

УДК 544.77.054.6+615.838

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С НИЗКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ ДЛЯ БАЛЬНЕОЛОГИИ

А.Э. ПЫЖ¹, Ю.Г. ЯНУТА², В.Н. АЛЕЙНИКОВА², Э.С. КАШИЦКИЙ¹

¹Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Беларусь;

²Институт природопользования НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Беларусь.

Аннотация. Представлены результаты изучения возможности получения гуминовых веществ (ГВ) каустобиолитов с низкой минерализацией для нужд бальнеологии. Показано, что зольность в ГВ представлена различными компонентами и может быть снижена поэтапной обработкой различными растворителями. В зависимости от устойчивости к вымыванию зольные компоненты, находящиеся в ГВ можно разделить на следующие: удаляемые дистиллированной водой, раствором HCl и совместной обработкой HCl/HF. Заключительным этапом такой обработки является промывка обработанного компонента водой.

Ключевые слова: гуминовые вещества, бурый уголь, торф, бальнеология, зольность, минеральные примеси, соединения кремния, экзoeffект, ионообменные центры, деформационные колебания.

TECHNOLOGY FOR OBTAINING HUMIC SUBSTANCES WITH LOW MINERALIZATION FOR BALNEOLOGY

ANNA E. PYZH¹, YURI G. YANUTA, EDWARD S. KASHITSKY¹, VERA N. ALEYNIKOVA²

¹Institute for Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;

Abstract. The results of the study of the possibility of obtaining humic substances (GW) of low mineralization caustobiolites for the needs of balneology are presented. It is shown that the ash content in the soil is represented by various components and can be reduced by step-by-step treatment with various solvents. Depending on the resistance to leaching, the ash components contained in the GW can be divided into the following: removed with distilled water, HCl solution and HCl/HF joint treatment. The final stage of such treatment is the washing of the treated component with water.

Keywords: humic substances, brown coal, peat, balneology, ash content, mineral impurities, silicon compounds, exoeffekt, ion exchange centers, deformation vibrations.

Введение

Использование торфа, сапропеля в качестве компонентов при бальнеологических процедурах насчитывает не одно столетие. В настоящее время признана эффективность таких процедур [1, 2], однако их использование сопряжено с рядом трудностей: сложность при хранении исходного сырья, высокие удельные расходы на процедуру, проблемы с обращением с уже использованным материалом. В работе [3] показано, что применение ГВ в качестве компонента грязеразводных ванн или при аппликационных процедурах сопоставимо по эффекту с использованием каустобиолитов. При этом сокращаются затраты на транспортировку, хранение и последующее обращение с отработанным материалом. При этом ГВ находятся в каустобиолитах свободном, и в связанном состоянии, что при извлечении приводит к сопутствующему загрязнению примесями. Кроме того, подвижность ГВ, как высокомолекулярных соединений определяется и зарядом молекулы (степенью ионизации функциональных групп), и структурными параметрами. Наличие минеральных компонентов приводит к конформационным изменениям в структуре увеличивающим размер гуминового агрегата. Целю исследований являлась разработка технологии получения ГВ с низким содержанием зольных примесей.

Материалы и методы исследований

ГВ были выделены обработкой каустобиолитов 0,05 н водным раствором NaOH при гидромодуле 1:100. Для установления гидролитического равновесия суспензию выдерживали в течение 24 часов при температуре 20 °С при перемешивании механической мешалкой ИКА RW. По истечении времени гидролиза материал разделяли центрифугированием с получением жидкой и твердой фракции. Разделение осуществляли на лабораторной центрифуге Sigma 4-16 KS при следующих параметрах: объем единичной загрузки – 600 г; время разделения – 20 мин., частота вращения ротора – 4500 об/мин; фактор разделения – 3041, температура – 20 °С. Водорастворимые продукты гидролиза после их разделения имели рН 12,2. Процесс извлечения ГВ повторяли трехкратно с объединением фугата. Из объединенного фугата извлекали ГВ путем обработки раствора 1 н HCl до рН 1,9. Подкисленный таким образом раствор выдерживали в течение суток при постоянном перемешивании, после чего разделяли при условиях, указанных выше. Влажность и зольность образцов определяли согласно СТБ 2042 - 2010. Реакцию среды определяли с использованием рН-метра Hanna Hi 211 с комбинированным электродом.

