

УДК 631.811:519.222:534.23:537.632/.636

Т.В. Москаленко, В.А. Михеев, О.С. Данилов
КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА
ЭКСТРАКЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
ИЗ ТОРФА ПРИ ДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО
И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЕЙ*

Приведены результаты экспериментов по влиянию магнитного, ультразвукового полей и их комбинаций на извлечение гуминовых кислот из торфа. Средствами математической статистики проведено построение регрессионных моделей и проведен корреляционный анализ влияния времени воздействия полей на показатель выхода гуминовых кислот, получена математическая модель процесса.

Ключевые слова: торф, гуминовые кислоты, ультразвук, магнитное поле, регрессия, корреляция.

Альтернативным вариантом переработки углей, особенно низкой степени метаморфизма или высокозольных, является их экстракция. Большое внимание, уделяемое разработке различных методов экстракции углеводородного сырья, объясняется тем, что этот метод может быть использован как самостоятельный процесс (например, для извлечения воска, гуминовых веществ и других компонентов), так и в качестве одной из стадий комплексных процессов переработки. Поиск новых методов экстракции в настоящее время возможен в области воздействия физическими полями на стадии подготовки сырья и непосредственно в процессе получения продуктов переработки.

Изучение литературных источников выявило, что при воздействии ультразвуковым полем можно усилить некоторые свойства исходного сырья (получаемого продукта) или придать

им новые [1]. В частности для гуминовых кислот (ГК), получаемых путем щелочной экстракции из твердых горючих ископаемых, в данном случае – торфа, таким свойством является физиологическая активность, которая в свою очередь зависит от молекулярной структуры: чем больше функциональных групп в молекуле, тем гуминовые вещества более активны [2]. На этой основе выдвинуто предположение об изменении структуры гуминовых кислот, при воздействии на торф в процессе экстракции, ультразвуковым полем, требующее экспериментального изучения.

Другим перспективным к применению в процессе экстракции полем, является магнитное поле. Исследования по изучению возможности использования магнитной обработки жидких фаз проводятся давно, исследователи отмечают изменение свойств омагниченных водных систем [3]. Однако, несмотря на достигнутые поло-

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 09-05-98554-р_восток_a.

жительные результаты лабораторных исследований, магнитная обработка водных систем пока не получила должного распространения в промышленности, что объясняется рядом причин: неравномерностью технологического процесса, затрудняющего выявление результатов обработки, отсутствием серийно выпускаемых аппаратов и недооценкой метода [4].

За методическую основу проведения экспериментов был взят метод извлечения свободных гуминовых кислот согласно ГОСТ 9517-94, при этом температурное экстрагирование, традиционно проводимое на водяной бане в течение 2 ч, заменено на воздействие магнитным, ультразвуковым полями и их сочетаниями при варьировании времени.

Для изучения влияния магнитного поля на процесс интенсификации извлечения гуминовых кислот проба помещалась в центр соленоида с постоянным магнитным полем напряженностью 28,5 кА/м. Для изучения ультразвукового воздействия проба помещалась в ультразвуковую ванну "Laborette 17" фирмы FRITSCH с мощностью ультразвука 2 × 240 Вт/период и частотой 35 кГц. Для изучения совместного воздействия проба помещалась сначала в магнитное поле, потом в ультразвуковое.

В качестве объекта исследования выбран торф, поскольку он обладает изотропной структурой и состоит из весьма малых сцементированных между собой частиц. В то же время он, как и все твердые горючие ископаемые, обладает неоднородностью состава и нестабильностью свойств [5], что, в свою очередь, сказывается на точности. Для повышения точности и воспроизводимости результатов экспериментов и анализов, представленные в таблице результаты являются средними из

двух параллельных проб при трехкратном повторении.

Для проведения экспериментальных работ отбор проб торфа произведен на территории Нерюнгринского района Республики Саха (Якутия). Средняя зольность полученных проб составляет 21 %, выход летучих веществ – 76,4 %. Проба высушена до влажности 7,7 % и измельчена до класса крупности менее 0,2 мм.

