

УДК 661.183; 665.36

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ТОРФА ЕВРОАРКТИЧЕСКОГО И СИБИРСКОГО РЕГИОНОВ РОССИИ

¹Парфенова Л.Н., ²Мальцева Е.В., ^{1,3}Боголицын К.Г., ¹Труфанова М.В.,
¹Сурсо М.В., ^{1,3}Селянина С.Б.

¹ФГБУН «Институт экологических проблем Севера УрО РАН», Архангельск,
e-mail: smssb@yandex.ru;

²ФГБУН «Институт химии нефти СО РАН», Томск, e-mail: maltseva2@gmail.com;

³ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»,
Архангельск, e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Одной из ключевых задач переработки торфа является интенсификация процессов выделения ценных компонентов: гуминовых кислот, экстрактивных веществ. В статье представлены результаты исследований влияния процесса механоактивации на структуру и компонентный состав торфа Евро-Арктического и Сибирского регионов России. Использовались образцы торфа различной типовой принадлежности, отобранные на месторождениях Брусовица (Архангельская область), Темное и Таганское (Томская область). Приведена общая характеристика месторождений и препаратов торфа, представленных сфагновой (моховой) и древесной группами. Механоактивация каустобиолитов проводилась в мельнице-активаторе планетарного типа. Исследование изменения структуры торфа в результате механохимической активации проводилось методом световой микроскопии. Показано, что механическое воздействие в присутствии щелочных реагентов (в щелочной среде) приводит к изменению структуры торфа и сопровождается увеличением выхода его основных реакционно-способных компонентов – гуминовых кислот.

Ключевые слова: торф, компонентный состав и структура торфа, механоактивация, гуминовые кислоты

THE MECHANICAL ACTIVATION INFLUENCE ON THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF PEAT OF EURO-ARCTIC AND SIBERIAN REGIONS OF RUSSIA

¹Parfenova L.N., ²Maltseva E.V., ¹Bogolitsyn K.G., ¹Trufanova M.V.,
¹Surso M.V., ¹Selyanina S.B.

¹Institute of Environmental Problems of the North of the Ural Branch of RAS,
Arkhangelsk, e-mail: smssb@yandex.ru;

²Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Division of the Russian Academy
of Sciences, Tomsk, e-mail: maltseva2@gmail.com;

³Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk,
e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

The influence of mechanical activation process on the structure and component composition of peat of Euro-Arctic and Siberian regions of Russia was investigated. The samples of different types of peat selected at deposits Brusovitsa (Arkhangelsk region), Tjomnoe and Taganskoye (Tomsk region) were used. The general characteristic of peat deposits and samples of peat represented by sphagnum (moss) and wood groups was shown. Mechanical and chemical activation of caustobiolites was carried out in planetary activator mill. Study of peat structure changes as a result of mechanical activation was carried out by light microscopy. Mechanical and chemical action in the alkaline media led to peat structure changes and increased the output of its main reactive components – humic acids.

Keywords: peat, structure of peat and composition of peat, the mechanical activation, humic acids

Широкое применение торфа в химической технологии, сельском хозяйстве и медицине стимулирует проведение исследований, направленных на разработку методов комплексной его переработки и в частности на интенсификацию извлечения экстрактивных веществ.

Посредством интенсивного механического воздействия принципиально возможно изменить физико-химические свойства и увеличить выход компонентов из твердых каустобиолитов, к которым относится торф. Механохимические превращения веществ (механоактивация) осуществляются за счет

перехода механической энергии в различные формы химической [3, 4], что открывает широчайшие перспективы для создания новых оригинальных методов переработки химических веществ и разработки технологии новых материалов с заданными свойствами [2, 14].

Условия проведения механохимической обработки влияют как на доступность отдельных компонентов для действия растворителей, так и на компонентный состав твердых каустобиолитов. Например, в [6] показано, что интенсивная механическая обработка торфа с целлюлозолитическим

ферментом и щелочью повышает в 5–7 раз эффективность извлечения водорастворимых компонентов (полифенолов и полисахаридов), а выход гуминовых кислот (ГК) – в 1,5 раза. Препараты ГК, выделенные из механоактивированного торфа, проявляют биостимулирующие свойства в отношении растений, например, стимулируют развитие проростков пшеницы. Известна [6] способность водных экстрактов торфа, механоактивированного в присутствии гидрокарбоната натрия, стимулировать развитие побегов рапса при микроклонировании и индуцировать регенерацию побегов из каллусной ткани, т.е. выполнять функцию фитогормона – цитокинина.

