

1 Углеводный комплекс торфа и направления его использования

1.1 Групповой состав торфа

Анализ элементарного состава торфа не дает полной информации о химической природе его органической массы. Торф, имеющий близкий элементарный состав, может значительно отличаться по содержанию отдельных групп веществ органической массы. Поэтому химическая оценка торфа производится по данным анализов его группового состава [4].

Органическая масса торфа условно делится на следующие группы:

а) вещества, извлекаемые органическими растворителями; они состоят из восков, парафинов и смол и объединяются термином битумы торфа;

б) вещества, извлекаемые из торфа холодной и горячей водой, а также растворяющиеся в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот; в эту группу соединений входят сахара, пектиновые вещества и полиурониды, полуклетчатка и клетчатка;

в) гуминовые вещества, извлекаемые из торфа раствором щелочи;

г) негидролизуемые вещества (лигнин); в эту группу соединений входят также вещества группы кутина и суберина.

Количественное соотношение указанных выше групп веществ меняется в зависимости от ботанического состава торфа, степени разложения, минерального состава питающих вод и условий миграции в залежи [3].

1.1.1 Битумы (Б).

Содержание битумов в торфе зависит от его типа и степени разложения. С увеличением степени разложения количество битумов в торфе, как правило, возрастает. Однако отмечены случаи, когда при одинаковой степени разложения и ботаническом составе пробы торфа с различных месторождений дают разный выход битумов. Это объясняется

различием условий торфообразования, влиянием зольных элементов, влажности, интенсивности микробиологических процессов и др.

Битумы (воски) представляют собой смесь высокомолекулярных одноатомных спиртов, одноатомных высокомолекулярных кислот и эфиров этих кислот и спиртов, составляющих главную часть битума, извлекаемого бензолом. Также известно, что в торфяных битумах содержатся парафиновые, терпеновые и ароматические углеводороды, а также такие кислородсодержащие соединения кетоны, алифатические кислоты и эфиры.

При экстракции различными растворителями получаются разные выходы битумов. Если принять экстракционную способность бензола за единицу, то по способности экстрагировать битумы, наиболее часто применяемые растворители располагаются в ряд: петролейный эфир – 0,42; дихлорэтан – 0,98; бензол – 1,00; спирт-бензол (1:1) – 1,37.

Битуминозность торфа верхового типа значительно выше, чем низинного. Если нижний предел содержания битумов у торфов верхового и низинного типов одинаково (1,2%), то верхний значительно отличается. У торфа низинного типа он равен 8,09%, а у верхового – 17,7%.

В торфе верхового и переходного типа наблюдается прямая зависимость содержания битумов от степени разложения. В низинном торфе эта связь искажена влиянием водно-минерального режима торфообразования и практически не прослеживается. Содержание битумов в торфе верхового и переходного типов увеличивается от мохового к древесным видам.

Наиболее битуминозными является пушицевые, сосново-пушицевые и пушицево-сфагновые виды торфа верхового типа.

Битумы, растворимые в бензоле, состоят из асфальтенов (40-50%), восков (около 20%), парафинов (около 15%) и масел (15-20%). В бензиновых

битумах преобладает воск (40%), больше масел (30-35%) и парафинов (около 25%) и меньше асфальтенов.

В настоящее время промышленность вырабатывает только бензиновый торфяной битум. Воски успешно используются в точном литье по выплавляемым моделям, для полировки металлических никелированных, хромированных изделий, для аппретур в текстильной промышленности, в производстве полирующих и защитных композиций для бумаги, кожи, дерева, в производстве цветных и черных карандашей, резины, пропитки древесно-стружечных плит, косметике, медицине, в бытовой химии.

В Белоруссии, на основе торфяного и буроугольного битума разработаны составы для точного литья по выплавляемым моделям. Торфяной битум улучшает ряд свойств модельного состава, но особенно стабилизирует усадку состава и уменьшает склонность к образованию трещин на моделях. Также торфяные битумы используются в индустрии производстве пресс – порошков. В качестве смазки для прессовочных порошков в настоящее время наиболее распространение получили олеиновая и стеариновая кислота, а также стеараты кальция, магния, цинка, алюминия.