Условия проведения экспериментов и основные результаты извлечения при вышеперечисленных способах экстракции гуминовых кислот приведены в табл. 1.

Здесь и далее буквами обозначен вид поля, воздействующего при экстракции (м – магнитное; у – ультразвуковое) или без воздействия полей при комнатной температуре, т.е. на воздухе – в; цифрами – время (в минутах) воздействия налагаемых физических полей. Например, у30 – воздействие ультразвуковым полем в течение 30 минут; м60 – воздействие магнитным полем в течение 60 минут; у30+в30 – воздействие ультразвуковым полем в течение 30 минут и последующая 30-ти минутная выдержка на воздухе.

Построение математической модели процесса было проведено путем определения регрессионных зависимостей с помощью средств программы STATISTICA 6.0. Этот метод позволяет получать отдельные оценки парных взаимодействий параметров, линейных и квадратичных эффектов, в данном случае установить количественную связь выхода полезного компонента и времени воздействия магнитного и ультразвукового полей. Практика обработки экспериментальных данных показала, что результаты эксперимента в большинстве случаев с достаточным приближением отражаются полным полиномом [6], количество

Таблица 1

Выход и концентрация растворов гуминовых кислот в зависимости от условий экстрагирования

№ образца	код образца	Время экстрагирования (мин)			Общее время, ч	Выход ГК*, %	Раствор ГК	
		в магнитном поле	в ультразвуковом поле	на воздухе			концентрация, г/л	pH
1	м0+у0+в0	0	0	0	0	7,5	0,223	12,52
2	у30	0	30	0	0,5	13,9	0,405	12,42
3	у60	0	60	0	1,0	16,1	0,524	12,51
4	у90	0	90	0	1,5	13,7	0,241	12,49
5	у120	0	120	0	2,0	13,9	0,378	12,50
6	у30+в30	0	30	30	1,0	16,8	0,652	12,48
7	у30+в60	0	30	60	1,5	19,7	0,546	12,52
8	у60+в60	0	60	60	2,0	21,1	0,551	12,47
9	у120+в60	0	120	60	3,0	21,5	0,607	12,47
10	м30	30	0	0	0,5	10,5	0,261	12,41
11	м60	60	0	0	1,0	13,2	0,449	12,52
12	м90	90	0	0	1,5	17,2	0,453	12,45
13	м120	120	0	0	2,0	15,8	0,400	12,46
14	м30+в30	30	0	30	1,0	12,3	0,443	12,55
15	м30+в60	30	0	60	1,5	17,8	0,536	12,56
16	м60+в60	60	0	60	2,0	18,1	0,404	12,48
17	м120+в60	120	0	60	3,0	16,9	0,383	12,41
18	в60	0	0	60	1,0	11,9	0,360	12,53
19	в30	0	0	30	0,5	9,4	0,263	12,53
20	в90	0	0	90	1,5	13,4	0,449	12,48
21	в120	0	0	120	2,0	13,5	0,385	12,54
22	в180	0	0	180	3,0	11,7	0,351	12,51
23	м30+у30	30	30	0	1,0	12,4	0,421	12,54
24	м60+у60	60	60	0	2,0	16,9	0,633	12,49
25	м30+у30+в30	30	30	30	1,5	16,3	0,521	12,55
26	м30+у30+в60	30	30	60	2,0	15,6	0,479	12,51
27	м60+у60+в60	60	60	60	3,0	18,7	0,657	12,47

* среднее значение из 2-х параллельных определений при трех повторениях

членов полинома можно уменьшать без существенной потери точности. Поэтому при построении и выборе аппроксимирующего уравнения строят систему альтернативных уравнений из полного полинома и его отдельных степенных частей.

