

УДК 662.73+547.992.2+544.723

DOI: 10.15372/KhUR20150415

Сорбция катионов цинка модифицированными гуминовыми кислотами

Н. В. МАЛЫШЕНКО¹, С. И. ЖЕРЕБЦОВ¹, О. В. СМОТРИНА¹, Л. В. БРЮХОВЕЦКАЯ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650056 (Россия)

E-mail: sizh@yandex.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: sizh@yandex.ru

Аннотация

С использованием методов ИК-Фурье, ЭПР, ¹³C ЯМР-спектроскопии в твердом теле исследована сорбция катионов цинка нативными и модифицированными H₂O₂ гуминовыми кислотами, полученными из бурых углей Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Показано, что процесс сорбции протекает по механизму ионного обмена. Модифицирование гуминовых кислот приводит к повышению сорбционной емкости в 2–4 раза.

Ключевые слова: нативные и модифицированные гуминовые кислоты, сорбция катионов цинка, емкость, ионный обмен

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) относятся к сложным природным соединениям и представляют собой группу естественных аморфных высокомолекулярных органических кислот, схожих по своему строению, но имеющих отличия в зависимости от типа исходного (материнского) вещества [1–3]. Реакционная способность ГК определяется наличием различных по своей природе функциональных групп и зависит от степени ароматичности и конденсированности. Одно из основных направлений использования ГК – в качестве сорбентов [4, 5]. В работах [6–12] исследована сорбция катионов металлов Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺ из водных растворов гуминовыми веществами, выделенными из бурых углей и торфов. Считается, что катионы металлов взаимодействуют с ГК по механизму ионного обмена. Одновременно протекают ре-

акции, в ходе которых образуются комплексные соединения [13–15].

Сорбционные свойства ГК, обусловленные наличием ионообменных карбоксильных групп и фенольных гидроксильных групп, зависят от величины pH среды и природы ГК. Наличие в структуре ГК электронодонорных функциональных групп (>C=O, –COOH, –C–OH, Ar–OH, =N–H, ≡N и др.) в различных сочетаниях и свободных орбиталей у сорбируемых катионов металлов должно способствовать образованию комплексных соединений в процессе сорбции. Способность ГК к ионному обмену и комплексообразованию открывает широкие перспективы для разделения и извлечения катионов металлов из различных сред, а также для очистки сточных вод.

Сложность строения и нерегулярная структура этих природных соединений обуславливают неоднозначную интерпретацию данных, полученных при изучении свойств ГК, что затрудняет разработку новых и совершенство-

вание существующих методов их использования. Установление связи между составом, строением и свойствами позволит определить механизм поведения ГК в природных и технологических процессах и обеспечит их рациональное применение. Посредством химического модифицирования можно изменить функциональный состав ГК и, следовательно, их сорбционные характеристики.

В данной работе исследовано влияние модифицирования пероксидом водорода ГК, выделенных из бурых углей, на их функциональный состав и сорбционную способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ГК использовали образцы бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС) и его окисленной в пласте формы (БУТСО). Гуминовые кислоты выделяли из угля по методике, описанной в работе [16]. Согласно данным [17, 18], элементный состав ГК зависит не только от источника ГК, но и от способа их выделения. В данной работе использовали наиболее распространенный метод – обработку бурых углей натриевой и калиевой щелочью, получая растворы гуматов калия (Гум К) и натрия (Гум Na). Для получения ГК к растворам гуматов натрия и калия приливали 10 % раствор соляной кислоты. Выпавшие осадки фильтровали, промывали до достижения рН дистиллированной воды и сушили при 70 °С. Характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Из окисленного в пласте угля выход ГК в 2–2.5 раза выше по сравнению с выходом из бурого угля. Следует отметить, что выход ГК из гуматов калия превышает выход из гуматов натрия как для БУТСО, так и для БУТС.

