

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОРФА

^{1,2} Куликова М.П., ¹Куулар Л.Л.¹ФГБОУ «Тувинский государственный университет», Кызыл, e-mail: mpkulikova@mail.ru;²Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл

Приведены исследования химического состава верхового торфа Республики Тува. В статье приведены элементный состав торфа, определены полуколичественным спектральным методом содержание макроэлементов и микроэлементов в золе торфа. Характерной особенностью представителей растительного мира является их способность к синтезу и накоплению огромного количества природных соединений, относящихся к продуктам фенольной природы. Определены содержание трудногидролизуемых полисахаридов, лигнина, экстрактивных веществ и фенольных соединений в пробах торфа. Приведены данные о выходе общих и свободных гуминовых кислот из проб верхового торфа. В последние годы отмечается интенсивный рост числа исследований в области химии гуминовых кислот. Из-за наличия в структуре гуминовых кислот карбоксильных, фенольных, карбонильных групп и аминогрупп эти соединения способны образовывать прочные комплексы с ионами тяжелых металлов и поэтому могут использоваться для их выделения из сточных вод металлургических производств, а также для рекультивации территорий, загрязненных тяжелыми металлами. Для повышения выхода гуминовых кислот использовали механическую и механохимическую активации. При механической активации ударно-сдвиговое воздействие сопровождается измельчением и разупорядочением структуры торфа, это обстоятельство значительно облегчает выделение компонентов. Механохимические методы получения биологически активных веществ растительного происхождения основаны на твердофазном превращении этих веществ в растворимые формы путем механической обработки смесей порошков растительного сырья и специально подобранных реагентов. После механохимической активации торфа происходит значительное увеличение выхода гуминовых кислот.

Ключевые слова: верховой торф, химические свойства, экстрактивные вещества, фенольные соединения, гуминовые кислоты, механическая активация

STUDY THE CHEMICAL COMPOSITION OF PEAT

^{1,2}Kulikova M.P., ¹Kuular L.L.

Tuvan State University, Kyzyl, e-mail: mpkulikova@mail.ru;

Tuvanian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS, Kyzyl

Are studying the chemical composition of the peat of the Republic of Tuva. The paper presents the elemental composition of the peat, determined by semi-quantitative spectral analysis of macro and micronutrient content in the ash of peat. A characteristic feature of flora is their ability to synthesize and accumulate large amounts of natural compounds belonging to the phenolic products. Defined content polysaccharides, lignin, extractives and phenolic compounds in samples of peat. The data on total output and free samples of humic acids from peat. In recent years, the rapid growth of research in the chemistry of humic acids. Due to the presence in the structure of humic acid carboxyl, phenolic, carbonyl groups and amino groups, these compounds are able to form stable complexes with heavy metal ions and can be used to separate them from the wastewater metallurgical industries, as well as for remediation of areas contaminated with heavy metals. To increase the yield of humic acid used mechanical and mechanochemical activation. The mechanical activation of the shock-shear effect is accompanied by grinding and disordered structure of peat, this fact greatly facilitates the selection of components. Mechanochemical production of biologically active substances of plant origin are based on a solid phase transformation of these substances in the soluble form by machining of powder mixtures of vegetable raw materials and specially selected agents. After mechanical activation of peat is a significant increase in the yield of humic acids.

Keywords: lying peat, chemical properties, extractives, phenolic compounds, humic acids, mechanical activation

Широкое применение торфа в химической технологии, сельском хозяйстве и медицине стимулирует проведение исследований, направленных на разработку методов комплексной переработки этого сырья. Торф представляет собой сложную полидисперсную многокомпонентную систему, физические свойства которого зависят от свойств отдельных частей, соотношений между ними, степени разложения или дисперсности твердой части, оцениваемой удельной поверхностью. Органическое вещество торфа – ценное химическое сырье, химическая технология переработки торфа может проводиться в режиме гидролиза, термической обработки, экстракции и химической модификации. Торф имеет сложный химический

состав, который определяется условиями генезиса, химическим составом растений-торфообразователей и степенью разложения. Характерной особенностью представителей растительного мира является их способность к синтезу и накоплению огромного количества природных соединений, относящихся к продуктам фенольной природы [2]. Процесс выделения экстрактивных веществ – полисахаридов, фенолов, гуминовых кислот, фульвокислот и других соединений представляют практический интерес.

