

**Секция 3. МЕХАНИЗАЦИЯ ЖИВОТНОВОДСТВА
И ЭЛЕКТРИФИКАЦИЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

УДК 631.332.925:665.7.038.2

**МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОТСЕИВАЮЩЕГО
ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ОБРАБОТКЕ ТОРФА
КАВИТАЦИОННЫМ ДИСПЕРГАТОРОМ
В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**

А. М. КУЛИК, магистрант
П. Ю. КРУПЕНИН, канд. техн. наук, доцент
С. В. КУРЗЕНКОВ, канд. техн. наук, доцент

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»,
Горки, Республика Беларусь

Введение. В современных условиях работы отрасли растениеводства одним из сдерживающих факторов роста урожайности сельскохозяйственных культур является несбалансированное применение минеральных удобрений, в связи с чем в растениеводческой практике одним из приоритетных направлений становится применение инновационных агрохимических препаратов для регуляции роста растений. К ним относятся и препараты на основе гуминовых кислот.

Гуминовые кислоты представляют собой группу темных гумусовых кислот, растворимых в щелочах. Их биологическая активность обусловлена сложной молекулярной структурой, включающей азот, фосфор, калий и ряд микроэлементов (цинк, железо молибден, медь). Транспортная, регуляторная и протекторная функции гуминовых кислот обеспечивают их высокую эффективность при использовании в качестве удобрений и стимуляторов роста растений [1].

Сырьем для получения гуминовых кислот являются органогенные породы, такие как торф, уголь, сапропель и горючие сланцы [2]. По критериям доступности и себестоимости гуматсодержащего сырья для Республики Беларусь наиболее перспективным видом сырья является торф [3]. Беларусь занимает второе место по уровню добычи торфа, уступая лишь Финляндии. Общие запасы торфа в республике оцениваются в 4 млрд. т, из которых для промышленной разработки пригодны 800 млн. т, т. е. порядка 20 % [3].

Способы экстракции гуминовых кислот из сырья напрямую связаны с химическими свойствами этих веществ и, в частности, с их растворимостью в щелочах. Наиболее доступными реагентами для выщелачивания гуминовых кислот являются гидроксиды натрия и калия.

Поскольку на эффективность растворения гуминовых кислот влияют температура, размер частиц и другие факторы, то логично предположить, что при проведении этого процесса химические методы воздействия рационально сочетать с физическими методами воздействия на исходное сырье. К наиболее перспективным физическим методам такого воздействия можно отнести механогидравлическую обработку роторными кавитационными аппаратами [4]. При этом следует отметить, что в научной литературе отсутствует информация о характере и степени влияния отдельных факторов на выход гуминовых кислот при комбинировании процесса выщелачивания с кавитационной обработкой торфа.

Основная часть. Для определения влияния факторов создана лабораторная установка, состоящая из роторного кавитационного диспергатора с номинальной подачей 20 м³/ч, соединенного подводящим и отводящим трубопроводами с баком объемом 50 л.

Диспергатор представлял собой роторный кавитационный аппарат, состоящий из корпуса, внутри которого установлены ротор и статор с каналами прямоугольного поперечного сечения. Вращение ротора обеспечивалось трехфазным асинхронным электродвигателем с номинальной мощностью 11 кВт и частотой вращения 2900 об/мин. Подача обрабатываемого материала из бака в диспергатор производилась самовсасыванием за счет установки лопастей во внутренней полости ротора.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. В баке приготавливали порцию водо-торфяной смеси массой 45 кг. Массу порции торфа рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{т}} = \frac{m_{\text{с}}}{X_{\text{т}} \cdot (M + 1)}, \quad (1)$$

где $m_{\text{с}}$ – масса порции водо-торфяной смеси, кг;

$X_{\text{т}}$ – долевое содержание сухого вещества в торфе;

M – соотношение массы воды и сухого вещества в суспензии (модуль смеси).