Пресс – порошки с торфяным воском приобретают ряд новых свойств: улучшается внешний вид и блеск изделий, повышается тропикостойкость некоторых пресс – материалов специального назначения.

Таким образом, из выше приведенного материала перспективность использования торфяных и буроугольных очевидно восков в производстве антиадгезионных смазок.

Большую роль битумы играют при изготовлении изделий бытовой химии, предназначенных для предохранения от порчи и придания красивого внешнего вида обуви, полам, мебели, автомашинам. Основное требование, предъявляемое к указанным препаратам – способность давать яркую, блестящую пленку. Битумная пленка на поверхности обуви, дерева,

автомобилей и т. д., кроме чисто декоративной функции, выполняет роль консерванта данных поверхностей, защищает их от воздействия влаги, трения механических частиц и других отрицательных факторов.

Известно применение торфяного битума и экстрактов из него в товарах бытовой химии. Битумы используются в производстве термополировальной бумаги, которая применяется для разложения текста, чертежей, графиков, рисунков, деловых бумаг на множительном аппарате. Сырой торфяной и буроугольный битумы, используются для производства переводной фольги, металлизированной переводной фольги и для гидрофобизации древесно-стружечных плит.

Широкое распространение применения битумов получило в медицине. Лечебное использование торфа и препаратов из него в виде наружных и внутренних средств, которое основано на содержании в нем множества различных физиологически активных веществ. Проведенные исследования по введению физиологически активных веществ торфяного битума в состав средств для очистки рук показали, что они обладают эмульгирующими свойствами, оказывают положительное влияние на кожу рук, смягчают ее, ускоряют заживление ран, предупреждают и лечат некоторые кожные заболевания.

Практическую ценность проявили и фитостерины, выделенные из торфяного битума, как сырье для синтеза стероидных гормонов, витамина D5 и других производных. Введение их в соответствующих дозах зрелых крысам, вызывает эффект стабилизации мембран лизосом. Кроме того фитостерины торфяного битума обладают противовоспалительным и противозудным действием и являются хорошими эмульгаторами.

Проведены интересные исследования с точки зрения возможности применения торфяных битумов в медицине. Изучена роль отдельных классов органических соединений этанольного экстракта смолы торфяного воска в

механизме лечебного действия. Показано, что как этанольный экстракт, так и его отдельные классы соединений обладают широкой гаммой биологического действия, имеют очень низкую токсичность и безвредность. По величине противовоспалительного эффекта этанольный экстракт смолы торфяного битума не уступает препарату преднизалону. Показано, что противовоспалительный эффект суммарного этанольного экстракта обусловлен наличием в его составе сложных эфиров, кислот и углеводов.

1.1.2 Водорастворимые (ВРВ) и легкогидролизуемые вещества (ЛГВ), целлюлоза (Ц). Содержание в торфе водорастворимых и легкогидролизуемых веществ колеблется суммарно от 6,9 до 63,1% (табл. 2) [9]. С увеличением степени разложения торфа содержание этих веществ уменьшается во всех типах. Больше всего водорастворимых и легкогидролизуемых веществ содержит торф моховой группы (до 60%), меньше – древесный (до 20%).

Химический состав водорастворимых и легкогидролизуемых веществ неоднороден. В них входят вещества различных классов органических соединений (пентозы, уроновые кислоты, гексозы). Хроматографическим анализом легкогидролизуемых веществ торфа верхового типа (медиум-торф, комплексный верховой, пушицево-сфагновый) установлено наличие в составе углеводного комплекса пентоз (арабиноз, ксилоза), гексоз (глюкоза, галактоза, манноза) и смеси двух уроновых кислот. В составе легкогидролизуемых веществ преобладает ксилоза. С увеличением степени разложения торфа содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ уменьшается и одновременно наблюдается увеличение содержания гуминовых кислот. Уменьшение содержания водорастворимых и легкогидролизуемых веществ происходит главным образом за счет распада пентоз и уроновых кислот.