Гуминовые вещества (ГВ) – природные физиологически активные соединения могут выступать в качестве средств защиты организмов от токсикантов. В последние годы отмечается интенсивный рост числа

исследований в области химии гуминовых кислот. Это объясняется их исключительной ролью во многих геохимических, биологических и биохимических процессах. Гуминовые кислоты – смесь кислых веществ биохимического превращения отмерших высших растений, извлекаемых водными щелочными растворами, представляют собой группу аморфных конденсированных поликарбонновых кислот, находящихся в виде свободных гуминовых кислот и солей (гуматов) кальция, магния, железа и т.д. Благодаря наличию в структуре ГК таких функциональных групп, как карбоксильные, фенольные гидроксилы, аминогруппы, карбонильные, эти соединения способны образовывать прочные комплексы с ионами тяжелых металлов и поэтому могут использоваться для их выделения из сточных вод гальванических и металлургических производств, а также для рекультивации территорий, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами. В последнее время для экологических целей в возрастающих масштабах стали использовать гуминовые соединения. Особую актуальность приобретает исследование защитной функции ГВ с целью ее дальнейшего практического применения, т.к. именно она отвечает за поддержание равновесия в экосистемах, подверженных сильной антропогенной нагрузке. Но при таком подходе остается нерешенной проблема защитного действия ГВ в условиях других абиотических стрессов, таких, как неблагоприятная температура, недостаток влаги, засоление и др.[4].

На территории республики Тува торф встречается в Тоджинском, Тере-Хольском, Пий-Хемском и Тандынском кожуунах. Одной из важных для Республики Тыва проблем является борьба с деградацией земель, поэтому исследование химического состава торфа и методов получения гуминовых веществ, применение которых в мелиорации позволяют эффективно бороться с деградацией почв, нарушением ее экологических функций, является актуальной проблемой.

Для повышения выхода ГК использовали механическую и механохимическую активации. Использование предварительной механической активации торфа позволяет достигать максимальной эффективности на стадии последующего экстрагирования [1,3].

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали верховой торф из мест «Бай-Хаак», «Пор-Бажын», «Сангилен», «Аржаан», «Семь озер» (Тува). Заболоченные места в Тыве мало распространены, пробы верхового торфа отбирали в юго-восточной части Тувы, вблизи озер. Макроэлементный и микроэлементный состав золы верхового торфа исследовали полуквантитативным спектральным методом. Содержание фенольных соединений в торфе определяли путем извлечения их из сырья с последующим фотометрическим определением суммы флавоноидов. Для определения трудногидролизуемых полисахаридов (ТП) в торфе обрабатывали пробы серной кислотой, далее проводили гидролиз.

Гуминовые вещества (ГВ) извлекали из торфов раствором 0,1 н. NaOH, гуминовые кислоты (ГК) осаждали 10% HCl и промывали дистиллированной водой. Выделение каждого компонента из торфа проводилось дважды и приведено их усредненное содержание.

Механическая и механохимическая (с твердой щелочью – NaOH) активации торфов проводились в планетарной шаровой мельнице АГО-2. В планетарной шаровой мельнице воздействие гравитационного поля на рабочее тело (мельющие шары) заменено центробежной силой. Объем барабана АГО-2 равен ~ 80 см³, в качестве воздействующих тел использованы стальные шары диаметром 8 мм. Время обработки в планетарной шаровой мельнице – 1 мин.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования показали, что основными растениями-торфообразователями являются: осоки (*Garex L.*), хвощовые (*Equesetaceae L.*) змееголовник (*Dragosephallum L.*), вейник (*Calamagrostis Adans.*), ива (*Salix L.*), береза (*Betula L.*), сосна обыкновенная (*Pinus silvestris L.*), гипновые зеленые мхи (*Bryales*) и кукушкин лен (*Polytrichum commune L.*).