Массу порции воды определяли разностью:

$$m_{\text{в}} = m_{\text{с}} - m_{\text{т}}. \quad (2)$$

Массу порций воды и торфа определяли взвешиванием на электронных настольных весах Масса–К МК–32.2–А22 с ценой деления 0,005 кг. Предварительное смешивание смеси в баке лабораторной установки проводили спиральным миксером.

Запускали диспергатор и через определенные интервалы времени производили отбор проб в химические стаканы объемом 1 л. Время между отборами проб рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{m_c \cdot i_{ц}}{Q_d \cdot \rho_c}, \quad (3)$$

где $i_{ц}$ – количество циклов обработки;

Q_d – подача диспергатора, м³/с;

ρ_c – плотность водо-торфяной суспензии, кг/м³.

Плотность водо-торфяной суспензии определяли по выражению:

$$\rho_c = \rho_v + (\rho_t - \rho_v) X_c, \quad (4)$$

где ρ_v – плотность воды, кг/м³;

ρ_t – плотность органического вещества торфа, кг/м³;

X_c – содержание сухого вещества в суспензии.

Массу нетто отбираемых проб суспензии определяли с помощью электронных весов Масса–К МК–32.2–А22 с ценой деления 0,005 кг.

Массу навески гидроксида калия (КОН) подлежащую загрузке в химические стаканы рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{КОН}} = \frac{X_{\text{КОН}} \cdot m_n \cdot (1 - X_c)}{(1 - X_{\text{КОН}})}, \quad (5)$$

где $X_{\text{КОН}}$ – долевая концентрация КОН в жидкой среде суспензии;

m_n – масса пробы суспензии, кг.

Массу навески КОН отмеряли взвешиванием на прецизионных весах Radwag WLC 0,6/B1 с ценой деления 0,0001 кг.

Добавления навески КОН в отобранные пробы водо-торфяной суспензии проводили после их предварительного нагрева до 55 °С на водяной бане. После смешивания КОН с пробами в химических стаканах устанавливали необходимую температуру нагрева водяной бани. Для контроля фактической температуры суспензии в стаканах использовали термодатчик ТДЛ-1000-06 рН-метра рН-150МИ. По достижении заданной температуры суспензии запускали секундомер и обеспечивали выдержку стаканов в водяной бане в течение 45 минут при перио-

дическом перемешивании. По истечении времени выдержки стаканы извлекали из водяной бани, охлаждали и переливали суспензию в тару для последующей отправки в лабораторию биогеохимии ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси».

Программа эксперимента предполагала оценку значимости таких факторов, как долевая концентрация КОН (кодированное обозначение X_1), количество циклов обработки (X_2), соотношение сухого вещества и жидкости – гидромодуль (X_3), температура суспензии в ходе реакции выщелачивания (X_4), среда проведения кавитационной обработки суспензии (X_5). Установление границ варьирования указанных факторов проводили как на основе анализа априорной информации, так и эмпирически. Варьирование значений исследуемых факторов осуществлялось на двух уровнях: верхнем (+) и нижнем (-).

Пределы значений концентрации гидроксида калия установлены в ходе анализа научной литературы [5], по результатам которого нижний уровень варьирования фактора X_1 приняли равным 0,01 долевой концентрации КОН в жидкой фазе суспензии, верхний – 0,02.

Согласно имеющимся научным данным, количество циклов обработки торфяной суспензии в роторно-импульсном аппарата оказывает существенное значение на эффективность процесса экстрагирования гуминовых веществ. Например, увеличение количества циклов обработки с 10 до 40 повышает концентрацию свободных гуминовых кислот с 5–13 до 10–20 кг/м³ [4]. В связи с тем, что в ходе первых 10 циклов обработки преимущественно экстрагируются вещества, находящиеся на поверхности частицы торфа и близлежащих порах, принято решение в эксперименте установить нижнюю границу фактора X_2 равной 20 циклам обработки. Верхнюю границу зафиксировали на уровне 50 циклов. Данное решение обусловлено отсутствием научных данных о сравнении эффективности работы роторно-импульсного аппарата при обработке суспензии торфа в водной (нижний уровень фактора X_5) и щелочной (верхний уровень X_5) средах.