ИК-спектры регистрировали на автоматизированном приборе IR Prestige-21 (Япония) в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы для исследования готовили по стандартной методике запрессовки с KBr. Концентрация анализируемого образца в таблетке составляла 0,3–0,5 %. Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов осуществляли на аппарате STA 2500 Regulus (Netsch) в платиновых тиглях. Образцом сравнения являлся тонкодисперсный Al₂O₃. Параметры проведения исследования: защитный газ и газ-носитель – N₂ с расходом 20 и 30 мл/мин соответственно; скорость подъема температуры – 10 °С/мин; максимальная температура – 900 °С.

Результаты и их обсуждение

ГВ, извлеченные из природного сырья, характеризуются высокой зольностью. В таблице 1 приведены результаты трехкратной обработки 0,1 н HCl и последующей двукратной промывки водой гуминовых препаратов, выделенных из торфа и бурых углей. Согласно полученным результатам можно констатировать, что трехкратная обработка HCl и последующая промывка водой позволяет получить низкозольные ГВ торфа. Для сапропелевых и буроугольных ГВ данный тип обработки не позволяет достичь зольности менее чем 6,24 масс.%, что в большинстве случаев для получения чистых ГВ недостаточно.

Таблица 1. Изменение зольности препаратов ГВ

Характеристика обработки	ГВ торфа, % масс.	ГВ сапропеля, % масс.	ГВ бурого угля, % масс.
Без обработки (контроль)	19,9	20,0	20,3
Первая обработка 0,1н HCl	10,4	12,4	14,6
Вторая обработка 0,1н HCl	6,3	6,6	8,2
Третья обработка 0,1н HCl	4,3	5,3	7,3
Четвертая обработка 0,1н HCl	3,9	4,7	7,1
Первая отмывка водой	1,2	3,2	6,5
Вторая отмывка водой	0,7	2,4	6,2
Третья отмывка водой	окраска фугата	окраска фугата	окраска фугата

Примечание. Окраска фугата свидетельствует о частичном переходе ГВ в водорастворимое состояние, т.е. о потере образца.

ИК-спектры образцов ГВ, выделенных из различного сырья, показало, что трехкратная обработка водных растворов приводит к практически полному переводу карбоксильных групп в Н-форму. Это не объясняет невозможность удаления минеральных примесей обработкой водными растворами HCl с последующим центрифугированием.

Результаты ДТА обработанных образцов ГВ сапропеля водными растворами HCl представлены на рисунке 1.

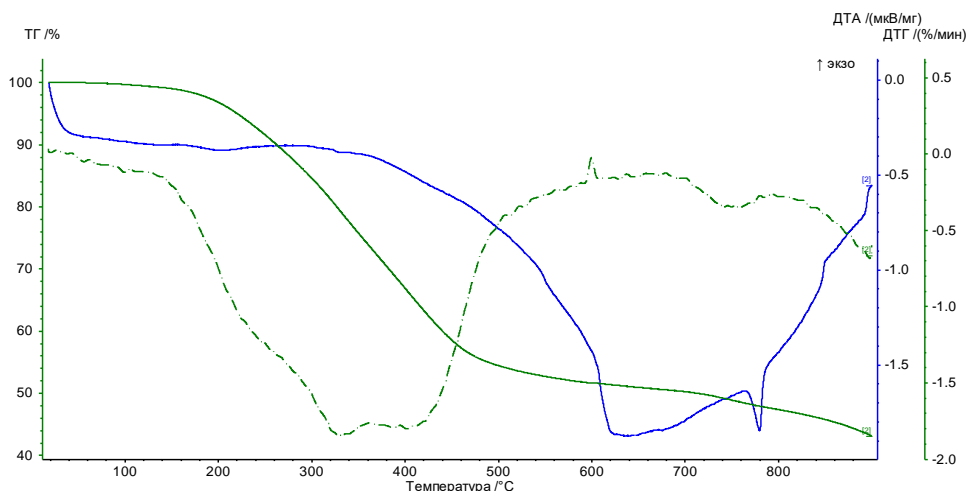
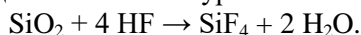


