

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ВЫХОД ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА

К. К. СТРАМКОВСКАЯ, В. М. МЕЩЕРЯКОВА, В. А. УТКИН,  
Л. Ф. МАНЕНКОВА

(Рекомендована научно-методическим семинаром ХТФ)

Слабые водные растворы едких и углекислых щелочей, а также аммиак извлекают из торфа и бурых углей гумусовой природы группу веществ, носящих название гуминовых кислот. Эти кислоты в настоящее время имеют широкое применение в народном хозяйстве. Однако при существующей технологии гуминовые кислоты извлекаются с очень маленькими выходами — от 17 до 20% на горячую массу, в то время как содержание их в топливе достигает 30 и даже 58% (1).

Извлечение гуминовых кислот из твердого горючего водными растворами щелочей представляет собой процесс экстрагирования, осложненный химической реакцией. Интенсификация этого процесса может быть осуществлена путем диспергирования твердой фазы, например, с помощью ультразвука, повышением температуры, поскольку гуминовые кислоты вступают во взаимодействие с едкой щелочью, и действием других факторов.

В данной работе исследовано влияние на выход гуминовых кислот из торфа: продолжительности действия ультразвуковых волн, температуры при озвучивании, влажности торфа, соотношения топлива и щелочного реагента, концентрации щелочи в исходном растворе и времени нагревания торфо-щелочной суспензии после озвучивания.

Исследовался низинный торф Таганского болота Томской области.

Источником ультразвука служил магнитно-стрикционный излучатель, питающийся от лампового генератора типа УЗМ-1,5 с частотой 22 кгц.

Торф помещался в коническую колбу емкостью на 500 мл и заливался 1%-ным водным раствором едкого натра. Затем колбочка устанавливалась в водяную ванну, дном которой служил магнито-стрикционный излучатель, и проводилось озвучивание.

Гуминовые кислоты определялись по методике, разработанной Калининским институтом торфа, основанной на общих принципах весового метода (2,3).

Было исследовано влияние времени озвучивания от 15 до 60 минут. Испытывалась проба торфа с влажностью, соответствующей воздушно-сырому состоянию. Соотношение сухого торфа и раствора щелочи принято 1 : 50. Температура в ультразвуковой ванне поддерживалась 47—48°C. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Эти данные показывают, что с применением ультразвука выход гуминовых кислот увеличивается, но длительность действия ультразвука

ка более 30 мин. дает незначительную прибавку выхода этих продуктов. Так, при озвучивании в течение 30 мин. выход гуминовых кислот увеличивается по сравнению с таковым из неозвученного образца на 11,3%, а увеличение продолжительности действия ультразвука с 30 мин. до одного часа привело к увеличению выхода их только на 1,4%.

Влияние температуры при озвучивании на выход гуминовых кислот выяснялось как с воздушно-сухой аналитической пробой, так и с влажной, пропущенной один раз через мясорубку. Соотношение сухой торф: щелочной раствор было принято 1:50. Результаты опытов сведены в табл. 1.

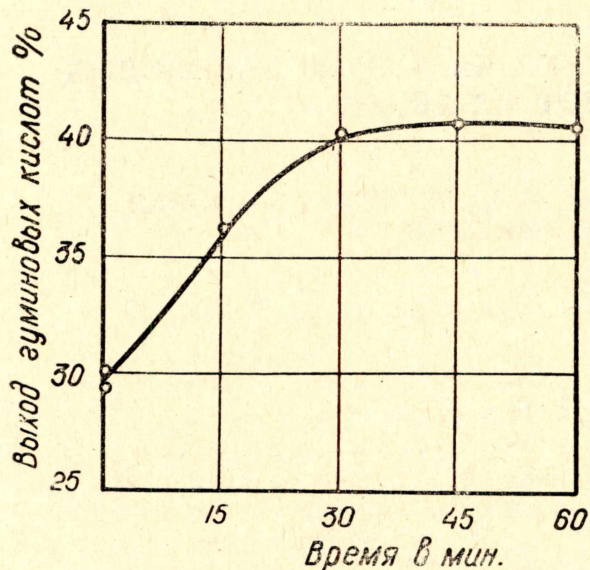


Рис. 1. Зависимость выхода гуминовых кислот от времени озвучивания

Из данных этой таблицы следует, что с повышением температуры при озвучивании от 27 до 57°C увеличивается и выход гуминовых кислот. Однако прирост этого выхода замедляется при увеличении температуры с 47 до 57°C.