Соотношение твердой фазы и экстрагента оказывает двоякое влияние на эффективность химических методов получения гуминовых веществ. С одной стороны, большее количество жидкости повышает долю извлекаемых веществ, с другой – увеличивает расход реагентов и требует больших энергетических затрат [6]. В связи с этим минимальное значение гидромодуля в отсеивающих экспериментах определяли опытным путем и фиксировали на уровне, обеспечивающем работоспособность роторно-импульсного аппарата. Для используемого в опытах низинного торфа со степенью разложения 20 % и зольностью

3 % нижняя граница фактора X_3 составила 1:15 (6,3 % сухого вещества), верхнюю границу приняли на уровне 1:12 (7,7 % сухого вещества в суспензии).

В ходе анализа априорной информации установлено, что в большинстве исследований по экстрагированию гуминовых кислот из торфа с помощью щелочных реагентов температура при выдержке суспензии находится в диапазоне 20...90 °С [7], на основании чего верхний уровень варьирования фактора X_4 при проведении отсеивающих экспериментов приняли равным 85 °С. В данном случае была выдвинута гипотеза, что более тонкое измельчение частиц торфа вместе с кавитационной обработкой повысит растворимость гуминовых кислот и обеспечит их экстрагирование без дополнительного нагрева суспензии в процессе выщелачивания. В связи с этим, нижнее значение фактора X_4 зафиксировали на уровне 30 °С, что примерно соответствовало температуре суспензии по окончании обработки роторно-импульсным кавитационным аппаратом.

В качестве критерия оптимизации (Y) в отсеивающих экспериментах принимали массовую долю гуминовых кислот в сухом веществе суспензии [8].

Составление плана отсеивающих опытов выполняли методом случайной выборки из матрицы полного факторного эксперимента 2^5 [9]. Матрица планирования отсеивающего эксперимента и значения критерия оптимизации приведены в табл. 1.

Таблица 1. Матрица планирования отсеивающих экспериментов и значения критерия оптимизации

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y
1	-	-	+	-	+	0,115
2	-	+	+	-	+	0,131
3	-	-	-	+	-	0,189
4	-	=	-	+	-	0,203
5	-	-	+	+	-	0,212
6	-	+	+	+	-	0,212
7	-	+	+	+	+	0,222
8	-	-	+	+	+	0,226
9	+	-	+	+	-	0,250
10	+	+	+	-	+	0,258
11	+	-	-	-	+	0,259
12	+	+	-	-	+	0,261
13	+	+	+	+	-	0,267
14	+	-	-	+	-	0,268
15	+	+	-	+	-	0,280

Анализ результатов отсеивающих экспериментов выполняли на основании диаграмм рассеяния значений критерия оптимизации [10]. Для этого по оси абсцисс отмечали факторы с их уровнями, а по оси ординат – опытные значения критерия оптимизации (рис. 1).

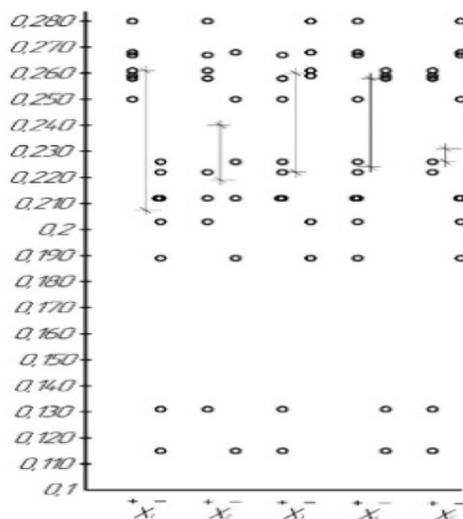


Рис. 1. Диаграмма рассеяния результатов наблюдений по уровням факторов до корректировки

Каждый фактор рассматривали независимо от других. Величину степени влияния (эффект) того или иного фактора оценивали по разности между средними значениями критерия оптимизации, вычисленными отдельно для каждого уровня фактора. В качестве среднего значения использовали медиану. Отказ от среднего арифметического в пользу медианы обоснован тем, что зачастую влияние фактора описывается законом распределения отличным от нормального, и использование в этих случаях среднего арифметического зачастую приводит к абсурдным результатам [9].

