

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА И БИОГУМУСА В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ (ЧАСТЬ I)

М.А. Промтов, А.В. Алешин, А.Ю. Степанов

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

Выполнен анализ результатов экспериментальных исследований по диспергированию твердых частиц и экстрагирования гуминовых кислот (ГК) и фульвовых кислот (ФК) в суспензии торфа и суспензии биогумуса при многократной механической и гидродинамической обработке в роторном импульсном аппарате (РИА). Установлено, что изменение среднеарифметического размера частиц и концентрации ГК и ФК в суспензиях торфа и биогумуса происходит по экспоненциальным зависимостям. Среднеарифметический размер частиц в суспензиях торфа и биогумуса уменьшается от среднего размера 1 мм до 30 мкм при 40-кратной обработке суспензии в РИА. Концентрация ГК достигает 20 г/л, ФК – 6 г/л в 25% суспензии торфа. Экспериментальные результаты по зависимостям размера частиц суспензий и концентрации извлекаемых из них гуминовых веществ от количества циклов обработки в РИА и соотношения твердой и жидкой фаз необходимы для установления кинетических закономерностей процесса экстрагирования.

Ключевые слова: аппарат, ультразвуковой аппарат, система управления, полимерный материал, ультразвуковая сварка, заклёпка, мембрана, счётчик газа.

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности гуминовые кислоты (ГК) и фульвовые кислоты (ФК) используются в качестве компонентов лекарственных препаратов, красителей, ингибиторов коррозии, удобрений и стимуляторов роста растений [1, 2]. Большую ценность имеют водорастворимые ГК, так как они относятся к активным биологическим и химическим веществам. Для получения водорастворимых ГК применяют обработку природного сырья, при которой происходит уменьшение молекулярной массы ГК и обогащение их молекул полярными функциональными группами. К таким методам обработки относятся интенсивное гидродинамическое воздействие, кавитация, механо-деструкция гуматосодержащего природного сырья.

Безреагентный метод экстрагирования гуминовых веществ в воду показывает меньший выход по сравнению с методами химического экстрагирования, однако ГК и ФК, получаемые безреагентным методом, наиболее востребованы, т.к. в воду переходят водорастворимые кислоты без химической модификации [3, 4].

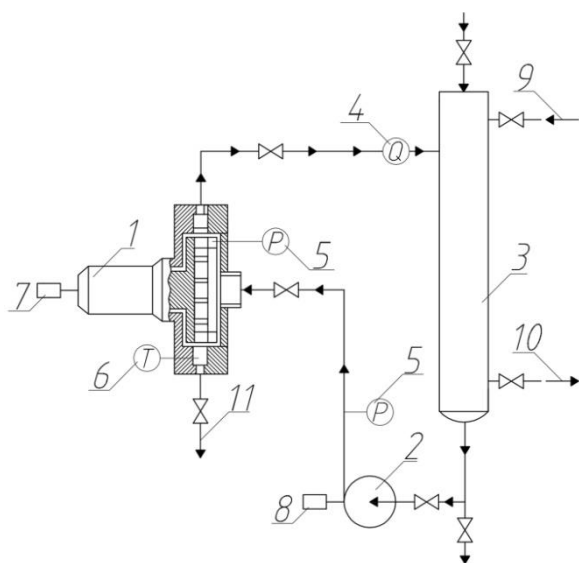
Для повышения эффективности безреагентного экстрагирования, в первую очередь необходимо предварительное измельчение частиц сырья. Перспективным оборудованием для совмещенных процессов диспергирования и экстрагирования в суспензии зарекомендовали себя роторные импульсные аппараты (РИА). Использование РИА для безреагентного экстрагирования является одним из перспективных направлений, так как в процессе экстрагирования в РИА реализуются ударно-сдвиговые, срезающие и кавитационные виды воздействия на частицы, сопро-

вождаемые измельчением и изменением структуры обрабатываемого материала, что значительно облегчает выход целевых веществ из частиц сырья [5, 6].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментальных исследований процесса диспергирования частиц торфа и биогумуса, экстрагирования ГК и ФК в РИА радиального типа был создан экспериментальный стенд на базе промышленного РИА, технологическая схема которого представлена на рисунке 1. Экспериментальные данные, полученные на роторных аппаратах промышленного типа, позволяют использовать полученные закономерности и характеристики для разработки и проектирования промышленных установок без применения приемов масштабирования.

