

На правах рукописи



Скрипкина Татьяна Сергеевна

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ
СОРБЕНТОВ**

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Научный руководитель: кандидат химических наук
Бычков Алексей Леонидович

Официальные оппоненты: **Патраков Юрий Фёдорович**,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр угля и углехимии
СО РАН», лаборатория научных основ
технологий обогащения угля, г. Кемерово,
заведующий лабораторией

Перминова Ирина Васильевна,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, НИЛ природных
гуминовых систем, г. Москва, заведующий
лабораторией

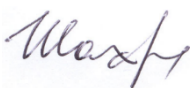
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии
наук, г. Томск

Защита состоится «19» декабря 2018 г. в 10-00 на заседании диссертационного
совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН
по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии
твердого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Применение механохимических методов позволяет проводить химические реакции в твердой фазе, тем самым избежать использования растворителей, повысить экологичность и экономичность процессов [1]. Твердофазные способы обработки и модификации гуминовых кислот в составе гуминсодержащего сырья, включая механохимические, являются весьма популярными в технологии, однако недостаточно изученными. Гуминовые кислоты являются аморфными органическими соединениями, выполняющими ряд функций в биосфере, среди которых аккумулятивная, транспортная, регуляторная, протекторная и др. Важным источником гуминовых кислот является бурый уголь, часть которого характеризуется низкой теплотворной способностью, склонностью к самовозгоранию во время транспортировки и поступает в отвалы.

С точки зрения химии твердого тела, бурый уголь является интересным объектом для проведения механохимической модификации с целью изменения химических свойств. Наиболее изученной является твердофазная обработка бурого угля с щелочами, приводящая к увеличению экстрагируемости гуминовых кислот (ГК) за счет образования гумата натрия по кислотно-основному механизму [2]. Факт возникновения парамагнитных центров на поверхности угля при мехактивации [3] делает перспективным исследование механохимической обработки в присутствии окислителя, с учетом того что процесс окисления бурого угля приводит к увеличению содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот [4].

Благодаря высокому содержанию комплексообразующих групп гуминовые кислоты являются перспективными веществами для создания сорбентов тяжелых металлов, применимых на объектах окружающей среды [5]. В настоящее время в научной литературе представлено большое число обзоров по установлению состава, моделированию структуры и физико-химическим свойствам гуминовых кислот, а также публикаций, посвященных исследованию связывания гуминовых кислот с органическими и неорганическими веществами и способам их модификации [6]. Однако подавляющее число работ описывает модификацию гуминовых кислот при помощи жидкофазных методов, включающих сложный органический синтез и предварительную работу по выделению и очистке.

Целью диссертационной работы является изучение процессов, протекающих при механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле, конструирование комплексных сорбентов тяжелых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро-гуминовая оболочка».

Для достижения данной цели был сформулирован ряд задач:

1. Проведение первичных экспериментов по механохимической модификации гуминовых кислот, выделенных из бурого угля. Изучение

физико-химических характеристик и сорбционных свойств модельных фракций гуминовых кислот бурого угля, выявление направления механохимической модификации структуры гуминовых кислот, нацеленное на увеличение сорбционных характеристик.

2. Исследование эффективности механохимической обработки бурого угля с щелочно-окислительным реагентом – перкарбонатом натрия с контролем следующих показателей: содержание экстрагируемых гуминовых кислот, изменение молекулярно-массового распределения, содержание функциональных групп, буферные характеристики.

3. Изучение твердофазной механохимической реакции бурого угля с перкарбонатом натрия, в том числе определение вклада щелочной и окислительной компоненты и преобладающие механизмы.

4. Исследование природы связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами различного состава и морфологии, разработка разных способов получения комплексных сорбентов, состоящих из лигноцеллюлозного ядра и оболочки из гуминовых кислот.

5. Исследование эффективности использования механохимически окисленного бурого угля в качестве сорбента комплексного загрязнения тяжёлыми металлами в условиях лаборатории и натурального эксперимента.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые предложен способ механохимического окисления бурого угля в присутствии перкарбоната натрия, приводящий к увеличению содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот и увеличению их экстрагируемости (с 24 до 70 % для всех гуминовых кислот, с 2 до 15 % для водорастворимых гуминовых кислот).

2. Впервые исследован механизм механохимической реакции взаимодействия бурого угля с перкарбонатом натрия. Установлено, что в твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия участвует как щелочная, так и перекисная составляющие перкарбоната натрия. При содержании воды менее 13% реализуется механизм радикального окисления, обусловленный присутствием пероксида водорода в составе перкарбоната натрия. Прохождение реакции окисления значительно затрудняется при влажности более 13%.

3. Продемонстрирована возможность механохимического получения сорбента «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка». Впервые показано, что существует прямая зависимость между эффективностью связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами и содержанием лигнина в составе лигноцеллюлозных материалов.

Практическая значимость работы

Научно обоснован и защищен патентом РФ способ и условия механохимического получения гуминсодержащего порошкообразного

продукта на основе бурого угля, предложены направления его использования в качестве сорбента тяжелых металлов и для рекультивации поврежденных земель. Разработанный способ механохимического окисления бурого угля в присутствии перкарбоната натрия реализован на полупромышленном уровне.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ механохимической обработки бурого угля с щелочно-окислительным реагентом, приводящий к увеличению содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот и повышению выхода экстрагируемых гуминовых кислот.

2. Ведущая роль окисления при механохимическом взаимодействии бурого угля с перкарбонатом натрия в условиях низкого содержания воды в реагирующей смеси.

3. Химическая природа связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами за счет лигниновой составляющей. Взаимосвязь между содержанием лигнина в растительном сырье и способностью к связыванию гуминовых кислот.

4. Эффективность применения продукта механохимической обработки бурого угля с перкарбонатом натрия в качестве сорбента тяжелых металлов как в лабораторных условиях, так и в условиях естественного водоема.

Личный вклад автора

Автор лично проводил анализ и систематизацию научно-технической литературы, планировал и осуществлял эксперименты по механохимической модификации гуминовых кислот и бурого угля, исследовал образцы методами обратного потенциометрического титрования, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и дуговым возбуждением спектров, просвечивающей электронной микроскопии, вольтамперометрии и эксклюзионной гель-хроматографии. Автор принимал непосредственное участие в проведении натурных экспериментов. Интерпретация полученных экспериментальных данных, написание и обсуждение статей проводилось с научным руководителем и соавторами.

Степень достоверности и апробации результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов анализа, включая, помимо вышеупомянутых, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса и рентгенофазовый анализ, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в ходе работы.