В результате анализа диаграммы рассеяния (рис. 1) выбраны два наиболее значимых фактора: долевая концентрация КОН (X_1) и температура суспензии в ходе реакции выщелачивания (X_4).

Количественную оценку эффектов этих факторов выполняли с использованием таблицы с двумя входами (табл. 2), в клетках которой

записывали оцениваемые факторы с уровнями варьирования и значения критерия оптимизации, полученные в том или ином сочетании уровней факторов. В нее также включали результаты экспериментов, распределенные по различным комбинациям уровней факторов, и рассчитывали средние значения критерия оптимизации y_i .

Величину эффектов факторов X_1 и X_4 рассчитывали по следующим формулам [9]:

$$X_1 = \frac{\overline{y_1 + y_3}}{2} - \frac{\overline{y_2 + y_4}}{2}; \quad (6)$$

$$X_4 = \frac{\overline{y_1 + y_2}}{2} - \frac{\overline{y_3 + y_4}}{2}. \quad (7)$$

Таблица 2. Таблица с двумя входами для вычисления эффектов факторов

Оцениваемые факторы	+ X_1	- X_1
+ X_4	0,250	0,212
	0,267	0,189
	0,268	0,203
	0,280	0,226
	$\sum y_i = 1,065$	0,222
	$\overline{y_1} = 0,266$	$\sum y_2 = 1,264$
		$\overline{y_2} = 0,211$
- X_4	0,258	0,115
	0,259	0,131
	0,261	$\sum y_4 = 0,246$
	$\sum y_3 = 0,778$	$\overline{y_4} = 0,123$
	$\overline{y_3} = 0,259$	

В результате расчетов эффекты факторов составили $X_1 = 0,096$; $X_4 = 0,047$.

Оценку значимости факторов X_1 и X_4 выполняли по критерию Стьюдента (t -критерию). Экспериментальные значения t -критерия для каждого из факторов в отдельности определяли по формуле [9]:

$$t_{X_1} = \frac{(\overline{y_1 + y_2}) - (\overline{y_3 + y_4})}{\sqrt{\sum \frac{S_{R_i}^2}{n_i}}}; \quad (8)$$

$$t_{x_4} = \frac{(\overline{y_1 + y_3}) - (\overline{y_2 + y_4})}{\sqrt{\sum \frac{S_{R_i}^2}{n_i}}}, \quad (9)$$

где S_{R_i} – среднеквадратическая ошибка, характеризующая рассеяние относительно средних значений в i -й клетке таблицы с несколькими входами; n_i – число наблюдений в i -й клетке таблицы с несколькими входами.

Среднеквадратическую ошибку $S_{R_i}^2$ рассчитывали по формуле [9]:

$$S_{R_i}^2 = \frac{\sum y_i^2}{n_i - 1} - \frac{(\sum y_i)^2}{n_i \cdot (n_i - 1)}. \quad (10)$$

Рассчитанные значения среднеквадратической ошибки составили: $S_{R1}^2 = 0,00015$, $S_{R2}^2 = 0,00018$, $S_{R3}^2 = 0,0000023$, $S_{R4}^2 = 0,00013$.

По результатам расчетов значения t -критерия для факторов X_1 и X_4 составили: $t_{x1} = 8,211$, $t_{x4} = 16,661$.

