

УДК 547.992:535.371

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ БУРЫХ И ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГУМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

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

*ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск,
e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

Показано, что механоактивация бурых и окисленных бурых углей в слабощелочных условиях в присутствии минеральных солей способствует увеличению в 1.5 раза выхода водорастворимых комплексов, обогащенных минеральными компонентами. Твердофазная модификация углей приводит к значительному изменению функционального, катионного и анионного состава водорастворимых гуминовых комплексов. Увеличение количества свободных катионов и анионов в растворах гуминовых препаратов позволят целенаправленно обогащать их минеральными элементами и регулировать их биологическую активность.

Ключевые слова: окисленный, бурый уголь, гуминовые кислоты, механоактивация, функциональный, катионный, анионный состав

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION OF BROWN COAL AND OXIDIZED ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE HUMIC COMPLEX

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

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

The mechanical activation of brown and brown oxidized coal in the presence of mineral salts and slightly alkaline conditions increases 1.5 times soluble complexes enriched mineral components. The solid-phase modification of coal leads to a significant change in the functional, cationic and anionic composition of water-soluble humic complexes. Increasing the amount of free cations and anions in the solutions of humic substances it allows to enrich purposefully humic components by mineral elements and to regulate their biological activity.

Keywords: oxidized, brown coal, humic acid, mechanical activation, functional, cationic, anionic composition

Гуминовые кислоты, содержащие физиологически активные вещества, выполняют одну из важных экологических функций в биосфере [1]. Благодаря химическому строению гуминовые кислоты, представленные каркасной частью в виде ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и карбоксильными, гидроксильными и метоксильными группами, и периферической частью, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами, обладают широким спектром биологического действия. По мнению авторов [2, 3] воздействие гуминовых кислот на интенсивность биохимических процессов в растениях объясняется их участием в окислительно-восстановительных реакциях за счет фенольных и хиноидных групп. Установлено, что гуминовые кислоты способны эффективно интенсифицировать обменные процессы в живом организме, в их присутствии ускоряются окислительно-восстановительные процессы, улучшается газообмен в тканях, увеличивается скорость свободно-радикального окисления.

Гуминовые кислоты, обладающие протонотонными функциями, содержащими

функциональные группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, являются стимуляторами роста и дыхания растений. Это явление объясняется увеличением количества протонов и электронов в цепи переноса электронов в результате ускорения гидролиза. При этом перераспределение протонов и электронов в мембранах растительной клетки сопровождается вытеснением протонов на наружную стенку мембраны.

Однако не менее важна роль ГК в обеспечении растений элементами минерального питания. Гуминовые кислоты, адсорбируя питательные вещества (азот, калий, фосфор) и микроэлементы (железо, марганец, медь, магний и др.), способствуют их перемещению из почвы в растения.

Существуют разные способы обогащения гуминовых препаратов минеральными элементами – механическое смешение с минеральными удобрениями, щелочной гидролиз гуминсодержащего вещества. С применением механохимических методов, основанных на твердофазном превращении биологически активных веществ в растворимые формы путем механической обработки гуминсодержащего сырья со спе-

циально подобранными реагентами эту задачу решить проще [4 – 6]. Механохимические методы позволяют создавать активные состояния в твердом теле и вести реакцию непосредственно между реагентами, минуя стадию их растворения [7].

Изучение механохимических реакций ГК с целью получения водорастворимых гуминовых препаратов, обогащенных минеральными элементами питания, является целью данной работы.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись твердые каусто-биолиты: бурый уголь (БУ) и окисленный уголь (ОУ). Общая характеристика углей представлена в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика окисленного и бурого углей

Уголь	A, % мас.	W, % мас.	Содержание элементов, % мас.			
			Ca	Mg	K	P
ОУ	16.7	16.8	0.25	0.082	0.03	0.14
БУ	29.9	6.7	0.45	0.14	0.05	0.10

Механоактивацию (МА) углей проводили при следующем режиме: частота вращения барабанов – 1820 об/мин¹, центробежное ускорение – 600 м/с². Мелющими телами являлись 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 минуты. Состав реагентов при МА ОУ – комплекс 1*: уголь:песок (4:1), 7% мас. NaOH (тв.), 3% мас. Na₂P₂O₇ (тв.), 5% мас. Na₂CO₃·1.5H₂O (тв.). Состав реагентов при МА БУ – комплекс 2*: 9% мас. NaOH (тв.), 3% мас. Na₂P₂O₇ (тв.), 3% мас. Na₂CO₃·1.5H₂O (тв.). Содержание в песке SiO₂ достигает 30% мас.

