

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА

Н. М. СМОЛЪЯНИНОВА, А. Н. МОСКАЛЬЧУК

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Гуминовые кислоты обладают рядом ценных и своеобразных свойств (способность сорбировать различные вещества, восстанавливать ряд соединений, оказывать стимулирующее действие на рост растений и др.), что обусловило их использование в различных отраслях народного хозяйства [1—9].

Значение гуминовых кислот как фактора повышения урожайности и как стимулятора роста растений показано в многочисленных исследованиях Л. А. Христовой [2, 10, 11, 12, 13], С. С. Драгунова [14, 15] и многих других советских и зарубежных ученых.

Организация промышленного производства гуминовых кислот даст толчок к более быстрому внедрению их в различные отрасли промышленности и сельское хозяйство.

Особенно целесообразно организовать производство гуминовых кислот и гуматов на их основе на базе крупнейших торфяных массивов, расположенных на территории Томской и Новосибирской областей.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса получения гуминовых кислот на основе торфа Таганского месторождения Томской области, выяснению оптимальных условий, обеспечивающих максимальный их выход.

Характеристика торфа указанного месторождения приведена в табл. 1.

Общепринятым способом извлечения гуминовых кислот из различных твердых горючих ископаемых является обработка их водными растворами щелочей и солей щелочных металлов. Применение органических растворителей, таких как водный диоксан, амины и аминокислоты, мочевины, фурфурол и др. [16, 17, 18], нецелесообразно вследствие их дороговизны и низкого выхода гуминовых кислот. Исходя из этого, а также учитывая меньшую стоимость едкого натра по сравнению с едким кали, нами были приняты в качестве реагентов для извлечения гуминовых кислот водные растворы едкого и углекислого натрия различных концентраций.

Выход кислот определяется по методу Г. Л. Стадникова [19] путем однократной обработки торфа щелочью при 80°C в течение часа при отношении веса сухого торфа к объему щелочного раствора 1 : 400.

На рис. 1 показано влияние концентрации и вида щелочного реагента на выход гуминовых кислот, откуда видно, что едкий натр дает более высокий выход продукта по сравнению с содой. Повышение

Таблица 1

Характеристика торфа Таганского месторождения

Показатели технического анализа, %					Показатели элементарного анализа, %				
Степень разложения, %	W^p	W^a	A^c	V^z	C^z	H^z	N^z	O^z	$S^c_{общ.}$
35	88,76	11,11	8,70	68,42	59,27	6,10	2,74	31,89	0,10
Групповой состав, %									
Битумы, извлеченные:			Водорастворимые	Легко гидролизуемые	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты	Целлюлоза + лигнин		
спиртом	бензолом	спиртобензолом 1:1							
1,37	2,86	6,15	2,87	23,12	32,12	19,77	16,85		
Ботанический состав, %									
Хвощ		Осока		Вахта		Травяные остатки			
5,0		70,0		10,0		15,0			

концентрации раствора щелочи выше 1—2% практически не оказывает влияния на выход гуминовых кислот. При использовании углекислого натрия оптимальным оказался 2%-ный раствор.

Дальнейшую работу проводили с 1%-ным раствором едкого натра.

Важным технологическим фактором при производстве гуминовых кислот является отношение объема щелочи к навеске торфа. В табл. 2 приведены данные по выходу кислот при различном соотношении реагентов, которое менялось в пределах от 1:25 до 1:400. Из таблицы следует, что при однократной обработке таганского торфа однопроцентным раствором едкого натра количество щелочи (в пределах исследованных соотношений) очень мало влияет на выход гуминовых кислот. В качестве оптимального нами принято соотношение компонентов торф: щелочь, равное 1:100, так как уменьшение объема щелочи вызывает трудности при отстое и фильтрации концентрированной торфо-щелочной суспензии, а увеличение — нецелесообразно.