Рис. 1. Кривые ДТА сапропеля бурого угля.

Как видно из рисунка 1, на кривой термических эффектов виден четкий эндоэффект в высокотемпературной области (минимум при 780 °С). Данный эффект не сопровождается изменением массы навески образца, что можно трактовать как фазовый переход в образце. Происхождение данного эффекта может быть связано как с перестроением углеродного скелета органической части образца, так и со структурными превращениями минеральных примесей.

Согласно [4] зольные компоненты бурого угля в основном представлены соединениями кремния. В этом случае необходимое количество HF для связывания кремния в можно определить согласно уравнению:



Установлено, что при стехиометрическом соотношении HF:Ас = 1:1 обработка ГП в течение 2,5 ч снижает их зольность с 6,2 до 2,2 масс. %. Дальнейшее увеличение времени обработки до 96 часов снижает зольность до 0,9%.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры ГВ бурого угля, подвергнутых обработке HF.

Особо нужно обратить внимание на следующие диапазоны: 1040 см⁻¹ – валентные колебания Si – O –C, деформационные колебания OH; 915 см⁻¹, 760 см⁻¹– деформационные колебания связи Si–O. Широкая полоса при 540 – 430 см⁻¹ состоит из ряда плохо разрешенных полос деформационных колебаний групп Si–O–Me, Si–O–Si, Si–O (535 см⁻¹, 505 см⁻¹, 475 см⁻¹, 435 см⁻¹) минеральных составляющих.

Таблица 2. Влияние обработки ГВ бурого угля HF на зольность

Продолжительность обработки, час	HF:Ас, масс. %/стехиометрическое/					
	0,5/0,4	0,9/0,7	1,3/1,0	1,7/1,3	2,4/1,8	3,0/2,3
0,2	5,3	5,0	4,5	4,4	4,2	4,0
0,5	5,0	3,8	3,3	2,9	1,9	1,8
1,2	4,9	3,3	3,2	2,6	1,6	1,5
2,5	4,6	2,6	2,2	1,7	1,4	1,4
5,0	4,5	2,3	1,8	1,6	1,4	1,3
24,0	4,4	1,5	0,9	1,0	1,0	1,0
48,0	4,0	1,4	1,0	0,8	0,7	0,8
96,0	3,9	1,1	0,9	1,0	0,8	0,8
144,0	3,9	1,1	0,9	0,9	0,8	0,8

Следует отметить, что предварительная трехкратная обработка ГВ HF полностью удаляет ионообменно связанные элементы, т.е. наблюдается сильная полоса валентных колебаний C=O кислот, интенсивность которой не изменяется при последующих обработках кислотой.

Обработка ГВ HF в течение 0,5 ч оказывает существенное влияние на полосы соединений Si: исчезает полоса деформационных колебаний (915 см⁻¹, 760 см⁻¹), наблюдается ослабление узкой полосы валентных колебаний Si – O (1040 см⁻¹) и полос 535 см⁻¹, 505 см⁻¹

деформационных колебаний соединений кремния. Увеличение стехиометрического соотношения HF:Ac при том же времени обработки 0,5 час практически не вызывает никаких изменений в ИК-спектрах. Увеличение же времени обработки до 48 часов приводит к полному исчезновению (оставшейся неизменной при времени обработки 0,5 час) полосы Si–O – минеральной составляющей соединений кремния.