Влияние влажности торфа на выход гуминовых

кислот исследовалось при времени озвучивания 30 мин, температуре 47—48°C и соотношении сухой торф: щелочной раствор 1:50.

Торф с влажностью 84,0% был пропущен через мясорубку один раз, а затем подсушивался до различной влажности и дополнительному дроблению не подвергался.

Таблица 1

Влияние температуры при озвучивании на выход гуминовых кислот

Проба	Время озвучивания	Выход на горючую массу % при температуре озвучивания, °C				
		27	37	44	47	57
Аналитическая влажность — 9,5	15	29,0	—	—	36,8	36,8
С влажностью 84,0%	30	—	43,8	45,70	52,8	52,9

Выход гуминовых кислот определялся также для всех проб с различной влажностью без озвучивания.

Результаты опытов, приведенные на рис. 2, показывают, что выход гуминовых кислот значительно повышается при увеличении влажности топлива. Это явление, очевидно, объясняется тем, что влажный торф представляет собой коллоид, находящийся в состоянии предельного набухания. Реакция гуминовых кислот со щелочью в этом состоянии протекает значительно быстрее и полнее. С высушиванием

же торфа он теряет свою коллоидную влажность. Г. Л. Стадников [5] указывает, что влажность, равная 38%, является границей полной потери торфяным коллоидом всей воды набухания. Полученные нами данные показывают резкое снижение выхода гуминовых кислот после высушивания торфа до влажности, меньшей 38%.

В последующих опытах торф с влажностью 83,7% озвучивался при температуре 37°C в течение 30 мин. при соотношении сухое вещество к щелочному раствору 1 : 50. В результате было получено на горячую массу торфа:

гуминовых кислот	— 43,80%
непрореагировавшего остатка	— 27,0%;
фульвокислот	— 29,2%.

Для непрореагировавшего остатка был определен групповой состав по обычной методике, принятой для определения группового состава торфа. Результаты определения приведены в табл. 2, откуда ясно, что групповой состав получающегося после извлечения гуминовых кислот остатка отличный от исходного торфа. В нем значительно меньше легкогидролизуемых веществ, 10% против 33, а также заметное уменьшение лигнина и целлюлозы.

Таким образом, действие на торф поля ультразвуковых волн, очевидно, приводит к тонкому его диспергированию и к более полному извлечению уже имеющихся в топливе гуминовых кислот. А также, известно, что вода под действием ультразвука распадается на радикалы водорода и гидроксила (4), которые могут, по-видимому, взаимодействовать с лигнином и другими легкоокисляющимися веществами торфа, давая дополнительное количество растворимых в слабой щелочи кислых веществ.

Получающиеся с применением ультразвука гуминовые кислоты несколько отличны от выделенных из торфа без облучения по элементарному составу и повышенному содержанию реакционных групп (табл. 3).

Во всех предыдущих опытах гуминовые кислоты определялись по методике, предусматривающей трехчасовое нагревание торфощелочной суспензии с тремя порциями свежей щелочи. Такое длительное нагревание суспензии и большой расход щелочи нецелесообразны в технологии этого процесса. Поэтому определение оптимального расхода щелочи и длительности озвучивания нами проводилось по следующей методике. Навеска аналитической пробы торфа смешивалась с 1%-ной щелочью в соотношении 1 : 10, озвучивалась и кипятилась 30 минут. Затем для прекращения реакции и лучшего фильтрования суспензия разбавлялась десятикратным количеством холодной воды. Из фильтрата определялись гуминовые кислоты.

Выход гуминовых кислот (табл. 4) после 30-минутного облучения увеличивался в 1,7 раза по сравнению с необлученным торфом и мало отличался от результатов, представленных на рис. 1, хотя расход щелочи и время нагрева были сокращены во много раз.

