

УДК 662.332:621.792.3

DOI: 10.15372/KhUR20160221

Твердофазные механохимические реакции гуминовых кислот

Н. В. ЮДИНА¹, А. В. САВЕЛЬЕВА¹, Е. В. МАЛЬЦЕВА¹, О. И. ЛОМОВСКИЙ²¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634055 (Россия)

E-mail: natal@ipc.tsc.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: lomov@solid.nsc.ru

Аннотация

Показано влияние механоактивации бурого и окисленного углей в присутствии щелочного реагента и абразивного материала в различных концентрациях. Проведены твердофазные механохимические реакции взаимодействия гуминовых кислот с солями тяжелых металлов. Выявлены особенности структурных преобразований гуминовых кислот в процессе механоактивации.

Ключевые слова: бурый уголь, окисленный уголь, гуминовые кислоты, механоактивация, тяжелые металлы

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью химического строения гуминовых кислот (ГК) независимо от источника их происхождения является наличие каркасной части в виде ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и карбоксильными, гидроксильными и метоксильными группами, а также периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами. Такое строение определяет широкий спектр химической активности ГК за счет способности к ион-ионным, донорно-акцепторным и гидрофобным взаимодействиям [1]. Согласно [2, 3], донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия определяют высокое сродство ГК к полиароматическим углеводородам и биоцидам – опасному классу загрязняющих веществ.

Направленная химическая модификация гуминовых веществ путем конверсии фенолов в хиноны в щелочной среде или методом привитой сополимеризации с гидрохиноном, пирокатехином или *n*-бензохиноном позволяет

обогащать их гидрохинонными, пирокатехиновыми, *орто*- и *пара*-бензохинонными и другими хиноидными фрагментами [4]. При фенолформальдегидной поликонденсации гуминовых веществ с *орто*- и *пара*-дигидроксибензолами в 2–4 раза увеличивается количество фенольных фрагментов. Разработаны способы модификации гуминовых веществ аминорганосиланами для получения адсорбентов, почвенных мелиорантов и регуляторов роста растений [5].

Один из эффективных способов направленного изменения фрагментного состава ГК и уменьшения их молекулярной массы – механоактивация (МА) твердых каустобиолитов. Изменение химической активности ГК при механическом воздействии обусловлено не только диспергированием, образованием новых и раскрытием недоступных пор, увеличением внешней и внутренней поверхности. Помимо указанных явлений изменяются физико-химические свойства за счет разрыва химических связей, образования растворимых продуктов, летучих веществ и т. д. Механи-

ческое воздействие способствует возникновению возбужденных состояний, релаксация которых сопровождается эмиссией электронов [6, 7].

Цель данной работы – изучение возможных твердофазных механохимических реакций гуминовых веществ с щелочным реагентом и солями тяжелых металлов в различных концентрациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали окисленный уголь ($A = 16\%$), бурый уголь ($A = 429\%$) и гуминовые кислоты.

Механоактивацию угля проводили в мельнице-активаторе АГО-2 без добавок и с добавлением твердого реагента NaOH в количестве 3, 6, 8, 12 мас. %, частота вращения 1850 мин^{-1} , продолжительность обработки 2 мин. В качестве абразивного материала использовали речной песок в соотношении уголь/песок, равном 3 : 1. Гуминовые кислоты из исходных образцов углей выделяли раствором 0.1 М NaOH (100 мл раствора на 1 г образца) при температуре 90°C при перемешивании в течение 2 ч. После МА угля с щелочным реагентом гуматы извлекали двумя способами: экстракция раствором 0.1 М NaOH (20°C); экстракция H_2O (20°C , 100 мл воды на 1 г образца). Осаждение ГК осуществляли добавлением раствора HCl до pH 1–2.