Полученные результаты многократно представлялись на международных конференциях и симпозиумах, среди которых IV и V Международные конференции “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Novosibirsk, 2013, 2018); V, VI и VII Всероссийские конференции с

международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012, 2014 и 2017); III Международная конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); VII Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2017); 18th International meeting of the International Humic Acid Society “Keystone for Future Earth – Natural Organic Matter in Diverse Environments” (Япония, Канада, 2016), Всероссийские конференции «Наука. Технологии. Инновации», (Новосибирск, 2014, 2015 и 2016), IX Всероссийская конференция с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности», (Бийск, 2016), IX Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, 2015), II Всероссийская конференция «Горячие точки химии твёрдого тела: механизмы твёрдофазных процессов» (Новосибирск, 2015), 4th and 6th Annual Russian-Korean Conf. “Current Issues of Natural Products Chemistry and Biotechnology” (Novosibirsk, Russia, 2015, 2012), IV Всероссийская конференция «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» (Кемерово, 2015), VI Всероссийская конференция с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере» (Сыктывкар, 2014), III Всероссийский симпозиум с международным участием «Углехимия и экология Кузбасса» (Кемерово, 2013), LI Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013), II Всероссийская конференция с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2013), XVII Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2013).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 4 научных статьи и патент на изобретение РФ, а также 30 тезисов докладов российских и международных конференций.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела – по пунктам **1** (Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов), **2** (Разработка новых видов и типов твердофазных соединений и материалов), **3** (Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов) **7** (Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов) и **8** (Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления,

облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов).

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа представлена на 124 страницах, содержит 32 таблицы, 49 рисунков и 3 приложения. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 215 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, новизна работы, соответствие паспорту научной специальности и личный вклад автора.

В первой главе приведен обзор литературы по происхождению, структуре, свойствам гуминовых кислот (ГК), а также методам их выделения и модификации структуры. Особое внимание уделено механохимическим методам, подробно рассмотрены результаты механохимической обработки различных источников ГК и механизмы реакций, протекающих при механоактивации угля. Показана перспективность применения перкарбоната натрия как щелочно-окислительного реагента для проведения механохимической модификации ГК. Далее в обзоре литературы следует раздел, посвященный дизайну частиц-сорбентов. Отдельно рассмотрены примеры нанесения гуминовых кислот на неорганические и органические вещества, показана целесообразность исследования нанесения гуминовых кислот на лигноцеллюлозные материалы с различным химическим составом и морфологией.

Во второй главе (Экспериментальная часть) перечислены используемые в работе реактивы, материалы и методы. Подробно описаны проведенные эксперименты и методики механохимической обработки бурого угля и гуминовых кислот, физико-химического исследования образцов.

В третьей главе (Результаты и обсуждение) представлены полученные результаты и проводится их обсуждение. **Первый раздел** посвящен определению направления механохимической модификации гуминовых кислот бурого угля. В работе исследован бурый уголь месторождения Итатское Канско-Ачинского бурого угольного бассейна, содержащий $10,7 \pm 0,3$ % золы и $23,6 \pm 0,4$ % гуминовых кислот, извлекаемых методом полной щелочной экстракции согласно ГОСТ 9517-94. Были исследованы модельные фракции гуминовых кислот, выделенные из бурого угля ступенчатой экстракцией с применением растворителей с различной основностью и комплексообразующими способностями. Установлено, что молекулярные массы гуминовых кислот исследуемого бурого угля лежат в диапазоне от 0,1-60

кДа. В таблице 1 представлено содержание фенольных и карбоксильных групп и сорбционная ёмкость по отношению к ионам Cd^{2+} модельных фракций.

Таблица 1. Содержание функциональных групп и сорбционная ёмкость по Cd^{2+} модельных фракций гуминовых кислот

Фракция ГК	Содержание функциональных групп, ммоль/г			Ёмкость, мг(Cd^{2+})/г(ГК)
	Фенольные	Ar-COOH	R-Cn-COOH	
1	10,0 ± 0,9	6,0 ± 0,7	1,3 ± 0,1	210 ± 20
2	8,0 ± 0,9	4,2 ± 0,5	1,04 ± 0,2	100 ± 10
3	8,3 ± 0,9	5,7 ± 0,6	1,3 ± 0,1	160 ± 20
4	7,7 ± 0,8	5,1 ± 0,6	1,7 ± 0,2	120 ± 10

Установлено, что фракция гуминовых кислот бурого угля №1, выделенная с использованием пирофосфата натрия, характеризуется повышенным содержанием фенольных и карбоксильных групп и проявляет лучшие сорбционные свойства по отношению к ионам Cd^{2+} . Для придания гуминовым кислотам лучших сорбционных характеристик представляется целесообразным увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп, чего можно достичь при помощи механохимического окисления.

Приведены результаты экспериментов по проведению механохимической реакции гуминовых кислот, выделенных из бурого угля, с гидроксидом и перкарбонатом натрия. В таблице 2 показаны изменения группового состава гуминовых кислот в результате проведенных реакций согласно данным ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Таблица 2. Фрагментный состав гуминовых кислот бурого угля до и после механохимической обработки по данным ЯМР ^{13}C (отн.%)

Гуминовые кислоты	Карбоксильный, 160-200 м.д.	Ароматический, 110-160 м.д.	Алифатический, 0-65 м.д.
До обработки	9	53	37
Обработка с NaOH	7	45	29
Обработка с $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$	12	58	29

Видно, что обработка с перкарбонатом натрия вызывает большие изменения по сравнению с обработкой с гидроксидом натрия. Показана перспективность механохимической модификации гуминовых кислот в составе бурого угля в присутствии щелочно-окислительного реагента – перкарбоната натрия.

Второй раздел посвящен результатам исследования механизма реакций, протекающих при механохимической модификации бурого угля в присутствии

перкарбоната натрия, а также результатам исследования изменений состава и свойств гуминовых кислот, происходящих в результате реакций.

О прохождении твердофазной реакции в результате механической активации (МА) в первую очередь свидетельствуют изменения кислотно-щелочных свойств смесей до и после обработки, представленные в таблице 3.

Таблица 3. Изменение рН смеси реагентов в результате маханической активации (МА)

Образец	рН суспензии (1:10 в воде)	
	до МА	после МА
Бурый уголь	5,4	5,4
Бурый уголь + Na ₂ CO ₃	10,5	7,0
Бурый уголь + NaOH	11,7	8,7
Бурый уголь + 2Na ₂ CO ₃ *3H ₂ O ₂	10,4	7,3

Присутствующие в смеси до МА щелочные реагенты повышают рН. В результате обработки они расходуются, что отражается в более низком показателе кислотности мехактивированной смеси.

Проведение дополнительных экспериментов позволяет определить роль механической активации в прохождении реакции, вклад щелочной и окислительной компонент перкарбоната натрия в увеличение выхода гуминовых кислот, сформулировать основы процесса, приводящего к увеличению содержания функциональных групп.

