

УДК 662.641:631.417

Т.В. Москаленко, В.А. Михеев, О.С. Данилов
ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ПОЛЕМ
НА ТОРФ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ *

Экспериментально показана возможность повышения выхода гуминовых кислот при экстрагировании торфа в ультразвуковом поле. Проведенные исследования показали, что степень конденсированности молекул гуминовых кислот для растворов, прошедших экстракцию ультразвуком, ниже, чем для контрольных растворов. Ключевые слова: торф, гуминовые кислоты, ультразвук, свойства углей.

Семинар 4

В настоящее время важнейшей задачей при изучении свойств углей является разработка новых и интенсификация существующих способов переработки применительно и к топливным, и к нетопливым направлениям использования углей. Одним из решений этой задачи является применение физических полей как на стадии обработки сырья, так и непосредственно в процессе получения продуктов переработки. Поэтому актуальным является изучение влияния физических полей (температурного, электромагнитного, ультразвукового и др.) на органическую массу твердых горючих ископаемых. В углехимических исследованиях последнего десятилетия значительное внимание уделяется поиску эффективных способов переработки углей с целью стимулирования деструктивных превращений их органической массы в более мягких условиях, и, следовательно, поиск новых нетрадиционных методов переработки углей по-прежнему остается актуальным.

Анализ научных публикаций, и обзор накопленного опыта использования физических полей в процессе комплексного освоения минеральных ресурсов показал, что одним из перспективных физических методов воздействия на вещества для интенсификации технологических процессов является метод, основанный на применении ультразвука, который наиболее успешно используется в процессах, связанных с жидкими состояниями реагентов. Высокая эффективность ультразвуковых воздействий на различные технологические процессы подтверждена многочисленными исследованиями и опытом более чем тридцатилетнего применения на ряде предприятий различных областей промышленности. Исследованиями в этой области занимались В.Е. Накоряков, А.П. Бурдуков, А.М. Бондарев, П.Н. Терлеев, А.П. Капустин, М.А. Фомина, Н.Н. Долгополов, В.М. Фридман, Н.М. Караваев и др.

Известно, что ультразвук позволяет существенно интенсифицировать

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 09-05-98554-р_восток_a.

экстракцию – повысить извлечение ценных компонентов из исходного сырья, сточных вод и других производственных отходов [1].

Механизм влияния колебательных процессов на экстрагирование весьма сложен – звуковые и ультразвуковые колебания вызывают в жидкой среде серию разнообразных эффектов. К числу факторов, способствующих интенсификации, относятся [2]:

- 1) увеличение скорости обтекания, а, следовательно, и массообмена;
- 2) ускорение пропитки твердых частиц жидкостью;
- 3) увеличение коэффициента внутренней диффузии;
- 4) возникновение кавитационных эффектов, влияющих на структуру пористых тел и приводящих к образованию микротрещин;
- 5) свойства звуковых и ультразвуковых колебаний предотвращать агрегацию пористых частиц твердыми инертными примесями или продуктами реакции.

Изучение литературных источников выявило, что при воздействии ультразвуковым полем, можно усилить некоторые свойства исходного сырья (получаемого продукта) или придать им новые [3]. В частности для гуминовых кислот, получаемых путем щелочной экстракции из твердых горючих ископаемых, в данном случае – торфа, таким свойством является физиологическая активность, которая в свою очередь зависит от молекулярной структуры: чем больше функциональных групп в молекуле, тем гуминовые вещества более активны [4]. На этой основе выдвинуто предположение об изменении структуры торфяных гуминовых кислот при воздействии на него ультразвуковым полем требующее экспериментального изучения.

Для определения степени влияния ультразвука на процесс экстракции гуминовых кислот (ГК) из торфа проведена серия экспериментов за методическую основу которой взят метод извлечения свободных гуминовых кислот согласно ГОСТ 9517–94. Сущность метода заключается в однократной экстракции гуминовых кислот из аналитической пробы 1%-ным раствором гидроксида натрия, последующим осаждением избытком соляной кислоты и определением массы полученного осадка. Температурное экстрагирование, традиционно проводимое на водяной бане в течение 2 ч, заменено на ультразвуковое воздействие при варьировании времени. Для практического осуществления ультразвукового воздействия проба в стеклянных колбах помещалась в ванну для ультразвуковой очистки "Laborette 17" фирмы FRITSCHE с полезным объемом 6 л и мощностью ультразвука 2×240 Вт/период, частотой 35 кГц. Для предотвращения разогрева пробы в ультразвуковой ванне на протяжении всего времени экстракции производилась замена воды.