В табл. 1 представлен элементный состав торфа (Бай-Хаак, Сангилен).

Таблица 1

Характеристики торфа и элементный состав, %

| Месторождение | C | H | N | O | S |
|---------------|------|-----|-----|------|-----|
| Бай-Хаак | 46,6 | 2,3 | 2,1 | 48,3 | 0,7 |
| Сангилен | 48,7 | 3,5 | 2,3 | 44,9 | 0,6 |

В табл. 2 представлены данные о содержании микроэлементов в золе торфа, $n \cdot 10^{-3}\%$.

В золе торфа из Сангилена содержание цинка наибольшее и составляет $20 \cdot 10^{-3}\%$,

содержание меди $6 \cdot 10^{-3}\%$, в золе торфа из Бай-Хаак содержание цинка составляет $15 \cdot 10^{-3}\%$, содержание меди $5 \cdot 10^{-3}\%$. В табл. 3 представлены данные о содержании макроэлементов в золе торфа, %.

Таблица 2

Содержание микроэлементов в золе торфа, $n \cdot 10^{-3} \%$

| Месторождение | Cu | Zn | Co | Pb |
|---------------|----|----|-----|-----|
| Бай-Хаак | 5 | 15 | 1 | 1,5 |
| Аржаан | 4 | 6 | 1 | 1,5 |
| Сангилен | 6 | 20 | 2 | 2 |
| Пор-Бажын | 4 | 8 | 1,5 | 2 |
| Семь озер | 5 | 8 | 1 | 2 |

Таблица 3

Содержание макроэлементов в золе торфа, %

| Месторождение | Na | Ca | Mg | Al | Fe |
|---------------|-----|------|----|----|----|
| Бай-Хаак | 1,5 | > 10 | 5 | 5 | 4 |
| Аржаан | 0,6 | > 10 | 2 | 6 | 6 |
| Сангилен | 1 | > 10 | 3 | 10 | 5 |
| Пор-Бажын | 1 | > 10 | 3 | 10 | 5 |
| Семь озер | 1 | > 10 | 6 | 6 | 3 |

В составе верхового торфа среди макроэлементов обнаружены: Na, Ca, Mg, Al, Fe. Содержание натрия изменяется от 0,6 до 1%, магния от 2 до 6%, алюминия от 5 до 10%, железа от 3 до 6%.

Верховой сфагновый торф благодаря сильноокислой реакции и наличию фенольных соединений обладает антисептически-

ми свойствами. Определяли содержание фенольных соединений, экстрактивных веществ, трудногидролизуемых полисахаридов (ТГП) и лигнина в пробах верхового торфа (табл. 4.)

Был определен выход общих и свободных гуминовых кислот из проб верхового торфа, рис. 1, 2.

Таблица 4

| Месторождение | Содержание, % | | | |
|---------------|---------------|--------|----------------------|------------------------|
| | ТГП | лигнин | фенольные соединения | экстрактивные вещества |
| Бай-Хаак | 27,7 | 71,4 | 44,7 | 3,24 |
| Аржаан | 28,4 | 61,6 | 83,1 | 4,61 |
| Сангилен | 32,7 | 63,2 | 87,2 | 3,9 |
| Пор-Бажын | 36,7 | 64,1 | 34,1 | 6,0 |
| Семь озёр | 28,8 | 76,2 | 91,8 | 2,74 |