Уголь БУТСО также отличается от БУТС меньшим атомным отношением Н/С (0.6 и 0.9 соответственно), что свидетельствует о более высокой степени ароматичности. В целом, эта тенденция сохраняется и для ГК, выделенных из этих углей. Модифицирование ГК осуществлялось путем добавления различного количества пероксида водорода (концентрация 32.5 %) к растворам гуматов калия (Гум К) и гуматов натрия (Гум Na) при перемешивании в течение заданного времени и дальнейшего осаждения соляной кислотой. Осадки фильтровали, промывали, высушивали при температуре 70 °С до постоянной массы.

Для определения сорбционной способности исследуемых образцов брали навески ГК массой 1 г, помещали в конические колбы с притертыми пробками, заливали водным раствором нитрата цинка ($V = 25$ мл, $C = 0.1$ моль/л, рН 4.96) и оставляли до установления равновесия в течение 3 сут при $T = 25$ °С. Растворы отфильтровывали, осадки промывали небольшим количеством воды, сушили сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 5–6 ч до постоянной массы. Содержание катионов цинка в исходном и равновесных растворах определяли с помощью трилометрического титрования. Количество катионов Zn^{2+} , сорбированного ГК, рассчитывали по

ТАБЛИЦА 1

Технический и элементный анализ исследуемых образцов, %

Образцы	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	O^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	$(HA)_t^{daf}$ (Гум Na)	$(HA)_t^{daf}$ (Гум К)
БУТС	8.04	6.11	48.14	64.34	4.69	20.02	1.43	0.06	21.33	26.88
БУТСО	13.5	46.64	90.84	55.08	2.66	35.21	0.77	0.01	60.91	67.98
ГК БУТС Гум К	4.97	4.01	н/о	60.84	4.18	21.90	1.14	0.20	н/о	н/о
ГК БУТС Гум Na	4.92	9.16	н/о	59.05	4.88	12.48	0.53	0.18	н/о	н/о
ГК БУТСО Гум К	4.58	17.01	н/о	46.15	3.21	29.46	1.29	0.21	н/о	н/о
ГК БУТСО Гум Na	6.99	15.15	н/о	61.58	5.35	19.43	0.70	0.24	н/о	н/о

Примечания. 1. daf – сухое беззольное состояние образца; W^a – влага аналитическая; A^d – зольность сухого образца; V^{daf} – выход летучих веществ; C^{daf} , H^{daf} , O^{daf} , N^{daf} , S^{daf} – содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы на сухое беззольное состояние; $(HA)_t^{daf}$ – выход гуминовых кислот. 2. н/о – не определено.

разности концентраций в исходном и равновесном растворах на 1 г сухого образца.

^{13}C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе Bruker Avance III 300W на частоте 75 МГц с частотой вращения образцов 5 кГц.

ИК-спектры снимали на спектрометре с Фурье-преобразованием "Инфралюм-ФТ 801" в таблетках с KBr.

Спектры ЭПР исследуемых образцов регистрировали при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре Bruker EMX-m40X на частоте 9.86 ГГц. Условия записи ЭПР-спектров для всех образцов идентичны: мощность 1.8–1.9 мВт, частота модуляции 100 кГц. В качестве стандарта использовали ионы Mn^{2+} в оксиде магния MgO. Для определения количества органических ПМЦ в качестве эталона с известной концентрацией использовали имидазолиновый нитроксильный радикал с общей формулой $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$. Характеристики ЭПР-спектров рассчитаны с помощью программы Bruker WinEPR.

Исходный и равновесные растворы анализировали на содержание протонов с помощью рН-метра Sartorius PP-50.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены данные по интегральной интенсивности спектральных областей кислородосодержащих групп ^{13}C ЯМР-спектров анализируемых образцов бурых углей и ГК. Уголь БУТСО содержит больше карбоксильных групп по сравнению с БУТС, что характерно и для ГК, полученных из этих углей.

