

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ УГЛЕЙ

© А. В. Савельева,¹ Н. В. Юдина,¹ Е. В. Мальцева,¹ Е. М. Березина,² В. И. Отмахов²

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск

² Томский государственный университет

E-mail: anna@ipc.tsc.ru

Поступило в Редакцию 24 августа 2015 г.

Показано, что механоактивация окисленного и бурого углей сопровождается увеличением выхода гуминовых кислот и повышением в них функциональных групп. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлено, что при интенсивном механическом воздействии происходит перераспределение минеральных элементов в угольном веществе и встраивание их в структуру гуминовых кислот.

Гуминовые кислоты (ГК), содержащиеся во всех природных средах, включая природные воды, почву, торф, сапропели и угли, выполняют важные экологические функции в биосфере. Интерес к исследованию ГК, обладающих свойством аккумулировать и поставлять в растения питательные вещества и микроэлементы и связывать в прочные комплексы ионы металлов, постоянно возрастает [1, 2]. Однако ГК, содержащиеся в природных условиях в почвах и каустобиолитах, находятся в связанном, малоподвижном состоянии, что отражается на их реакционной способности и биологической активности. Поэтому постоянно разрабатываются новые принципы и совершенствуются технологии получения гуминовых препаратов.

Авторами [2–4] показана возможность химической модификации ГК в качестве средств защиты растений нового поколения. Обогащение ГК хиноидными фрагментами позволит получить эффективные препараты для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами, гуматы железа выступают в роли корректоров хлороза у растений, а гуматы кремния являются биоактиваторами в условиях абиотических стрессов. Проведение кислотного гидролиза

ГК в мягких условиях повышает в них содержание каркасных фрагментов, что определяет константы связывания ГК с полициклическими ароматическими соединениями.

Результаты исследований [5, 6] свидетельствуют о возможности модификации структуры ГК с применением механохимической активации. Изменение химической активности каустобиолитов при механическом воздействии происходит не только за счет диспергирования, образования новых и раскрытия недоступных пор, увеличения внешней и внутренней поверхности. Помимо указанных явлений наблюдаются изменения физико-химических свойств, связанные с разрывом химических связей, образованием растворимых продуктов, летучих веществ и т. д. Механическое воздействие приводит к созданию возбужденных состояний, релаксация которых сопровождается эмиссией электронов.

При интенсивном механическом воздействии на торф происходят существенные изменения в химическом составе его основных компонентов, приводящие к повышению выхода ГК, их растворимости, увеличению содержания в них функциональных групп. Показана

возможность окисления и активации ГК в процессе механической переработки торфа или угля и получения на их основе высокоэффективных стимуляторов роста растений [7].

Физиологическая функция ГК связана не только с органической частью, но и с минеральными компонентами, входящими в их структуру. Тем не менее в исследованиях механохимических превращений ГК практически не затрагивается вопрос о качественном и количественном составе минеральной части.

Целью данной работы является исследование влияния механоактивации углей на минеральный состав выделенных ГК.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись бурый уголь (БУ) и окисленный уголь (ОУ) и выделенные из них ГК.

Механоактивацию ОУ проводили с песком в соотношении 1:1, БУ обрабатывали в присутствии 12 мас% NaOH при следующем режиме: частота вращения барабанов $1820 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, центробежное ускорение $600 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$. Мелющими телами являлись стальные шары марки ШХ 15 диаметром 8–10 мм. Масса шаров при загрузке одного барабана 0.2–0.5 кг, навеска образца 15–20 г, время обработки 5 мин.

Гуминовые кислоты из ОУ (ОУГК) экстрагировали 0.1 н. раствором NaOH при 20°C в течение 2 ч. Полученный раствор тщательно отфильтровывали для удаления механических примесей. Из раствора ГК выделяли в виде осадка при добавлении соляной кислоты до pH 2. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до pH 7.

Из механокомпозита БУ + 12% NaOH гуминовые кислоты (БУГК) экстрагировали дистиллированной водой при 40°C в течение 1 ч. Последующие операции проводили аналогично выделению ОУГК.

Из необработанных углей экстракцию ГК осуществляли по методике Инсторфа [8].

