

УДК 662.331:665.44

Образование гуминовых кислот при кавитационном воздействии на торф в водно-щелочных средах

Д. В. ДУДКИН, А. С. ЗМАНОВСКАЯ

Югорский государственный университет,
ул. Чехова, 16, ХМАО-Югра, Ханты-Мансийск 628012 (Россия)

E-mail: dvdudkin@rambler.ru

(Поступила 17.12.13; после доработки 09.01.14)

Аннотация

Рассмотрена химическая природа веществ, образующихся при кавитационном воздействии водно-щелочных сред на торф, не содержащий гуминовых кислот. Химическими и физико-химическими методами исследований установлена гуминовая природа образующихся веществ. Доказано, что механохимическое воздействие водно-щелочных сред на гумато-углеводный комплекс способно приводить к образованию гуминовых кислот из других компонентов торфа.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, торф, химический состав, механохимическое воздействие

ВВЕДЕНИЕ

Прогрессивный подход в промышленной переработке торфа предполагает его комплексное использование [1]. Гуминовые кислоты (ГК) – наиболее ценные и легко извлекаемые компоненты торфа, поэтому основное направление в переработке торфа связано с получением из него ГК экстракционными методами. Однако подобная производственная практика не позволяет реализовать комплексный подход к использованию торфа как ценного вида сырья. В то же время известны способы получения ГК, которые обеспечивают кратное повышение их практического выхода из торфа [2] и получение идентичных ГК веществ из материалов, не содержащих их в своем составе [3, 4]. Все упомянутые методы основаны на механохимическом окислительном воздействии. И если в отношении лигноуглеводных материалов образование веществ, подобных ГК, – процесс обоснованный [5], то извлечение дополнительного ко-

личества ГК из гумато-углеводного комплекса еще не получило своего объяснения.

Цель данной работы – установление химической природы веществ, которые образуются из твердого остатка торфа (ТО), лишённого ГК путем предварительной экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [2] показано, что кавитационное воздействие водно-щелочных сред на торф обеспечивает наиболее полное количественное извлечение ГК из торфа. В работе [6] высказано предположение о том, что при воздействии такого рода в торфе протекают химические процессы, идентичные сложному биологически обусловленному процессу гумификации растительных остатков. Для проверки данной гипотезы ТО, полученный по способу [2] и являющийся отходом, отделяли от жидкой фазы, промывали раствором соответствующей щелочи (0.1 моль/л) до получения

ТАБЛИЦА 1

Выход веществ, полученных водно-щелочной экстракцией

Основания	Выход после кавитационной обработки ТО, %	Выход ГК, %, по способу	
		[2]	[8]
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.0±0.8	51.2±1.2	–
NaOH	15.4±0.9	51.8±3.9	19.9±3.1
KOH	15.1±0.9	52.4±2.3	–

бесцветной окраски промывных вод. Затем ТО промывали дистиллированной водой до получения нейтральной реакции среды промывных вод и высушивали постоянной массы. Полученный таким образом ТО далее использовали в качестве сырья.

Навеску ТО обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции Петракова [7] с частотой вращения ротора 3000 мин⁻¹ раствором щелочи с концентрацией 1 моль/л в течение 10 мин; далее смесь разделяли центрифугированием. В качестве щелочи использовали водные растворы аммиака, NaOH и KOH.

Из жидкой фазы подкислением 10 % раствором серной кислоты до pH 2 осаждали исследуемые вещества, промывали их дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на сульфат-ион, высушивали до постоянной массы, определяли выход и проверяли на соответствие ГК. Для установления соответствия полученных веществ гуминовой природе параллельно проводили опыт по выделению ГК из исходного сырья по стандартной методике [8]. Для всех полученных образцов исследовали элементный состав на CHN-анализаторе Carlo Erba Strumentazione, модель 1106 (Италия) и снимали ИК-спектры в бромиде калия с массовой долей образца 1 %. Молекулярная масса полученных веществ оценивалась вискозиметрическим методом [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные (табл. 1) указывают на то, что дополнительная кавитационная обработка ТО позволяет извлечь вещества, которые растворяются в щелочи и не растворяются в воде.

Из данных табл. 2 следует, что полученные вещества имеют схожий элементный состав. Этот факт также подтверждает гипотезу об образовании ГК при кавитационной обработке торфа. Образующиеся вещества характеризуются большим количеством углерод-углеродных и углерод-водородных связей по сравнению с ГК природного генезиса, что обусловлено уменьшением общего количества кислородсодержащих функциональных групп в их составе.