Модифицирование ГК БУТС пероксидом водорода сопровождается увеличением содержания карбонильных (220–187 м. д.), карбоксильных (187–165 м. д.) групп и групп, содержащих кислород при алкильном углероде (90–48 м. д.). При модифицировании ГК БУТСО повышается содержание как карбонильных (220–187 м. д.) групп, так и групп, содержащих кислород при алкильном углероде (108–48 м. д.). Вероятно, при обработке пероксидом водорода ГК

ТАБЛИЦА 2

Интегральные интенсивности спектральных областей в ^{13}C ЯМР-спектрах образцов, %

Образцы*	Химический сдвиг, м. д.				
	220–187 C=O	187–165 COOH	165–145 C _{ar} -O	108–90 C _{O-alk} -O	90–48 C _{alk} -O
ГК Гум Na БУТС	0.87	5.36	10.62	0	9.04
ГК Гум Na БУТС (5)	0.94	7.05	8.68	0	10.87
ГК Гум Na БУТС (10)	1.00	7.50	8.49	0	11.15
ГК Гум Na БУТС (15)	0.89	7.53	8.78	0	11.83
ГК Гум K БУТС	1.04	5.83	10.93	0	9.08
ГК Гум K БУТС (5)	1.10	6.12	10.01	0	11.68
ГК Гум K БУТС (10)	1.16	6.27	10.00	0	11.97
ГК Гум K БУТС (15)	1.24	6.35	9.98	0	11.96
ГК Гум Na БУТСО	0.75	14.55	3.80	3.20	3.47
ГК Гум Na БУТСО (5)	1.54	8.54	2.76	4.97	5.81
ГК Гум Na БУТСО (15)	1.22	7.36	2.55	4.95	6.10
ГК Гум Na БУТСО (30)	1.07	8.93	2.73	5.76	5.86
ГК Гум K БУТСО	1.15	9.21	3.66	5.93	5.02
ГК Гум K БУТСО (5)	1.83	7.45	3.33	7.45	6.36
ГК Гум K БУТСО (15)	1.69	8.95	2.78	8.89	5.59
ГК Гум K БУТСО (30)	1.32	6.14	2.95	8.14	6.83
Уголь БУТС	1.12	3.78	9.07	0.76	9.15
Уголь БУТСО	1.16	10.2	3.64	5.09	4.99

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3: в скобках указан объем H_2O_2 , применяемый при модифицировании, мл.

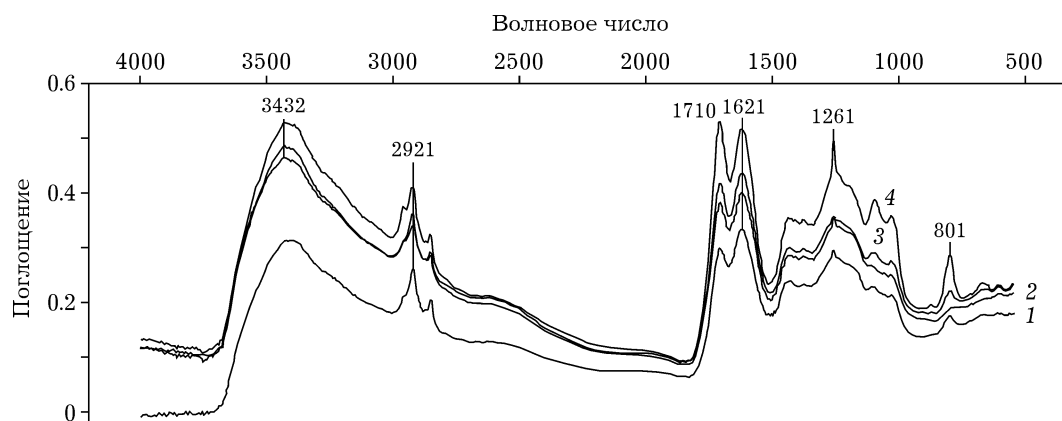


Рис. 1. ИК-спектры ГК Гум К БУТС: 1 – исходные, 2–4 – обработанные 5, 10 и 15 мл H_2O_2 соответственно.