Целлюлоза торфа относится к трудногидролизуемым веществам, приобретающим способность растворяться в воде после обработки крепкой кислотой. Целлюлоза – полисахарид, присутствующий в растениях всех типов. Молекула целлюлозы состоит из мономеров (целлобиозы), соединенных глюкозидными связями в виде цепочки. В свою очередь целлобиоза представляет собой дисахарид, состоящий из двух молекул глюкозы, соединенных глюкозидной связью. При кипячении с крепкими кислотами целлюлоза превращается в глюкозу. Содержание целлюлозы в мхах 19-22%, в травах от 15 до 35%. Целлюлоза биохимически непрочна. В процессе торфообразования ее количество закономерно снижается по мере увеличения уровня распада органического вещества. Наиболее быстро снижается содержание целлюлозы у торфа низинного типа, которое составляет 0,2-0,5%. Малоразложившиеся виды торфа верхового типа могут содержать до 15-20% целлюлозы.

В торфяных гидролизатах содержится значительное количество редуцирующих веществ (РВ), т.е. веществ, обладающих восстанавливающей способностью. Выход редуцирующих веществ зависит от условий проведения гидролиза. Максимальный выход РВ (до 60%) достигается при обработке торфа 70%-ой серной кислотой. При групповом анализе редуцирующие вещества определяются только в легкогидролизуемой части. Их выход колеблется от 4-6% для хорошо разложившегося древесного торфа до 35-40% для мохового слабо-разложившегося торфа верхового типа.

Наиболее перспективным продуктом переработки углеводородного комплекса являются кормовые дрожжи. Кормовые дрожжи – продукт биохимической переработки Сахаров. На основе торфяных гидролизатов с помощью специальных дрожжей получить белковые, каротиноидные и жировые препараты.

Создание высокопродуктивного животноводства и птицеводства возможно лишь при условии хорошо сбалансированного питания. В состав

корма животных и птиц должны входить в достаточных количествах незаменимые аминокислоты, витамины, гормоны, микроэлементы. Источником этих веществ являются кормовые дрожжи, содержащие до 50% ценного белка, витамины группы В (В1,В2,В6,В12), эргостерин (витамин D), микроэлементы, ферменты и другие вещества.

Несмотря на то, что по содержанию углеводов, торф уступает растительным материалам, он имеет и ряд преимуществ, в частности, содержит больше биологически активных веществ, гуминовых и аминокислот, оказывающих положительное влияние на рост дрожжей. Кроме того, он сконцентрирован на небольших площадках, что позволяет строить заводы в непосредственной близости от сырьевых баз. Проверка кормовых дрожжей показала, что они являются полноценным и эффективным белковым продуктом, а их себестоимость находится на уровне себестоимости дрожжей, полученных из древесного сырья. Для получения кормовых дрожжей гидролизат направляется в цех биохимической переработки, где в него вносится культура дрожжей и необходимые элементы минерального питания (соли К, Mg, N, P и микроэлементы), выращиваемая масса дрожжей отфильтровывается и высушивается. Высушенные дрожжи имеют приятный кислотный запах. После дрожжевой остаток так же представляет отделенную питательную ценность. Он упаривается и идет на скармливание скоту как добавка к основному рациону. Состав получаемой дрожжей зависит от культуры их продуцентов. Состав получаемой дрожжей зависит от культуры их продуцентов. Содержание белка находится в пределах 43-49 процентов. Белок дрожжей по аминокислотному составу относится к полноценным белкам и содержит все необходимые аминокислоты, включая весь комплекс независимых кислот.