Работы по механохимической обработке бурого угля и торфа с целью увеличения экстрагируемости гуминовых кислот обычно основаны на использовании твердофазной реакции с щелочами, главным образом, с гидроксидом натрия [2]. Эффект такой обработки заключается в переводе гуминовых кислот в форму гумата натрия, обладающего более высокой растворимостью по сравнению с протонированной формой гуминовых кислот.

Для проверки вклада в реакцию с бурым углем щелочной составляющей перкарбоната натрия были проведены параллельные эксперименты, в которых бурый уголь механохимически обрабатывался в присутствии эквивалентного количества перкарбоната и карбоната натрия. Зависимость выхода водорастворимых гуминовых кислот от влажности бурого угля в данных экспериментах, построенная на рисунке 1, позволяет сделать некоторые выводы о различиях в механизме протекающих процессов.

При влажности угля в районе 13% выход водорастворимых гуминовых кислот в реакциях с перкарбонатом и карбонатом натрия приблизительно одинаков. При обработке угля с карбонатом натрия увеличение влажности приводит к увеличению выхода. При обработке с перкарбонатом натрия эффект противоположный: при влажности ниже 13% реакция протекает наиболее эффективно и приводит к значительно более высокому выходу гуминовых кислот.

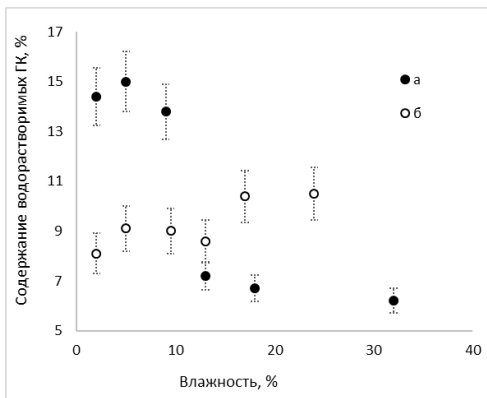
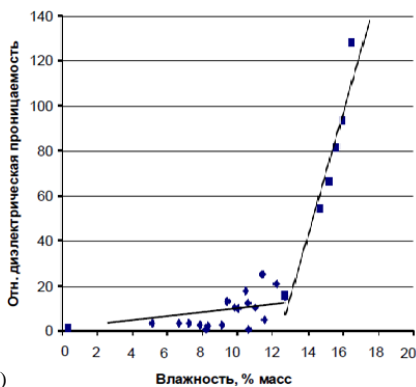


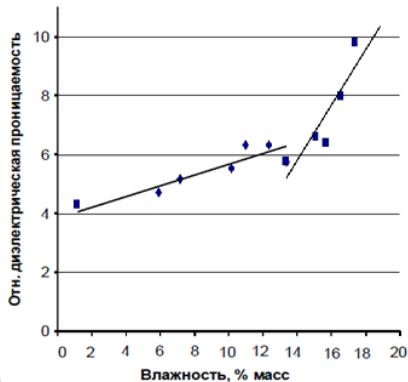
Рисунок 1. Увеличение выхода водорастворимых гуминовых кислот в результате реакции бурого угля с а) перкарбонатом натрия, б) карбонатом натрия, в зависимости от содержания воды в смеси перед механообработкой

конденсатора и измерить его ёмкость, пересчитываемую в единицы диэлектрической проницаемости. На рисунке 2 представлена зависимость относительной диэлектрической проницаемости бурого угля в зависимости от влажности.

Фаза воды играет важную роль в протекании твердофазных механохимических реакций. С увеличением влажности вещества вода меняет форму со связанной на свободную, обладающую физико-химическими свойствами воды, одним из которых является высокая диэлектрическая проницаемость. Для определения влажности угля, при котором вода меняет форму со связанной на свободную, были проведены эксперименты, в которых бурый уголь разной влажности был спрессован в таблетки, которые можно представить в виде



а)



б)

Рисунок 2. Относительная диэлектрическая проницаемость образцов бурого угля в зависимости от содержания воды. Частота электромагнитного поля: а) 100 Гц, б) 1 МГц

Диэлектрическая проницаемость образцов растет при росте содержания воды от 0 до 13 % от 1 до 15. В районе 13 % происходит ускорение роста диэлектрической проницаемости, отражающее как изменение подвижности диполей воды в образце, так и образование агломератов молекул воды. При влажности от 13% и выше в реагирующей смеси появляется фаза воды, которая

способствует прохождению реакции при обработке с карбонатом натрия и, напротив, препятствует прохождению реакции с перкарбонатом натрия.

Данное различие показывает, что присутствие в смеси окислителя – пероксида водорода в составе перкарбоната натрия изменяет механизм реакции и приводит к увеличению выхода водорастворимых гуминовых кислот.

Окисление органических соединений пероксидом водорода главным образом происходит по радикальному механизму с участием радикалов $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, которые активно взаимодействуют с органическими соединениями [7]. Для определения вклада радикального окисления в протекание процесса проведены эксперименты с добавлением аскорбиновой кислоты, являющейся широко используемой ловушкой радикалов. Выход гуминовых кислот, экстрагируемых буфером, в случае механической активации без добавки аскорбиновой кислоты составил $16 \pm 1\%$, при механической активации с аскорбиновой кислотой снизился до $9,7 \pm 0,8\%$, что свидетельствует о существенном вкладе механизма радикального окисления в прохождении реакции взаимодействия органического вещества угля с перкарбонатом натрия.

Изменение структуры гуминовых кислот в результате механохимической обработки бурого угля с перкарбонатом натрия. В таблице 4 приведены результаты элементного анализа гуминовых кислот, выделенных из бурого угля до и после механохимической обработки с перкарбонатом натрия.

Таблица 4. Результаты элементного анализа бурого угля и гуминовых кислот бурого угля

Показатель	Образцы бурого угля		Гуминовые кислоты, выделенные из бурого угля	
	Исходного	МА с перкарбонатом	Исходного	МА с перкарбонатом
C	$65,0 \pm 0,1$	$64,3 \pm 0,3$	$59,2 \pm 0,6$	$60,4 \pm 0,7$
H	$4,4 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$	$4,26 \pm 0,09$	$4,1 \pm 0,1$
N	$0,76 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,4$
O	$25,5 \pm 0,1$	$27,2 \pm 0,4$	$32,0 \pm 0,1$	$29,6 \pm 0,1$
Зола	$11,3 \pm 0,6$	$12,5 \pm 0,5$	7 ± 1	$1,8 \pm 0,2$
H/C	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,86 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,08$
O/C	$0,29 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$
H/O	$2,8 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$

Результаты элементного анализа показывают повышенное содержание кислорода в образцах гуминовых кислот по отношению к исходному бурому углю, однако, значения соотношений H/C, O/C и H/O, используемые для оценки степени окисления гуминовых кислот, перекрываются в области доверительных интервалов, в связи с чем метод элементного анализа оказался малоинформативным для изучаемых образцов. Повышенная зольность образцов ГК исходного угля может свидетельствовать о наличии в исходном

угле комплексов металлов, которые не полностью удаляются при процедуре выделения гуминовых кислот и их очистке катионитом.

ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из бурого угля до и после механохимической обработки, представлены на рисунке 3.

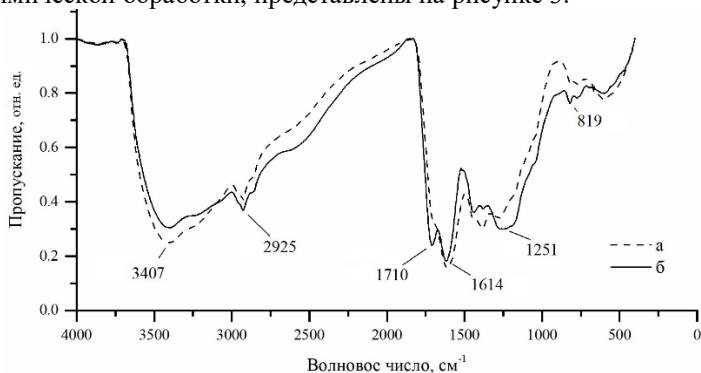


Рисунок 3. ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из бурого угля: а – исходного, б – МА с перкарбонатом натрия

Для гуминовых кислот бурого угля, подвергнутого механохимической обработке, наблюдается увеличение поглощения вблизи 1250 см^{-1} , которая, в сочетании с полосой в районе 1400 см^{-1} , относится к деформационным колебаниям ОН и валентным колебаниям С-О в фенольных группах и ароматических эфирах, соответственно. Образец гуминовых кислот, выделенных из механохимически обработанного бурого угля, характеризуется выраженной полосой $1710\text{-}1725\text{ см}^{-1}$ (С=О-группа преимущественно в карбоксильных группах). Данная полоса у образца, выделенного из бурого угля, не прошедшего механохимическую обработку, отдельно не обнаруживается, сливаясь с полосой $1610\text{-}1612\text{ см}^{-1}$ и присутствуя в виде плеча. Такие образцы представляют собой гуматы металлов, а не гуминовые кислоты. Карбоксильные группы гуминовых кислот исходного угля частично находятся в форме прочных комплексов, которые не диссоциируют в водном растворе, не вступают в реакции с гидроксидом натрия и не обмениваются на ионы H^+ на катионите. Можно заключить, что металлы, обеспечивающие высокую зольность образцам из необработанного угля, связаны с карбоксильными группами гуминовых кислот. Механохимическая обработка в присутствии перкарбоната натрия приводит к разрушению этих комплексов, очистке карбоксильных групп гуминовых кислот бурого угля и появлению новых групп.

Механохимическая обработка угля в различных условиях. Для установления оптимальной добавки окисляющего реагента проводили механохимические эксперименты при фиксированной влажности бурого угля (13%) и времени обработки (2 минуты). Выходы экстрагируемых раствором гидроксида натрия

и водой гуминовых кислот, по которым оценивалась эффективность обработки, представлены в таблице 5.

Оптимальная добавка перкарбоната натрия составляет 5%. Дальнейшее

Таблица 5. Результаты механохимической обработки бурого угля с варьируемым количеством добавки перкарбоната натрия (ПК), время воздействия 2 минуты

Бурый уголь + добавка ПК, %	Щелочерастворимые ГК, %	Водорастворимые ГК, %
0	35 ± 1	2,8 ± 0,1
2	56 ± 2	3,0 ± 0,1
3,5	55 ± 2	6,3 ± 0,2
5	59 ± 2	9,8 ± 0,5
7	59 ± 2	8,4 ± 0,4
10	60 ± 2	8,9 ± 0,4

увеличение добавки перкарбоната является излишним. После этого аналогично были определены наиболее эффективное время обработки реагирующей смеси в активаторе и влажность реагирующей смеси. Оптимальными условиями обработки бурого угля с

перкарбонатом натрия являются: влажность исходного угля, лежащая в диапазоне от 2 до 10 %, добавка щелочно-окислительного реагента, равная 5%, время обработки, равное 2 минутам. При обработке в данных условиях удаётся достичь максимальной эффективности прохождения реакции при минимальных затратах реагентов и подведенной механической энергии.

Результаты механохимической модификации структуры гуминовых кислот в буром угле в оптимальных условиях. Была проведена механохимическая обработка бурого угля с перкарбонатом натрия в выявленных условиях.

Для проверки отсутствия разрушений гуминовых кислот в результате обработки были получены кривые молекулярно-массового распределения гуминовых кислот в исходном и обработанном буром угле, представленные на рисунке 4.

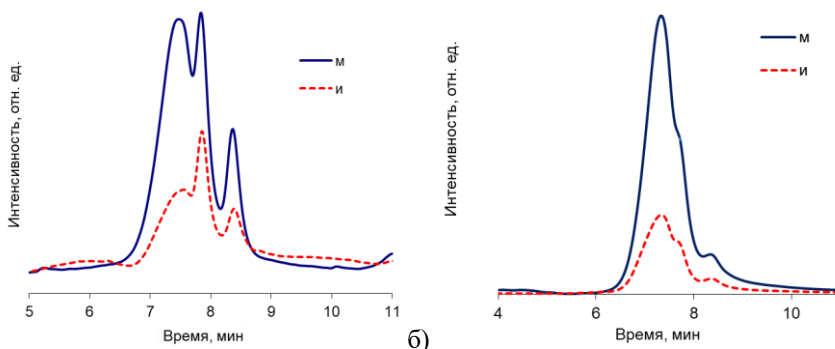


Рисунок 4. Молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот образцов бурого угля: *м* – после механохимической обработки с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, *и* - исходного угля. а) рефрактометр, б) УФ-детектор

Кривые молекулярно-массового распределения гуминовых кислот образцов схожи и отличаются интенсивностями трёх максимумов, соответствующих молекулярным массам 22,6; 9,7 и 3,6 кДа. Это даёт подтверждение того, что механохимическая обработка в выбранных условиях не приводит к разрушению макромолекул гуминовых кислот, увеличивая растворимость более крупных молекул. Увеличение степени извлечения подтверждено химическим анализом. В результате механохимической обработки бурого угля повышается выход как экстрагируемых щелочными растворами, так и водорастворимых гуминовых веществ (таблица 6).