В результате твердофазных механохимических реакций ГК в присутствии 1 и 3 мас. % гидратированных сульфатов кадмия, меди, никеля (квалификации “ч. д. а.”) получали механокомпозиаты. Далее их растворяли в 0.1 М NaOH с образованием растворимых в щелочи ГК и осадка темно-бурого цвета (гуминовый осадок). Осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы. В щелочной раствор добавляли соляную кислоту до pH 2 и выделяли ГК.

Методом потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп. Во время титрования ГК ионную силу раствора поддерживали на постоянном уровне насыщенным раствором хлорида натрия [9]. На полученных кривых титрования выделяли три четких перегиба в области зна-

чений pH 10–11 (фенольные гидроксилы Ar-OH), pH 6.5–9.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце Ar-COOH), pH 2.5–6.5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках Alk-COOH). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Регистрацию ИК-спектров ГК осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet-5700 в таблетках KBr в соотношении 1 : 300.

Количественное определение минеральных элементов в модифицированных образцах ГК, растворимых в щелочи, проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с МАЭС (комплекс “Гранд”, НПО “Оптоэлектроника”, Россия) и рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным анализом. Пробы массой 0.0500–0.1000 г помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли, добавляли 20 мкл H_2SO_4 (конц.) и озоляли в муфельной печи до постоянной массы золы при постепенном повышении температуры до $450\text{--}500^\circ\text{C}$. Охлажденные тигли взвешивали, добавляли к минеральному остатку графитовый порошок (ОСЧ-6-4) до массы исходной пробы и гомогенизировали. Параметры регистрации спектров: сила постоянного тока 13 А, расстояние между электродами 0.003 м, ширина щели $3.0 \cdot 10^{-5}$ м, диафрагма 0.005 м, число накоплений 160, длительность накоплений 125 мс, полная экспозиция 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие в составе ГК фенольных и карбоксильных групп обуславливает их ионообменные свойства и солеобразующую активность. Один из основных факторов, влияющих на кислотно-основные свойства ГК, – pH среды. В щелочной среде отмечается наиболее полная диссоциация фенольных гидроксидов и карбоксильных групп при ароматическом кольце. Механоактивация ГК усиливает в них диссоциацию функциональных групп [10].

Известно, что твердофазные механохимические реакции гуминовых веществ с щелочными металлами сопровождаются образованием водорастворимых гуматов [7, 11]. Количество щелочного реагента должно соответствовать стехиометрии образования гуматов,

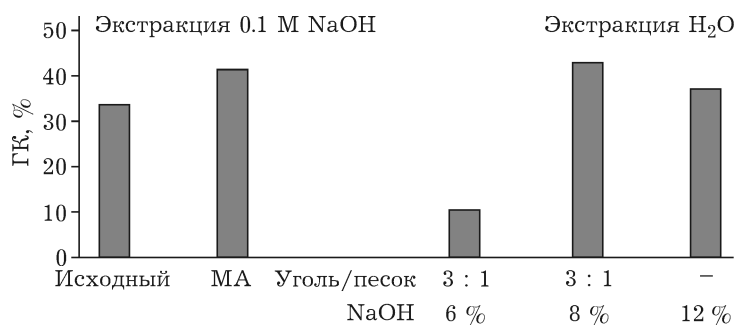


Рис. 1. Влияние добавок твердого NaOH на степень извлечения ГК при МА бурого угля.

о чем свидетельствуют результаты МА бурого и окисленного углей с добавками NaOH разной концентрации.

Из бурого угля экстракцией раствором 0.1 М NaOH выделяется 34 мас. % ГК, а после его МА – 42 мас. % (рис. 1). Аналогичный выход ГК (42 мас. %) получен при экстракции водой (20 °С) механокомпозиата, образованного после МА угля в присутствии 8 мас. % твердой щелочи и песка (соотношение уголь/песок равно 3 : 1). Повышение в процессе МА содержания твердого щелочного реагента до 12 мас. % без добавок абразива и дальнейшее экстрагирование водой механоактивированного угля приводит к незначительному снижению количества водорастворимых гуматов (38 %).

