

УДК 547.992:535.371

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ УГЛЕЙ

Буркова В.Н., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Савельева А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

Показано, что механохимическая активация углей в щелочных условиях приводит к увеличению выхода гуминовых кислот. В составе гуминовых кислот после механоактивации повышается содержание фенольных и карбоксильных групп и возрастает их каталитическая способность в реакции электровосстановления кислорода.

Ключевые слова: торф, гуминовые кислоты, механоактивация, функциональный состав, каталитическая активность

EFFECT OF THE SOLID-PHASE MECHANOACTIVATION ON FUNCTIONAL COMPOSITION OF HUMIC ACIDS FROM COALS

Burkova V.N., Yudina N.V., Maltseva E.V., Savelyeva A.V.

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk,
e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

The effect of mechanical activation of coals under conditions of alkalinity resulting in increased yield of humic acids is shown. Due to mechanical activation an increase in the content of phenolic and carboxylic groups of humic acids is observed. Their catalytic reactivity in a reaction of oxygen electroreduction also increases.

Keywords: peat, humic acids, mechanical activation, functional composition, catalytic reactivity

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот, включающие карбоксильные, гидроксильные, метоксильные группы, наличие которых определяет их способность вступать в окислительно-восстановительные реакции и образовывать хелатные комплексы с экотоксикантами. На этом основывается защитная функция гуминовых веществ, поддерживающих равновесие в экосистемах при антропогенной нагрузке [1].

Реакционная способность ГК во многом определяется количеством и составом функциональных групп. Для повышения окислительно-восстановительных и хелатирующих свойств гуминовых препаратов используют направленную химическую модификацию, заключающуюся в обогащении гидрохинонными, пирокатехиновыми, орто- и пара-бензохинонными и другими хиноидными фрагментами путем конверсии фенолов в хиноны в щелочной среде или методом привитой сополимеризации с гидрохиноном, пирокатехином или п-бензохиноном [2, 3]. Препараты, полученные с использованием окислительных процессов, обычно оказываются более активными. В [4] показано, что защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в условиях абиотических стрессов усиливается с введением хиноидных фрагментов в их структуру.

В процессе переработки торфа показана возможность окисления и активации ГК и

получения на их основе высокоэффективных стимуляторов роста растений. В результате окислительно-гидролитических процессов в торфе происходит деструкция полисахаридов и протеинов, переход в жидкую фазу активированных ГК, обогащенных кислородсодержащими функциональными группами, меланоидинов, пектинов, аминокислот. Согласно этой технологии разработаны гуминовые препараты для растениеводства: оксидат торфа, гидрогумат и оксигумат [5, 6].

Один из эффективных способов целенаправленного изменения функционального состава ГК – механохимическая модификация, основанная на твердофазных превращениях веществ со специально подобранными реагентами. Немаловажную роль в этом процессе играет адсорбированная вода на поверхности ГК. Образующиеся в результате разрыва химических связей при механическом воздействии радикалы взаимодействуют во влажных образцах с молекулами воды, что приводит к уменьшению длины молекулярной цепи и накоплению гидроксилсодержащих фрагментов [7, 8].

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись твердые каустобиолиты: бурый уголь и окисленный уголь. Бурый уголь характеризуется высокой зольностью 30% мас., в окисленном угле зольные элементы составляют 16% мас.

Механоактивация (МА) углей проводилась в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2С (разработка ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) в нескольких режимах: МА без реагента, МА в присутствии 6, 8, 12% NaOH (чда), МА в присутствии 10% NaOH и 5% Na₂CO₃ · 1.5H₂O. Технические характеристики мельницы-активатора АГО-2С: частота вращения барабанов – 1820 об/мин-1, центробежное ускорение – 600 м/с². В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8–10 мм. Масса шаров при загрузке одного барабана – 0.2–0.5 кг, навеска образца – 15–20 г, время обработки – 2 мин.

Гуминовые кислоты выделяли несколькими способами: из необработанных углей по методике Инсторфа – 0.1 н. NaOH при нагревании до 90°С в течение 1 часа; из механообработанных без реагентов углей – экстракцию проводили 0,1 н. NaOH при температуре 20°С при перемешивании в течение 1 часа; из углей, механообработанных с NaOH – водой при температуре 20°С в течение 2 часов при перемешивании. Осаждение ГК осуществляли 10% HCl до pH=1-2.