Экспериментальные исследования процесса экстрагирования проводились с сухим гуматосодержащим сырьем – биогумусом и торфом. Биогумус был произведен ООО «Биогумус», г. Тамбов. Торф взят из Голдымского торфопредприятия Тамбовской области. Торф соответствует ГОСТ Р 51213-98 «Торф низкой степени разложения. Технические условия». Состав суспензий биогумуса и торфа характеризовался соотношением твердой и жидкой фаз в суспензиях, обозначался параметром L/G (L – масса жидкой фазы, кг, G – масса твердой фазы, кг).



1 – аппарат серии Волна-М модели УЗТА-1/22-ОМ – вариант исполнения № 2; 2 – аппараты серии Булава модели УЗТА-2/18-О; 3 – аппарат серии Булава модели УЗТА-3/18-О; 4 – аппарат серии Булава модели УЗТА-10/18-ОПг

Рис.10. Ультразвуковые аппараты с многополуволновыми излучателями

В задачу экспериментального исследования входило определение закономерностей процесса диспергирования частиц торфа и биогумуса, экстрагирования ГК и ФК в воду с различным соотношением жидкой и твердой фаз. Для этого приготавливали суспензию с соотношением массы твердой и жидкой фаз от 6% до 25% ($L/G=4$; $L/G=5$; $L/G=10$; и $L/G=15$). Обработку суспензий на экспериментальном стенде производили по замкнутому контуру, количество циклов обработки составляло от 10 циклов до 40 циклов ($i=10...40$).

Определение физико-химических характеристик исследуемых суспензий торфа и биогумуса выполняли при температуре суспензий $t=20\pm 2^\circ\text{C}$. Значения плотности, вязкости суспензий и показателя pH показаны в таблице 1 и таблице 2. Плотность исследуемых образцов суспензий определяли весовым методом. Определение вязкости суспензий выполняли с использованием ротационного вискозиметра Thermo Haake VT7R-plus. Водородный показатель pH образцов суспензий торфа и биогумуса определялся с использованием электронного pH-метра PP-50 SARTORIUS.

При обработке суспензий биогумуса и торфа обеспечивалась подача водопроводной воды в охлаждающую рубашку емкости, благодаря чему поддерживалась постоянная температура суспензии $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В процессе выполнения каждого эксперимента по экстрагированию ГК и ФК осуществлялся контроль температуры, давления и расхода суспензии.

Таб. 1. Физико-химические характеристики суспензии торфа

Суспензия торфа	Водородный показатель pH	4,1
$L/G = 15$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,12 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1025
$L/G = 10$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,14 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1030
$L/G = 5$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,17 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1040
$L/G = 4$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,18 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1060

Таб. 2 Физико-химические характеристики суспензии биогумуса

Суспензия биогумуса	Водородный показатель pH	7,2
$L/G = 15$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,17 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1130
$L/G = 10$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,19 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1135
$L/G = 5$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,21 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1140
$L/G = 4$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,23 \cdot 10^{-3}$
	плотность суспензии, кг/м ³	1150

Предварительно из сухого торфа и биогумуса удаляли чужеродные твердые частицы (частицы корней, коры древесины, камни) и просеивали через ячейки сита размером 2 мм x 2 мм. Просеянное сырье в необходимом соотношении смешивали с водой, и затем заливали в емкость экспериментального стенда. Электродвигатели роторного импульсного аппарата (2) и насоса (5) включали с малыми оборотами, обеспечивая тем самым предварительное перемешивание суспензии. После этого в емкость (7) доливали воду до достижения объема, равного 20 л. После удаления воздуха через патрубок (12) и равномерного распределения суспензии в гидравлической системе установки, проводили многократную обработку суспензии, прокачивая ее насосом через РИА с расходом $Q=45\pm 2$ м³/ч. По достижению 10, 20, 30 и 40 циклов обработки суспензии в РИА, осуществляли отбор проб из патрубка (11).