Для признания фактора значимым вычисленное значение t -критерия должно быть больше табличного. Табличные значения t -критерия принимали в зависимости от уровня значимости и числа степеней свободы f , определяемого по формуле [9]:

$$f = \sum n_i - k, \quad (11)$$

где k – число клеток таблицы с двумя входами, $k = 4$.

Число степеней свободы f для табл. 2 составляет 11. В этом случае табличное значение t -критерия при 5%-ном уровне значимости равно $t_{0,05} = 2,201$ [9].

Поскольку расчетные значения t -критерия факторов X_1 и X_4 превышают табличное при уровне значимости 0,05, то можно заключить, что концентрация КОН и температура суспензии в ходе реакции выщелачивания являются значимыми факторами.

После выделения эффектов и оценки значимости факторов X_1 и X_4 выполняли корректировку результатов отсеивающих экспериментов с целью оценки эффектов других менее сильных факторов. Корректировку проводили путем вычитания величины эффекта соответствующего фактора из значения критерия оптимизации в случае нахождения этого фактора на верхнем уровне, после чего строили скорректированную диаграмму рассеяния (рис. 2).

Проведя анализ скорректированной диаграммы рассеяния, можно сделать вывод, что эффекты факторов X_2 и X_3 являются наиболее сильными. Их количественную оценку проводили с помощью таблицы с двумя входами (табл. 3).

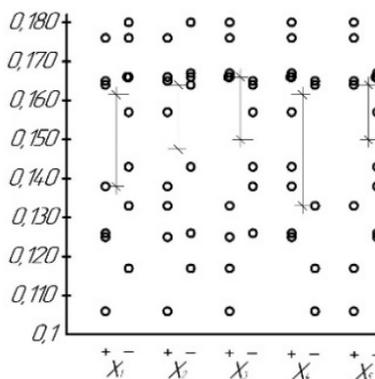


Рис. 2. Диаграмма рассеяния результатов наблюдений по уровням факторов после корректировки

Таблица 3. Таблица с двумя входами для вычисления эффектов факторов

Оцениваемые факторы	+ X_2	- X_2
+ X_3	0,106	0,115
	0,123	0,164
	0,131	$\sum y_2 = 0,279$
	0,164	$\bar{y}_2 = 0,14$
	$\sum y_1 = 0,524$	
	$\bar{y}_1 = 0,131$	
- X_3	0,136	0,124
	0,155	0,141
	0,163	0,162
	$\sum y_3 = 0,454$	$\sum y_4 = 0,427$
	$\bar{y}_3 = 0,151$	$\bar{y}_4 = 0,142$

Величину эффектов факторов X_2 и X_3 рассчитывали по формулам [9]:

$$X_2 = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_3}{2} - \frac{\bar{y}_2 + \bar{y}_4}{2}, \quad (12)$$

$$X_3 = \frac{\overline{y_1 + y_2}}{2} - \frac{\overline{y_3 + y_4}}{2}. \quad (13)$$

В результате расчета величина эффектов факторов составила; $X_2 = 0,00025$; $X_3 = -0,012$. Оценку значимости факторов X_2 и X_3 выполняли по критерию Стьюдента. Экспериментальные значения t -критерия определяли по формулам [9]:

$$t_{X_2} = \frac{(\overline{y_1 + y_2}) - (\overline{y_3 + y_4})}{\sqrt{\sum \frac{S_{R_i}^2}{n_i}}}; \quad (14)$$

$$t_{X_3} = \frac{(\overline{y_1 + y_3}) - (\overline{y_2 + y_4})}{\sqrt{\sum \frac{S_{R_i}^2}{n_i}}}. \quad (15)$$

Значения среднеквадратической ошибки $S_{R_i}^2$, рассчитанные по формуле (10), составили: $S_{R1}^2=0,00059$, $S_{R2}^2=0,0012$, $S_{R3}^2=0,00019$, $S_{R4}^2=0,00036$.