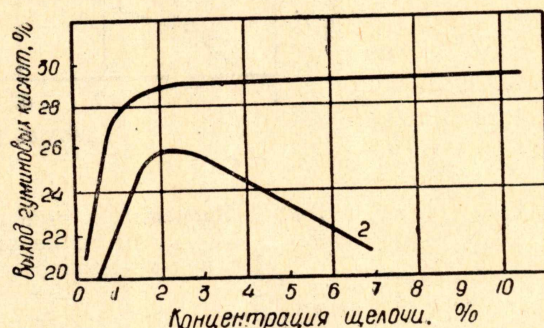


Рис. 1. Зависимость выхода гуминовых кислот из торфа от концентрации и типа щелочи: 1 — едкий натр; 2 — углекислый натрий

При определении влияния температуры и продолжительности процесса обработки торфа щелочью на выход гуминовых кислот проводилась обработка без нагрева реакционной смеси, а также при температурах 50°C, 80°C и 100°C (при кипячении суспензии). Время обработки менялось от 5 мин. до 24 часов (в зависимости от температуры).

Приведенные на рис. 2 данные показывают, что с увеличением температуры выход гуминовых кислот резко возрастает. В условиях кипячения реакционной смеси в течение 30 мин. выход продуктов в 5 раз выше, чем за это же время при комнатной температуре.

Следует отметить, что наиболее эффективным является проведение процесса при кипячении реагентов, так как это обеспечивает высокий выход гуминовых кислот в течение весьма непродолжительного времени. Отсюда следует, что температурный фактор имеет для данного процесса, являющегося типичным гетерогенным химическим процессом с диффузионными осложнениями, чрезвычайно большое значение.

Таблица 2

Влияние соотношения реагентов на выход гуминовых кислот

Соотношение торф: щелочь	Выход гуминовых кислот, %
1:25	27,36
1:50	29,22
1:100	30,56
1:200	28,63
1:400	27,53

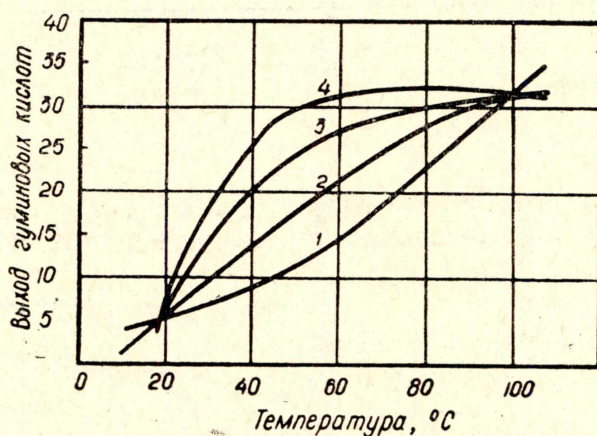


Рис. 2. Зависимость выхода гуминовых кислот от температуры:

- 1 — при времени обработки 0,5 часа
- 2 — — „ — 1,0 „
- 3 — — „ — 3,0 „
- 4 — — „ — 6,0 „

Продолжительность обработки (рис. 3) оказывает значительное влияние на выход гуминовых кислот, однако влияние температуры проявляется сильнее.

Таким образом, на основании приведенных результатов в качестве оптимальных условий для извлечения гуминовых кислот из торфа принимаем продолжительность обработки щелочью 1 час при температуре 80°C и 0,5 часа — при кипячении реакционной смеси. Однако последняя операция может вызвать значительное изменение гуминовых кислот за счет их окисления, особенно интенсивно протекающего в ще-

лочной среде в присутствии воздуха [16]. С этих позиций желательно проводить данный процесс при 80°C, интенсифицируя его путем лучшего перемешивания реагентов. При получении гуминовых кислот для практических целей фактором окисления можно пренебречь [18].

Было изучено также влияние степени измельчения торфа на выход гуминовых кислот.

Опыты проводились с воздушно-сухим и влажным торфом: первый — измельчался до прохождения под сита с величиной отверстий от 5,0 до 0,15 мм, второй ($W_p = 88,76\%$) — подвергался различной степени переработки путем пропускания его через мясорубку 1, 3, 5 и 7 раз.

Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что с увеличением степени измельчения воздушно-сухого торфа выход гуминовых кислот растет, а с увеличением степени переработки влажного торфа — уменьшается.