Степень дисперсности торфа и биогумуса является характеристикой, во многом определяющей диффузию веществ, физико-механические и коллоидные свойства суспензий. Изменение дисперсного состава

частиц торфа и биогумуса, происходящие вследствие обработки их суспензий в РИА, влияет на кинетические закономерности процесса экстрагирования ГК и ФК из твердой фазы.

Дисперсность исходных сухих частиц торфа и биогумуса определяли с использованием вибрационного грохота "Вибротехник ВП-Т/22С". В качестве просеивающих элементов использовались листовые сита, с размером ячеек квадратной формы 2 мм, 1,5 мм, 1 мм, 0,5 мм, 0,25 мм. Фракция с размерами более 2 мм предварительно отсеивалась, и не использовалась в дальнейших экспериментальных исследованиях процесса экстрагирования. Разделение сухих частиц производили в течение 20 минут, с порцией исходного сухого торфа или биогумуса равной 1 кг. После остановки вибрационного грохота каждое сито, вместе с остаточной фракцией взвешивали, и определяли гранулометрический состав навесок торфа и биогумуса. Результаты определения дисперсного состава частиц торфа и биогумуса показаны на рисунке 2.

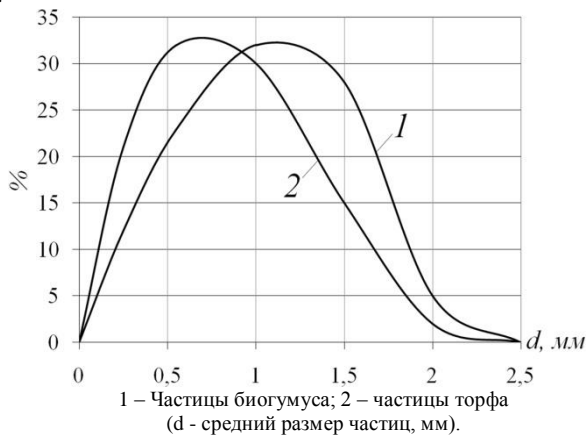


Рис. 2 Распределение исходных частиц торфа и биогумуса по размерам

На основе анализа гранулометрического состава исходных частиц торфа и биогумуса, установлено, что в основной массе частиц биогумуса (67% масс.) преобладают частицы среднего размера от 0,25 мм до 1,5 мм. В основной массе частиц торфа (83% масс.) преобладают частицы среднего размера от 0,5 мм до 1,5 мм.

Гранулометрический состав образцов суспензий биогумуса и торфа, прошедших обработку в РИА, определяли на лазерном анализаторе частиц «Micro Sizer 201С». Кривые гранулометрического состава частиц суспензий, обработанных в РИА, представлены на рисунке 3, на рисунке 4 представлены графики изменения среднеарифметического размера частиц в зависимости от количества циклов обработки в РИА.