Для увеличения содержания в гуминовых препаратах анионов SO₄²⁻ механоактивацию углей проводили, добавляя к комплексам реагентов 1% мас. (NH₄)₂SO₄, для увеличения содержания HPO₄²⁻ – 1% мас. NH₄H₂PO₄. Повышение концентрации катионов Mg²⁺ и Ca²⁺ добивались, механоактивируя угли с добавками 0.5% CaO и 0.5% MgSO₄.

Гуминовые вещества из исходных углей выделяли, обрабатывая его 0.1 н. КОН при температуре 90 °С из расчета 150 мл раствора на 1 г навески в течение 1 часа (ГКОУ, ГКБУ) [9]. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Гуминовые кислоты в щелочном растворе осаждали 4% раствором HCl. Бурый аморфный осадок ГК отделяли центрифугированием, затем отмывали дистиллированной водой до pH 7 и высушивали в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Полученные механокомпози́ты (уголь+реагенты) обрабатывали дистиллированной водой для извлечения водорастворимых гуминовых препаратов. Растворы центрифугировали и фильтровали. Содержание ГК в водорастворимых гуминовых препаратах определяли осаждением 4% HCl.

Методом потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп

на иономере лабораторном И-160 МИ. Во время титрования ГК ионная сила раствора поддерживали на определенном уровне насыщенным раствором хлорида натрия [9]. На полученных кривых титрования были выявлены три четких перегиба в области pH 10÷11 (фенольные гидроксилы), pH 6.5÷9.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце), pH 2.5÷6.5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Методом капиллярного электрофореза был установлен анионный и катионный состав водорастворимых гуминовых препаратов. Этот метод основан на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. Микрообъем анализируемого раствора (~ 2 нл) вводят в кварцевый капилляр, предварительно заполненный буфером-электролитом. В качестве буферного электролита использовали раствор бензимидазола в винной кислоте с добавлением раствора эфира 18-краун-6. После подачи высокого напряжения (до 30 кВ) в капилляре быстро устанавливается стационарное состояние: через капилляр протекает постоянный электроосмотический поток, на который накладывается взаимно противоположная электромиграция катионов и анионов. Компоненты смеси начинают двигаться с разной скоростью, зависящей, в первую очередь, от заряда и массы и, соответственно, в разное время достигают зоны детектирования. На электрофореграмме, полученной с помощью фотометрического детектора, по времени миграции идентифицируются катионы и анионы, а их содержание определяется по площади соответствующего пика.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведение классического щелочного гидролиза позволяет выделить из обоих углей при нагревании до 90 °С максимально возможное количество гуминовых кислот: 53.1% мас. из ОУ и 33.8% мас. из БУ (рис. 1 и 3, образцы № 1).

Установлено, что вследствие наложения механической нагрузки при диспергировании угля происходит не только повышение активности за счет увеличения внутренней поверхности, но и разрыв химических связей органических веществ и образование радикалов [8]. Это дает возможность проведения твердофазных механохимических превращений органического вещества угля.

Сверхтонкое измельчение смеси углей с реагентами приводит к образованию механокомпози́та, последующая экстракция которого 0.1 н NaOH при температуре 20 °С, повышает выход ГКОУ до 79.6% мас. и 41.4% мас. ГКБУ (образцы № 2).

Твердофазные механохимические реакции гуминовых веществ с гидроксидами щелочных металлов сопровождаются образованием водорастворимых гуматов [9, 10]. В щелочной среде отмечается наиболее полная диссоциация фенольных гидроксидов

лов и карбоксильных групп при ароматическом кольце. Механоактивация ГК усиливает в них диссоциацию функциональных групп [11]. Количество щелочного реагента должно соответствовать стехиометрии образования гуматов, что учитывалось при выборе реагентов и их концентраций, как для ОУ, так и для БУ. Проведение твердофазной механохимической реакции ГКОУ со щелочью осложняется слипанием частиц угля, содержащего повышенное количество влаги и цементирующие элементы. Поэтому последующие эксперименты с ОУ проводили в добавкой песка в соотношении уголь:песок – 4:1. В комплекс 1 входят помимо песка щелочные реагенты NaOH и $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и перкарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$. Действие гидроксида натрия усиливает добавка пирофасфата натрия $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. За счет разрыва химических связей и реакций щелочного гидролиза повышается выход гуминовых веществ. Перкарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ является окислителем и снижает осмоление угля. Добавки минеральных солей вводились с целью изменения ионного состава гуматов. На рис. 1 показано влияние реагентов в процессе механоактивации ОУ на содержание ГК за вычетом доли песка. Выходы водорастворимых гуматов при механоактивации ОУ с реагентами, за исключением образца 7, где минеральной добавкой служил сульфат магния, мало отличаются от выхода щелочерастворимых гуматов (образец 2). Наряду с образованием гуматов в щелочной среде возможно образование гидроксида магния, выпадающего в осадок.