В окисленном угле содержание ГК, по результатам экстракции 0.1 М NaOH, достигает 53.8 мас. %, после МА выходит повышается до 98 мас. % (рис. 2). В процессе МА угля в присутствии песка и при увеличении количества твердого реагента NaOH до 8–12 мас. % образуются механокомпозиаты, из ко-

торых водой экстрагируется 69.0–79.6 мас. % водорастворимых гуматов.

Механоактивация окисленного бурого угля с добавлением твердого щелочного реагента обеспечивает повышенные выходы гуматов. Щелочь в случае механохимической обработки окисленного угля расходуется более эффективно. В частности, при МА бурого угля и окисленного бурого угля с добавками 12 мас. % щелочи получены 30 и 79.6 мас. % водорастворимого продукта соответственно.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии определяли количество кремния в составе ГК, полученных после МА окисленного и бурого угля в присутствии кварцевого песка в соотношении 3 : 1. По результатам анализа ГК, растворимых в NaOH, обнаружено существенное увеличение содержания кремния (табл. 1), что может быть обусловлено образованием хелатных соединений кремния с полифенолами ГК при МА угля [1].

Процесс твердофазного взаимодействия ГК с гидратированными солями металлов, ини-

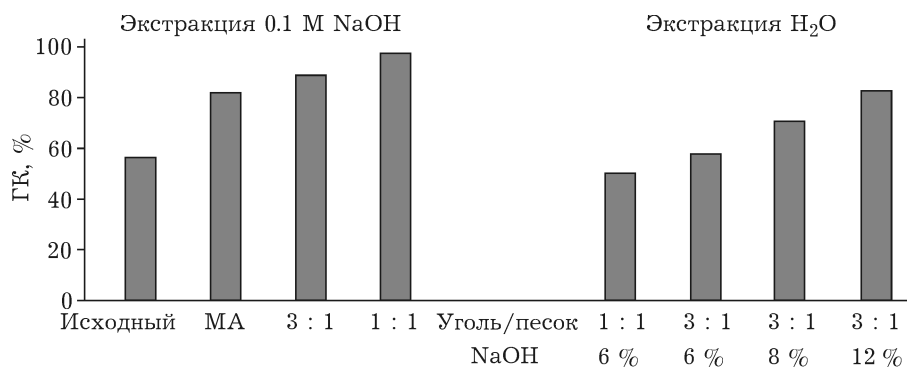


Рис. 2. Влияние добавок твердого NaOH на степень извлечения ГК при МА окисленного бурого угля.

ТАБЛИЦА 1

Содержание кремния в ГК, выделенных из углей до и после механоактивации (МА) с кварцевым песком

Образцы ГК	Содержание, мас. %	
	Бурый уголь	Окисленный
Исходные	0.012	0.057
МА (4 : 1)	0.300	0.400

цируемый механическим воздействием, сопровождается образованием как щелочерастворимых комплексных соединений Ме-ГК, так и нерастворимого гуминового осадка. Молекулы ГК в твердом состоянии “упакованы” в пачки из нескольких слоев. Система полисопряжения, обусловленная делокализацией π -электронов, приводит к усилению взаимного влияния атомов, однако наличие различных групп определяет химическую неоднородность поверхности. Электронная плотность на поверхности ГК локально сосредоточена на периферии функциональных групп, что обеспечивает высокую специфичность реакций. Прочность связи комплексов Ме-ГК определяется преимущественно механизмом взаимодействия иона металлов с функциональными группами.