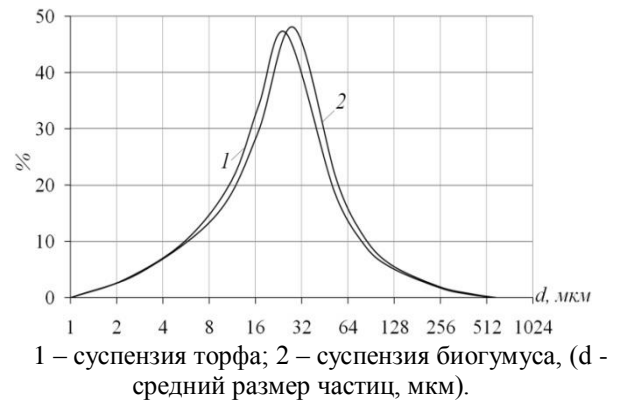


Рис. 3. Распределение частиц суспензии по размеру после 40-кратной обработки в РИА

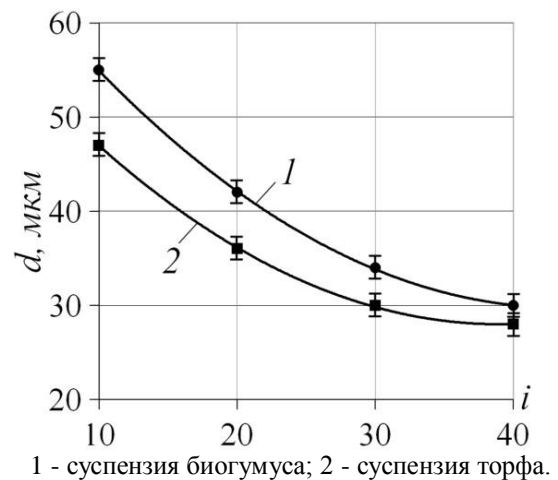


Рис. 4. Графики зависимостей среднего размера частиц в суспензиях биогумуса и торфа от количества циклов обработки суспензии в РИА.

Форма исходных сухих частиц торфа и биогумуса и суспензий на их основе исследовалась под микроскопом PZO WARSZAWA, с использованием окуляра кратностью X12,5, линз кратностью X10 и объектива микромметра. Итоговая кратность увеличения составила 125 раз. Фотографии частиц торфа и биогумуса в образцах суспензии до обработки и в образцах суспензии после 40-кратной обработки в РИА представлены на рисунке 5 и рисунке 6.

Результаты исследования гранулометрического состава исходных и обработанных частиц в суспензиях торфа и биогумуса показывают эффективное диспергирующее воздействие РИА. Форма частиц торфа и биогумуса в процессе обработки в РИА, приближается к шарообразной форме. После 40-кратной обработки суспензии торфа средний размер твердых частиц уменьшился почти в 30 раз (с 800 мкм до 28 мкм), а средний размер частиц биогумуса уменьшился в 40 раз (с 1200 мкм до 30 мкм).

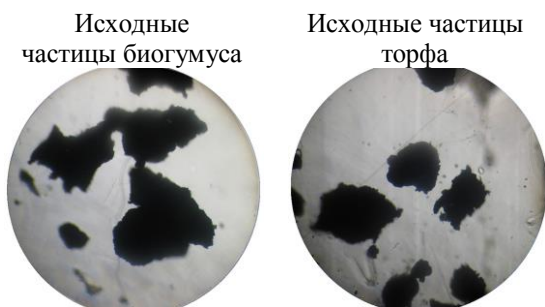


Рис. 5. Фотографии исходных частиц торфа и биогумуса до обработки с увеличением в 125 раз.

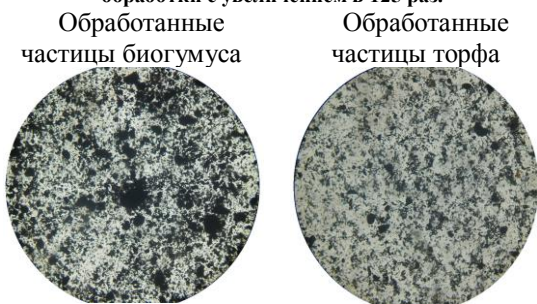


Рис. 6. Фотографии частиц биогумуса и торфа после 40-кратной обработки с увеличением в 125 раз.