серии БУТСО происходит декарбоксилирование $COOH$ -групп, за счет чего их содержание уменьшается и растет содержание карбонильных и гидроксильных групп по сравнению с исходными ГК.

Гуминовые кислоты характеризуются типичными полосами поглощения ИК-спектров различной интенсивности, что согласуется с результатами предыдущих исследований [19, 20].

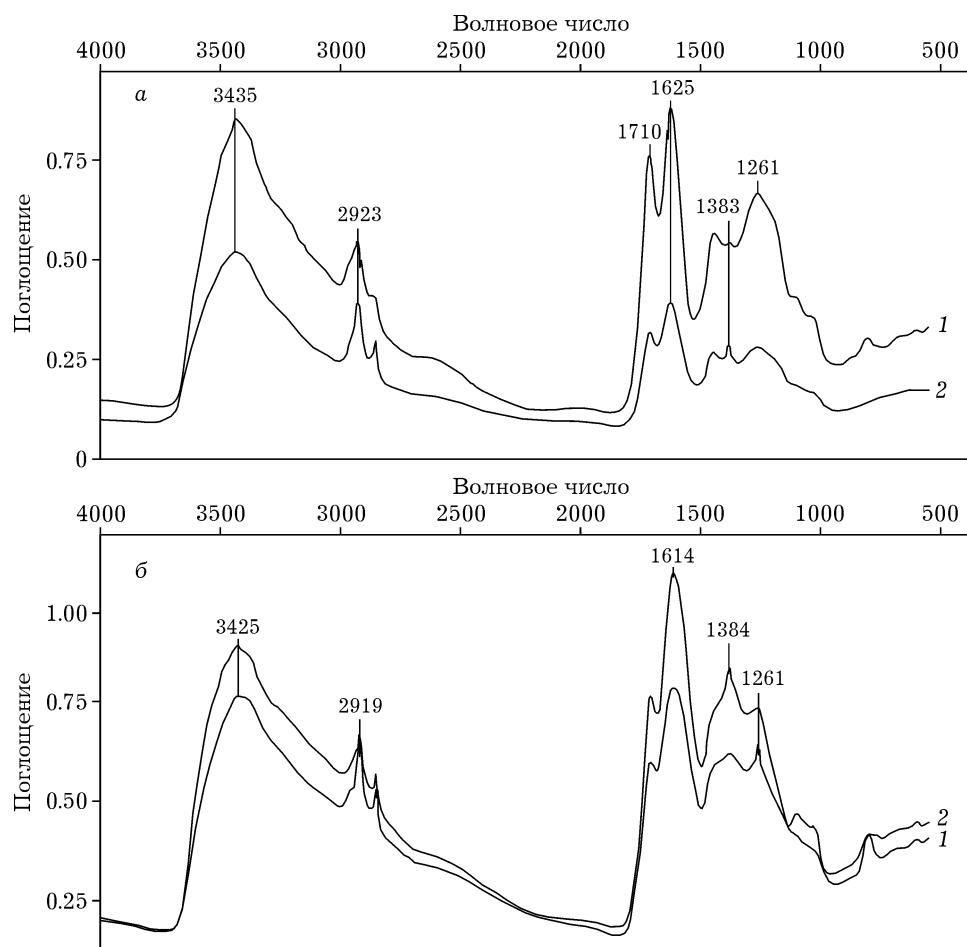


Рис. 2. ИК-спектры модифицированных гуминовых кислот: а – ГК Гум Na БУТС до (1) и после сорбции цинка (2); б – ГК Гум К БУТСО (объем H_2O_2 5 мл) до (1) и после сорбции Zn^{2+} (2).

Для полученных ГК проявляются полосы различной интенсивности $1720\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот.