Методом потенциометрического титрования гуматов натрия 0,1 н раствором соляной кислоты в областях pH 10 - 11, pH 6.9 – 9.5 и pH 2.5 – 6.0 установлено количество трех титруемых групп – фенольных гидроксидов, карбоксильных групп при ароматическом кольце и карбоксильных групп в углеводородных цепях. Во время титрования ГК ионная сила раствора поддерживалась на определенном уровне насыщенным раство-

ром хлорида натрия [9]. Расчет точки эквивалентности проводили методом численной интерполяции.

Каталитические свойства препаратов ГК определялись на анализаторе «АОА» (г. Томск) вольтамперометрическим методом катодного восстановления кислорода с использованием ртутного пленочного электрода [9]. Фоновым электролитом являлся фосфатный буфер (pH 6,8). Навеска анализируемого вещества 5*10⁻³ г растворялась в 5 мл 0.1 н NaOH. В электрохимическую ячейку помещался раствор анализируемого вещества с концентрацией 10-4 % мас. и перемешивался при помощи магнитной мешалки. Вольтамперограммы фиксировались каждый раз после выдерживания исследуемого раствора при потенциале предельного тока ЭВ O₂ (E= -0.3 В для водных сред) в течение 3 минут. По результатам вольтамперограмм строились графики зависимости функции $\left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$ от времени протекания процесса в присутствии одной концентрации ГК. По линейной части графика и по тангенсу угла наклона касательной к данному участку кривой рассчитывался кинетический критерий антиоксидантной активности (АОА) образцов – K, мкмоль/(л·мин) по формуле:

$$K = \frac{C_0}{t} \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$$

Таблица 1

Условия МА	Содержание ГК, % мас.	
	БУ	ОУ
Без МА	33.8	53.1
МА без реагента	36.9	55.4
МА + 6% NaOH	11.4	47.8
МА + 8% NaOH	29.2	57.3
МА + 12% NaOH	41.4	70.2
МА + 10%NaOH + 5%Na ₂ CO ₃ *1.5H ₂ O ₂	55.9	80.4

Методом потенциометрического титрования гуматов натрия раствором HCl в областях pH 10 - 11, pH 6.9 – 9.5 и pH 2.5 – 6.0 установлено количество трех титруемых групп - фенольных гидроксидов ArOH, карбоксильных групп при ароматическом кольце ArCOOH и карбоксильных групп в углеводородных цепях CnCOOH. В табл. 2 приведено содержание кислых групп в ГК в зависимости от условий МА. В силу полиэлектролитного характера гуминовых кислот одним из основных факторов, влияющих на гидрофобность их молекул, является pH среды. По мере уменьшения pH в результате протонирования карбоксильных групп будет увеличиваться гидрофобность и усиливаться акцепторные свойства макромолекул. По результатам табл. 2 видно, что при МА буроуголя без реагента в функциональном составе ГК

снижается, а в ГК из ОУ повышается содержание ArOH. Основным процессом превращения структуры ГК являются гидролиз, в результате которого происходит отщепление полисахаридной периферии, распад сложных эфиров, и окисление ароматического скелета. Соотношение наиболее устойчивого к превращениям ароматического скелета и полисахаридной периферии в значительной степени отражают изменения в структуре ГК. Немаловажную роль в этом процессе играет адсорбированная вода на поверхности ГК. Образующиеся в результате разрыва химических связей при механическом воздействии радикалы взаимодействуют с молекулами воды, что приводит к уменьшению длины молекулярной цепи и накоплению гидроксилсодержащих фрагментов. Влажность ОУ составляет 16.7% мас, а БУ – 6.8% мас.