Такие показатели достигаются благодаря механическому, гидродинамическому и кавитационному воздействию в РИА. Данные виды воздействия оказывают ударное и истирающее действие на твердые частицы, приводящее к их измельчению.

Концентрацию гуминовых кислот и фульвокислот в сухом торфе и биогумусе, а также в образцах необработанных и обработанных суспензий торфа и биогумуса определяли в лабораториях ФГУ «Государственный центр агрохимической службы «Тамбовский» и ФГБУ «Станция Агрохимической Службы «Рязанская» в соответствии с ГОСТ 9517-94 «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот».

Результаты экспериментального исследования по определению выхода ГК и ФК в воду при экстрагировании в РИА представлены на рисунках 7-9.

На рисунке 10. представлены экспериментальные данные по экстрагированию ГК и ФК при $i=40$ в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз в суспензиях торфа и биогумуса.

Анализируя данные на рисунках 7 - 10, можно сделать вывод, что выход ГК и ФК в воду из частиц торфа и биогумуса увеличивается при увеличении содержания твердой фазы в жидкости ($L/G = 4$) и в значительной степени зависит от количества циклов обработки суспензии в РИА.

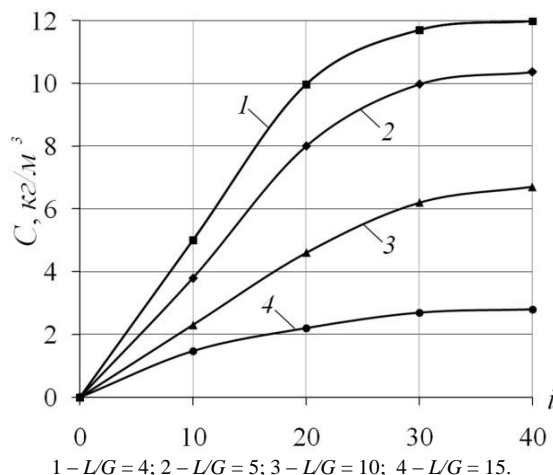


Рис. 7. Графики изменения концентрации ГК в суспензии биогумуса в зависимости от количества циклов обработки в РИА и соотношения жидкой и твердой фаз.

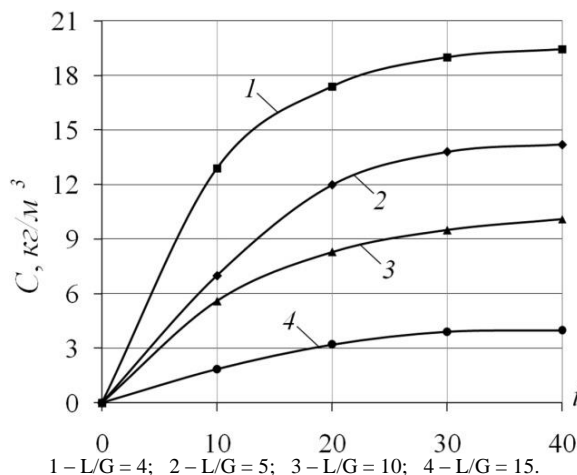


Рис. 8. Графики изменения концентрации ГК в суспензии торфа в зависимости от количества циклов обработки в РИА и соотношения жидкой и твердой фаз.

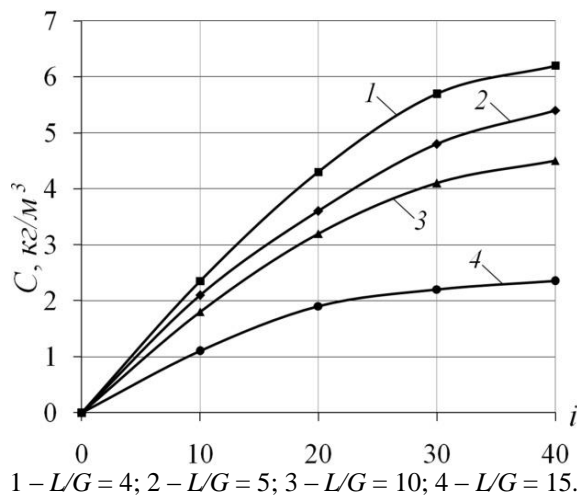


Рис. 9. Графики изменения концентрации ФК в суспензии торфа в зависимости от количества циклов обработки в РИА и соотношения жидкой и твердой фаз.