Количество осадка, образующегося при растворении гуминового механокомпозиата ГК + MeSO_4 в растворе 0.1 М NaOH, определяется природой металла (табл. 2). Растворы ГК в кислом и нейтральном интервале значений pH осаждают алюминий, железо, марганец, медь, никель, кобальт, цинк в виде гидроксидов металлов [13]. Двух- и трехвалентные металлы в щелочной среде способны образовывать с ГК нерастворимые или мало растворимые осадки [14], а также коллоидные растворы гуматов щелочей.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики веществ, выпадающих в осадок при растворении механокомпозиатов в р-ре 0.1 М NaOH

Образцы	Содержание осадка, мас. %	Зольность, мас. %
ГК исходные	–	4.2
МА + 3 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6.7	36.9
МА + 3 % $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.3	52.1
МА + 3 % $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	11.4	57.2

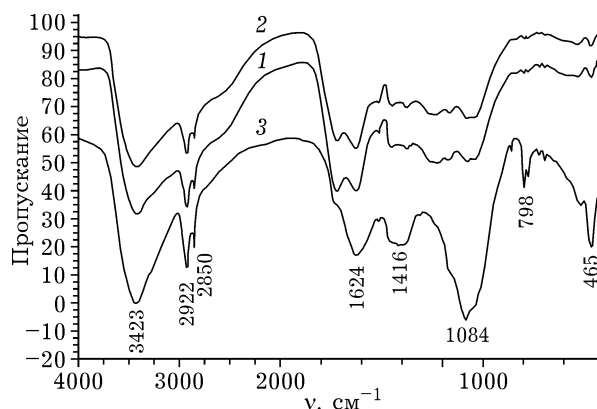


Рис. 3. ИК спектры ГК: 1 – исходные, 2 – щелочерастворимые, 3 – ГК, выделенные из механокомпозиата ГК + сульфат кадмия, нерастворимого в NaOH.

Сравнительный анализ ИК-спектров щелочерастворимых ГК и нерастворимых в щелочном растворе осадков показал наличие полос поглощения, имеющих в спектре исходных ГК, что свидетельствует о присутствии в осадках гуминовых структур (рис. 3). Существенное снижение интенсивности полосы поглощения при длине волны 1720 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям карбоксильной группы, свидетельствует о протекании механохимических реакций с участием карбоксильных групп. В ИК-спектре осадка повышается интенсивность полос поглощения 798 , 779 и 465 см^{-1} за счет образования связи Ме–О. Значительно возрастает интенсивность полосы поглощения в области 1112 – 1084 см^{-1} , что соответствует сульфогруппе. Уширенная полоса поглощения в области 3420 см^{-1} относится к ОН-группе.

Результаты потенциометрического титрования кислородсодержащих ионогенных групп в составе ГК и комплексов с металлами Ме-ГК приведены в табл. 3. Изменение количеств

ТАБЛИЦА 3

Содержание функциональных групп в составе растворимых гуматов, мг-экв/г

Условия МА	Ar-OH	Ar-COOH	Alk-COOH
Без МА	7.2 ± 0.2	6.2 ± 0.2	0.7 ± 0.2
МА + 3 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8.0 ± 0.1	4.2 ± 0.2	1.6 ± 0.2
МА + 3 % $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8.8 ± 0.2	4.0 ± 0.1	2.8 ± 0.3
МА + 3 % $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	13.2 ± 0.2	2.4 ± 0.2	Отс.

ТАБЛИЦА 4

Содержание металлов в исходных ГК и в щелочерастворимых гуматах после их МА с солями металлов

Образцы	Содержание металла, мас. %		Доля металла в растворимой части ГК от исходного количества, отн. %
	в исходных ГК	в растворимой части ГК	
МА + 3 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Отс.	0.200	26.2
МА + 3 % $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0001	0.048	7.7
МА + 3 % $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Отс.	0.045	10.0

ва ионогенных групп в составе ГК после МА с солями металлов указывает на протекание реакций не только комплексообразования, но и окисления. В результате механохимического взаимодействия ГК с добавками солей металлов протекает окислительно-восстановительный процесс, который сопровождается увеличением содержания кислых ионогенных групп. Восстановителем в процессе МА служат функциональные группы ГК, а окислителем – кислород воздуха. За счет этого уже в твердой фазе при нагревании в присутствии воды и кислорода возможно образование гидроксидов металлов. Таким образом, механокомпозит представляет собой комплекс $\text{ГК}-\text{Me} + \text{MeSO}_4 + (\text{MeOH})_2$, при растворении которого в щелочи образуются растворимые гуматы и нерастворимый осадок, состоящий из ГК, $\text{Me}(\text{OH})_2$, MeSO_4 .

