

УДК 662.735

DOI: 10.15372/KhUR20170208

## Химические превращения восков в процессе механохимической обработки торфа в водно-щелочных средах

Д. В. ДУДКИН, А. С. ЗМАНОВСКАЯ

*Югорский государственный университет,  
Ханты-Мансийск, Россия**E-mail: dvdudkin@rambler.ru*

(Поступила 02.11.15; после доработки 22.08.16)

### Аннотация

Изучены химические превращения петролейных экстрактов торфяного воска в процессе механохимической обработки (кавитации) одного из наиболее типичных для территории ХМАО – Югры видов верхового торфа. Показано, что вследствие механохимической обработки торфяного сырья в щелочных средах происходит гидролиз эфирных связей в составе молекул воска. Образующиеся в результате гидролиза спиртовые группы восков окисляются до альдегидных групп с последующей конденсацией. В ходе этих процессов торфяные воски способны вступать в реакции с молекулами аммиака, что подтверждается результатами элементного анализа. Высказано предположение о том, что источником окислителя служат свободно-радикальные состояния, а также пероксид водорода, образующиеся вследствие механохимической обработки водно-щелочных сред. На основе данных элементного анализа и полученных инфракрасных спектров восков также выдвинута гипотеза о преимущественно альдольном механизме процессов конденсации, инициированных механохимической обработкой. Сделано предварительное заключение о том, что в указанных процессах участвует лишь часть восков торфа, что позволяет более рационально использовать данный вид сырья, получая из него одновременно гуминовые кислоты и битуминозные вещества. Показано, что качественные характеристики торфяного воска, выделенного из продуктов окислительного аммонолиза, соответствуют требованиям технических условий, предъявляемым к сырому торфяному воску.

**Ключевые слова:** торфяной воск, механохимическая обработка, кавитация, окисление, конденсация, окислительный аммонолиз

### ВВЕДЕНИЕ

Комплексный подход в переработке торфа предполагает получение торфяного воска в качестве одного из видов продукции [1]. Традиционным сырьем, пригодным для его получения, служит верховой торф, зольность которого не превышает 6 %, а содержание битуминозных веществ составляет не менее 4 % [2]. Низкая экономическая эффективность производства сырого торфяного воска из такого вида сырья привела к полному его вытеснению более дешевыми аналогами – нефтяными парафинами [3]. Для повышения экономической эффективности переработки тор-

фяного сырья перспективны технологии, основанные на комплексном подходе.

При поиске экономически оправданных путей переработки торфа основной упор сегодня делается на получении гуминовых удобрений с более высокими качественными показателями [4, 5]. Таким образом, представляет практический и научный интерес изучение круга вопросов, связанных с природой химических превращений битуминозных веществ в процессе водно-щелочной механохимической обработки торфа. Подобного рода исследования с практической точки зрения наиболее интересны для торфяных залежей ХМАО – Югры, так как на ее территории

сосредоточено почти 10 % мировых запасов торфа, основная часть которого относится к верховому и переходному типам [6]. Однако для получения гуминовых кислот в рамках существующих технологий в качестве сырья используется низинный тип торфа с высокой степенью разложения [1]. Таким образом, традиционные подходы при переработке торфяных ресурсов ХМАО неприменимы. Необходимо новое технологическое решение, которое учитывает особенности региональных торфяных ресурсов и базируется на комплексном подходе к переработке сырья.

Цель данной работы – предварительная оценка возможности объединения экстракционного получения сырого торфяного воска и механохимического получения гуминовых кислот [5] в единый технологический процесс, направленный на комплексное использование торфяного сырья.

Задача исследования – выявление основных закономерностей химических превращений восков, происходящих в процессе такого рода воздействий.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве сырья в работе использован верховой олиготрофный торф Обь-Иртышской поймы со степенью разложения  $R = 20\%$  как наиболее распространенный на территории ХМАО – Югры.

Ботанический состав и степень разложения торфа определяли микроскопическим методом по ГОСТ 28245–89. Содержание восков определяли методом экстракции по Грефе петролейным эфиром 40–70. Элементный состав восков изучали на СНН-анализаторе фирмы EuroVector марки EA 3000 путем сжигания и последующего количественного анализа продуктов сжигания на содержание углерода, водорода и азота в навеске в соответствии с методикой [7]. Массовую долю углерода при изучении элементного состава определяли по разности.

ИК-спектры получены на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum One (Perkin Elmer Instruments), снятие спектров проводили в смеси KBr с массовой долей образца 3 %. Наряду с торфом, в опыте в качестве

сырья использовался также твердый остаток (ТО), образовавшийся в результате механохимической обработки торфа в водно-аммиачном растворе. Для его получения навеску торфа обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции А. Д. Петракова [8] с частотой вращения ротора 3000 мин<sup>-1</sup> раствором аммиака с концентрацией 1 моль/л в течение 10 мин с последующим разделением смеси центрифугированием. Выделенный ТО промывали дистиллированной водой до получения бесцветных промывных вод с нейтральной реакцией среды. Затем ТО высушивали, доводили до постоянной массы и исследовали тем же образом, что и исходный торф.