Таким образом, модификация методом механохимии может способствовать получению абсолютно новых препаратов функциональных материалов, отличных от выделяемых из необработанных каустобиолитов. Поэтому большой интерес представляет исследование изменений в результате механоактивации физико-химических свойств основных реакционно-способных компонентов.

Цель представляемой работы – исследование влияния процесса механоактивации на структуру и компонентный состав торфа ЕвроАрктического и Сибирского регионов России.

Экспериментальная часть

Исследуемые объекты предварительно измельчались в дезинтеграторе Nossen 8255 до частиц размером 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 300 оборотов/мин).

Механоактивация (МА) каустобиолитов проводилась в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2С (разработка ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). Измельчение осуществлялось в поле трёх инерционных сил: двух центробежных и силы Кориолиса. Центробежные силы, действующие на шары и материал, превышали силу тяжести в десятки и сотни раз. Воздействие больших инерционных сил на мелющие тела и обрабатываемый материал в сотни раз убыстряло помол и приводило к механической активации веществ, инициирующей химические взаимодействия в твердой фазе.

В качестве модифицирующего агента при механоактивации использовали гидроксид натрия в виде сухих гранул. Каустобиолиты, благодаря наличию связанной воды, под действием щелочного реагента в процессе механоактивации подвергаются щелочному гидролизу, что может способствовать увеличению выхода модифицированных гуминовых кислот [12].

Режим механохимической активации каустобиолитов выбран исходя из результатов

ранее проведенных исследований [12]. Температура обработки 22–25°C, продолжительность пребывания обрабатываемых веществ в зоне диспергирования – 2 минуты.

Для исследования структуры (морфологии) торфа методом световой микроскопии препараты, диспергированные в дистиллированной воде, просматривали и изображения фотографировали в проходящем свете при помощи лабораторного микроскопа AxioScore A1 (Zeiss) в комплекте с цифровой камерой Canon G10 и лицензионным программным обеспечением AxioVision Release 4.8.

Для анализа группового химического состава торфа различные исследователи применяют ряд методов, среди которых можно выделить методы Инсторфа, Драгунова, аммиачный метод [7, 5]. В большинстве случаев они связаны с использованием концентрированных кислот, щелочей и нагревания, в результате чего происходят существенные изменения в структуре выделяемых веществ. Это в первую очередь касается ГК, которые из-за жесткости методов выделения претерпевают глубокие структурные превращения. Поэтому выделение органических соединений из образцов в представляемом исследовании проводили по комплексной схеме анализа растительного сырья, описанной в работе Стадникова Г.Л. [10]. Из образцов последовательно по схеме, представленной на рис. 1, экстракцией выделяли водорастворимые вещества (ВР) с последующим разделением на полисахариды (ПС) и полифенолы (ПФ), липиды (битумы) и гуминовые вещества (ГВ), которые далее делили на ГК и фульвокислоты (ФК).

Для исследований использовали образцы торфа верхового и низинного типа Томской и Архангельской областей, характеристика которых приведена в таблицах 1 и 2. Изменения структуры торфа в результате механоактивации в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2С характеризуют микрофотоснимки, представленные на рис. 2. В табл. 2 наряду с групповым составом исходных образцов приведены данные по составу органических веществ, извлекаемых различными растворителями из торфа, подвергнутого механической и механохимической активации.

Гидрологические условия и преимущественное развитие определенных растительных ассоциаций обуславливает накопление разного по химическому составу органического вещества торфа, обладающего различной сохранностью. По данным исследователей [11], верховой торф является менее гумифицированным объектом по сравнению с низинным, что хорошо согласуется

с представленными в табл. 1 сведениями. При этом следует отметить, что верховой торф месторождения Темное является менее разложившимся по сравнению с торфом месторождения Брусовица, причем оба ме-

сторождения характеризуются относительно низкой зольностью торфа – 4,5–5,0%. Для низинного торфа месторождения Таганское наблюдается более высокое содержание зольных компонентов – 25,5%.