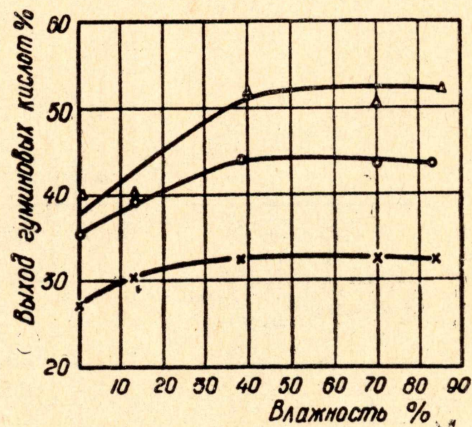


Рис. 2. Зависимость выхода гуминовых кислот от влажности торфа. Выход гуминовых кислот из торфа: x — неозвученного, o — озвученного при температуре 37°C, Δ — озвученного при температуре 47°C.

Таблица 2

## Групповой состав веществ

Группы веществ	Групповой состав % на горючую массу		
	Остаток		Исходный торф
	от остатка	от торфа	
Легко гидролизуемые	38,0	10,0	33,1
Гуминовые кислоты	0,4	0,1	30,0
Лигнин и целлюлоза	47,3	12,3	16,8
Фульвокислоты	16,6	4,6	13,5
Битумы	—	—	6,6

Таблица 3

## Характеристика гуминовых кислот

Условия обработки		Элементарный состав, %			Содержание реакционных групп мг-экв/г		
Температура °С	Время озвучивания	С	Н	O+N+S	COOH + OH	COOH	OH
47	30	58,35	4,54	37,11	11,76	2,00	9,76
	неозвучен	59,47	5,22	35,31	8,09	2,34	5,75

Таблица 4

## Влияние времени озвучивания на выход гуминовых кислот

Время озвучивания (мин.)	Выход гуминовых кислот в % на гор. массу	Выход гуминовых кислот по отношению к неозвуч. торфу, %
0	20,07	100
5	21,20	105
10	22,20	111
15	25,40	127
20	29,49	147
30	34,80	174
60	36,20	181

Таблица 5

## Влияние времени кипячения на выход гуминовых кислот

Время кипячения (мин.)	Выход гуминовых кислот в % на горючую массу
5	21,26
10	22,10
15	26,21
20	29,60
30	36,12
60	33,81

Оптимальным временем нагрева торфощелочной суспензии после облучения, как показывают данные табл. 5, следует считать 30 минут, а соотношение торфа и щелочного реагента при этом равным 1 : 10 (табл. 6).

Что касается концентрации раствора щелочи, то по данным табл. 7, за оптимальную следует принять 1% раствор, так как при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10 с увеличением концентрации от 0,25%

Таблица 6

Влияние соотношения реагентов на выход гуминовых кислот	
Соотношение торф: щелочь	Выход гуминовых кислот в % на горючую массу
1 : 6	29,12
1 : 10	36,12
1 : 20	36,61
1 : 50	37,12

Таблица 7

Влияние концентрации щелочного реагента на выход гуминовых кислот из торфа	
Концентрация ООН, %	Выход гуминовых кислот в % на горючую массу
0,25	11,82
0,5	20,51
0,75	26,01
1,00	36,12
2,00	40,01

до 1% получено резкое увеличение выхода гуминовых кислот, а использование 2%-ной щелочи дает уже незначительную прибавку выхода (4%), в то время как расход щелочи увеличивается вдвое.

### Выводы

1. Показано, что с применением ультразвука выход гуминовых кислот из торфа может быть увеличен в 1,5—1,8 раза.
2. Определены оптимальные условия извлечения гуминовых кислот с использованием ультразвука.

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко. Химия твердых горючих ископаемых. Изд. Харьковского университета, 171, 1960.
2. Г. А. Кухаренко. Методы определения содержания гуминовых кислот в твердых горючих ископаемых. Химия и технология топлив, № 5, 32, 1956.
3. Г. Л. Стадников. Анализ и исследование углей. Изд. АН СССР, 1936.
4. И. Е. Эльпинер. Ультразвук, физико-химические и биологические действия. Физматгиз, 1963.
5. Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти. Изд. АН СССР, 1937.