  $33.7\%$  от *daf*. При этом производительность (кг/ч) оригинальной установки по углю в режиме “мокрого” помола выше на  $33\%$ , а по ГК – на  $139\%$ , по сравнению с “сухим” режимом. Выход ГК в случае с жидким ГП ( $33.7\%$ ) превышает аналитический выход по методике ГОСТ 9517–94 ( $22.1\%$ ) на  $52.5\%$ . Результаты  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии показали, что оба способа измельчения не оказывают существенного влияния на структурно-групповой состав ГК, а следовательно, сохраняется высокая биологическая активность гуматов. Так, степень ароматичности  $f_a$  для ГК, полученных стандартным методом, равняется  $57.8$ , для ГК жидкого и порошкового ГП –  $58.3$  и  $58.1$  соответственно. Высокие значения данного показателя объясняют повышенную фитоактивность жидкого ГП по отношению к семенам пшеницы (ИФ =  $1.19$  при концентрации ГК  $0.005\%$ ).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р. Технологии получения комплексных гранулированных гуматных удобрений и эффективность их применения // Вестн. КузГТУ. 2016. № 6. С. 169–177.
- 2 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р., Неверова О. А., Соколов Д. А., Быкова С. Л., Исачкова О. А., Пакуль В. Н., Лапшинов Н. А. Состав и биологическая активность гуматов бурого угля как стимуляторов роста сельскохозяйственных культур // Вестн. КузГТУ. 2014. № 5. С. 102–106.
- 3 Жеребцов С. И., Исмагилов З. Р., Соколов Д. А., Корниасова Н. А., Неверова О. А. Гуминовые вещества бурых углей и перспективы их применения в рекультивации // Тез. докл. Всерос. конф. “Разработка комплекса технологий рекультивации техногенно нарушенных земель”, Кемерово, 10–11 ноября 2011. С. 20–23.
- 4 Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Смотрина О. В. Получение и оценка биологической активности комплексных гранулированных гуматных удобрений // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 5. С. 351–356.
- 5 Patteisky K., Teichmuller M. // Brennstoff-Chemie. 1960. Bd. 41, No. 3. P. 127.
- 6 Климович М. Ю., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Исмагилов З. Р. Влияние факторов выщелачивания на структурные параметры гуминовых кислот сажистого бурого угля // Вестн. КузГТУ. 2016. № 3. С. 111–117.
- 7 Климович М. Ю., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Исмагилов З. Р. Исследование влияния факторов выщелачивания на функционально-групповой состав гуминовых кислот, извлеченных из бурого угля // Вестн. КузГТУ. 2015. № 6. С. 111–116.
- 8 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андрокханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Исследование биологической активности гуминовых веществ для создания препаратов против опустынивания // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 2. С. 155–163.
- 9 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андрокханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Гуминовые препараты: связь структурно-группового состава и биологической активности // Вестн. КузГТУ. 2018. № 5. С. 52–60.
- 10 Zherebtsov S. I., Malyshenko N. V., Votolin K. S., Androkhyanov V. A., Sokolov D. A., Dugarjav J., Ismagilov Z. R. Structural-group composition and biological activity of humic acids obtained from Brown Coals of Russia and Mongolia // Solid Fuel Chemistry. 2019. Vol. 53, Iss. 3. P. 145–151.
- 11 Кухаренко Т. А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // Химия тв. топлива. 1976. № 2. С. 24–31.
- 12 Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1961. 832 с.
- 13 Щупляк И. А. Измельчение твердых материалов в химической промышленности. Л.: Химия, 1972. 64 с.
- 14 Симбирцев Н. А., Милехин Ю. М., Меркулов В. М., Банзула Ю. Б. Основы технологии подготовки дисперсных материалов при переработке энергетических конденсированных систем. Ч. 1. Изучение свойств и подготовка дисперсных материалов. М.: Архитектура-С, 2006. 191 с.
- 15 ГОСТ 9517–94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот, 1996. 8 с.
- 16 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 17 Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. Early coalification features as approached by solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. P. 947–959.
- 18 Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
- 19 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
- 20 Пат. РФ на полезную модель № RU 191747 U1. Жеребцов С. И., Вотолин К. С., Куляев А. Ю., Исмагилов З. Р. Установка для получения жидкого гуминового биостимулятора. Дата подачи: 16.05.2019 г.
- 21 ГОСТ 2093–82. Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава, 1983. 18 с.
- 22 Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Климович М. Ю., Смотрина О. В., Исмагилов З. Р. Влияние параметров измельчения бурого угля на выход гуминовых веществ // Вестн. КузГТУ. 2017. № 6. С. 204–210.
- 23 Русчев Д. Д. Химия твердого топлива. Л.: Химия, 1976. 253 с.
- 24 Макаров Г. Н., Харлампович Г. Д. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия, 1986. 496 с.