Таблица 6. Содержание гуминовых кислот в буром угле до и после механохимической обработки с различными реагентами

Образец	Содержание растворимых в щелочи гуминовых веществ, %	Содержание водорастворимых гуминовых веществ, %
Исходный уголь	23,6 ± 0,4	1,6 ± 0,2
Обработка с NaOH	55 ± 4	13 ± 1
Обработка с Na ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O ₂	70 ± 3	15 ± 0,5

Использование в качестве реагента гидроксида натрия увеличивает выход гуминовых веществ за счёт превращения гуминовых кислот в более растворимую форму – гумат натрия. В случае использования перкарбоната натрия Na₂CO₃·1,5H₂O₂ наблюдается повышенное увеличение растворимости гуминовых кислот бурого угля. Вероятно, оно достигается за счет дополнительного окисления полифенольных фрагментов гуминовых кислот пероксидом водорода из перкарбоната натрия.

Определение содержания функциональных групп в образцах бурого

угля до и после окислительной механохимической обработки было проведено при помощи обратного потенциометрического титрования. На рисунке 5 изображены кривые титрования, по которым были рассчитаны содержания функциональных групп кислотного характера, представленные в таблице 7. Так, процесс механохимического перевода гуминовых кислот бурого угля в форму гумата натрия, который происходит при обработке гуминсодержащего сырья с гидроксидом натрия, не

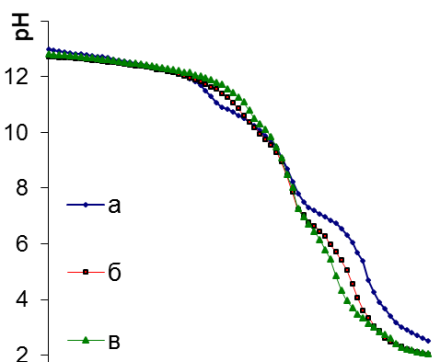


Рисунок 5. Кривые потенциометрического титрования образцов угля: а) МА с перкарбонатом натрия, б) МА с NaOH, в) исходного

сопровождается образованием новых функциональных групп. В то же время обработка угля с перкарбонатом натрия увеличивает содержание фенольных и карбоксильных функциональных групп.

Таблица 7. Содержание функциональных групп в буром угле до и после механохимической обработки с различными реагентами

Образец	Содержание функциональных групп, ммоль/г		
	Ar-OH	Ar-COOH	Alk-COOH
Исходный уголь	5,8 ± 0,7	2,2 ± 0,3	0,9 ± 0,1
Уголь, обработанный с NaOH	6,6 ± 0,7	2,2 ± 0,2	2,6 ± 0,3
Уголь, обработанный с Na ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O ₂	9,0 ± 0,9	2,7 ± 0,3	3,6 ± 0,4

Бурый уголь, прошедший механохимическую обработку с перкарбонатом натрия, содержит на 55% больше фенольных (Ar-OH) и на 103% больше карбоксильных (сумма Ar-COOH и Alk-COOH) групп по сравнению с исходным углем. Повышенное содержание функциональных групп обеспечивает окисленному бурому углю хорошую сорбционную ёмкость по отношению к ионам тяжёлых металлов. Таким образом, механохимическая обработка бурого угля с щелочным реагентом приводит к увеличению выхода гуминовых кислот за счет перевода в форму гумата натрия, при этом не происходит увеличения содержания функциональных групп. Механохимическая обработка в присутствии перкарбоната натрия приводит к увеличению содержания гуминовых кислот, в том числе за счет окисления бурого угля, и сопровождается увеличением содержания фенольных и карбоксильных групп гуминовых кислот.

Масштабирование технологии проводили на проточном центробежно-эллиптическом активаторе К-7 (ООО «Новиц», Новосибирск, Россия) производительностью 10 кг/час при варьировании частот вращения двигателя от 420 до 1400 об/мин. Испытания проводили с использованием бурого угля Итатского месторождения и перкарбоната натрия. Результаты приведены в таблице 8. В качестве показателя эффективности обработки исследовался выход водорастворимых гуминовых кислот. По значениям рН, представленным в таблице 8, можно сделать вывод, что при частоте до 560 об/мин не происходит механохимической реакции между бурым углем и перкарбонатом, поскольку он не расходуется, остается в конечной смеси, и значение водородного показателя повышается. Поскольку рН суспензии продукта обработки для образцов, полученных в интервале от 840 до 1400 об/мин, не являются завышенными, можно сказать, что перкарбонат расходовался, и образцы, полученные при данных частотах, являются продуктами механохимической реакции между органическим веществом угля и перкарбонатом натрия. При масштабировании поставленной на лабораторном оборудовании технологии окислительной обработки бурого угля удалось достичь увеличения экстрагируемости

водорастворимых гуминовых кислот с 1 до 7 %. Технология, поставленная на лабораторном оборудовании, позволяет достичь повышения данного показателя до 14%. Такое соотношение эффективности обработки бурого угля на лабораторном и полупромышленном оборудовании свидетельствует о положительном результате масштабирования.

Таблица 8. Результаты обработки бурого угля с перкарбонатом натрия в проточном центробежно-эллиптическом активаторе К-7

Частота вращения двигателя, об/мин	Выход водорастворимых гуминовых кислот, %	pH
Бурый уголь исходный	< 1%	10
420	< 1%	9,5
560	3,2 ± 0,1	8,5
840	3,6 ± 0,1	6,6
1120	5,8 ± 0,2	6,3
1400	6,8 ± 0,2	6,5

Проведена наработка опытной партии (100 кг) с использованием на стадии механической активации промышленной мельницы-активатора с производительностью 50 кг/час. Бурый уголь из наработанной партии прошел испытания по применению для восстановления почв и регуляторов роста растений на почвах г. Новосибирска.

Третий раздел главы «результаты и обсуждение» посвящен получению сорбентов-частиц, содержащих гуминовую оболочку и ядро, предназначенное задавать частице необходимые эксплуатационные характеристики, и нанесению гуминовых кислот на различные материалы.

Был отобран ряд лигноцеллюлозных материалов различного химического состава (таблица 9) и морфологии, включая изолированные лигнин и целлюлозу, частично делигнифицированную солому пшеницы, биомассу затопленной древесины (топьяк) и рисовую шелуху.