ИК спектры ГК регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Nicolet-5700 в таблетках KBr в соотношении 1:300.

Методом потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп на иономере лабораторном И-160 МИ. Во время титрования ГК ионная сила раствора поддерживалась на определенном уровне насыщенным раствором хлорида

натрия [8]. На полученных кривых титрования были выявлены три четких перегиба в области pH 10–11 (фенольные гидроксилы), 6.5–9.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце), 2.5–6.5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Количественное определение элементов в ГК, выделенных из торфа и из щелочного экстракта механокомпозита, проводили в аккредитованном Томском региональном центре коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.22НН07) методом атомно-эмиссионной спектроскопии АЭС с МАЭС (комплекс «Гранд», НПО «Оптоэлектроника», Россия). 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 450–500°C. Охлажденные тигли взвешивали, добавляли к минеральному остатку графитовый порошок (ОСЧ-6-4) до массы исходной пробы и гомогенизировали. Аналогично проводили холостой опыт без добавления пробы. Навески анализируемых, холостых проб и стандартных образцов (СО) состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2013) массой 0.015 г испаряли из канала анодного электрода формы «рюмка» (глубина, диаметр кратера и шейки — 0.004, 0.0045 и 0.002 м соответственно). Катодом служил электрод, заточенный на конус (использовали графитовые электроды марки ОСЧ-7-4). Перед регистрацией спектров в электроды с пробами и СО вносили микродозатором 20 мкл полуспиртового раствора NaCl, содержащего 5 мас% Na, для стабилизации условий возбуждения спектров. Параметры регистрации спектров: постоянный ток 13 А, расстояние между электродами 0.003 м, ширина щели $3.0 \cdot 10^{-5}$ м, диафрагма 0.005 м, накоплений — 160, длительность накоплений 125 мс, полная экспозиция 20 с.

Обсуждение результатов

Содержание и состав металлов, влажность углей являются очень важными показателями при проведении механообработки. Наличие в угле цементирующих элементов и повышенная влажность приводят к спеканию углей. Недостаток влаги не позволяет провести гидrolитические процессы при механообработке.

Таблица 1
Характеристика углей

Образец	Зольность, мас%	Влажность, мас%	Содержание ГК, мас%	
			метод Инсторфа	МА
ОУ	16.7	16.8	55.8	75.0
БУ	29.9	6.7	35.7	43.5

В табл. 1 приведены значения зольности и влажности углей. Зольность БУ достигает 30%, для ОУ отмечается высокая влажность — 16.7 мас%.

Сравнение экстрактивных выходов ГК свидетельствует об их увеличении после механохимической обработки углей (табл. 1).

Обязательным условием выделения ГК методом Инсторфа является нагревание сырья до 90°C в течение 1 ч. После МА окисленного угля экстракцию проводили 0.1 н. NaOH при 20°C, а из БУ, механоактивированного с гидроксидом натрия, ГК экстрагировали дистиллированной водой, учитывая щелочные условия при механоактивации. Увеличение растворимости угля обусловлено, с одной стороны, аморфизацией вещества, уменьшением молекулярной массы в процессе деструкции, а с другой — появлением новых функциональных групп [9]. Механоактивация угля в щелочной среде сопровождается, как правило, окислительно-гидролитическим превращением органического вещества.

После механоактивации углей в составе ГК изменяется содержание функциональных групп (табл. 2). Количество карбоксильных и гидроксильных групп в ароматическом кольце выше в ГК из бурого угля.

После механического воздействия содержание кислотных ионогенных групп в ГК возрастает.