1.1.3 Гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК)

В процессе образования торфа формируются органические соединения, имеющие сложную структуру, объединяемые под общим названием гуминовые вещества. На долю гуминовых веществ приходится от

20 до 70 % органической части торфа. При анализе группового состава торфа гуминовые вещества разделяют на гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). К гуминовым кислотам относят органические соединения, экстрагируемые слабым раствором щелочи и выпадающие в осадок из щелочной вытяжки при добавлении соляной кислоты. К фульвокислотам относят соединения, остающиеся в кислом растворе после отделения осадка гуминовых кислот. Химическая структура гуминовых веществ до настоящего времени полностью не расшифрована.

В результате спектроскопических исследований установили, что ароматические ядра ГК могут содержать до пяти – шести конденсированных бензольных колец, а это соответствует наибольшей термодинамической устойчивости полициклических систем. Плоские молекулы ГК упаковываются в пачки по пять – шесть слоев, связь между которыми обусловлена межмолекулярными силами, за счет которых образуются крупные ассоциаты.

Среднее содержание гуминовых кислот увеличивается от моховых к древесным группам и от верхового к низинному типу. Содержание гуминовых веществ колеблется от 5 до 55%. Фульвовые кислоты отличаются от гуминовых кислот более низким содержанием углерода (44 – 49%) и способностью растворяться в воде и минеральных кислотах. Содержание их в торфе обычно колеблется от 10 до 20%) органической части [5].

Для получения максимального урожая почва должна содержать необходимое количество основных питательных элементов (N, P, K), микроэлементов и органического вещества (гумуса). На основе гуминосодержащего сырья разработаны и предложены агропромышленному комплексу новые виды органоминеральных удобрений пролонгированного действия, минеральных гуматосодержащих удобрений, мелиорантов, обеспечивающих высокий уровень усвояемости элементов питания, способствующих повышению урожайности, улучшению качества сельскохозяйственной продукции и экологической безопасности.

Широко известны и уже давно применяются гуматы натрия различных каустобиолитов в качестве стабилизаторов минеральных суспензий, используемых в производстве строительных материалов, а также при бурении скважин на нефть и газ. Некоторый интерес ГК представляют как антисептические средства, красящие вещества и дубители. Кроме того, эти вещества – весьма эффективные стимуляторы роста растений и животных. В последнее время гуминовые вещества нашли применение в электрохимической промышленности (как модификаторы отрицательных электродов свинцовых аккумуляторов).

Большой класс материалов может быть получен на основе гуминового комплекса торфа. К их числу относятся торфяной краситель для древесины, ингибитор коррозии, поглотитель радионуклеидов.

Разработаны безотходные технологии получения торфяного красителя для древесины, ингибитора коррозии металла с утилизацией остатка от их производства в виде органических удобрений повышенной биологической активности. Производство предложенных продуктов простое, осуществляется на стандартном химическом оборудовании, не требует дефицитных химреакторов и позволяет получить целевой материал с выходом до 50 % на органическое вещество. Торфяной краситель как пигмент гуминовой природы придаёт древесине равномерную орехово – коричневую окраску, хорошо выявляет текстуру, по сравнению с другими красителями значительно меньше поднимает ворс, не мигрирует в отделочные материалы, не токсичен, отличается высокой светопрочностью. Он хорошо смешивается с синтетическими красителями, что позволяет получать на его основе композиции различных оттенков [9].

Гуматные реагенты (угле – и торфощелочные) предназначены для общего улучшения буровых растворов, повышения их дисперсности и агрессивной устойчивости, снижения водоотдачи. По принципу действия эти реагенты являются стабилизаторами суспензий, но выполняет и пептизирующие функции. Они служат для регулирования вязкости и

статического напряжения сдвига глинистых растворов, загустевших от выбуренной породы. В группу гуматных реагентов входят вытяжки из бурого угля и торфа, продукты их модификации.

Гуматные реагенты получили широкое распространение. Это обусловлено не только дешевизной, доступностью и простотой приготовления, но и многофункциональностью их действия.