Таблица 9. Состав исследуемых лигноцеллюлозных материалов

	Зольность %	Экстракт-е вещества %	Целлюлоза %	Гемичеселлюлозы %	Лигнин %
Микрокристалл. целлюлоза	< 0,05	0,10 ± 0,01	92,0 ± 0,9	2,1 ± 0,1	< 0,05
Делигниф. солома пшеницы	2,1 ± 0,1	0,20 ± 0,01	89,0 ± 0,9	1,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1
Биомасса затопленной древесины	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	74,0 ± 1,0	18,4 ± 0,5	11,9 ± 0,7
Рисовая шелуха	17,1 ± 0,3	8,6 ± 0,2	44,0 ± 2,0	23,2 ± 0,7	21,0 ± 2,0
Гидролизный лигнин	6,5 ± 0,1	5,0 ± 0,1	0,20 ± 0,01	3,0 ± 0,1	80,0 ± 0,9

Морфологический анализ образцов (рисунок 6) свидетельствует о том, что растительные материалы имеют сложную многоуровневую организацию, с большим разнообразием пустот. Исключение представляют гидролизный лигнин (мелкодисперсный порошок) и целлюлоза (фибриллы длиной 200 мкм), которые являются изолированными составляющими растительного сырья. Морфология делигнифицированной соломы пшеницы включает волокна и участки сетчатой структуры с большим количеством пор. Морфология лигноцеллюлозы после водной экстракции сходна с морфологией делигнифицированной соломы пшеницы, но обладает большей пористостью. На особое место можно отнести рисовую шелуху, которая содержит до 20% неорганических веществ, что выделяет её среди материалов органической природы.

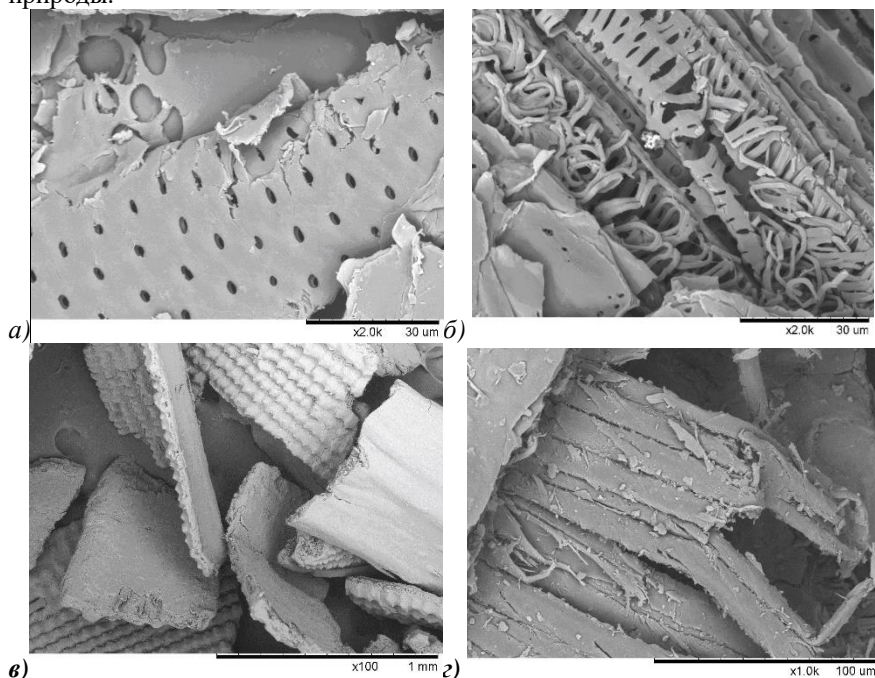


Рисунок 6. Микрофотографии: а) – лигноцеллюлоза после водной экстракции (топляк), б) – делигнифицированная солома пшеницы, д), е) – рисовая шелуха

Результаты экспериментов по сорбции и десорбции гуминовых кислот на лигноцеллюлозных материалах приведены в таблице 9 и на рисунке 7.

Таблица 10. Показатели сорбции гуминовых кислот на лигноцеллюлозных материалах

	Сорбция, мг (ГК)/г(сух ого сорбента)	Десорбция, мг (ГК)/г(сухого сорбента)	Ёмкость, мг (ГК)/г(сух ого сорбента)	$S_{уд}$ м ² /г	Относительная ёмкость, мг(ГК)/м ² поверхности
Целлюлоза	1,4	1,2	0,2	6,5	0,03
Делигниф. солома пшеницы	2,4	1,5	0,9	16	0,06
Биомасса затопленной древсины	2,4	0,98	1,4	8,6	0,16
Рисовая шелуха	2,0	0,66	1,3	13	0,10
Лигнин	4,6	1,3	3,3	9,9	0,33

В ряду целлюлоза-лигнин сорбционная способность лигноцеллюлозных материалов увеличивается. Для лигноцеллюлозы после водной экстракции, обладающей вдвое меньшей площадью удельной поверхности, чем делигнифицированное сырьё, значение сорбции достигает такого же значения за счёт большего содержания лигнина. Одновременно с этим, делигнифицированное сырьё характеризуется максимальной величиной десорбции. Сорбционная ёмкость по отношению к гуминовым кислотам повышается при увеличении в сырье доли лигнина (рисунок 7), что говорит о

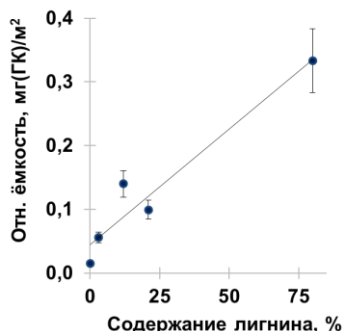


Рисунок 7. Зависимость ёмкости лигноцеллюлозных материалов от содержания в них лигнина

химической природе сорбции. Высокая степень сродства гуминовых кислот к лигнину объясняется присутствием в гуминовых кислотах и лигнинах групп сходной природы, например, ортофенольных фрагментов. Подобное сходство эволюционно обосновано, гуминовые кислоты являются продуктами глубоких превращений лигнинов и флавоноидов. Известно, что связывание гуминовых кислот с фрагментами лигнина осуществляется за счёт полярных взаимодействий, катионных мостиков, ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. Спиртовые гидроксильные группы гуминовых кислот могут взаимодействовать с лигнином за счёт образования р-гидроксibenзил-эфирных химических связей [8]. В таблице 11 представлены результаты экспериментов по нанесению гуминовых кислот на высоколигнифицированные материалы (солома пшеницы и биомасса

тростника, содержащие $21,7 \pm 0,1$ и $38,5 \pm 0,3$ % лигнина), в структуре которых лигнин при помощи механохимической модификации был переведен на поверхность [9].