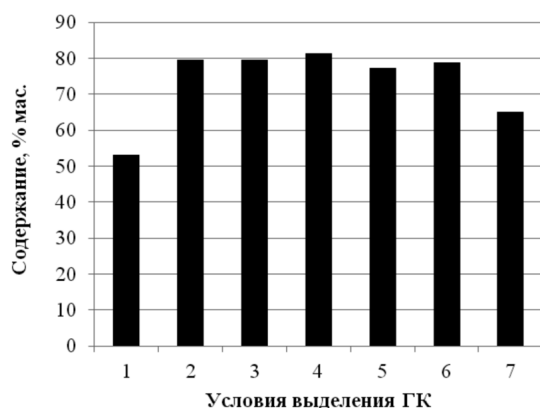


Рис. 1. Изменение выхода ГК из окисленного угля от условий выделения: 1 – экстракция при 90 °С 0,1 н KOH; 2 – МА без реагентов и экстракция при 20 °С 0,1 н NaOH; 3 – 7 МА с комплексом 1* реагентов и дополнительно к комплексу: 4 – 1 % мас. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 5 – 1 % мас. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 6 – 0,5 % мас. CaO; 7 – 0,5 % мас. MgSO_4 . Экстракция образцов 3-7 – водой при температуре 20 °С

На рис. 2 приведено изменение выхода ГК из бурого угля в зависимости от условий выделения. Эффективность механоактивации БУ с реагентами существенно отличается от таковой для ОУ. Выход водорастворимых гуматов в образцах № 3-6 значительно выше, чем в образце 2, полученном щелочным гидролизом из механоактивированного угля. Содержание конечного продукта при механоактивации БУ с добавкой в комплекс 2 сульфата магния по той же причине, что для ОУ, снижается.

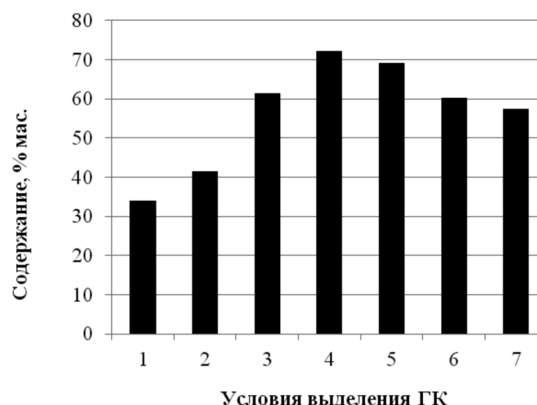


Рис. 2. Изменение выхода ГК из бурого угля от условий выделения: 1 – экстракция при 90 °С 0,1 н KOH; 2 – МА без реагентов и экстракция при 20 °С 0,1 н NaOH; 3 – 7 МА с комплексом 2** реагентов и дополнительно к комплексу: 4 – 1 % мас. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 5 – 1 % мас. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 6 – 0,5 % мас. CaO; 7 – 0,5 % мас. MgSO_4 . Экстракция образцов 3-7 – водой при температуре 20 °С

Условия механоактивации оказывают влияние на содержание кислых ионогенных групп (табл. 2). В ГК из окисленного угля после механоактивации с добавками минеральных компонентов отмечается тенденция увеличения общей кислотности и количества гидроксильных и карбоксильных групп при ароматическом кольце. Для ГК из бурого угля эти изменения не существенны.

Катионный и анионный состав гуминовых препаратов анализировался методом капиллярного электрофореза, который позволяет определять свободные ионы, доступные растениям. На рис. 3 изображены электрофореграммы гуминового препарата из окисленного угля, механоактивированного в присутствии комплекс 1* и комплекс 1* с добавкой 0,5 % мас. CaO. Катионный и анионный состав гуминовых препаратов приведен в табл. 3 и 4. Катионный состав гуминовых препаратов представлен ионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Хотя в исследованных углях обнаружены алюминий, кальций, же-

лезо, магний, марганец, медь, кремний, а гуминовые кислоты в них содержат катионы Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , прочность связи которых определяет их подвижность [12].