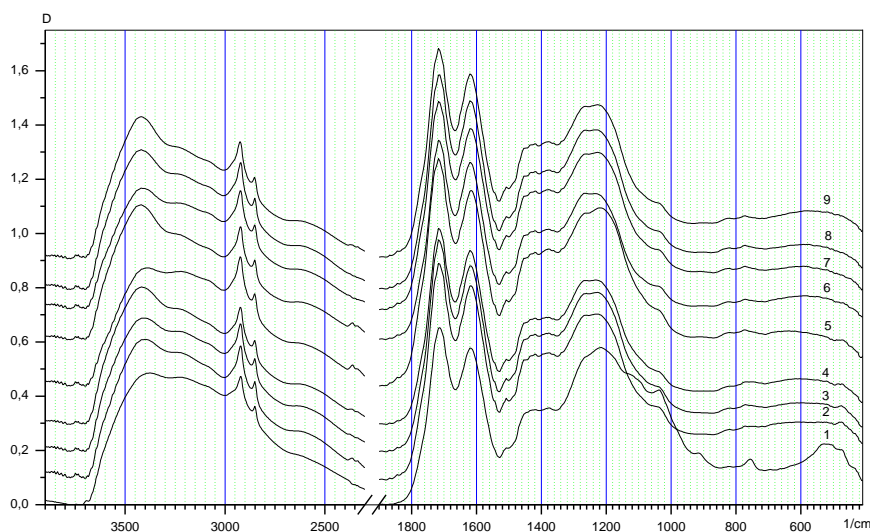


Рис. 2. Влияние обработки ГВ бурого угля HF на их ИК-спектры: 1 – исходный образец (контроль); 2–5 – время обработки = 0,5 ч; 6–9 – время обработки = 48 ч; 2,6 – HF:Ac = 0,9; 3,7 – HF:Ac = 1,3; 4,8 – HF:Ac = 1,7; 5,9 – HF:Ac = 2,4.

Полученные результаты показывают, что обработка ГВ в течение 0,5 час HF приводит практически к полному удалению органо-минеральных соединений кремния. Для удаления минеральных соединений кремния требуется увеличение времени обработки и увеличение стехиометрического соотношения реагентов.

Заключение

Таким образом, выполненные исследования свидетельствуют, что зольные компоненты в ГВ различного происхождения можно условно разделить на следующие составляющие: зольные компоненты, легко удаляемые путем простой промывки дистиллированной водой. Их присутствие обусловлено, как правило, выделением ГВ (щелочной гидролиз и последующее осаждение кислотой). Вторая группа веществ связана с ионообменными центрами ГВ (в первую очередь карбоксильными группами). Эти соединения можно удалить путем обработки ГВ раствором HCl. И третья группа примесей: примеси, удаление которых возможно лишь путем разрушения их структуры. Эти соединения представлены в основном SiO₂. Их удаление возможно путем обработки образца раствором HF. При этом целесообразно использовать совместную обработку HF/HCl, что не приведет к потере целевого продукта.

Данный метод обеззоливания ГВ позволяет получать препараты со стабильными физико-химическими свойствами, что создает предпосылки для их использования в бальнеологии.

Список литературы

1. Смирнова В.В. Закономерности формирования, ресурсы и качество торфяного сырья Беларуси для получения лечебных грязей. Дисс. ...канд. техн. наук: 05.15.05/ Инст. пробл. исп. прир. рес. и экологии НАН Беларуси – Мн.: 1993. - 166 с.
2. Торф и его применение в медицине / В.М. Козин [и др.]. – Томск, 2014. – 172 с.
3. Беркович А. М. Применение гуминовых и гуминоподобных препаратов в ветеринарии и медицине [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.humipharm.ru/research/prim.pdf>. – Дата доступа: 01.10.2021.
4. Фаллошин П.Л., Коврик С.И., Смолячкова Е.А. Качественные характеристики бурых углей Бриневского месторождения / Природопользование, 2007. – Вып. 13. – С. 109-113.