Объектом изучения послужил торф Нерюнгринского района (Республика Саха (Якутия)), аналитическая проба которого имеет следующие характеристики (%): $W^a = 7,7$; $A^d = 21,0$; $V^{daf} = 76,4$. Выход свободных гуминовых кислот составил 32,0 %.

Основные результаты экспериментов по экстрагированию гуминовых кислот из торфа при ультразвуковом воздействии приведены в таблице. Торф обладает изотропной структурой, т.е. имеет одинаковое строение во всех направлениях – состоит из весьма малых сцементированных между собой частиц. В то же время он, как и все твердые горючие ископае-

Влияние условий экстрагирования торфа на выход гуминовых кислот и характеристики полученных щелочных растворов

№ образца	Условия экстрагирования	Общее время экстрагирования, ч	Выход ГК, %	Характеристики исходного раствора	
				концентрация, г/л	pH
1	без экстракции	0	7,5	0,223	12,52
I. Контроль (без воздействия)					
2	0,5 часа на воздухе	0,5	9,4	0,263	12,53
3	1 час на воздухе	1,0	11,9	0,360	12,53
4	1,5 часа на воздухе	1,5	13,4	0,449	12,48
5	2 часа на воздухе	2,0	13,5	0,385	12,54
6	3 часа на воздухе	3,0	11,7	0,351	12,51
II. Проведение экстракции в ультразвуковом поле (далее – ультразвук)					
7	0,5 ч ультразвук	0,5	13,9	0,405	12,42
8	0,5 ч ультразвук + 1 час на воздухе	1,5	19,7	0,546	12,52
9	1 ч ультразвук + 1 час на воздухе	2,0	21,1	0,551	12,47
10	2 ч ультразвук + 1 час на воздухе	3,0	21,5	0,607	12,47

мые, обладает неоднородностью состава и нестабильностью свойств.

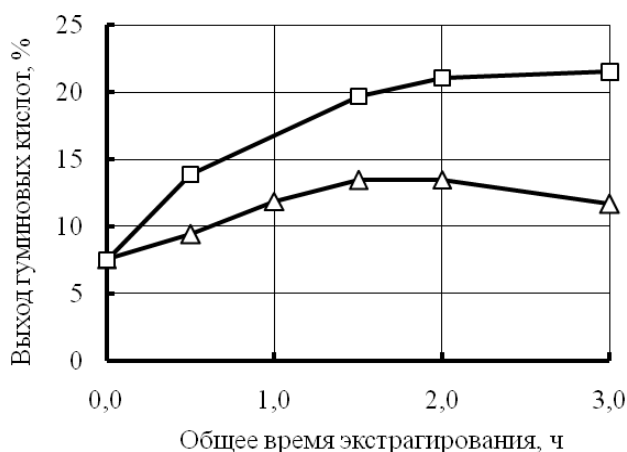
Для повышения точности и воспроизводимости результатов экспериментов и анализов, представленные в таблице результаты являются средними при трехкратном повторении.

Из рисунка видно, что воздействие ультразвуковым полем при проведении экстракции торфа, приводит к увеличению выхода гуминовых кислот. Наибольшее увеличение выхода

(на 58,7 %) достигнуто при максимальном времени воздействия. Общая зависимость выхода ГК от концентрации выражается уравнением $(HA)_f^{daf} = 33,51C$ ($R^2 = 92,6 \%$)

Для исследования молекулярной структуры гуминовых кислот на спектрофотометре ПЭ-5300В были получены спектры поглощения в видимой и частично в ультрафиолетовой областях. Растворы разной концентрации получены путем разбавления али-

квоты основного раствора экстракции объемом 50 мл дистиллированной водой. Показатель pH разбавленных растворов так же находится в щелочной области: при максимальном (8-ми кратном) разбавлении, принимаемом по методике проведения эксперимен-



Влияние ультразвукового воздействия на выход гуминовых веществ из торфа: Δ – контроль; \square – ультразвук

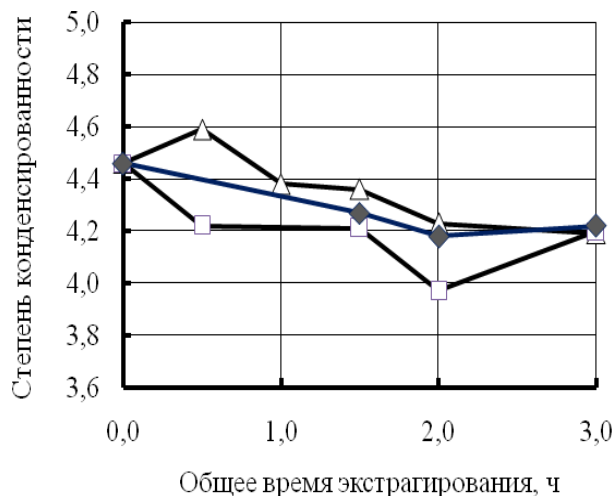


Рис. 2. Степень конденсированности E_{450}/E_{600} гуминовых кислот из торфа:

△ – контроль;
□ – ультразвук;
◆ – традиционная экстракция

сеток углеродных атомов в гуминовых кислотах при одновременном умень-

шении их в молекулах боковых алифатических цепей [5].