Заслуживают внимания сведения об антивирусной активности ГК, некоторых гуматов и их биологическое действие на живые организмы, растения, дрожжи, что связано с наличием в этих соединениях ферментов, ароматических альдегидов, органических кислот, различных низкомолекулярных соединений фенольного характера, витаминов, аминокислот, полипептидов. Поэтому ГК находят применение в медицине и ветеринарии.

1.1.4 Негидролизуемые вещества.

При проведении анализа группового химического состава торфа остаются вещества, выдерживающие обработку щелочу и концентрированной кислотой. Это так называемые негидролизуемый остаток или лигнин (Л), сюда входят сложная смесь веществ: лигнин растений торфообразователей и вещества лигниноподобной структуры, кутин, суберин и др. В отличие от лигнина древесины лигнин торфа представляет собой смесь негидролизуемых остатков растений – торфообразователей, основное количество которых представлено травяными растениями.

Количество лигнина в торфе находится в зависимости от степени разложения. С повышением степени разложения верхового типа содержания лигнина возрастает. При одинаковой степени разложения торфа верхнего типа содержит больше, чем в верховом. При рассмотрении элементарного состава негидролизуемого остатка, то торфа выявлено зависимость содержание в нем углерода от степени разложения. Содержание в торфе негидролизуемого остатка может достигать до 26%. В торфе верхового типа

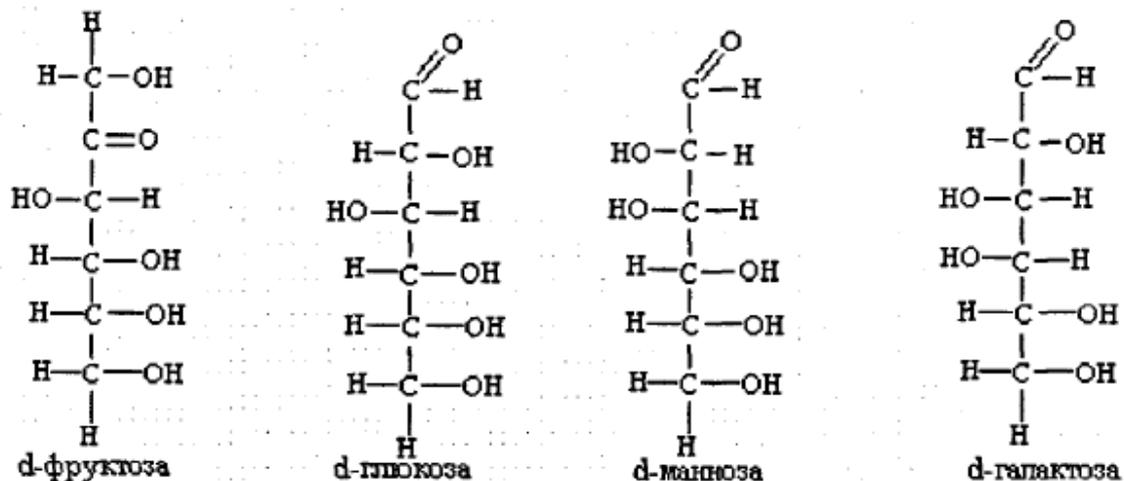
лигнина меньше. Наблюдается общая закономерность увеличения содержания лигнина от верховых к низинным и от маховых к древесным видам торфа. Большое значение в рассмотрении данного вопроса имеет химический состав минеральной части торфа [9]