Анализ данных ИК-спектроскопии позволяет составить более детальное представление о химической природе полученных веществ. Видно (табл. 3), что они схожи с ГК природного генезиса. При сохранении соотношения алифатических и ароматических частей молекулы (D_{2920}/D_{1610}) полученные вещества отличаются большим числом гидроксильных (D_{3400}/D_{1610}), карбоксильных (D_{1710}/D_{1610}) и карбонильных групп (D_{1260}/D_{1610}) по отношению к общему числу ароматических связей, формирующих ядровую часть молекулы рассматриваемых веществ. Исходя из этого можно ожидать, что образующиеся молекулы будут обладать большей гидрофильностью.

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав веществ, полученных в растворе NaOH

Образцы	Содержание элементов, %				H/C	N/C	O/C
	C	H	N	O			
ГК, полученные по методике [8]	55.41±0.40	5.33±0.08	3.36±0.01	35.90	1.1	$5.2 \cdot 10^{-2}$	0.5
То же, по методике [2]	57.76±0.08	6.16±0.07	2.25±0.03	33.83	1.3	$3.3 \cdot 10^{-2}$	0.4
Вещество, полученное из ТО	57.71±0.18	6.72±0.01	2.09±0.01	33.48	1.4	$3.1 \cdot 10^{-2}$	0.4

ТАБЛИЦА 3

Соотношение оптической плотности полос поглощения (D) ИК-спектров веществ, полученных в растворе NaOH

Объекты	D_{3400}/D_{1610}	D_{1710}/D_{1610}	D_{1260}/D_{1610}	D_{2920}/D_{1610}	D_{1070}/D_{1610}
ГК, полученные по методике [8]	0.96	0.98	0.99	0.98	0.98
То же, по методике [2]	0.99	0.97	0.97	1.01	0.98
Вещество, полученное из ТО	0.99	1.04	1.07	0.92	–

Анализ молекулярных масс полученных веществ показывает, что объекты исследования являются полимерами. Так, молекулярная масса ГК, полученных по методике [8], составляет $(61\,400 \pm 2250)$ кг/кмоль, по методике [2] – $(105\,500 \pm 5000)$ кг/кмоль. Вещество, полученное из ТО, характеризуется молекулярной массой $(517\,000 \pm 3260)$ кг/кмоль.

Можно предположить, что большая молекулярная масса для ГК, полученных с применением механохимического воздействия, обусловлена участием более крупных по сравнению с нативными ГК “осколков” лигноуглеводных фрагментов клеточной стенки растительных остатков. Вследствие большей скорости протекания механохимического процесса периферическая часть ГК формируется из полиоз, которые не успевают в полной мере гидролизироваться. Как следствие, образующиеся ГК имеют большую молекулярную массу при сопоставимом химическом составе. В пользу этого предположения говорит тот факт, что соотношение числа алифатических и ароматических частей (D_{2920}/D_{1610}) молекул ГК, полученных по методике [2], несколько возрастает. Повторное механохимическое воздействие приводит к уменьшению этого соотношения для вещества, полученного из ТО, вследствие более глубокого протекания щелочного гидролиза гликозидных связей. Значение ММ также указывает на гидролиз пе-

риферических частей ГК, построенных, по-видимому, из полиоз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что механохимическое воздействие водно-щелочных сред на торфо-гуминовый комплекс приводит к образованию полимерных молекул, химический состав которых аналогичен природе ГК природного генезиса. При этом искусственно полученные вещества гуминовой природы отличаются существенно большей молекулярной массой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Маслов С. Г., Инишева Л. И. // Химия раст. сырья. 1998. № 4. С. 5–7.
- 2 Пат. 2429214 РФ, 2011.
- 3 Пат. 2442763 РФ, 2012.
- 4 Федорова Т. Е., Дудкин Д. В., Рохин А. В., Першина Л. А., Бабкин В. А. // Химия раст. сырья. 2003. № 4. С. 25–29.
- 5 Дудкин Д. В. Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механохимическом воздействии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2004.
- 6 Толстяк А. С., Дудкин Д. В., Фахретдинова Г. Ф. // Вестн. Югорского гос. ун-та. 2012. № 3. С. 50–56.
- 7 Пат. 2159901 РФ, 2000.
- 8 Александрова Л. Н., Найденова О. А. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. Л.: Колос, 1967. 350 с.
- 9 Сивакова Л. Г., Лесникова Н. П., Ким Н. М., Рогова Г. М. // Вестн. Кузбас. гос. ун-та. 2007. № 2. С. 88–91.