Таблица 3. Сорбционная ёмкость соломы пшеницы и тростника до и после механохимической обработки

	Сорбция	Десорбция	Ёмкость	Относительная ёмкость,
	Мг(ГК)/г(сорбента)			мг(ГК)/м ²
Биомасса тростника без активации	$7,3 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,3$
Биомасса тростника (аттритор 100 °С)	$7,7 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,2$
Биомасса тростника (аттритор 180 °С)	$0,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	Переход в раствор	Переход в раствор
Солома пшеницы (аттритор 25 °С)	$2,0 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$
Солома пшеницы (аттритор 180 °С)	$2,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$

Применение механохимической обработки тростника и соломы пшеницы в различных условиях не привело к значимым увеличениям относительной ёмкости данных лигноцеллюлозных материалов по отношению к гуминовым кислотам. В случае соломы пшеницы было установлено повышение сорбционной ёмкости сырья, которое нивелируется при пересчете на поверхность. В случае тростника наблюдается противоположный эффект: в экспериментах по сорбции гуминовых кислот из раствора лигнин сам смывался с поверхности частиц и переходил в раствор, что привело к кажущемуся повышению концентрации гуминовых кислот в растворе.

Четвертый раздел главы «Результаты и обсуждение» посвящен тестированию продукта механохимического окисления бурого угля в качестве сорбента тяжелых металлов в лабораторных и натуральных условиях.

Исследование сорбционной способности в лабораторных условиях

В лабораторных экспериментах навески сорбента добавляли к раствору, содержащему ионы Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} и Pb^{2+} (в первом эксперименте по 20 мг/л каждого металла, во втором около 100 мг/л) и исследовали изменения концентраций тяжелых металлов (рисунок 8, таблица 12).

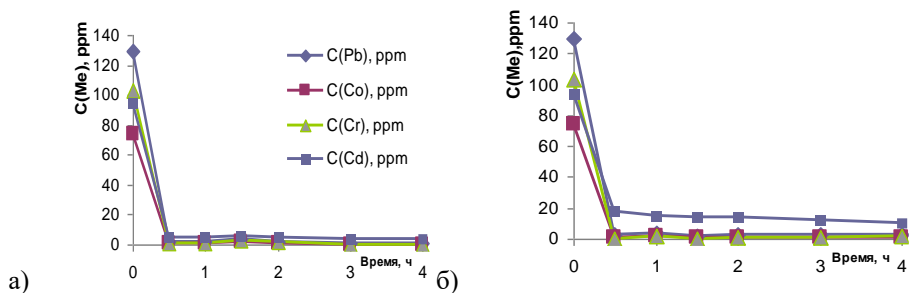


Рисунок 8. Сорбция металлов бурым углем до и после механохимической обработки (для случая с исходной концентрацией металлов 100 мг/л, а) исходный уголь, б) уголь, МА с перкарбонатом натрия

В обоих случаях концентрации металлов резко уменьшались через первые 30 минут пребывания сорбента в смеси.

Таблица 12. Результаты сорбции смеси металлов модифицированным бурым углем

Металл	C ₀ (Me), мг/л	C _{остат} (Me), мг/л		
		Исходный уголь	уголь МА с NaOH	уголь МА с Na ₂ CO ₃ *1,5H ₂ O ₂
Pb	130 ± 20	3,2 ± 0,4	1,4 ± 0,2	0,69 ± 0,08
Co	74 ± 8	1,1 ± 0,1	0,64 ± 0,07	0,21 ± 0,02
Cr	100 ± 10	1,4 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,16 ± 0,02
Cd	90 ± 10	10,0 ± 0,9	4,5 ± 0,5	3,5 ± 0,4

Видно, что в результате сорбции механохимически полученные сорбенты вывели из раствора большую часть тяжёлых металлов, при этом сорбент, полученный с использованием перкарбоната натрия, показал наилучшие результаты, что коррелирует с данными о его химическом строении. Таким образом, было установлено, что сорбенты, полученные с помощью механохимической обработки бурого угля с добавлением щелочного и щелочно-окислительного реагентов, эффективно удаляют тяжёлые металлы из раствора, содержащего смесь микроэлементов (Cd, Cr, Co, Pb), причем лучшие показатели характерны для сорбента, полученного при мехактивации с щелочно-окислительным реагентом.

Исследование сорбционной способности в природных условиях

Эксперименты проводили при помощи методики мезомоделирования в акватории Новосибирского водохранилища. На рисунке 9 показана динамика перераспределения металлов, введенных в воду, между фрагментами гидроэкосистемы: взвесью (представленной, в т.ч., частицами введенного сорбента и живыми микроорганизмами), и водой.

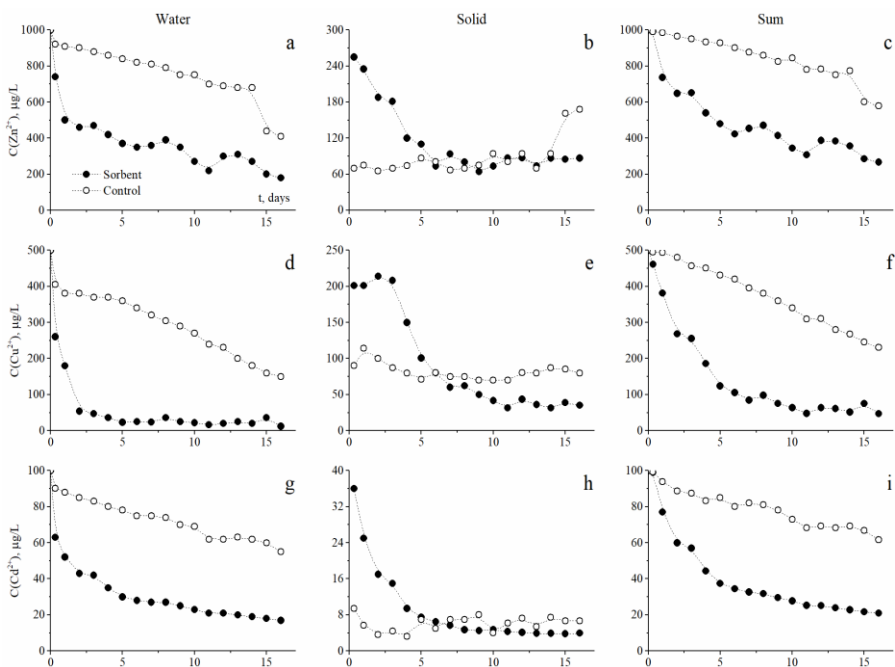


Рисунок 9. Концентрации тяжелых металлов в мезокосмах:

a, d, g В воде,

b, e, h На взвеси

c, f, i Суммарная концентрация в толще воды.

Во всех трех случаях видно, что суммарная концентрация тяжелых металлов уменьшается с течением времени и в отсутствие сорбента, однако действие сорбента значительно ускоряет данный процесс. Можно разделить действие сорбента на 2 этапа: первые шесть дней эксперимента (до осаждения сорбента) и оставшиеся десять дней. Сопоставление графиков распределения металлов между водой и взвесью свидетельствует о высокой сорбционной способности механохимически окисленного бурого угля по отношению ко всем трем металлам.