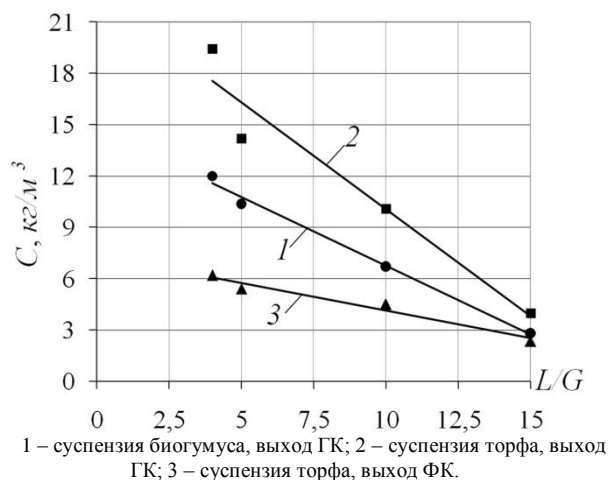


Рис. 10. Концентрация ГК и ФК в воде при обработке суспензий торфа и биогумуса в РИА при $i=40$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что изменение среднеарифметического размера частиц и концентрации ГК и ФК в суспензиях торфа и биогумуса происходит по экспоненциальным зависимостям. Среднеарифметический размер частиц в суспензиях торфа и биогумуса уменьшается при увеличении кратности обработки суспензии в РИА, достигая предельно малого размера для данной системы после сорокакратного прохождения через РИА.

При тридцати- сорокакратной обработке суспензий в установке на базе РИА на всех экспериментальных графиках наблюдается максимальный выход ГК и ФК в водный раствор. Это объясняется интенсифицирующим воздействием РИА на процесс экстрагирования и достигается за счет диспергирования частиц суспензии, увеличения площади и большими относительными скоростями движения контактирующих фаз, глубоким проникновением растворителя в поры частиц.

Концентрация экстрагируемых веществ при 30-40 циклах приближается к постоянному равновесному значению. В период от 1 до 20 циклов обработки суспензии в РИА разность концентраций в растворе и в твердых частицах наибольшая, при большой концентрации частиц они быстро измельчаются, и в них открываются новые поры. Экстрагируемые вещества, находящиеся на поверхности частицы и в близких к поверхности порах, переходят в раствор в основном при первых 10 циклах обработки.

Экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о нецелесообразности обработки суспензий торфа или биогумуса в РИА более 40 циклов, так как последующее увеличение количества циклов об-

работки незначительно увеличит концентрацию ГК и ФК в водном растворе или прирост концентрации будет стремиться к нулю. В то же время затраты энергии на обработку суспензии будут увеличиваться с каждым последующим циклом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Горвая, А.И. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль [Текст] / А.И. Горвая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко. - Киев: Наукова думка, 1995. - 304с.
2. Davies G. and Ghabbour E. A. (Eds.) Humic Substances: Structures, Properties and Uses, Cambridge, Royal Society of Chemistry, , 1998.
3. Rocha, J.C. An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils/ J.C. Rocha, A.H. Rosa, M. Furlan // Journ. Braz. Chem. Soc. - 1998. - Vol. 9. - №1. - P. 51-56.
4. Наумова, Г. В. Изменение биологической активности гуминовых кислот при их окислительно-гидролитической деструкции / Г.В. Наумова [и др.] // Природопользование. - 2001. - вып. 7. - С. 123-125.
5. Promtov, M., et al, " Intensification of humic acid extraction by pulse flow of vermicompost and sarpapel slurries" *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 108. pp. 217-221, 2016.
6. Промтов, М.А. Кинетика экстрагирования гуминовых и фульвокислот в роторном импульсном аппарате / М.А. Промтов, А.Ю. Степанов, А.В. Алешин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. - 2017, Т.23, №2. - С. 265-273.