На рис. 1 приведен ИК-спектр нативных и обработанных различным количеством пероксида водорода ГК (ГК Гум К БУТС). Видно, что в результате обработки ГК увеличиваются интенсивности полос связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп (1710 и 1620 см^{-1}), связи $\text{C}-\text{O}$ карбоновых кислот, сложных эфиров, $\text{O}-\text{H}$ фенолов (1260 см^{-1}), связи $\text{C}-\text{O}$ спиртов и эфиров ($1100\text{--}1030\text{ см}^{-1}$), водородосвязанных OH -групп (3400 см^{-1}). Аналогичные спектры получены для ГК Гум Na БУТС.

Основное отличие спектров ГК БУТСО от серии БУТС состоит в снижении интенсивности полосы 1710 см^{-1} при окислении пероксидом водорода, что согласуется с данными ЯМР-спектроскопии.

Исчезновение или снижение интенсивности полос валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ($1710\text{--}1720\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$ ($1220\text{--}1270\text{ см}^{-1}$) карбоксильных групп в ИК-спектрах, а также появление полос симметричных ($1380\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) и асимметричных ($1560\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний карбоксилат-иона свидетельствует о протекании ионного обмена в процессе сорбции катионов металлов ГК [7, 21]. На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов ГК, в том числе содержащих катионы цинка.

Анализ ИК-спектров показывает, что сорбция катионов цинка протекает по механизму ионного обмена. Протоны карбоксильных групп обмениваются на катионы цинка из внешнего раствора в соответствии с уравнением

$$2\text{R}-\text{COOH}(\text{тв}) + \text{Zn}^{2+}(\text{р-р}) \rightarrow (\text{R}-\text{COO})_2\text{Zn}(\text{тв}) + 2\text{H}^+(\text{р-р}) \quad (1)$$

Видно, что при сорбции катионов цинка полосы 1710 и 1260 см^{-1} полностью не исчезают. Следовательно, не все карбоксильные группы участвуют в ионном обмене.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по определению сорбционной емкости исследуемых образцов ГК.

При сорбции катионов цинка всеми образцами ГК величина рН равновесных растворов снижается по сравнению с исходным раствором. Увеличение концентрации протонов в равновесном растворе указывает на то, что процесс ионного обмена протекает в соответ-

ТАБЛИЦА 3

Сорбционная емкость E различных образцов ГК

Образцы	E , ммоль/г
ГК Гум Na БУТС	0.04
ГК Гум Na БУТС (5)	0.12
ГК Гум Na БУТС (10)	0.16
ГК Гум Na БУТС (15)	0.11
ГК Гум K БУТС	0.04
ГК Гум K БУТС (5)	0.17
ГК Гум K БУТС (10)	0.14
ГК Гум K БУТС (15)	0.09
ГК Гум Na БУТСО	0.08
ГК Гум Na БУТСО (5)	0.29
ГК Гум Na БУТСО (15)	0.24
ГК Гум Na БУТСО (30)	0.24
ГК Гум K БУТСО	0.07
ГК Гум K БУТСО (5)	0.32
ГК Гум K БУТСО (15)	0.18
ГК Гум K БУТСО (30)	0.30

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

ствии с уравнением (1). Сорбционная емкость ГК из БУТСО в два раза выше по сравнению с таковой для ГК, полученных из БУТС, вероятно, из-за большего содержания карбоксильных групп. Модифицированные ГК серии БУТСО также имеют более высокие сорбционные характеристики. Обработка пероксидом водорода повышает сорбционную способность исследуемых ГК в 2–4 раза. Максимальное увеличение сорбционной емкости достигается для ГК БУТС при обработке 5–10 мл H_2O_2 , а для серии ГК БУТСО – 5 мл H_2O_2 .