1.2 Направления использования углеводного комплекса торфа

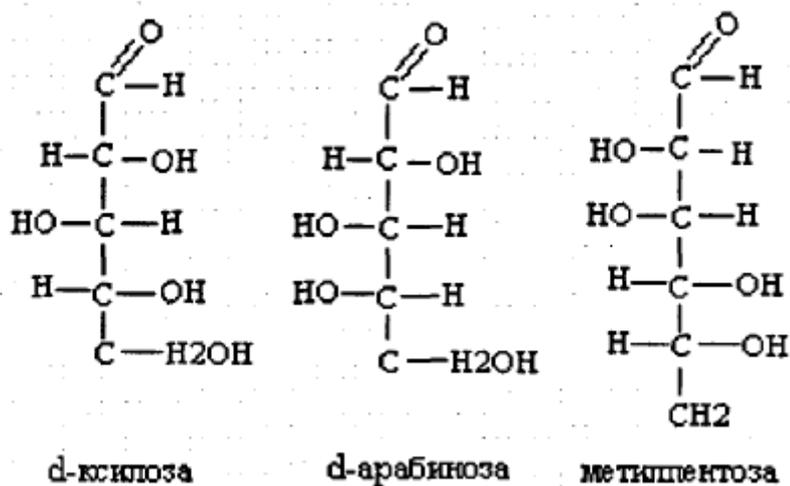
Углеводы торфа могут служить сырьем для химической и биохимической переработки. Торфяные гидролизаты практически не отличаются от гидролизатов древесины и могут быть использованы для получения спиртов, фенолов, кормовых средств. Гексозные сахара хорошо усваиваются организмом животных и могут перерабатываться микроорганизмами в различные продукты. При этом гексозы способны сбраживаться. Пентозы так же усваиваются животными, а при переработке микроорганизмов они не сбраживаются и пригодны для выращивания кормовых дрожжей. Продукты гидролиза пентозанов используются в медицинской и фармацевтической промышленности. Соответствующим подбором микроорганизмов на основе торфяных гидролизатов можно получать белковые препараты, жиры, витамины [4].

Наиболее перспективным продуктом переработки углеводородного комплекса являются кормовые дрожжи. Кормовые дрожжи – продукт биохимической переработки Сахаров. На основе торфяных гидролизатов с помощью специальных дрожжей можно получить белковые, каротиноидные и жировые препараты.

Большую группу соединений торфа представляют водорастворимые и легкогидролизуемые углеводы. Среди **водорастворимых (ВР) углеводов**, сосредоточенных преимущественно в растительных остатках торфа, различают простые углеводы (моносахариды) и сложные – дисахариды и полисахариды (ПС). К важнейшим моносахаридам торфа относятся гексозы, пентозы. Гексозы представлены фруктозой, глюкозой, маннозой, галактозой [8]:



Распространенными пентозами являются ксилоза, арабиноза и метилпентоза:

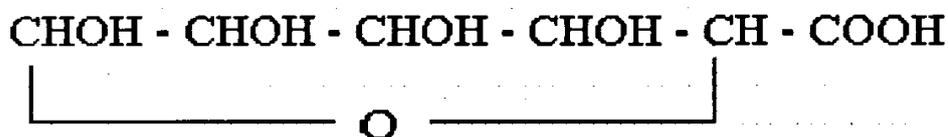


Кроме моносахаридов в торфе находятся растворимые в холодной воде дисахариды, построенные из гексоз: сахароза, лактоза, мальтоза, целлобиоза.

ПС торфа представляют собой высокомолекулярные соединения, образующиеся при поликонденсации моносахаридов. Чаще всего в составе ПС встречается D – глюкоза. Нередко ПС имеют заместители неуглеводной

природы (остатки органических кислот и др.). Их молекулярная масса колеблется в широких пределах – от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

К группе веществ торфа, растворимых в горячей воде до образования коллоидных растворов, относятся полисахариды типа крахмала, пектиновые вещества, склеивающие отдельные волокна растительного материала [4]. Пектиновые вещества представляют собой сложный химический комплекс пентоз, гексоз и уроновых кислот (галактуроновая, глюкуроновая и др.) типа:



Молекулярная масса пектиновых веществ колеблется от 3000 до 28000. Отличительной особенностью их является высокая гидрофильность и клеящая способность.