Таблица 2

Влияние механоактивации углей на функциональный состав выделенных ГК

Условия МА	Содержание, мг-экв/г					
	БУ			ОУ		
	ArOH	ArCOOH	CnCOOH	ArOH	ArCOOH	CnCOOH
Без МА	10.5	6.1	2.4	9.1	6.3	1.6
МА без реагента	8.7	6.1	3.1	10.2	6.2	1.3
МА + 6% NaOH	9.5	6.0	2.5	10.1	5.0	1.3
МА + 8% NaOH	1.7	7.2	2.6	10.0	5.6	2.2
МА + 12% NaOH	13.1	8.3	2.5	11.8	7.4	2.4
МА + 10%NaOH + 5%Na ₂ CO ₃ *1.5H ₂ O ₂	12.7	7.9	2.5	10.5	6.9	3.2

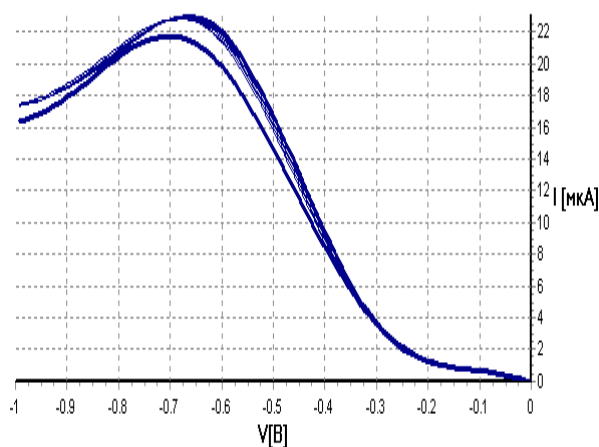
В функциональном составе ГК из БУ после механоактивации с добавками реагентов возрастает содержание фенольных гидроксидов и карбоксильных групп в ароматическом кольце. С увеличением количества NaOH в твердофазной механохимической реакции образования гуматов наблюдается рост общей кислотности ГК.

Для оценки каталитических свойств ГК и влияния на них механоактивации в качестве модельной реакции использован процесс электровосстановления (ЭВ) кислорода, протекающего по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в живой клетке [9, 10]. Активные формы кислорода (АФК) постоянно образуются в живой клетке как продукты нормального метаболизма кислорода. Способствуют образованию АФК различные факторы, такие как действие

ионизирующего излучения. Некоторые АФК могут играть роль медиаторов важных внутриклеточных сигнальных путей.

Из-за сложности состава ГК, наличия в них значительного количества функциональных групп, способных выполнять в определенных условиях роль ингибиторов или инициаторов процесса ЭВ кислорода, требуется более детальное изучение влияния ряда факторов на окислительно-восстановительные свойства препаратов.

На рис. приведены вольтамперограммы фонового электролита и с добавлением ГК, свидетельствующие об увеличении тока электровосстановления кислорода. При этом происходит сдвиг потенциала в сторону отрицательных значений. Поэтому критерий К имеет в данной области pH отрицательное значение.

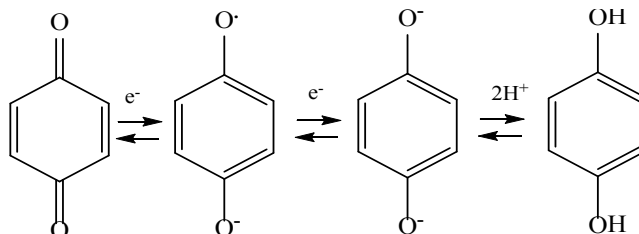


Вольтамперограммы фонового электролита с добавлением ГК

Сдвиг потенциала полувольты тока ЭВ O_2 в отрицательную область позволил предположить наличие механизма с последующей реакцией диспропорционирования продукта реакции и частичной регенерацией деполаризатора – молекулярного кислорода [10]. Такой механизм является каталитическим или ферментативным. К данной группе веществ помимо ГК относятся: фермент антиоксидантной природы (каталаза), порфирины, фталоцианины металлов. Все эти вещества очень разные по своей природе объединяет одно общее свойство: они являются метал-

локомплексами, имея в своей структуре ионы переходных металлов. Это свойство может обуславливать каталитический характер влияния на процесс ЭВ O_2 .

Предполагается также, что функциональными группами, ответственными за реакции переноса электронов с участием ГК, являются хиноидные фрагменты, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы [11, 12]. Хиноны, присоединяя один электрон, образуют семихиноновый анион-радикал, в кислой среде превращающийся в двухатомный фенол:



Помимо хиноидных фрагментов вклад могут вносить фенольные группы, окисляющиеся до феноксильных радикалов [13].

В табл. 3 приведены значения кинетического критерия К каталитической активности исследованных гуминовых кислот. При pH 9.5 независимо от способа выделения ГК в разной степени инициируют процесс электровосстановления кислорода. В сравнении со

стандартным образцом гуминовых веществ Aldrich, для которого $K = -0.129$, ГК, выделенные из необработанных углей, имеют более высокие значения критерия К.