Промтов Максим Александрович – профессор кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», тел. +7(4752)632024, e-mail: promtov@tambov.ru;

Алешин Андрей Владимирович - аспирант кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», +7(4752) 63-91-52, e-mail: tir-rr@yandex.ru;

Степанов Андрей Юрьевич – старший преподаватель кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», +7(4752) 63-91-52, e-mail: kvidep@cen.tstu.ru.

EXTRACTION OF HUMIC AND FULVIC ACIDS FROM PEAT AND VERMICOMPOST IN THE ROTOR-STATOR DEVICE (PART I)

M. A. Promptov, A. V. Aleshin, A. Yu. Stepanov

Tambov State Technical University, Tambov

Abstract: Was conducted an experimental study of dispersion of solid particles, extraction of humic acids (HA) and fulvic acids (FA) in suspensions of peat and vermicompost with repeated mechanical and hydrodynamic treatment in a rotor-stator device (RSD). The change in average particle size and the concentrations of HA and FA in suspensions of peat and vermicompost occurs according to the exponential dependencies. The average particle size in suspensions of peat and vermicompost decreases from average size of 1 mm to 30 μm at 40 times the treatment of the suspension in the RSD. The concentration of HA reaches 20 g/l, FA – 6 g/l in a 25% slurry of peat. Experimental results on the dependency of the particle size of the suspensions and the concentration extracted from them of humic substances on the number of cycles in the RSD and the ratio of solid and liquid phases required to establishment of kinetic models of the extraction.

Index terms: extraction, dispersing, rotor-stator device, humic acid, fulvic acid, peat, vermicompost.

REFERENCES

1. Gorovaya, A. I., Orlov D. S. and Shcherbenko O. V.. Humic substances. Structure, functions, mechanism of action, protective properties, ecological role, Kiev: Naukova Dumka, 1995.
2. Davies G. and Ghabbour E. A. (Eds.) Humic Substances: Structures, Properties and Uses, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998.
3. Rocha, J.C., Rosa A.H. and M. Furlan “An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils,” *Journ. Braz. Chem. Soc.* 1998. Vol. 9. №1. pp. 51–56.
4. Naumova G. V., Ovchinnikova T. F., Zhmakova N.A. and, Makarova N. L. “The change of biological activity of humic acids in oxidative-hydrolytic destruction,” *The use of natural resources*. 2001, vol. 7, pp. 123-125.
5. Promptov M., Stepanov A., Aleshin A. and M. Kolesnikova “Intensification of humic acid extraction by pulse flow of vermicompost and sapropel slurries,” *Chemical Engineering Research and Design*. 2016, Vol. 108, pp. 217–221.
6. Promptov M. A., Stepanov A. Yu. and Aleshin A. V. “Extraction Kinetics of Humic and Fulvic Acids in the Rotor-Stator Device,” *Transactions TSTU*, 2017, V.23, №2. pp. 265-273.

Promptov Maxim Alexandrovich - professor at the chair of technological processes, devices and technosphere safety, Tambov State Technical University, +7(4752) 63-91-52, e-mail: promptov@tambov.ru

Aleshin Andrey Vladimirovich - graduate student of the chair of technological processes, devices and technosphere safety, Tambov State Technical University, +7(4752) 63-91-52, e-mail: tir-rr@yandex.ru

Stepanov Andrey Yurevich – lecturer at the chair of technological processes, devices and technosphere safety, Tambov State Technical University, +7(4752) 63-91-52, e-mail: kvidep@cen.tstu.ru