Можно предположить, что повышение сорбционной емкости модифицированных ГК сопровождается появлением в их структуре кислородсодержащих групп, способных взаимодействовать с катионами цинка не только по механизму ионного обмена, но и с образованием комплексов, что должно привести к уширению и сдвигу сигналов в ^{13}C ЯМР-спектрах [22]. Методами ЯМР, ЭПР, эксклюзионной хроматографии показано [23], что при взаимодействии катионов железа (III) с гуминовыми субстанциями образуются комплексы, в которых с наибольшей вероятностью принимают участие карбоксильные группы алифатических цепей, а в случае катионов меди – фенольные, замещенные фенольные

ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЭПР гуминовых кислот до сорбции Zn^{2+} и после

Образцы	ΔH_{pp} , Гс	ПМЦ $\cdot 10^{-18}$, спин/г
ГК Гум Na БУТС	4.69/4.76	7.57/7.83
ГК Гум Na БУТС (5)	4.83/5.06	3.77/4.52
ГК Гум Na БУТС (10)	4.84/5.06	3.12/4.08
ГК Гум Na БУТС (15)	4.84/4.98	2.72/5.62
ГК Гум K БУТС	4.54/4.62	8.92/7.76
ГК Гум K БУТС (5)	4.84/5.06	7.18/8.56
ГК Гум K БУТС (10)	4.76/4.91	6.42/6.55
ГК Гум K БУТС (15)	4.69/4.98	5.13/5.82
ГК Гум Na БУТСО	6.49/7.11	0.87/0.76
ГК Гум Na БУТСО (5)	6.73/7.47	0.56/0.39
ГК Гум Na БУТСО(15)	7.34/7.36	0.29/0.29
ГК Гум Na БУТСО (30)	6.98/6.98	0.76/0.52
ГК Гум K БУТСО	5.26/5.39	0.33/0.41
ГК Гум K БУТСО (5)	5.37/6.00	0.44/0.29
ГК Гум K БУТСО (15)	6.60/7.77	0.23/0.14
ГК Гум K БУТСО (30)	6.49/6.86	0.32/0.76

Примечания. 1. Обозн. см. табл. 2. 2. Первое значение – до сорбции Zn^{2+} , второе – после сорбции. 3. ΔH_{pp} – ширина сигнала ЭПР.

группы и кислородосодержащие алкильные группы в боковых цепях замещенных ароматических колец. Однако полученные в данной работе ^{13}C ЯМР-спектры нативных и модифицированных ГК до и после сорбции катионов цинка не имеют существенных различий. Повышение сорбционной емкости ГК серии БУТСО при снижении содержания карбоксильных групп может быть связано с тем, что ранее экранированная и стерически недоступная часть этих групп в процессе модифицирования может взаимодействовать с катионами цинка за счет частичной деструкции органической массы ГК. С другой стороны, различное содержание карбоксильных групп, принадлежащих к алифатическим и ароматическим фрагментам с различной функциональной активностью, также может влиять на сорбционную способность ГК. Максимальной сорбционной способностью обладают карбоксильные группы алифатических фрагментов (рК 2.56), менее активны карбоксильные группы ароматических фрагментов (рК ~ 5) [8].

В табл. 4 приведены результаты исследования образцов исходных и модифицированных ГК до и после сорбции катионов цинка методом ЭПР. Гуминовые кислоты, полученные из гуматов калия, имеют более узкую линию органических парамагнитных центров (ПМЦ), что может свидетельствовать о большем содержании полисопряженных ароматических структур.

Количество ПМЦ ГК серии БУТСО на порядок меньше, чем у ГК серии БУТС, как исходных, так и модифицированных образцов. Модифицирование ГК приводит к уменьшению концентрации органических ПМЦ.