Проведенное исследование показало, что наименьший разброс значений вычисленной степени кон-

денсированности относительно среднего имеет отношение D_{450}/D_{600} (до 8%). Для сравнения: разброс значений D_{600}/D_{750} составляет до 34%, разброс значений D_{450}/D_{750} – до 45%.

тов, рН исследуемых растворов не опускалась ниже 11,7. В ходе проведения молекулярно-адсорбционного анализа для полученных растворов различной концентрации была определена оптическая плотность при длине волны 450, 600 и 750 нм и прослежено изменение оптической плотности растворов при изменении их концентрации. В результате установлено, что при увеличении длины волны проходящего света имеется тенденция к увеличению светопоглощения молекулами гуминовых кислот, полученных при экстракции ультразвуком.

На рис. 2 приведено изменение степени конденсированности D_{450}/D_{600} молекул исследуемых гуминовых кислот, свидетельствующее о тенденции к уменьшению конденсированности в зависимости от времени обработки. Анализируя представленный графический материал можно утверждать, что степени конденсированности растворов, прошедших ультразвуковое экстрагирование ниже, чем степень конденсированности растворов, полученных традиционным способом (температурная интенсификация) и контрольных растворов.

Следовательно, при воздействии ультразвуком на торф в процессе экстрагирования происходит увеличения числа функциональных групп в молекулах и числа боковых алифатических цепей. Полученные при экстракции в ультразвуковом поле гуминовые кислоты менее конденсированные, имеют меньшее количество атомов в

Характер изменения оптической плотности (D) при изменении длины волны (λ) поглощаемого излучения в данном случае (один и тот же растворитель, одинаковая толщина слоя раствора) можно продемонстрировать с помощью отношения оптических плотностей, полученных при разных длинах волн. Такое отношение показывает относительную степень конденсированности гуминовых веществ. Повышение этого показателя свидетельствует о возрастании степени конденсированности ароматических

имеют меньшее количество атомов в

узлах ароматической решетки, а, следовательно, имеют меньшую молекулярную массу, по сравнению с традиционной (температурной) экстракцией и с экстракцией без интенсифицирующих воздействий.

Отсюда следует вывод, что ультразвуковые колебания вызывают дест-

руктивные процессы в торфе, ускоряя химические процессы, что объясняет повышение выхода ГК, и, в то же время, ослабление и разрыв связей в молекулах гуминовых веществ, что объясняет снижение степени конденсированности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов / Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н и др. – М.: Высш.шк., 1987. – 352 с.*

2. *Горшгал Д.А., Фридман В.М. Ультразвуковая аппаратура. – М.: Энергия, 1967. С.300.*

3. *Хмелев В.Н., Попова О.В. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве: научная монография / Алт. гос. Техн. Ун-т.*

им. И.И. Ползунова. – Барнаул: изд. АлтГТУ, 1997. – 160 с.

4. *Аляутдинова Р.Х., Мотовилова Л.В., Кричко И.Б. и др. Влияние минеральной части гуминовых препаратов подмосковного угля на их состав и свойства // ХТТ. 1988. №1. С.54-59.*

5. *Пилипко Е.Н. Динамика группового состава гумуса при разложении экскреций Alcesalces (l.) в эксперименте // Грунтознание. 2003. Т. 4. № 1-2. С. 110-117. **ГИАБ***

Коротко об авторах

Москаленко Т.В. – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Михеев В.А. – кандидат технических наук, и.о. зав. лабораторией, комплексного использования углей,
Данилов О. С. – инженер,
 Институт горного дела Севера им. Н.В.Черского СО РАН, E-mail: igds@mail.ru

Статья предоставлена лабораторией комплексного использования углей Института горного дела Севера им. Н.В.Черского СО РАН.



ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ			
ОЛЕНЧЕНКО	Пути повышения безопасности проведения горных выработок по	05.26.03	к.т.н.

Петр Павлович	газовому фактору с применением анкерной крепи		
------------------	--	--	--