В отличие от кадмия, ионы меди и никеля с переменной степенью окисления могут быть задействованы в окислительно-восстановительном процессе с участием полифенолов, что сопровождается изменением содержания функциональных групп в структуре ГК, компенсирующих убыль этих групп за счет связывания в реакциях комплексообразования.

Анализ методом АЭС ГК, полученных после МА с солями металлов, показал, что в их составе появляются Cd и Cu и возрастает содержание Ni (табл. 4). Ионы Cu^{2+} относятся к ярко выраженным комплексообразователям и помимо замещения Na^+ в карбоксильных группах ГК образуют координационные связи с другими группами (амино- и метокси-группы, эфирный кислород и т. д.) – донорами электронов, присутствующими в структуре ГК [15, 16]. Такие комплексные соединения – хелаты – обладают более высокой растворимостью по сравнению с обычными со-

лями, чем можно объяснить высокую концентрацию меди в щелочерастворимых ГК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате механохимических реакций с твердым гидроксидом натрия ГК бурых углей образуют водорастворимые гуматы натрия. Щелочь при механохимической обработке окисленного угля расходуется более эффективно. В частности, расход 12 мас. % щелочи при МА бурого угля приводит к получению 30 мас. % водорастворимого продукта и 79.6 мас. % водорастворимого продукта в случае окисленного бурого угля.

Изменение количества ионогенных групп в составе ГК после МА бурых углей с солями металлов свидетельствует о протекании реакций комплексообразования и окисления, сопровождающихся образованием щелочерастворимых гуматов и нерастворимого осадка.

При МА бурых углей с кварцевым песком содержание кремния в растворимых ГК увеличивается в десятки раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Чуков С. Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: СПГУ, 2007. 142 с.
- 2 Яценко Н. Ю., Перминова И. В., Петросян В. С., Филиппова Е. М., Фадеев В. В. // Вестн. Моск. Ун-та, сер. 2. Химия. 1999. Т. 40, № 3. 188–193.
- 3 Мальцева Е. В., Иванов А. А., Юдина Н. В. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 11. С. 2175–2179.
- 4 Перминова И. В. // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50–55.
- 5 Филиппова О. И., Куликова Н. А., Бычкова Я. С., Перминова И. В. // Проблемы агрохимии и экологии. 2015. № 1. С. 42–47.
- 6 Савельева А. В., Иванов А. А., Юдина Н. В., Ломовский О. И., Дугаржав Дж. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86, Вып. 4. С. 592–597.

- 7 Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.
- 8 Базин Е. Т., Копенкин В. Д. Технический анализ торфа. М.: Недра, 1992. 472 с.
- 9 Ephraim J. H. // *Sci. Total Environ.* 1991. Vol. 108. P. 261.
- 10 Иванов А. А., Юдина Н. В., Ильина А. А. // *Химия раст. сырья.* 2010. № 4. С. 145–150.
- 11 Иванов А. А., Юдина Н. В., Ломовский О. И. // *Химия раст. сырья.* 2004. № 2. С. 55–60.
- 12 Shapolova E. G., Lomovsky O. I. // *Rus. J. Bioorgan. Chem.* 2013. Vol. 39, No. 7. P. 765–770.
- 13 Гамаюгов Н. И., Косов В. И., Масленников Б. И. Ионно-обменные процессы и электрокинетические явления. Тверь: ТГТУ, 1999. 156 с.
- 14 Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1969. 157 с.
- 15 Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
- 16 Бранд М., Доллимор Д., Балвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.