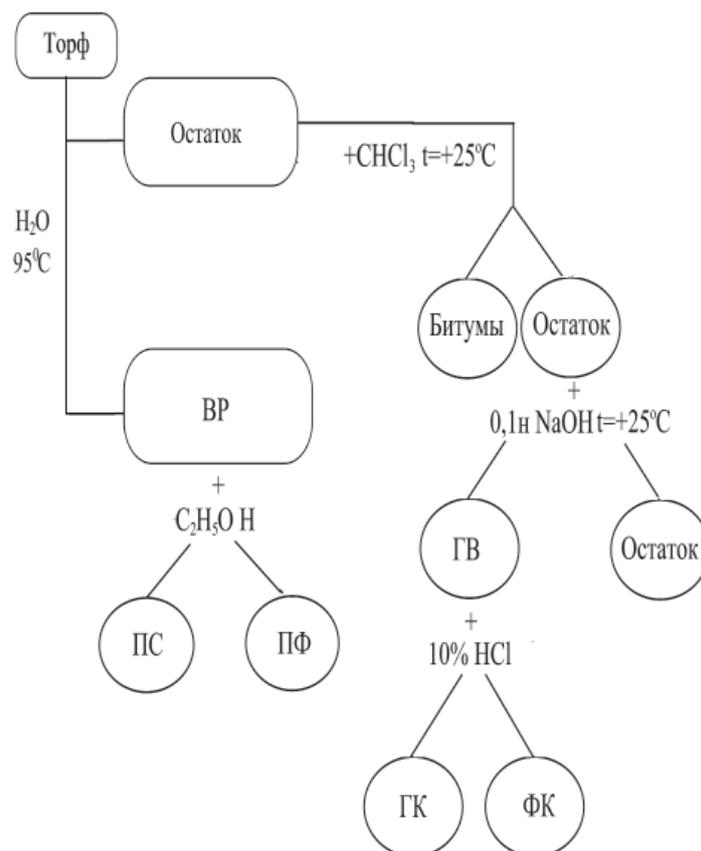


Рис. 1. Схема выделения органических соединений

Таблица 1

Общая характеристика месторождений торфа

Месторождение	Томская область		Архангельская область
	Темное	Таганское	Брусовица
Площадь, га	2500	2700	5242
Растительный покров	Сфагнум, пушица, кустарнички	Осока, хвощ, вахта	Сфагнум, пушица, сосна
Рельеф			Грядово-мочажинный
Степень использования	Частично используется	Не используется, 350 га осушено, сгорело; 30 га рекультивировано	Не используется
Глубина залежи, м	5–6	2–3	3–4
Тип залежи	Верховой	Низинный	Верховой
Степень разложения торфа, %	10	30	15–20
Естественная влажность торфа, %	85–90	65–70	92
Зольность торфа, %	5,0	25,5	4,5

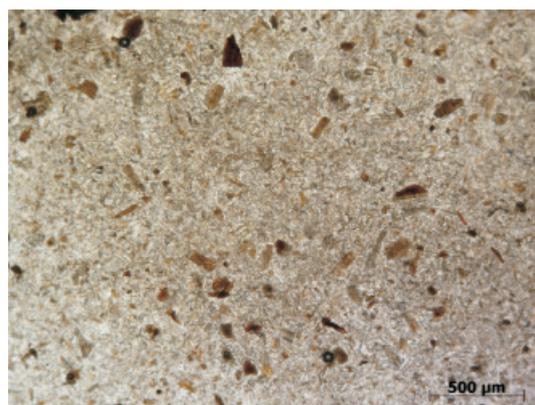
Таблица 2

Групповой состав торфа до и после механоактивации

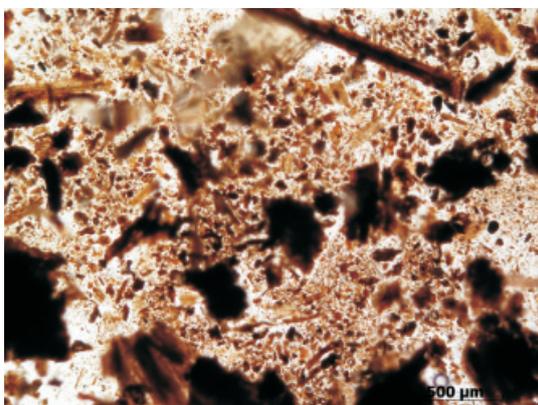
Образец, условия обработки	Содержание, % масс. на органическое вещество				
	ВР		Липиды	ГК	Негидролизуемый остаток (лигнин Класона)
	ПС	ПФ			
Верховой торф месторождения Темное, Томская область					
Исх.	0,2	1,1	2,8	1,5	16,4
МА	1,0	2,5	1,9	3,9	36,4
МА + 3%NaOH	1,6	3,0	1,5	8,2	35,8
Низинный торф месторождения Таганское, Томская область					
Исх.	0,8	0,3	2,0	2,0	52,4
МА	5,2	2,5	1,6	3,9	53,7
МА + 3%NaOH	5,6	5,4	1,5	13,4	52,8
Верховой торф месторождения Брусовица, Архангельская область					
Исх.	0,36	1,18	1,43	2,40	12,9
МА	0,85	1,70	2,16	4,30	14,9
МА + 3%NaOH	1,20	5,00	2,00	4,15	13,9