Определение химических констант битумов (кислотное число, число омыления, эфирное число и йодное число) проводилось общепринятыми методами [7], а температуры каплепадения – по ГОСТ 6793–73.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Практический выход воска из исходного торфа составил  $(2.57 \pm 0.30)\%$ , из ТО –  $(2.34 \pm 0.39)\%$ , а в пересчете на исходное вещество – 1.17 %. Можно предположить, что в составе воска в условиях окислительного аммонолиза интенсивно протекает щелочной гидролиз сложноэфирных связей. В результате этого процесса более половины содержащегося в исследуемых образцах воска в виде свободных карбоновых кислот либо формирует периферическую часть образующихся гуминовых кислот, либо удаляется с промывными водами за счет поверхностно-активных свойств. Можно также предположить, что некоторое количество продуктов гидролиза торфяных восков подвержено вторичным окислительным процессам, что также повышает их гидрофильность.

Для изучения характера основных изменений химической структуры торфяного воска, подвергнутого кавитации, выполнен элементный анализ двух образцов исследуемого вещества до и после механохимического воздействия (табл. 1).

Согласно данным табл. 1, механохимическая обработка торфа способствует интенсивному протеканию конденсационных процессов

ТАБЛИЦА 1

Элементный состав и атомные отношения воска

Образцы	Содержание, %				H/C	O/C	N/C
	N	C	H	O			
1	0	77.2±0.9	10.9±1.4	12.6±2.3	0.847	0.058	0.000
2	0.4±0.0	79.0±0.7	12.6±0.1	8.0±0.7	0.957	0.038	0.004

*Примечание.* Образец № 1 – воск, выделенный из исходного торфа; образец № 2 – воск, выделенный из оксиаммонизированного торфа.

молекул воска и сопровождается уменьшением числа кислородсодержащих групп и образованием дополнительного числа углерод-углеродных связей. Уменьшение числа атомов кислорода указывает на преобладание конденсационных процессов над окислительными процессами превращения воска. Рост атомного отношения O/C указывает на участие в конденсационных процессах кислородсодержащих функциональных групп.

На основе данных [9] можно предположить инициирование сложного процесса превращения восков действием свободно-радикальных состояний, генерируемых механохимическим воздействием в водно-щелочных средах. Поскольку атомы кислорода являются активными акцепторами свободно-радикальных состояний, то можно предположить, что имеет место процесс их переноса из раствора на молекулы воска, в состав которых входят молекулы спиртов и карбоновых кислот.

Известно, что первичные одноатомные спирты способны окисляться до альдегидов [10]. Также известно, что альдегиды, содержащие атомы водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме, склонны к альдольной конденсации в водных растворах щелочей при температуре, близкой к комнатной [10]. Таким образом, наиболее вероятным механизмом конденсационных превращений торфяных восков при механохимической обработке будет альдольная конденсация.

Характеризуя элементный состав восков, выделенных из оксиаммонизированного торфа, необходимо также отметить образование органически связанных форм азота. Исходя из общих представлений о химическом составе воска, можно предположить взаимодействие некоторого количества образующихся в результате окисления карбонильных групп с молекулами аммиака, приводящее к образованию иминов. Также можно предположить

связывание азота посредством образования карбамидных групп.

Поскольку однозначная характеристика протекающих превращений воска невозможна без данных о функциональном составе продуктов окислительного аммонолиза, то дальнейшие исследования связаны с изучением качественных изменений химического состава воска на основе данных инфракрасной спектроскопии.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исследуемого образца и исходного торфяного воска. Отнесение полос поглощения в спектрах приведено в табл. 2.

Характеризуя полученные ИК-спектры, прежде всего, следует отметить отсутствие существенных различий по общему числу полос поглощения и их взаимному расположению в спектре. С оговоркой о невозможности качественного определения иминной и

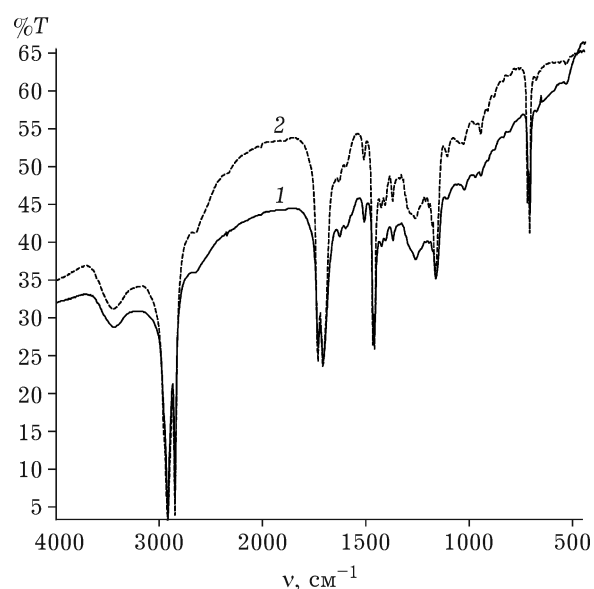


Рис. 1. ИК-спектры восков, полученных из исходного (1) и оксиаммонизированного (2) торфа.