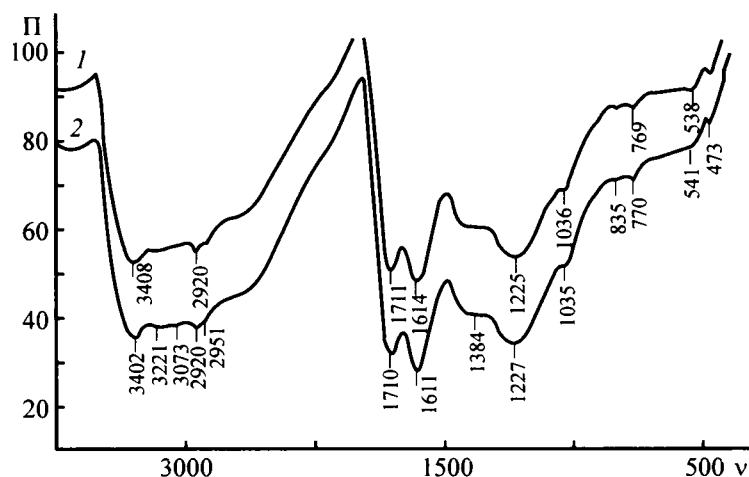
Анализ ИК спектров ГК углей показал, что во всех образцах наряду с широкой полосой валентных колебаний OH-групп с максимумом 3400 см⁻¹ присутствуют полосы =CH₂, -CH₃ с максимумами при 2920 и 2860 см⁻¹ и полосы в области 3220–3073 см⁻¹, связанные, очевидно, с валентными колебаниями амидных группировок (см. рисунок).

Интенсивные полосы поглощения валентных колебаний карбоксильных групп имеют максимумы 1710–1720 и 1220–1270 см⁻¹, полоса поглощения с максимумом при 1610 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям C=C-связей. По результатам ИК спектроскопии ГК рассчитано отношение оптических плотностей полос поглощения при длинах волн 3400 — гидроксильные, 1720 — карбоксильные и 1240 см⁻¹ — валентные колебания фенольных и карбоксильных групп к оптической плотности полосы колебаний связей C=C ароматического кольца при 1610 см⁻¹ для исходных и механоактивированных ГК, выделенных из углей (табл. 3).

Значения D_{3400}/D_{1610} и D_{3400}/D_{1240} для БУГК выше, чем для ОУГК, что согласуется с их функциональным

Таблица 2
Содержание кислотных ионогенных групп в гуминовых кислотах

Образец	Содержание функциональных групп, мг-экв·г ⁻¹			Общая кислотность, мг-экв·г ⁻¹
	C _n COOH	ArCOOH	ArOH	
ОУГК	2.6	5.8	8.6	17.0
БУГК	2.3	6.2	9.9	18.4
ОУГК + МА	2.3	6.5	10.2	19.0
БУГК + МА	3.1	7.0	10.7	20.8



ИК спектры ГК бурого угля.

П — пропускание, ν — волновое число (см^{-1}).

1 — исходный уголь; 2 — механоактивация с NaOH.

составом, приведенным в табл. 2. После механоактивации наблюдается возрастание указанных соотношений для ГК из обоих углей.

В табл. 4 приведен состав минеральных компонентов в буром и окисленном угле, в ГК, выделенных из необработанных и механоактивированных углей, и песке, используемом при механоактивации окисленного угля. Разные условия механоактивации углей вызваны тем, что в окисленном угле присутствуют цементирующие элементы, способствующие слипанию частиц при высокой влажности образца, поэтому его обрабатывали с добавками песка, выполняющего дополнительно роль абразивного материала. Бурый уголь, напротив, легко подвергается механической обработке в щелочных условиях (12% NaOH), что способствует переводу ГК в свободную форму и их выделение экстракцией водой.

Анализ минерального состава углей методом АЭС показал, что в БУ содержится больше Al, Ca, Mg, Si, Zn и Ti, чем в ОУ. Минеральный состав гуминовых кислот, выделенных из углей, незначительно различается между собой, в ОУГК немного выше доля элементов Al, Ca, Mg, Si, Fe. В обоих образцах в отличие от углей отсутствуют Cu и Zn.

После механоактивации углей наблюдаются значительные различия в составе выделенных ГК. Оба образца ОУГК и БУГК после обработки характеризуются повышением количества Fe и Si, что определяется, возможно, перераспределением этих элементов в углях и песке.