В основу модели, как переменные факторы, влияющие на величину выхода гуминовых кислот из торфа, поставлено время воздей-

ствия магнитного поля (t_m), время воздействия ультразвукового поля (t_y) и время выдержки без воздействия физических полей, т.е. время выдержки на воздухе (t_b). Выходным параметром является выход гуминовых кислот (HA^{daf}). В случае, когда число варьируемых факторов равно трем, модель можно записать в виде квадратичного уравнения:

☞ Таблица 2

Регрессионные зависимости и их статистические характеристики

Фактор	-	t_m	t_y	t_B	$(t_m)^2$	$(t_y)^2$	$(t_B)^2$	$t_m \cdot t_y$	$t_m \cdot t_B$	$t_y \cdot t_B$	S_{ost}	R	
Коэффициент	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9			
№ уравнения	1	7,071	0,1257	0,2207	0,1277	-0,0005	-0,0010	-0,0006	-0,0018	-0,0005	-0,0004	33,962	0,94
	2	7,436	0,1210	0,2115	0,1157	-0,0004	-0,0011	-0,0005	-0,0018	-0,0005	x	35,646	0,94
	3	7,687	0,0897	0,2064	0,1208	x	-0,0011	-0,0006	-0,0015	-0,0007	x	39,534	0,93
	4	9,596	0,0500	0,1974	0,0310	x	-0,0009	x	-0,0014	0,0002	x	79,234	0,86
	5	9,344	0,0626	0,2029	0,0337	x	-0,0010	x	-0,0015	x	x	80,020	0,86
	6	10,263	0,0401	0,1343	0,0301	x	-0,0005	x	x	x	x	107,14	0,80
	7	10,776	0,0399	0,0895	0,0262	x	x	x	x	x	x	115,03	0,78
	8	7,444	0,1163	0,2160	0,1155	-0,0006	-0,0009	-0,0005	-0,0018	x	-0,0005	35,715	0,93
	9	8,954	0,1118	0,2016	0,0334	-0,0005	-0,0012	x	-0,0018	x	-0,0006	67,932	0,87
	10	9,702	0,0607	0,1869	0,0280	x	-0,0012	x	-0,0014	x	-0,0007	73,682	0,87

* S_{ost} - остаточная дисперсия, R – коэффициент корреляции

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_1^2 + b_5 x_2^2 + b_6 x_3^2 + b_7 x_1 x_2 + b_8 x_1 x_3 + b_9 x_2 x_3,$$

где y – исследуемый выходной параметр; x_1, x_2, x_3 – независимые переменные (входные факторы); b_0 – свободный член уравнения регрессии, характеризующий средний уровень выходного параметра; $b_1...b_3$ – коэффициенты регрессии, характеризующие влияние входных факторов на выходной параметр y ; $b_4...b_6$ – коэффициенты регрессии, характеризующие квадратичные эффекты входных факторов на выходной параметр y ; $b_7...b_9$ – коэффициенты регрессии, характеризующие парные взаимодействия входных факторов на выходной параметр y . Или, с учетом установленных факторов воздействия, модель примет вид:

$$HA^{daf} = b_0 + b_1 t_M + b_2 t_y + b_3 t_B + b_4 t_M^2 + b_5 t_y^2 + b_6 t_B^2 + b_7 t_M t_y + b_8 t_M t_B + b_9 t_y t_B.$$

Применение регрессионного анализа позволило получить ряд зависимостей выхода гуминовых кислот от времени воздействия физических полей (табл. 2). Для построения каждой последующей регрессионной модели процесса исключался наименее значимый параметр, т.е. параметр, имеющий наименьший по модулю коэффициент регрессии. Тем не менее, просто исключать параметры из уравнения нельзя – необходимо проведение нового расчета для другой формы полинома регрессии. При этом значения всех сохраненных коэффициентов меняются.

Как видно из табл. 2, статистическая взаимосвязь рассматриваемых величин довольно сильная. Коэффициент корреляции (R) с учетом рассматриваемых факторов и их взаимодействий (уравнение (1)) составляет 0,94. С уменьшением учитываемых взаимодействий в регрессионной мо-

дели до минимума (уравнение (7)), коэффициент корреляции снижается до 0,78, но остается в границах приемлемых интервалов оценки тесноты и значимости связи для описания физических процессов.