К соединениям, растворимым в воде только после гидролиза слабыми кислотами, относятся легкогидролизуемые соединения (ЛГ) или гемицеллюлозы [10].

Эту группу веществ образуют пентозаны (ксилан, арабан), гексозаны (маннан, глюкан, галактан) и уроновые кислоты (глюкуроновая кислота, галактуроновая кислота). Гидролиз этих соединений приводит к получению пентоз ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) и гексоз ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$):



Гемицеллюлозы входят в состав клеточных неразложившихся остатков растений и как полисахариды (пентозаны и гексозаны) могут сохраняться в залежах десятками тысячелетий, придавая прочность растительным остаткам. При гидролизе пентозанов $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_x$ получают α –

ксилозу или 1 – арабинозу. При нагревании с минеральными кислотами умеренной концентрации пентозы в результате дегидратации переходят в фурфурол. Из пентозанов наибольшее значение имеет ксилан – полисахарид, дающий при гидролизе α – глюкозу.

В состав ЛГ соединений торфа входят также азотосодержащие вещества белковой природы, прежде всего α – аминокислоты, которые начинают отщепляться от органических компонентов в самых мягких условиях гидролиза (1 % – ной H_2SO_4) [11].

Углеводы торфов являются исходным сырьем для получения этилового спирта, фурфурола, многоатомных спиртов, α – аминокислот, белковых дрожжей и других ценных продуктов. Многими научными организациями проводились и проводятся исследования по гидролизу верхового торфа малой степени разложения с получением указанных продуктов. Так, еще в Торфяной академии (вошедшим затем в состав Инсторфа), под руководством А. Э. Мозера с 1918 по 1921 г. велись исследования по гидролизу торфа с получением этилового спирта. В Киевском политехническом институте под руководством профессора М. С. Философова с 1921 по 1930 г. проводились исследования по осахариванию торфа с получением этилового спирта. С 1929 по 1932 г. гидролизом торфа с получением этилового спирта занимались в Москве Инсторф и Всесоюзный научно – исследовательский институт спиртовой промышленности, а с 1932 г. в Минске – научно – исследовательский институт промышленности БССР [12].

Развитие современного сельскохозяйственного производства ориентируется на расширение использования регуляторов роста растений, которые повышают всхожесть семян, способствуют формированию здоровых, крепких всходов и сокращают время их появления, что, в конечном счете, ведет к повышению урожайности сельскохозяйственных культур. Активными регуляторами роста и развития растений являются не только фитогормоны агликоновой природы (гибберелины, абсцизовая

кислота и др.), рост – регулирующей активностью обладают гликозиды растительного происхождения, содержащие в своем составе сахараиды. Практически мало известно о биологическом действии торфяных ПС.

В торфяных гидролизатах содержится значительное количество редуцирующих веществ (РВ), т.е. веществ, обладающих восстанавливающей способностью. По данным [13], отдельные виды сфагновых и шейхцериево – сфагновых торфов степенью разложения до 20 % содержат около 70 – 80 % веществ углеводного характера. При их гидролизе в присутствии минеральных кислот получается от 45 до 55 % (на органическую массу) редуцирующих веществ, на 75 – 80 % состоящих из простых сахаров, которые хорошо усваиваются микроорганизмами, продуцирующими белок (кормовые дрожжи). Такой торф по содержанию углеводов практически не отличается от древесины и других растительных материалов, используемых в настоящее время для гидролиза [14].

Выход редуцирующих веществ зависит от условий проведения гидролиза. Максимальный выход РВ (до 60%) достигается при обработке торфа 70 % – ной серной кислотой. При групповом анализе редуцирующие вещества определяются только в легкогидролизуемой части. Их выход колеблется от 4 – 6% для хорошо разложившегося древесного торфа до 35 – 40% для мохового слабо разложившегося торфа верхового типа. Редуцирующей способностью в гидролизатах, кроме моносахаридов, обладают альдегиды, урсонные кислоты, коллоидные и красящие вещества [15].