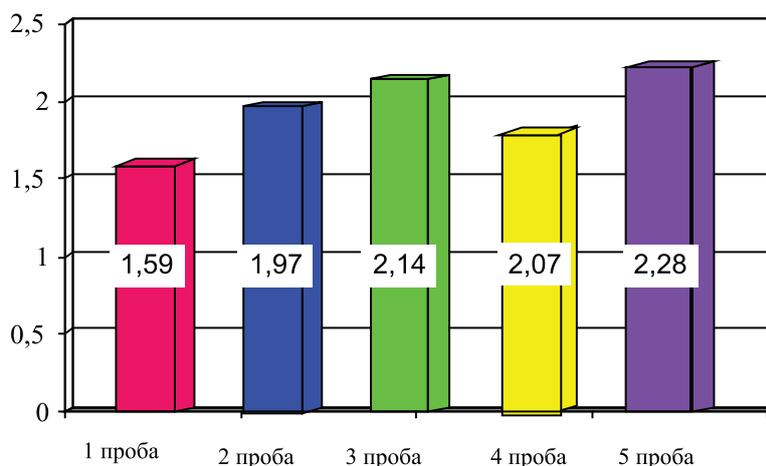


Рис. 1. Содержание общих гуминовых кислот в торфе, %

Выход общих гуминовых кислот в различных пробах торфа колеблется в пределах 2,28–

1,59%. Наибольшим содержанием гуминовых кислот отличается торф Семи озер – 2,28%.

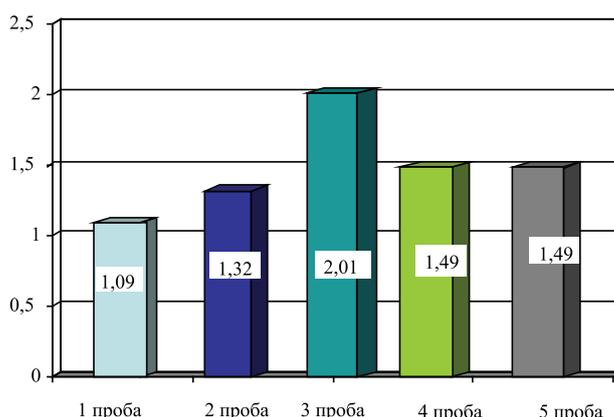


Рис. 2. Содержание свободных гуминовых кислот в торфе, %

Выход свободных гуминовых кислот колеблется в пределах 1,09–2,01 %.

Для повышения выхода ГК использовали механическую и механохимическую активации. При механической активации ударно-сдвиговое воздействие сопровождается измельчением и разупорядочением структуры торфа, это обстоятельство значительно облегчает выделение компонентов. При механической активации интенсивно протекают окислительные процессы: ГК обогащаются кислородсодержащими группами, происходят значительные изменения молекулярно-массового распределения ГК, которые зависят от продолжительности и среды измельчения. Механохимические методы получения биологически активных веществ растительного происхождения основаны на твердофазном превращении этих веществ в растворимые формы путем механической обработки смесей порошков рас-

тительного сырья и специально подобранных реагентов. В зависимости от условий проведения механохимической обработки торфов возможно получение препаратов, содержащих повышенные концентрации отдельных выделяемых компонентов: гуминовых кислот, полифенолов, полисахаридов. Механохимические превращения ГК характеризуются разрывом химических связей: С–О различного типа, С–С, протеканием процессов окисления кислородом воздуха и повышением количества гидрофильных групп в составе, вызывающих увеличение растворимости препаратов [1, 3, 5].

Исследование влияния механической активации на выход гуминовых кислот изучали на пробах торфа Бай-Хаак и Сангилен. В табл. 5 и на рис. 3 представлены данные о выходе ГК после механической и механохимической активации с твердой щелочью (NaOH) в течение 1 мин.

Таблица 5

Выход ГК (%) из торфа после механической и механохимической активации

| Месторождение | Механическая активация | | Механохимическая активация | |
|---------------|------------------------|--------------|----------------------------|--------------|
| | Общие ГК | Свободные ГК | Общие ГК | Свободные ГК |
| Бай-Хаак | 2,60 | 2,10 | 3,40 | 2,80 |
| Сангилен | 2,92 | 2,40 | 3,59 | 3,21 |

После механической активации выход общих ГК из торфа (Бай-Хаак) увеличивается в 1,63 раза; выход свободных ГК в 1,9 раза; после механохимической активации выход общих ГК увеличивается в 2,13 раза; выход свободных ГК в 2,5 раза. Механическая и механохимическая активация увеличивает выход общих ГК и свободных ГК из торфа (Сангилен) ~1,4–1,6 раза.