В литературе указывается [16, 20, 21], что при сушке торфа до воздушно-сухого состояния в нем происходит ряд необратимых коллоидно-химических превращений, а также окисление органического вещества, в частности, гуминовых кислот и негидролизуемого остатка («лигнина»), что не должно не сказаться на выходе гуминовых кислот. Для выяснения влияния высушивания на выход гуминовых кислот торф с естественной влажностью, пропущенный 1 раз через мясорубку, помещался в противень при комнатной температуре. По мере высыхания через определенные промежутки времени отбиралась проба для определения влажности и выхода гуминовых кислот. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Данные показывают, что исходный торф (с естественной влажностью) и конечный (воздушно-сухой) практически не отличаются друг от друга по выходу гуминовых кислот. Интересно наличие минимума выхода при влажности торфа порядка 66%. Здесь возможно протекание процесса окислительной полимеризации гуминовых веществ, в результате чего уменьшалась их растворимость в щелочи. Наблюда-

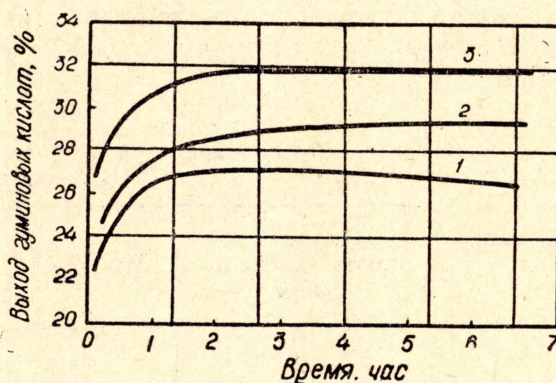


Рис. 3. Зависимость выхода гуминовых кислот от времени обработки торфа щелочью при различных температурах: 1 — 50°C; 2 — 80°C; 3 — 100°C

Таблица 3
Влияние степени измельчения торфа на выход гуминовых кислот ($T=80^\circ\text{C}$; продолжительность обработки 1 час)

Воздушно-сухой торф		Торф с рабочей влажностью	
Степень измельчения — менее... мм	Выход гуминовых кислот, %	Степень переработки, раз	Выход гуминовых кислот, %
5,0	22,08	1	32,23
3,0	26,51	3	29,72
1,0	27,75	5	32,00
0,5	30,64	7	30,85
0,25	31,72		
0,15	31,52		

емое затем увеличение выхода гуминовых кислот, по-видимому, объясняется окислением некоторых компонентов торфа, например, негидролизованного остатка, с образованием продуктов кислого характера, близких по свойствам к гуминовым кислотам, и растворимых в щелочи.

Таким образом, с точки зрения выхода гуминовых кислот, можно использовать как воздушно-сухой торф, так и торф с естественной влажностью.

Т а б л и ц а 4
Влияние начальной влажности торфа на выход
гуминовых кислот

Продолжительность сушки в днях	Влажность, %	Выход гуминовых кислот, %
0	88,76	28,28
3	86,46	29,75
5	83,12	29,71
7	82,26	30,59
10	71,03	28,16
12	69,70	25,80
15	66,20	20,79
17	54,87	21,66
19	44,82	20,11
22	17,00	30,00

При разработке технологии производства гуминовых кислот необходимо определить количество повторных обработок торфа. Наши эксперименты показали, что при первой обработке 1%-ной щелочью при 80° в течение одного часа при соотношении реагентов 1:100 извлекается 30,24% гуминовых кислот, при второй — 6,0%, при третьей — 1,19%. Следовательно, для исчерпывающего извлечения кислот требуется многократная обработка торфа, а для практических целей более целесообразно проводить одну обработку.

На основании вышеприведенных экспериментальных данных можно рекомендовать следующие условия ведения процесса:

1. Степень измельчения торфа — менее 1 мм.
2. Реагент — 1%-ный водный раствор едкого натра.
3. Отношение веса торфа к количеству щелочного раствора 1:100.
4. Температура процесса 80—100°C.
5. Начальная влажность может соответствовать как воздушно-сухому, так и торфу с естественной влажностью.
6. Продолжительность процесса обработки щелочью — 0,5 — 1,0 час, в зависимости от температуры.
7. Обработка — однократная.
8. Интенсивность перемешивания — по возможности максимальная.

Выход гуминовых кислот из воздушно-сухого таганского торфа при этих условиях составил 35,05%.