Преобладающим элементом в ГКОУ и ГКБУ, полученными щелочным гидролизом 0,1 н КОН, является K^+ . В меньшем количестве в них присутствуют катионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

В составе гуминовых препаратов, полученных при МА с комплексами 1* и 2*, максимальным количеством характеризуется катион Na^+ , поскольку этот элемент является основным реагентом в указанных комплексах. Содержание Na^+ определяется природой гуминовых кислот и условиями механоактивации. Добавка СаО при механоактивации ОУ приводит к значительному повышению Na^+ , а в случае с БУ – к его снижению.

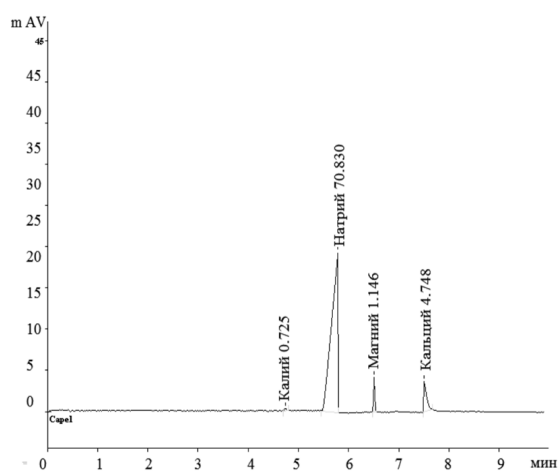
Эксперименты по МА углей с введением в комплексы реагентов минеральных добавок (0.5% СаО и 0.5% MgSO_4) свидетельствуют об увеличении содержания в водорастворимых гуминовых препаратах катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Количество Mg^{2+} возрастает незначительно по сравнению Ca^{2+} , что может быть связано, как указывалось ранее, с выпадением в осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в процессе МА и экстракции водой гуминовых препаратов. Кроме того, способность к ионообменным процессам у Ca^{2+} выше, чем у Mg^{2+} . Поэтому MgSO_4 , возможно, вообще не участвует в механохимических превращениях, а изменение содержания свободных ионов магния связано с их перераспределением при МА в структуре углей и гуминовых кислот.

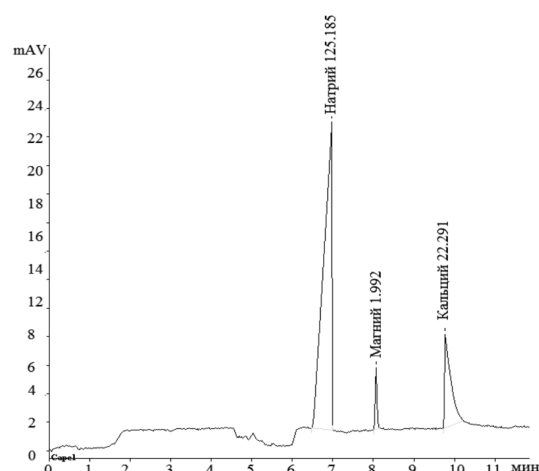
Таблица 2

Влияние условий механохимической обработки на содержание кислых ионогенных групп в гуминовых кислотах окисленного и бурого угля

№ п/п	Образец / Условия МА	Добавка микро-элементов	ArOH, мг-экв/г	ArCOOH, мг-экв/г	CnCOOH, мг-экв/г	Общая кисл-ть, мг-экв/г
Окисленный уголь						
1	ГКОУ	Отс.	9.1	6.3	1.6	17.0
2	МА комплекс 1*	1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	9.3	6.1	2.5	17.9
3	МА комплекс 1*	1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10.5	6.9	3.2	20.6
4	МА комплекс 1*	0.5% MgSO_4	12.7	8.0	2.9	23.6
Бурый уголь						
5	ГКБУ	Отс.	10.5	6.1	2.4	19.0
6	МА комплекс 2*	1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11.3	7.3	2.4	21.0
7	МА комплекс 2*	1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10.9	6.1	2.3	19.3
8	МА комплекс 2*	0.5% MgSO_4	10.6	7.0	2.9	20.5



а)



б)

Рис. 3. Электрофореграммы катионного состава водорастворимого гуминового препарата из окисленного угля: (а) МА комплекс 1*; (б) МА комплекс 1* + 0.5% СаО

Таблица 3

Влияние условий механохимической обработки на катионный состав гуминовых препаратов из окисленного и бурого углей

