
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 662.331:665.44

Изменение химического состава основных компонентов торфа при кавитационном воздействии

А. С. ЗМАНОВСКАЯ, Д. В. ДУДКИН

*Югорский государственный университет,
ул. Чехова, 16, Тюменская обл., Ханты-Мансийск 628011 (Россия)**E-mail: dvdudkin@rambler.ru*

(Поступила 03.11.12)

Аннотация

Рассмотрены изменения количественных и качественных характеристик компонентов торфа (битумы, лигнин, целлюлоза, гуминовые кислоты) при кавитационном воздействии водно-щелочных сред. Показано, что при кавитационной обработке торфа в щелочных растворах происходит структурная перестройка, изменение отдельных фрагментов макромолекул, в результате чего образуется дополнительное количество гуминовых кислот. Для получения гуминовых кислот в качестве основания предпочтительно использовать водный раствор аммиака. В водно-аммиачной среде фиксация азота происходит при участии всех компонентов гумато-углеводного комплекса.

Ключевые слова: торф, гуминовые кислоты, гумификация**ВВЕДЕНИЕ**

При получении и выделении гуминовых кислот (ГК) из растительного сырья (торфа [1], древесных опилок [2]) все чаще применяются механохимические методы [3, 4]. Извлечение ГК из традиционных видов сырья основано на экстракции, проводимой водно-щелочными растворами, поэтому наиболее перспективное направление исследований связано с применением ультразвукового или кавитационного воздействия.

Кавитация – явление образования в жидкой среде парогазовой фазы в виде микроскопических пузырьков (каверн). Эффект кавитации может быть получен искусственно в результате сверхбыстрого течения жидкости вдоль профиля трубы переменного сечения.

Локальное разрушение межмолекулярного взаимодействия растворителя вследствие подобного течения жидкости и приводит к образованию парогазовой фазы при температурах ниже температуры фазового перехода. Недолговечность каверны в потоке жидкости обуславливает “схлопывание”, которое порождает сильные гидродинамические возмущения в жидкости и интенсивное излучение акустических волн ультразвукового диапазона [5].

Резонанс акустических волн, вызванных кавитацией, и химических связей молекул растительного сырья, диспергированных в жидкой фазе, может приводить к разрушению последних, инициируя тем самым протекание новых химических реакции. Наряду с этим молекулы полярных сред, таких как вода, под действием кавитации подвергаются

ся гомолитическому распаду с образованием ряда свободных радикалов типа OH^\bullet , O^\bullet и т. д. [6]. Данные радикалы и продукты их рекомбинации (например, H_2O_2) могут инициировать окислительные процессы молекул растительного сырья. Таким образом, вода в кавитационном процессе – не только среда, но и источник образования окислителя (H_2O_2). Кроме того, свободные радикалы среды способны переносить свои парамагнитные центры на полимерные молекулы сырья.

Под действием ультразвуковой кавитации ускоряются реакции механохимического происхождения, такие как деформирование, разрыв межмолекулярных цепочек на отдельные фрагменты, возникновение активных радикалов, диссоциирование молекул, образование надпероксидов, пероксидов водорода, комплексов типа $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2)(\text{OH} \cdot \text{O}_2)$, гидратированных электронов. Одновременно инициируются специфические звукохимические реакции, в основе которых лежит механизм разрыва химических связей [6]. Таким образом, использование кавитации может привести к изменению химического строения вещества.

Цель настоящей работы – выявление наиболее общих изменений в химическом составе основных компонентов торфа, подвергнутого кавитационному воздействию водно-щелочных сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали верховой олиготрофный торф Обь-Иртышской поймы со степенью разложения R , равной 20 %.

Навеску торфа обрабатывали раствором щелочи с концентрацией 1 моль/л в течение 10 мин в роторном кавитационном аппарате

конструкции А. Д. Петракова [7] с частотой вращения ротора 3000 мин^{-1} ; затем полученную смесь разделяли центрифугированием. Из жидкой фазы осаждали ГК подкислением 10 % серной кислотой до реакции среды pH 2. Дальнейшие действия проводили согласно методике, описанной в работе [8].

В твердом осадке определяли битумы [9], целлюлозу (по методу Кюршнера), лигнин (методом Комарова) [10]. Для исследования качественных характеристик лигнина его извлекали диоксаном [10].

Элементный состав веществ исследовали на CHN-анализаторе Carlo Erba Strumentazione, модель 1106 (Италия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате кавитационного воздействия на торф изменяются выход и качественные характеристики основных компонентов торфа (табл. 1).

Кавитационная обработка в водно-щелочных средах существенно снижает содержание битумов, лигнина и целлюлозы. Уменьшение доли битумов можно объяснить исходя из строения битумных молекул, представляющих собой гликоглицеролипиды. Будучи гидрофобными по своей природе, битуминовые молекулы имеют в своем составе сложноэфирную связь, которая подвергается щелочному гидролизу. В результате образуются две гидрофильные молекулы, переходящие в раствор. Кроме того, содержащиеся в битумах спиртовые группы также подвержены окислению, что повышает гидрофобность [11].