ТАБЛИЦА 2

Характеристические частоты ИК-спектров торфяных восков

Максимум полосы поглощения, см <sup>-1</sup>		Отнесение полосы поглощения
Воск продукта оксиаммонолиза	Воск торфа	
3402	3383	Валентные колебания ОН-групп
2970	2970	Валентные колебания С–Н метильных и метиленовых групп (и (или) альдегидов)
2870	2870	
2607	2607	Валентные колебания ОН-групп
1720	1720	Валентные колебания карбоксильных и карбонильных групп
1462	1462	Деформационные колебания связей С–Н
1420	1420	Метиленовые группы, связанные с карбоксильной или карбонильной группами
1266	1266	Валентные колебания связей СО простых эфиров
1080	1080	Деформационные колебания связей С–О во вторичных спиртах
720	720	Валентные колебания связей С–С

карбамидной групп на фоне органически связанного кислорода, можно утверждать о сохранении в неизменном виде качественного набора прочих функциональных групп. Основные различия заключаются в интенсивности полос поглощения в спектрах. Так, для воска, выделенного из механохимически обработанного торфа, наблюдается увеличение полос поглощения при длине волн 720, 1462, 2920 и 2850 см<sup>-1</sup>. Это указывает на рост числа метиленовых групп в структуре молекул воска. В результате механохимической обработки образуется дополнительное число карбонильных и карбоксильных групп, на что, в частности, указывает значительное усиление полос поглощения при 1720 и 1740 см<sup>-1</sup> соответственно. Увеличение интенсивности полосы при 1080 см<sup>-1</sup> указывает на образование дополнительного количества гидроксильных групп, связанных с вторичным атомом углерода.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают высказанное ранее предположение об интенсивно протекающем в составе тор-

фяного воска щелочном гидролизе, который сопровождается окислением спиртов до альдегидов и их последующей альдольной конденсацией.

В соответствии с требованиями ТУ 6-15-1228–80, предъявляемыми к сырому торфяному воску, он должен удовлетворять следующим показателям: кислотное число – от 30 до 60 мг КОН/г, число омыления – от 100 до 160 мг КОН/г, йодное число – от 15 до 30 г I<sub>2</sub>/100 г, температура каплепадения по Уббелюде – от 70 до 80 °С. Свойства воска, выделенного из продукта кавитации торфа, соответствуют данным требованиям (табл. 3).

## ВЫВОДЫ

1. Показана практическая возможность выделения воска из продуктов окислительного аммонолиза торфа, проводимого в условиях механохимической обработки.

2. Выявлено, что заметное количество торфяных восков в процессе окислительного аммонолиза подвержено окислительному гидро-

ТАБЛИЦА 3

Свойства восков, выделенных из исходного торфа и продуктов его окислительного аммонолиза

Образцы	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г	Йодное число, I <sub>2</sub> /100 г	Температура каплепадения, °С
Исходный торф	51	155	18	71
Продукты оксиаммонолиза	54	155	26	77

литическому разрушению и удаляется из твердой фазы с промывными водами.

3. Установлено, что основными направлениями химических превращений восков при механохимической обработке являются щелочной гидролиз, окисление и конденсация.

4. Высказано предположение об альдольном механизме конденсационных превращений торфяных восков, подвергнутых механохимической обработке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Маслов С. Г., Инишева Л. И. // Химия раст. сырья. 1998. № 4. С. 5–7.
- 2 Торф в народном хозяйстве / под общ. ред. Б. Н. Соколова. М.: Недра, 1988. 265 с.
- 3 Лазарева Н. // Вестн. Белнефтехима. 2011. № 5 (64). С. 34–39.
- 4 Чернышева Н. И. Химическая модификация бурогольных гуминовых кислот: дис. ... канд. хим. наук. Новомосковск, 2001. 140 с.
- 5 Пат. 2010118361/21 РФ, 2011. Бюл. № 26. 5 с.
- 6 Лопатин К. И. Геоэкологические основы использования торфяных болот и лесов Среднего Приобья. Тверь: Триада, 2012. 296 с.
- 7 Баженова Л. Н. Количественный элементный анализ органических соединений. Курс лекций. Екатеринбург: Изд-во Уральск. гос. ун-та, 2008. 356 с.
- 8 Пат. 98115256/06 РФ, 2000. Бюл. № 33. 2 с.
- 9 Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Наука, 1986. 300 с.
- 10 Органическая химия: учеб. для вузов в 2 кн. 2-е изд. / под ред. Н. А. Тюкавкиной. Кн. 1: Основной курс. М.: Дрофа, 2003. 640 с.