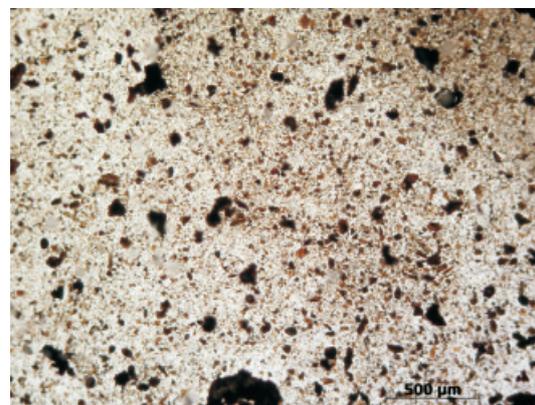
а) исходный



б) механоактивированный



в) исходный



г) механоактивированный

Низинный торф месторождения Таганское
Рис. 2. Микрофотоснимки исходных и модифицированных образцов торфа

Из представленных на рис. 2 микроснимков наглядно видно, что механоактивация приводит к разрушению структуры торфа на клеточном уровне. Это, согласно данным табл. 2, в свою очередь проявляется в увеличении выхода и изменении состава извлекаемых различными растворителями органических компонентов торфа. Механическое воздействие в присутствии щелочных реагентов приводит к значительному росту выхода и еще большим изменениям в составе извлекаемых продуктов.

Анализ результатов свидетельствует, что механоактивация способствует более полному извлечению липидов только из торфа Архангельского месторождения, тогда как из торфа Томских месторождений понижается выход липидной фракции, что, по-видимому, объясняется различиями в их компонентном составе [13]. При МА верхового и низинного торфа в присутствии гидроксидов натрия общее количество жирорастворимых компонентов снижается за счет образования и удаления из их состава ВР веществ. Объяснить это можно, исходя из строения битумных молекул, представляющих собой гликоглицеролипиды. В их состав входят, с одной стороны, длинные гидрофобные углеводородные остатки, а с другой – более компактные гидрофильные фрагменты в виде спиртов, углеводов, кислот, фенолов. Подобные амфифильные молекулы образуют ассоциаты, разрушающиеся в зависимости от типа реагентов и механического воздействия. Также необходимо отметить значительное увеличение выхода водорастворимой фракции – ПС и ПФ. Наибольший эффект МА оказала на образцы низинного торфа. Согласно табл. 2 выход ПС увеличивается в 5 раз после обработки торфа, что свидетельствует о существенном разрушении целлюлозных волокон в процессе МА.

Содержание ГК необработанных торфов увеличивается в ряду ГК Темное – ГК Таганское – ГК Брусовица. После обработки во всех трех типах образцов наблюдается увеличение содержания ГК в 2–5 раз. Известно, что МА торфа влияет на выход ГК, который зависит от типа устройства, среды обработки и вида торфа [1, 9]. Прирост выхода ГК возможен за счет деструкции трудногидролизуемых веществ и уменьшения молекулярной массы компонентов. Обработка торфа в мельнице-активаторе АГО-2С способствует значительному увеличению выхода ГК, особенно для образцов низинного торфа.

Заключение

Механоактивация приводит к разрушению структуры полимерной матрицы торфа на клеточном уровне, что сопровождается значительным увеличением выхода гуминовых кислот в 2–6 раз

Исследования выполнены при поддержке Программы межрегиональных и межведомственных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1017), российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 12-03-90018-Бел_а), фонда фундаментальных исследований РБ (проект ФФИ РБ X 12P-147), Программы ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-5-3-008-АРКТИКА), Программы Президиума РАН № 4 (проект № 12-П-5-1021) с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