В табл. 5 приведена характеристика гуминовых кислот, полученных при оптимальных условиях из различных образцов таганского торфа. Содержание кислых функциональных групп определялось по ме-

Таблица 5

Характеристика гуминовых кислот таганского торфа

№ образца	Образец	Влажность, %	Зольность, %	Элементарный состав % на горючую массу				Выход легко гидролизуемых, %	Содержание кислых групп, мг-экв/г		
				С	Н	О			COOH + OH	COOH	OH
1	Гуминовые кислоты воздушно-сухого торфа	6,40	1,41	56,46	5,86	35,51	2,17	21,63	5,02	2,00	3,02
2	Гуминовые кислоты из торфа с рабочей влажностью	9,60	3,44	61,12	5,76	30,38	2,74	18,59	8,15	2,89	5,26
3	Гуминовые кислоты энтбитуминированного торфа	9,90	0,77	58,67	5,41	32,43	3,49	20,70	5,17	2,95	2,22
4	Гиматомелановая кислота (растворимая в спирте)	1,10	1,01	67,26	5,73	25,83	1,18	—	6,66	1,78	4,88
5	Гумусовая кислота (не растворимая в спирте)	11,69	2,42	65,57	4,96	27,20	2,27	—	7,50	3,33	5,17

тоду К. И. Сыскова и Т. А. Кухаренко [22], количество легкогидролизуемых — по С. С. Драгунову [20], выход спирторастворимых — в аппарате Сокслета. Растворимые в спирте гиматомелановые кислоты, выход которых составил 15%, и нерастворимые — гумусовые — характеризовались так же, как и гуминовые кислоты.

По данным табл. 5 можно видеть, что в процессе естественной сушки торфа происходит значительное изменение гуминовых кислот. Об этом свидетельствует большое различие образцов 1 и 2 по содержанию углерода и водорода, выходу легко гидрализуемых и особенно по количеству фенольных гидроксиллов.

Выводы

1. Исследовано влияние различных факторов на выход гуминовых кислот из таганского торфа.
2. Определены оптимальные условия процесса получения гуминовых кислот из торфа Таганского месторождения. Полученные результаты могут быть положены в основу разработки промышленной технологии указанного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Кухаренко. Тр. ин-та горючих ископаемых. АН СССР, т. V, 11, 1955.
2. Л. А. Христева. Изв. АН СССР, сер. биол., 4, 58, 1955.
3. Т. А. Кухаренко. Сб. Гуминовые удобрения, теория и практика их применения, ч. I, Госсельиздат, УССР, Киев, 19, 1957.
4. В. С. Баранов. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях. Гостоптехиздат, 1955.
5. И. В. Геблер. Изв. ТПИ, т. 114, 1963.
6. Г. В. Куколев, Л. А. Щукарева. Стекло и керамика, 7, 15, 1953.
7. Сб. Полимерные и гуминовые препараты в народном хозяйстве. Изд. Наука, Уз.ССР, Ташкент, 1964.
8. В. А. Бибер, Н. С. Боголюбова. ДАН СССР, т. IXXXII, 6, 939, 1952.
9. В. Е. Раковский. Общая химическая технология торфа. Госэнергиздат, М.—Л., 1949.
10. Л. А. Христева. Тр. почвенного ин-та им. Докучаева, т. XXXVIII, 108, 1951.
11. Л. А. Христева. Изв. АН СССР, сер. биол., 54, 8, 1955.
12. Л. А. Христева. Сб. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения, ч. I, Сельхозиздат, Киев, 95, 1957.
13. Л. А. Христева. Сб. Гуминовые удобрения, теория и практика их применения, ч. II, Сельхозиздат, Киев, 131, 1962.
14. С. С. Драгунов. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения, ч. II, Госсельхозиздат, УССР, 11, 1962.
15. С. С. Драгунов. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения, ч. I, Киев, Госсельхозиздат, УССР, 11, 1957.
16. А. Ф. Драгунова. О растворимости гуминовых кислот. ДАН СССР, т. XCVI, 1, 1954.
17. Т. А. Кухаренко. Тр. ИГИ АН СССР, т. II, 208, 1950.
18. Т. А. Кухаренко. Химия и техн. топлива, 5, 32, 1956.
19. Г. Л. Стадников. Анализ и исследование углей. Изд. АН СССР, 1936.
20. С. С. Драгунов. Тр. почв. ин-та им. Докучаева, т. XXXVIII, 63, 1951.
21. Е. В. Кондратьев. ЖПХ, 12, 1326, 1940; 5, 726, 1940.
22. К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко. Зав. лаборатории, 1, 35, 1947.