В то же время, с уменьшением переменных факторов в полученных уравнениях регрессии растет уровень среднего значения исследуемого входного параметра, а отрицательные коэффициенты регрессии, характеризующие квадратичные эффекты от воздействия и парные взаимодействия входных параметров, говорят о том, что они понижают средний уровень выходного параметра.

Особо интересен вопрос взаимного влияния магнитного и ультразвукового полей. В целом взаимодействие этих факторов слабое: как видно из табл. 2, значение соответствующего этому взаимодействию факторов коэффициента регрессии (b_7) не велико, по сравнению с другими коэффициентами, но и значительно не изменяется при пересчете регрессии.

Диаграмма изменения выхода ГК при воздействии физических полей (рис. 1) позволяет проанализировать изменение выхода при равном времени магнитного, ультразвукового и комбинированного воздействия, а так же сравнить выход в группах экспериментов при применении выдержки на воздухе для различных экстракций и без этой выдержки. Так, комбинация полей при всех рассматриваемых вариантах (30-ти и 60-ти минутное воздействие, с выдержкой на воздухе и без нее) не приводит к повышению выхода. Например, рассмотрим группу проб, полученных при условиях 30-ти минутного воздействия и выдержкой на воздухе в течение часа. Эксперименты $у30+в60$, $м30+в60$, $м30+у30+в60$ имеют выход ГК соответственно, %: 19,7; 17,8; 15,6. Тот

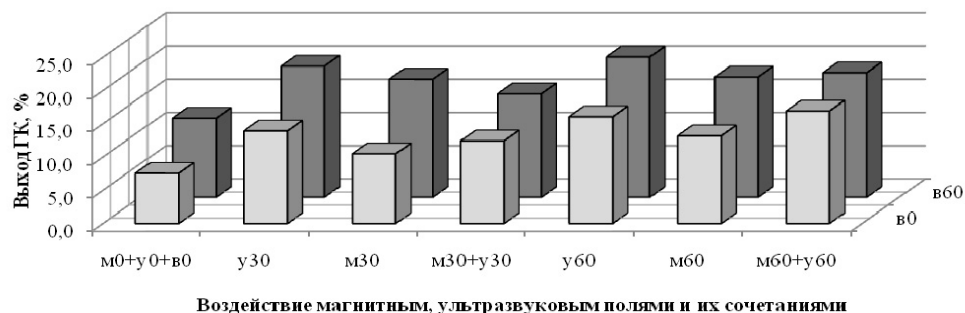


Рис. 1. Диаграмма изменения выхода гуминовых кислот при воздействии физических полей (обозначения по табл. 1)

же эффект снижения выхода при последовательном применении магнитного и ультразвукового поля в сравнении с отдельным их применением наблюдается и в других группах экспериментов (рис. 1). Это говорит о том, что при экстракции с применением ультразвукового и магнитного поля происходят молекулярные процессы, принципиально отличающиеся по характеру, и экстракция при сочетании этих полей приводит не к аддитивному увеличению выхода, как ожидалось, а, наоборот, к его снижению.

В то же время к увеличению выхода ГК во всех случаях приводит 60-минутная выдержка экстракта на воздухе, то есть при снятии воздействия полей экстракция на воздухе проходит сопоставимо с контрольной экстракцией без наложения полей – пробы $m_0+y_0+v_0$ и $m_0+y_0+v_{60}$ (рис. 1). При сравнении приращения выходов при экстракции без выдержки на воздухе и с выдержкой на воздухе для экстракций с комбинацией полей этот показатель и в абсолютных, и в относительных цифрах значительно ниже.

Это так же подтверждается изменением коэффициента регрессии (табл. 2), отражающего взаимное дей-

ствие на выход гуминовых кислот магнитного поля и последующей выдержки экстракта на воздухе (b_8), при исключении из уравнений регрессии (1)-(4) наименее значимых параметров. При этом коэффициент b_8 увеличивается по модулю и меняет знак. То же наблюдается и для коэффициента регрессии, отражающего взаимное действие на выход гуминовых кислот ультразвукового поля и последующей выдержки экстракта на воздухе (b_9) в уравнениях (1),(8)-(10).