При механохимической активации торфа происходит значительное увеличение выхода гуминовых кислот. Выход органических веществ при механохимических ре-

акциях гораздо выше, чем в традиционных процессах.

Таким образом, на основе проведенных исследований определены основные растения-торфообразователи; содержание микроэлементов и макроэлементов в золе торфа. Содержание экстрактивных веществ в торфе составляет 2,75–6,00%, массовая доля ТГП – 27,7–36,7%, содержание лигнина – 61,6–76,2%, выход фенольных соединений – 34,1–91,8%. Выход общих гуминовых кислот в различных пробах торфа колеблется в пределах 2,28–1,59%; выход свободных гуминовых кислот – 1,09–2,01%.

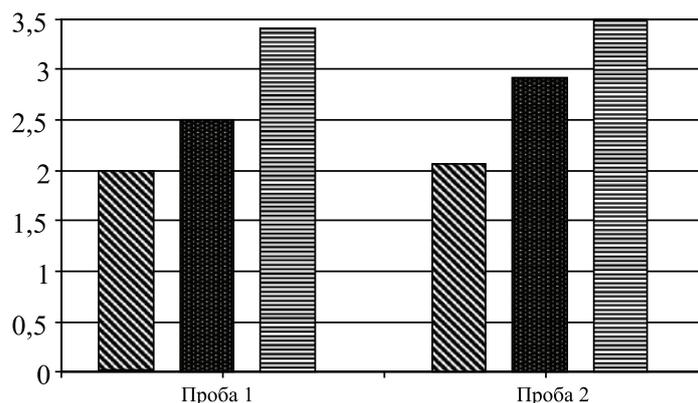


Рис. 3. Выход гуминовых кислот:

▨ – до активации; ■ – после механической активации; ▤ – после механохимической активации

Механическая активация торфа приводит к увеличению выхода гуминовых кислот, после механохимической активации выход общих гуминовых кислот увеличивается в 2,13 раза; выход свободных гуминовых кислот в 2,5 раза. Преимущество механической активации состоит в исключении из технологии большого количества химических реагентов, сокращении времени перевода твердых компонентов торфа в растворенное состояние, повышении их выхода, снижении материальных и трудовых затрат, повышении экологической и промышленной безопасности при переработке.

Список литературы

1. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Механохимическая обработка верхового торфа // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 55–60.
2. Лиштван И.И. Физика и химия торфа. – М.: Недра, 1989. – С. 304.
3. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач: аналит. обзор. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.

4. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2000. – С. 302.

5. Юдина Н.В., Зверева А.В., Ломовский О.И. Механохимические превращения в торфах различных типов // Химия твердого топлива. – 2002. – № 5. – С. 3–10.

References

1. Ivanov A.A., Yudina N.V., Lomovsky O.I. Mechanochemicheskaya obrabotka verkhovogo torfa // Khimiya rastitelnogo syrya. 2004. no. 2. pp. 55–60.
2. Lishtvan I.I. Fizika i khimiya torfa. M.: Nedra, 1989. pp. 304.
3. Lomovsky O.I., Boldyrev V.V. Mechanochemiya v reshenii ekologicheskikh zadach: analit.obzor. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2006. 221 p.
4. Perminova I.V. Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoystv guminovykh kislot: dis. ... dok. chim. nauk. M., 2000. pp. 302.
5. Yudina N.V., Zvereva A.V., Lomovsky O.I. Mechanochemicheskie prevrascheniya v torfakh razlichykh tipov // Khimiya tverdogo topliva. – 2002. – no. 5. – pp. 3–10.

Рецензенты:

Патраков Ю.Ф., д.х.н., доцент, заведующий лабораторией, Институт угля СО РАН, г. Кемерово;

Карасал Б.К., д.т.н., профессор, Тувинский государственный университет, г. Кызыл.
Работа поступила в редакцию 23.01.2013.