Основная масса сорбента с сорбированными металлами оседала на дно из слоя воды 3 м уже через 6 суток, когда в воде оставалось 21% Cu, 34% Cd и 48% Zn от начальных концентраций (500, 100 и 1000 мкг/л, соответственно). После оседания сорбента функция очищения перешла к фитопланктону, который постоянно присутствует в толще воды: через 16 суток концентрация металлов-поллютантов в воде снизилась до 10% (Cu^{2+}), 21% (Cd^{2+}) и 27% (Zn^{2+}) от их исходного содержания. То, что они связываются введенным сорбентом, подтверждается повышенным содержанием металлов на взвесьях в первые дни эксперимента. Таким образом, показана эффективность применения

полученного сорбента, обладающего пониженной ростостимулирующей способностью, для ремедиации водоема, загрязненного металлами.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что способ выделения гуминовых кислот из одного и того же бурого угля влияет на количество функциональных групп, что сказывается на сорбционных свойствах продукта. Показана потенциальная перспективность проведения механохимической обработки бурого угля, направленной на модификацию структуры гуминовых кислот в его составе, заключающуюся в окислении и увеличении содержания фенольных и карбоксильных групп.
2. Показано, что в результате механохимического окисления органического вещества бурого угля уменьшается доля алифатических фрагментов, увеличивается содержание карбоксильных и фенольных групп в структуре гуминовых кислот. Увеличивается экстрагируемость гуминовых кислот (с 24 до 70 % для всех гуминовых кислот, с 2 до 15 % для водорастворимых гуминовых кислот). Механохимическая обработка в выбранных условиях не приводит к разрушению макромолекул гуминовых кислот, увеличивая растворимость более крупных молекул.
3. Установлено, что в твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия участвует как щелочная, так и пероксидная составляющие перкарбоната натрия. При влажности угля менее 13% реализуется механизм радикального окисления, обусловленный присутствием пероксида водорода в составе перкарбоната натрия. Прохождение реакции окисления значительно затрудняется при влажности угля более 13%. Увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот бурого угля после реакции обусловлено появлением новых групп в результате окисления, а также их освобождением в результате разрушения устойчивых комплексов с металлами.
4. Показано, что при создании сорбентов-частиц состава «лигноцеллюлозное ядро-гуминовая оболочка» гуминовые кислоты связываются с лигноцеллюлозными материалами за счет образования химических связей с лигниновой составляющей сырья.
5. Проведены натурные эксперименты по тестированию получаемых продуктов механохимического окисления бурого угля. Механохимически окисленный бурый уголь показал свою эффективность в качестве сорбента тяжёлых металлов, обеспечив снижение концентрации Zn^{2+} с 1000 до 267 мкг/л, Cu^{2+} с 500 до 47 мкг/л, Cd^{2+} со 100 до 21 мкг/л в натуральных условиях.
6. Научно обоснован и защищен патентом РФ способ и условия эффективного механохимического получения гуминсодержащего порошкообразного продукта на основе бурого угля и предложены направления его

использования в качестве сорбента тяжелых металлов и для рекультивации поврежденных земель.

Список цитируемой литературы

1. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В.Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – №. 3. – С. 203-216.
2. Ломовский, О. И. Механохимия в решении экологических задач / О.И. Ломовский, В.В. Болдырев // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2006. – №. 79. – С. 1-221.
3. Хренкова, Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. – 176 с.
4. Пройдаков, А.Г. Гуминовые кислоты из бурых углей, механообработанных в присутствии воздуха / А.Г. Пройдаков, А.В. Полубенцев, Л.А. Кузнецова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 4. – С. 641-647.
5. Perminova, I. V. Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology / I.V. Perminova, K. Hatfield // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. – Springer, Dordrecht, 2005. – P. 3-36.
6. Савельева, А. В. Влияние условий механоактивации бурых углей на состав и сорбционные свойства выделенных из них гуминовых кислот/ А.В. Савельева, А.А. Иванов, Н.В. Юдина, О.И. Ломовский, Д. Дугаржав // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – №. 4. – С. 592-597.
7. Нагиев, Т. М. Сопряженные реакции окисления перекисью водорода / Т.М. Нагиев // Успехи химии. – 1985. – Т. 54. – №. 10. – С. 1654-1673.
8. Попов, А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – 2004.
9. Bychkov, A. L. The role of mechanical action in the process of the thermomechanical isolation of lignin /A.L. Bychkov, E.M. Podgorbunskikh, E.I. Ryabchikova, O.I. Lomovsky // Cellulose. – 2018. – V. 25. – №. 1. – P. 1-5.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Skripkina, T.S. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water / T.S. Skripkina, A.L. Bychkov, V.D. Tikhova, B.S. Smolyakov, O.I. Lomovsky // Environmental Technology & Innovation. – 2018. – V.11 – P. 74-82.
2. Urazova, T. S. Sorption capacity of lignocellulosic materials toward humic acids / T.S. Urazova, A.L. Bychkov, O.I. Lomovskii // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – V. 64. – №. 5. – P. 1183-1188.
3. Urazova, T. S. Mechanochemical Modification of the Structure of Brown Coal Humic Acids for Preparing a Sorbent for Heavy Metals / T.S. Urazova, A.L.

Bychkov, O.I. Lomovskii // Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, Vol. 87, No. 5, pp. 651–655.

4. Скрипкина, Т.С. Твердофазные механохимические реакции гуминовых кислот бурого угля с перкарбонатом натрия / Т.С. Скрипкина, А.Л. Бычков, В.Д. Тихова, О.И. Ломовский // Химия твердого топлива. – 2018. – №6. – С. 16-21.

Патент:

Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Способ получения гуминсодержащего порошкообразного продукта на основе бурого угля и продукт, полученный данным способом // Патент России № 2623475. 2017. Бюл.№ 18.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н. Бычкову А.Л. а также сотрудникам ИХТТМ СО РАН Бухтоярову В.А., к.ф.-м.н. Булиной Н.В., к.х.н. Ломовскому И.О., Подгорбунских Е.М., к.х.н. Политову А.А., к.х.н. Улихину А.С., д.х.н. Чайкиной М.В. и Орлову Д.В. за помощь в проведении исследований и полезное обсуждение результатов. Автор выражает благодарность сотрудникам других институтов СО РАН и РАН: к.х.н. Тиховой В.Д. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Дерябиной Ю.М. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Зубаревой А.П. (ИНХ СО РАН) за помощь в проведении исследований, а также д.б.н. Рожанской О.А. (СФНЦА РАН) и д.х.н. Смолякову Б.С. (ИНХ СО РАН) за неоценимую помощь в постановке и проведении натуральных экспериментов. Автор признателен к.х.н. Мануйлову А.В. (НГУ) за поддержку и помощь в редактировании текста диссертационной работы.

В настоящее время автор сменила фамилию Уразова на Скрипкина