Образцы/ условия МА	Катионы, мг/л			
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Окисленный уголь				
ГКОУ	97.7	12.3	0.7	3.7
Комплекс 1*	0.7	70.8	1.1	4.7
0.5 % CaO	-	125.2	2.0	22.3
0.5 % MgSO ₄	-	71.8	2.6	5.4
Бурый уголь				
ГКБУ	128.6	34.0	0.7	4.0
Комплекс 2**	-	119.1	2.3	14.5
0.5 % CaO	-	12.7	2.4	21.6
0.5 % MgSO ₄	-	127.6	2.1	12.4

Таблица 4

Влияние условий механохимической обработки на анионный состав гуминовых препаратов из окисленного и бурого углей

Образцы/ условия МА	Анионы, мг/л				
	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
Окисленный уголь					
ГКОУ	9.8	-	0.5	5.8	0.2
Комплекс 1*	6.6	-	11.5	6.8	2.9
1% NH ₄ H ₂ PO ₄	0.6	5.7	1.8	6.7	-
1%(NH ₄) ₂ SO ₄	59.1	-	2.5	-	-
Бурый уголь					
ГКБУ	15.9	-	0.2	6.1	0.5
Комплекс 2**	12.3	-	7.7	5.6	10.9
1% NH ₄ H ₂ PO ₄	0.6	9.4	1.5	5.2	21.8
1%(NH ₄) ₂ SO ₄	75.5	-	3.1	-	22.4

Свободные ионы магния в гуминовых препаратах, выделенных щелочной экстракцией КОН, содержатся в незначительных количествах. После МА углей в водорастворимых гуминовых препаратах ГПОУ МА и ГПБУ МА возрастает содержание ионов Mg²⁺, Ca²⁺. В большей степени обогащение препаратов данными ионами проявляется при МА бурого угля. Повышение содержания свободных ионов магния и кальция, возможно, связано с перераспределением данных элементов при МА углей (табл. 1).

В составе свободных анионов в растворах гуминовых препаратов обнаружены SO₄²⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻. Гуматы из ОУ и БУ мало отличаются между собой по содержанию свободных анионов. Анионный состав гуминовых препаратов, полученных после механоактивации углей, претерпевает изменения (табл. 4). Механоактивация углей повышает содержание

PO₄³⁻, NO₃⁻. Больше всего PO₄³⁻ содержится в растворах гуминовых препаратов, полученных при МА с комплексами 1 и 2, в которых присутствует реагент Na₂P₂O₇, добавки минеральных солей к комплексам реагентов, наоборот, снижают их содержание, что свидетельствует о протекании твердофазных реакций. Существенное увеличение содержания NO₃⁻ в гуминовых препаратах после МА бурого угля может быть связано с его генезисом.

Введение добавки 1 % мас. (NH₄)₂SO₄ как в состав комплекса 1, так и комплекса 2, приводит к повышению количества иона SO₄²⁻. Появление HPO₄²⁻ связано только с добавкой при МА 1 % мас. NH₄H₂PO₄.

Заключение

1. Показано, что в гуминовых препаратах после механоактивации углей в присутствии щелочных реагентов и минеральных солей происходит не только увеличение их выхода за счет протекания щелочного гидролиза, но и изменение функционального, катионного и анионного состава.

2. Повышение количества свободных катионов и анионов в растворах гуминовых препаратов, полученных при механохимической активации углей, позволит целенаправленно обогащать их минеральными питательными элементами.

Список литературы

- Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: – Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
- Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларуская навука. – 2009. – 328 с.
- Наумова Г.В., Стригуцкий В.П., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф. Связь молекулярной структуры гуминовых кислот и их биологической активности // Химия твердого топлива. – 2001. – № 2. – С. 3–13.
- Королев К.Г., Ломовский О.И., Рожанская О.А., Васильев В.Г. Механохимическое получение водорастворимых форм тритерпеновых кислот // Химия природных соединений. – 2003. – 39. – №4. – С. 295–300.
- Lomovsky O., Korolyov K., Young Soon Kwon. Mechanochemical Solubilization and Mechanochemically Assisted Extraction of Plant Bioactive Substances // Proceedings of the 7-th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology «KORUS-2003», Ulsan, Republic of Korea, 2003. – Vol. 1. – P. 7–20.
- Рожанская О.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И., Королев К.Г. Влияние регуляторов роста растительного происхождения на морфогенез рапса in vitro // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки, 2003. – № 2. – С. 108–112.
- Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.
- Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, – 1993. – 176 с.
- Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.
- Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 55–60.
- Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А. // Химия растительного сырья. – 2010. – № 4. – С. 145–150.
- Савельева А.В., Юдина Н.В., Мальцева Е.В. и др. // ЖПХ. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8 – С. 1192–1196.