В результате расчетов по выражениям (14–15) получили значения t -критерия для факторов X_2 и X_3 : $t_{X2}=-0,758$, $t_{X3}=0,016$.

Число степеней свободы f для табл. 3, определенное по формуле (11), равно 3 и ему соответствует табличное значение t -критерия для 10%-го уровня значимости $t_{0,1}=2,353$ [9].

Поскольку расчетные значения t -критерия факторов X_2 и X_3 меньше табличного, то можно заключить, что количество циклов обработки в диапазоне 20–50 и содержание сухого вещества в интервале от 6,3 до 7,7 % являются незначимыми факторами для процесса экстракции гуминовых кислот.

Заключение. В результате проведения отсеивающего эксперимента и обработки опытных данных установлено, что концентрация КОН в диапазоне 1–2 % и температура в пределах 30–85 °С, поддерживаемая в процессе выщелачивания суспензии являются значимыми факторами, рациональные значения которых могут быть определены в ходе многофакторного эксперимента.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что количество циклов обработки в исследованном диапазоне 20–50 циклов не является значимым фактором. При этом, согласно экспериментальным данным, степень извлечения гуминовых кислот составила до 85 %

от их изначального содержания в сырье. Такая высокая степень извлечения позволяет сделать вывод о том, что большая часть гуминовых кислот активно экстрагируется на более ранней стадии обработки, а следовательно, дальнейшие исследования должны быть направлены на поиск оптимального количества циклов обработки на основании баланса между долей экстрагируемых веществ и энергозатратами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гостищева, М. В. Характеристика химических и биологических свойств различных фракций гуминовых кислот торфов и сапропелей / М. В. Гостищева // Материалы пятой научной школы «Болота и биосфера». – Томск: ЦНТИ, 2006. – С. 168–175.
2. Дудкин, Д. В. Основы теории и технологии механохимической переработки древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы: дис. ... док. техн. наук: 05.21.03 / Д. В. Дудкин. – Красноярск, 2020. – 294 л.
3. Уровни добычи торфа в Республике Беларусь // Государственный информационный ресурс [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.by/belarus-zanimaet-vtoroe-mesto-v-evrope-po-dobychetorfa/> Дата доступа: 03.03.2021.
4. Алешин, А. В. Экстрагирование гуминовых и фульвовых кислот в роторном импульсном аппарате: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / А. В. Алешин. – Тамбов, 2017. – 187 л.
5. Гаврилов, С. В. Комплексная переработка торфа на биопродукты: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / С. В. Гаврилов. – Казань, 2017. – 152 с.
6. Бамбалов, Н. Н. Технологические показатели эффективности процесса экстракции гуминовых веществ при разных соотношениях торфа и экстрагента / Н. Н. Бамбалов, В. В. Смирнова, А. С. Немкович, Г. П. Бровка // Природопользование – Вып. 21. – 2012. – С. 244–247.
7. Сорокин, К. Н. Обоснование технических параметров технологической линии по производству гуминовых удобрений из торфа: дис. ... канд. техн. наук: 05.20.01 / К. Н. Сорокин. – Москва, 2015. – 180 л.
8. Препараты гуминовые жидкие. Общие технические требования и методы контроля: СТБ 2392-2014. – Введ. 01.07.2015. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2015. – 14 с.
9. Мельников, С. В. Планирование эксперимента в исследованиях сельскохозяйственных процессов / С. В. Мельников, В. Р. Алешкин, П. М. Рошин. – Ленинград, 1972. – 200 с.
10. Налимов, В. В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В. В. Налимов, Н. А. Чернова. – Москва, 1965. – 340 с.

Аннотация. Гуминовые кислоты представляют собой группу темных гумусовых кислот, растворимых в щелочах. С целью оценки воздействия отдельных факторов этой технологии на эффективность экстракции гуминовых кислот создана лабораторная установка, с помощью которой реализована программа отсеивающего эксперимента.

Ключевые слова: сельское хозяйство, экстракция, гуминовые кислоты.