Сравнение минерального состава ГК из окисленного угля и ГК из механоактивированного в присутствии песка показало увеличение содержания в последних таких элементов, как алюминий, кальций, железо,

Таблица 3

Соотношение оптических плотностей полос поглощения по данным ИК спектроскопии

Образец	D_{3400}/D_{1610}	D_{1715}/D_{1610}	D_{1240}/D_{1610}
ОУГК	0.76	0.84	0.88
БУГК	0.82	0.91	0.85
ОУГК + МА	0.81	0.97	0.87
БУГК + МА	0.88	0.99	0.85

Таблица 4

Содержание минеральных компонентов в гуминовых кислотах и песке

Элемент	Содержание, мас%·10 ⁻³						
	БУ	ОУ	ОУГК	ОУГК + МА	песок	БУГК	ГКБУ + МА
Al	400	300	39	200	3400	15	20
B	0.2	0.1	4	Отсутствует	1.6	Отсутствует	Отсутствует
Ca	450	250	11	23	78	4.5	40
Cu	2.3	3.8	Отсутствует	5.8	6.1	Отсутствует	4.3
Fe	560	600	12	150	1900	6.6	150
Mg	140	82	11	12	250	3.8	20
Mn	5.5	4.7	1.0	1.2	78	0.3	0.8
Ni	0.6	0.9	0,1	0.5	2.7	0.1	0.5
P	100	140	11	110	Отсутствует	7	70
Si	600	250	57	300	30 000	12	200
Zn	42	16	Отсутствует	30	17	Отсутствует	1.0
Ti	60	15	0.3	5.0	0.1	0.1	1.0

медь, фосфор, кремний и титан, источниками которых могут быть уголь и песок. Наличие данных элементов не может быть связано с механическими примесями, так как после механоактивации ОУ и его растворения в NaOH осуществляется фильтрация через специальные фильтры.

Содержание меди в обоих образцах ГК после механоактивации углей определяется скорее всего количеством данного элемента в песке, так как содержание Си в углях ниже, чем в механоактивированных образцах.

Различия в минеральном составе ГК, выделенных из необработанного БУ и механоактивированного БУ с 12% NaOH, наблюдаются в содержании кальция, меди, железа, магния, фосфора, кремния, цинка, титана. Максимально увеличивается в ГК количество железа и кремния.

В заключение следует отметить, что при механоактивации твердых каустобиолитов в присутствии реагентов происходит не только увеличение выхода гуминовых кислот и повышение содержания в них функциональных групп, но и твердофазное взаимодействие, приводящее к перераспределению минеральных элементов в структуре гуминовых веществ.

Выводы

1. Механоактивация углей в присутствии реагентов способствует увеличению выхода гуминовых кислот. Установлено, что модификация гуминовых кислот способствует увеличению содержания функциональных групп и общей кислотности.
2. Показано, что наличие цементирующих элементов в окисленном угле способствует слипанию частиц в процессе механоактивации, поэтому необходимо присутствие абразивного материала.
3. Механоактивация углей способствует протеканию твердофазного взаимодействия, что приводит к перераспределению минеральных элементов в структуре гуминовых кислот.

Список литературы

- [1] Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. 238 с.
- [2] Kostic I., Anđelković T., Nikolić R. // J. Serbian Chem. Soc. 2011. V. 76. N 9. P. 1325–1336.
- [3] Chang Chen s.-W. // Appl. Sci. Eng. 2003. N 1. P. 137–147.
- [4] Youdov M. V., Kovalenko A. N., Perminova I. V., Petrovskiy V. S. // Abstract Book of the 2nd Int. Congr. «Biotech»

- nology: State of the Art and Prospects of Development». Nov. 10–14, 2003. Moscow, Russia.
- [5] Юдина Н. В., Зверева А. В., Ломовский О. И. // ХТТ. 2002. №5. С. 3–10.
- [6] Савельева А. В., Иванов А. А., Ломовский О. И., Дугаржав Дж. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 592–597 (Savel'eva A. V., Ivanov N. V., Yudina N. V. et al. // J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 552–557).
- [7] Пат. РФ 2242445 (опубл. 2004). Способ получения биостимулятора из торфа и биостимулятор из торфа.
- [8] Базин Е. Т., Копенкин В. Д. Технический анализ торфа. М.: Недра, 1992. 443 с.
- [9] Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор. Сер. Экология. Вып. 79. Новосибирск.: ГПНТБ СО РАН. 2006. 221 с.
-