Для ГК после механоактивации углей без реагента наблюдается некоторое снижение значения К, что отмечалось нами ранее и для других каустобиолитов в процессе механоактивации и связано с изменением состава ГК [9].

Таблица 3

Величина кинетического критерия К каталитической активности гуминовых кислот углей

Условия МА	Условия экстракции ГК, ТоС, время час	К, мкмоль/л* мин	
		БУ	ОУ
Без МА	0,1н NaOH 90оС, 1 час	-0,271	-0,368
МА без реагента	0,1н NaOH, 20оС, 1 час	-0,164	-0,278
МА + 6% NaOH	H2O, 20оС, 2 час	-0,257	-0,301
МА + 8% NaOH	H2O, 20оС, 2 час	-0,297	-0,390
МА + 12% NaOH	H2O, 20оС, 2 час	-0,568	-0,668
МА + 10%NaOH + 5%Na2CO3 *1.5H2O2	H2O, 20оС, 2 час	-0,610	-0,805

Гуминовые кислоты, выделенные из углей после механоактивации с 6% и 8% NaOH, характеризуются также невысокими значениями критерия К, что объясняется низкой концентрацией NaOH, не обеспечивающей полного выделения ГК и проведения деструктивно-гидролитических процессов, при которых возможно образование фрагментов, ответственных за перенос электронов. Механоактивация углей при повышении концентрации NaOH до 12% в присутствии окислителя приводит к существенному увеличению каталитической активности ГК.

В заключение следует отметить, что для получения гуминовых препаратов из углей одним из эффективных способов является интенсивная механоактивация твердых каустобиолитов. Результатом твердофазных реакций в щелочной среде является образование водорастворимых гуматов, изменение функционального состава ГК, возрастание степени окисленности ароматических фрагментов. Количество щелочного реагента должно соответствовать стехиометрии образования гуматов. Для снижения процесса осмоления реакцию следует проводить в присутствии окислителя, что приводит к обогащению ГК кислородсодержащими функциональными группами и повышению их каталитической активности в процессе электровосстановления кислорода.

Список литературы

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф. дисс. . . докт. хим. наук. Москва, 2000. 44 с.
 2. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. М., 1993. С. 16-27.
 3. Томсон А.Э. Окислительно-гидролитическая деструкция торфа – эффективный метод его химической пере-

работки / А.Э.Томсон, Г.В.Наумова // Природопользование. Вып.22. 2012. С. 83-89.

4. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов: Автореф. докт. биол. наук. М., 2008. 48 с.

5. Косоногова Л.В., Евдокимова Г.А., Раковский В.Е. Исследование высокомолекулярных продуктов окислительной деструкции остатка от гидролиза торфа // ХТТ. 1984. № 2. С.63-66.

6. Раковский В.Е. Биологически активные вещества торфа // Химия и химическая технология. М., 1967. Вып. 3. С. 9-16.

7. Ломовский О.И., Иванов А.А., Рожанская О.А. и др. Изменение состава и свойств водорастворимых компонентов торфа при механохимической обработке // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 3. С. 355-361.

8. Юдина Н.В., Иванов А.А., Ломовский О.И. Способ получения биостимулятора из торфа и биостимулятор из торфа // Патент № 2322502 РФ, БИ №11, 2008.

9. Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Короткова Е.И., Ломовский О.И. Каталитические свойства механоактивированных гуминовых препаратов в процессе электровосстановления кислорода // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. Вып. 1. С. 48-53.

10. Короткова Е.И. Вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1704-1706.

11. Зиятдинова Г.К. Электрохимические методы оценки интегральной антиоксидантной емкости медико-биологических объектов. Дисс. канд. хим. наук. Казань, 2005. 187с.

12. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Реакции супероксид анион-радикала с антиоксидантами и их применение в вольтамперометрии // Журн. Аналит. химии. 2005. Т.60. № 5. С. 56-59.

13. Nurmi J.T., Tratnyek P.G. Electrochemical properties of natural organic matter (NOM), fractions of NOM, and model biogeochemical electron shuttles // Environ. Sci. Technol. 2002. 36. P. 617.