Список литературы

1. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
2. Болдырев В.В., Хабибуллин А.Х., Косова Н.В. и др. Гидротермальные реакции при механохимическом воздействии // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 11. – С. 1350–1353.
3. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Ч. 1. – М.: Мир, 1988. – 558 с.
4. Гаврильчик А.П., Кашинская Т.Я., Калилец Т.А. и др. Изменение физико-химических свойств торфа при влагоудалении и механическом диспергировании // Весті АН Беларусі Сер. хім. навук. – 1995. – № 2. – С. 109–114
5. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2005. – 25 с.
6. Кашинская Т.Я., Шевченко Н.В., Цынкалова Л.Ю. и др. Механохимические превращения гуминовых кислот торфа // Весті АН Беларусь Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 89–92
7. Король Н.Т., Лиштван И.И. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 319 с.
8. Ломовский О.В., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. – Новосибирск: ГПНТБСО РАН, 2006. – 221 с.
9. Методы химии углеводов: пер. с англ.; под ред. Р.И. Краснова. – М.: Мир, 1967. – 22 с.
10. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. – 1998. – Т. 24. – № 7. – С. 483–501.
11. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. – М.: Недра, 1978. – 231 с.
12. Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В. и др. Каталитические свойства механоактивированных гуминовых препаратов в процессе электровосстановления кислорода // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 1. – С. 48–53.
13. Селянина С.Б., Парфенова Л.Н., Труфанова М.В., Боголищын К.Г., Соколова Т.В., Стригуцкий В.П., Пехтерева В.С., Томсон А.Э., Цыганов А.Р., Богданов М.В., Мальцева Е.В. Исследование процесса экстракции торфа Субарктиче-

ской зоны органическими растворителями // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (часть 2). – С. 340–344.

14. Торф в сельском хозяйстве: сборник научных трудов, Вып. 4 / РАСХН СО ГНУ СибНИИТ. – Томск, 2002. – 207 с.

References

1. Barambojm N.K. Mehanohimija vysokomolekuljarnyh soedinenij. M.: Himija, 1978. 384 p.

2. Boldyrev V.V., Habibullin A.H., Kosova N.V. i dr. Gidrotermal'nye reakcii pri mehanohimicheskom vozdejstvii. Neorganicheskie materialy. 1997. T.33, no. 11. pp. 1350–1353

3. Vest A. Himija tverdogo tela. Teorija i prilozhenija: v 2-ch. Ch. 1. M.: Mir, 1988. 558 p.

4. Gavril'chik A.P., Kashinskaja T.Ja., Kalilec T.A. i dr. Izmenenie fiziko-himicheskikh svojstv torfa pri vlagoudalenii i mehanicheskom dispergirovanii. Vesci AN Belarus' Ser. xim. navuk., 1995. no. 2. pp. 109–114.

5. Ivanov A.A. Himicheskie i strukturnye prevrashhenija organicheskikh komponentov torfov posle mehanoaktivacii: Avtoref. dis. kand. him. nauk. Tomsk, 2005. 25 p.

6. Kashinskaja T.Ja., Shevchenko N.V., Cynkalova L.Ju. i dr. Mehanohimicheskie prevrashhenija guminovykh kislot torfa. Vesshi AN Belarus' Ser. xim. navuk. 2001. no. 1. pp. 89–92.

7. Korol' N.T., Lishtvan I.I. Osnovnye svojstva torfa i metody ih opredelenija. Minsk: Nauka i tehnika, 1975. 319 p.

8. Lomovskij O.V., Boldyrev V.V. Mehanohimija v reshenii jekologicheskikh zadach. Novosibirsk: GPNTBSO RAN, 2006. 221 p.

9. Metody himii uglevodov. Per. s angl. Red. Krasnova R.I. M.: Mir, 1967. 22 p.

10. Ovodov Ju.S. Polisaharidy cvetkovykh rastenij: struktura i fiziologicheskaja aktivnost'. Bioorganicheskaja himija, 1998. T. 24. no. 7. pp. 483–501.

11. Rakovskij V.E., Pigulevskaja J.I.B. Himija i genezis torfa. M.: Nedra, 1978. 231 p.

12. Savel'eva A.V., Ivanov A.A., Judina N.V. i dr. Kataliticheskie svojstva mehanoaktivirovannykh guminovykh preparatov v processe jelektrovozstanovlenija kisloroda. Zhurnal prikladnoj himii, 2004. T. 77. Vyp. 1. pp. 48–53.

13. Seljanina S.B., Parfenova L.N., Trufanova M.V., Bogolicyn K.G., Sokolova T.V., Striguckij V.P., Pehtereva V.S., Tomson A.Je., Cyganov A.R., Bogdanov M.V., Maltceva E.V. Issledovanie processa jekstrakcii torfa Subarkticheskoi zony organicheskimi rastvoriteljami. Fundamental'nye issledovanija, 2013, no. 4 (chast' 2), pp. 340–344

14. Torf v sel'skom hozjajstve: Sbornik nauchnykh trudov, vypusk 4. RASHN SO GNU SibNIIT. Tomsk, 2002. 207 p.

Рецензенты:

Новожилов Е.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск;

Айзенштадт А.М., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и строительной экологии, Института строительства и архитектуры С(А)ФУ, г. Архангельск.

Работа поступила в редакцию 26.02.2014.