Так как уравнение регрессии не является функциональной зависимостью и его следует трактовать только как некую интерполяционную формулу, позволяющую предсказывать значение отклика объекта в факторном пространстве без дополнительного опыта [7], то для определения наиболее эффективной модели проведено сопоставление экспериментальных значений выхода гуминовых кислот со значениями, предсказанными по наиболее полному уравнению регрессии – уравнению (1) (рис. 2, а) и по уравнению (7) (рис. 2, б), учитывающему только линейные зависимости от входящих в модель факторов.

Рис. 2 показывает, что остатки по уравнению (1) хорошо ложатся на

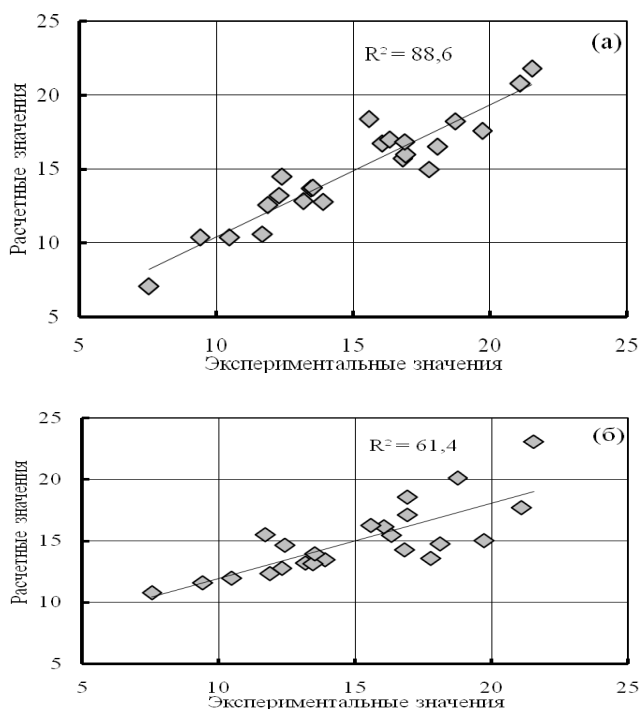


Рис. 2. График зависимости между экспериментальными и расчетными значениями выхода гуминовых кислот: а – для модели по уравнению (1); б – для модели по уравнению (7)

прямую в соответствии с нормальным законом распределения и описывают 88,6 % данных, остатки по уравнению (7) имеют гораздо больший разброс и низкую точность, что подтверждено коэффициентом детерминации $R^2=61,4$.

Таким образом, можно утверждать, что уменьшение количества членов полинома в данном случае приводит к существенной потере точности, а полученная модель зависимости выхода гуминовых кислот от времени воздействия магнитного и ультразвукового полей (уравнение (1) табл. 2) является достаточно адекватной и приемлемой для вычисления эффективности экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмелев В.Н., Попова О.В. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве: научная монография / Алт. гос. Техн. Ун-т. им. И.И. Ползунова. – Барнаул: изд. АлтГТУ, 1997. 160 с.
2. Аляутдинова Р.Х., Мотовилова Л.В., Кричко И.Б. и др. Влияние минеральной части гуминовых препаратов подмосковного угля на их состав и свойства // ХТТ. 1988. №1. С.54-59.
3. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М. Химия, 1978. 450 с.
4. Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов. М.: Недра, 1980. – 471 с.
5. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков, 1960. 371 с.
6. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 288 с.
7. Шашков В.Б. Прикладной регрессионный анализ. Многофакторная регрессия: Учебное пособие. Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2003. 363 с. **ИЛАС**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Москаленко Т.В. – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
 Михеев В.А. – кандидат технических наук, зав. лабораторией,
 Данилов О. С. – инженер,
 Институт горного дела Севера им. Н.В.Черского СО РАН, labkiy@mail.ru