Сорбция непарамагнитных катионов цинка приводит к сдвигу g -фактора и уширению сигналов ЭПР, о чем свидетельствует увеличение значения ΔH_{pp} . Кроме того, установлено (см. табл. 4), что катионы цинка оказывают различное влияние на концентрацию органических ПМЦ. Для ГК, полученных из угля БУТСО, при сорбции катионов цинка не наблюдается определенной закономерности изменения концентрации ПМЦ. Для ГК, полученных из угля БУТС, практически во всех случаях увеличивается количество ПМЦ при сорбции Zn^{2+} . Считается [24], что при сорбции катионов металлов по механизму ионного обмена образуются дополнительные связи между различными участками как одной макромолекулы, так и отдельных молекул. Это приводит к коагуляции органического вещества и ужесточению полисопряженных молекул, что облегчает появление новых ПМЦ. При этом неспаренные электроны полисопряженных структур, содержащих катионы металлов, будут частично локализованы на катионах [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окисление пероксидом водорода ГК, полученных из бурых углей, приводит к увеличению сорбционной емкости по цинку в 2–4 раза.

Уменьшение величины рН равновесных растворов при сорбции катионов цинка ГК, а также данные ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектров ГК, содержащих Zn^{2+} , свидетельствуют о том, что процесс протекает по механизму ионного обмена.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Александрова И. В. // Почвоведение. 1993. № 12. С. 47.
- 2 Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 216 с.
- 3 Сивакова Л. Г., Жеребцов С. И., Смотрина О. В. // ХТТ. 2005. № 5. С. 24.
- 4 Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 215 с.
- 5 Lobartini J. C., Tan K. H., Rema J. A. // Sci. Total Environ. 1992. Vol. 113, No. 1/3. P. 1.
- 6 Вязова Н. Г., Крюкова В. Н., Латышев В. П. // ХТТ. 1999. № 6. С. 47.
- 7 Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C. // Polish J. Environ. Stud. 2007. Vol. 16, No. 5. P. 671.
- 8 Лиштван И. И., Капуцкий Ф. Н., Янута Ю. Г. // Химия уст. разв. 2006. Т. 14, № 4. С. 391.
- 9 Малышенко Н. В., Демина Е. А., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Исмагилов З. Р. // Вестн. КузГТУ. 2015. № 1. С. 77.
- 10 Ho Y. S., McKay G. // Water, Air and Soil Pollution. 2004. Vol. 158. P. 77.
- 11 Burcu Özkaraova Güngör E., Bekbölet M. // Geoderma. 2010. Vol. 159. P. 131.
- 12 Лиштван И. И., Дударчик В. М., Коврик С. И. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67, № 6. С. 815.
- 13 Кошечева И. Я., Чхетия Д. Н., Гецина М. Л. // Вестн. Отделения наук о Земле РАН. 2007. № 1. С. 25.
URL:http://www.scgis.ru/russian/cp1251/hdgggms/1-2007/informbul-1_2007/hvdroterm-30.pdf
- 14 Ringqvist L., Oborn I. // Water Res. 2002. Vol. 36, No. 9. P. 2233.
- 15 Gossett T., Trancart J.-L., Thevenot D. R. // Water Res. 1986. Vol. 20. P. 21.
- 16 Тайц Е. М. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
- 17 Комиссаров И. Д., Стрельцова И. Н. // Гуминовые препараты: научные труды. Тюмень: Изд-во ТСХИ, 1971. Т. 14. С. 48–62.
- 18 Юдина Н. В., Тихова В. И. // Химия раст. сырья. 2003. № 1. С. 93.
- 19 Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. М.: Химия, 1974. 272 с.
- 20 Шакс И. А., Файзуллина Е. М. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества. М.: Недра, 1974. 131 с.
- 21 Белькевич П. Ю., Чистова Л. Р., Юркевич Е. А. // ХТТ. 1973. № 1. С. 143.
- 22 Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
- 23 Fuentes M., Olaetxea M., Vaigorri R. // J. Geochem. Explor. 2013. Vol. 129. P. 14.
- 24 Лиогонький Б. И., Лиштван И. И., Любченко Л. С., Навоша Ю. Ю. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286, № 6. С. 1411–1415.