Подобные превращения затрагивают весь гумато-углеводный комплекс торфа. Так, например, целлюлоза подвержена гидролизу глюко-

ТАБЛИЦА 1

Содержание основных компонентов в составе торфа, подвергнутого кавитационному воздействию в водных растворах щелочей

Компоненты	Содержание, %			
	Исходный торф	После кавитационной обработки в растворе		
		NH_3	NaOH	KOH
Битумы	10.6±0.6	3.0±0.9	2.2±0.8	3.6±1.1
Лигнин	37.3±1.4	16.5±0.3	10.2±1.1	8.5±0.9
Целлюлоза	15.9±1.3	5.6±0.9	6.8±1.5	6.1±1.8
Гуминовые кислоты	19.9±3.1	51.2±1.2	51.8±3.9	52.4±2.3

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав битумов после кавитационной обработки в различных водных растворах щелочей

Образцы	Содержание элементов, %				Н/С	N/C	O/C
	С	Н	N	O			
Исходный торф	76.27±0.35	11.46±0.04	0.32±0.01	11.95	1.8	$6.5 \cdot 10^{-3}$	0.12
Обработанный в NH ₄ OH	78.12±0.15	11.75±0.07	0.43±0.08	9.71	1.8	$4.8 \cdot 10^{-3}$	0.09
То же, в NaOH	79.46±0.18	11.87±0.01	0.47±0.02	8.20	1.8	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.08
То же, в KOH	77.39±0.01	11.37±0.04	0.59±0.02	10.65	1.8	$6.5 \cdot 10^{-3}$	0.10

зидной связи с редуцирующего конца и окислению первичных гидроксильных групп. Подвержен окислению и гидролизу также лигнин торфа.

Увеличение доли ГК обусловлено протеканием двух разнонаправленных процессов деструкции и конденсации. Очевидно, в реакторе возможна реализация процесса механокрекинга [12]. При этом деструкция полимерных молекул полиоз и лигнина носит случайный характер и далеко не всегда сопровождается разрушением лигноуглеводных связей. Механокрекинг приводит к образованию свободных макрорадикалов [12]. Фенолы используются в качестве ингибиторов окислительных процессов [13], так как время жизни арильных и фенильных радикалов значительно превышает время жизни аллильных радикалов. Можно утверждать, что конденсация макрорадикалов осуществляется путем взаимодействия свободно-радикальных состояний, локализованных на фенилпропановых концах взаимодействующих частиц. Иными словами, лигнинные осколки конденсируются посредством образования связи С-С, формируя ядровую часть молекулы ГК. Поскольку полиозные фрагменты также содержатся во взаимодействующих макрорадикалах, то одновременно с образованием ядровой части молекулы ГК формируется и ее периферическая часть в виде многочисленных полиозных “хвостов”.

Для более глубокого понимания изменений, происходящих в химическом составе торфа, нами изучен элементный состав его основных компонентов (табл. 2–5).

Степень окисленности битумов, характеризующаяся отношением O/C, возрастает в зависимости от силы основания (см. табл. 2). Доля фиксации азота молекулами битуминозных веществ также зависит от силы электролита. Увеличение доли элементного азота наряду с уменьшением отношения Н/С свидетельствует о том, что в битуминозных молекулах протекают конденсационные процессы и образуется дополнительное количество углерод-углеродных связей.

Характеризуя элементный состав целлюлозы, выделенной из торфа (см. табл. 3), необходимо отметить, что элементный состав исходной целлюлозы далек от состава аналогичных полимеров, выделенных из других растительных материалов. Прежде всего, следует отметить наличие в составе полимера элементного азота, а также крайне низкое содержание углерода и высокое содержание кислорода.

По-видимому, молекула исследуемой полиозы сильно окислена по первичным и (или) вторичным гидроксильным группам глюкозидного кольца. При этом часть образованных карбоксильных и карбонильных групп вступила в реакцию с аммонийным ионом.

ТАБЛИЦА 3

Элементный состав целлюлозы после кавитационной обработки в различных водных растворах щелочей

Образцы торфа	Содержание элементов, %				Н/С	N/C	O/C
	С	Н	N	O			
Исходный	34.19±0.41	4.89±0.04	1.15±0.01	59.77	1.7	0.03	1.3
Обработанный в NH ₄ OH	41.58±0.20	5.79±0.01	2.07±0.08	50.56	1.7	0.04	0.9

ТАБЛИЦА 4

Элементный состав диоксанлигнина после кавитационной обработки в различных водных растворах щелочей

Образцы торфа	Содержание элементов, %				Н/С	N/C	O/C
	С	Н	N	O			
Исходный	63.77±0.06	8.56±0.47	0.93±0.06	26.74	1.6	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.31
Обработанный в NH ₄ OH	72.50±0.04	10.11±0.00	0.98±0.06	16.46	1.7	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.17
То же, в NaOH	72.67±0.46	10.99±0.07	0.50±0.10	16.84	1.8	$5.9 \cdot 10^{-3}$	0.17
То же, в KOH	71.67±0.50	10.99±0.09	0.50±0.01	16.84	1.8	$6.0 \cdot 10^{-3}$	0.18

ТАБЛИЦА 5

Элементный состав гуминовых кислот после кавитационной обработки в различных водных растворах щелочей

Образцы торфа	Содержание элементов, %				Н/С	N/C	O/C
	С	Н	N	O			
Исходный	55.41±0.40	5.33±0.08	3.36±0.01	35.90	1.1	$5.2 \cdot 10^{-2}$	0.5
Обработанный в NH ₄ OH	55.14±0.14	6.20±0.02	3.80±0.10	34.51	1.3	$5.9 \cdot 10^{-2}$	0.5
То же в NaOH	57.76±0.08	6.16±0.07	2.25±0.03	33.83	1.3	$3.3 \cdot 10^{-2}$	0.4
То же в KOH	57.95±0.28	6.43±0.15	2.00±0.21	33.62	1.3	$2.9 \cdot 10^{-2}$	0.4

Очевидно, что кавитационная обработка в водно-аммиачной среде представляет собой процесс окислительного аммонолиза (ОА) гумато-углеводного комплекса. С большой долей вероятности можно утверждать, что ОА приводит к связыванию азота карбоксильной группой глюкоуронового фрагмента полиозы. Эти предположения и полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами ранее проведенных исследований [14].

Неизменность атомных отношений Н/С также указывает на преимущественное окисление первичной гидроксильной группы глюкозидного звена полимера и последующее образование амидной связи.

Элементный состав лигнина торфа, подверженного механохимическому воздействию (см. табл. 4), свидетельствует о протекании в нем ярко выраженных конденсационных процессов, в результате которых разрушаются простые алкил-арильные эфирные связи, а на их месте образуются углерод-углеродные связи. Полнота гидролиза и сопутствующих ему конденсационных процессов сопряжена с силой используемого основания.

Как видно из данных соотношения Н/С (см. табл. 4), степень ароматичности молекул лигнина возрастает, особенно с увеличением силы основания щелочного гидролиза.

Элементный состав полученных ГК, хотя и незначительно, отличается от ГК, выделенных из сырья по стандартной методике (см. табл. 5). Они характеризуются большим содержанием углерода и меньшим содержанием кислорода.

Использование аммиака в качестве основания закономерно приводит к увеличению массовой доли элементного азота. Применение более сильных оснований, напротив, снижает его содержание. По элементному составу к ГК исходного торфа наиболее близка ГК, полученная в результате кавитационного воздействия водно-аммиачной среды. Таким образом, использование водного раствора аммиака наиболее предпочтительно для получения ГК данным способом.

Выводы

1. При кавитационной обработке торфа в щелочных растворах происходит структурная перестройка, приводящая к изменению отдельных фрагментов макромолекул, в результате чего образуется дополнительное количество гуминовых кислот.

2. Наиболее предпочтительное основание для получения гуминовых кислот данным способом – водный раствор аммиака.

3. При кавитационной обработке торфа в водно-аммиачной среде фиксация азота происходит с участием всех компонентов гуматогликоидного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Маслов С. Г., Инишева Л. И. // Химия раст. сырья. 1998. №4. С. 5–7.
- 2 Федорова Т. Е., Дудкин Д. В., Рохин А. В., Першина Л. А., Бабкин В. А. // Химия раст. сырья. 2003. № 4. С. 25–29.
- 3 Пат. 2429214 РФ, 2011.
- 4 Пат. 2442763 РФ, 2012.
- 5 Эльпинер И. Э. Биофизика ультразвука. М.: Наука, 1973. 384 с.
- 6 Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. М.: Наука, 1986. 300 с.
- 7 Пат. 2159901 РФ, 2000.
- 8 Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1969. 57 с.
- 9 Бамбалов Н. Н., Беленькая Т. Я. // Почвоведение. 1998. № 12. С. 1431–1437.
- 10 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 11 Белькевич П. И., Голованов Н. Г. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника, 1980. 176 с.
- 12 Маргулис М. А. Основы звукохимии (химические реакции в звуковых полях). М.: Высш. шк., 1984. 272 с.
- 13 Ковтун Г. А. // Катализ и нефтехимия. 2000. № 4. С. 1–11.
- 14 Дудкин Д. В. Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механохимическом воздействии: Автореф. ... канд. хим. наук, Красноярск, 2004. 24 с.