

УДК 562.417:636

*И.И. ЛИШТВАН, Ф.Н. КАПУЦКИЙ, А.М. АБРАМЕЦ,
Ю.Г. ЯНУТА, Г.С. МОНИЧ, В.Н. АЛЕЙНИКОВА, Н.С. ГЛУХОВА*

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Results of experimental researches of physical and chemical, colloid-chemical properties of humic substances are presented. It has been found, that pH extraction leads to the increase in the sample of a share of middle – and low-molecular compounds, to the growth of the oxygen-containing functional groups in it. When humic compounds are deposited in the alkaline medium they contain in the structure about 40 % of chloroform soluble compounds. It has been shown that the potential exchange capacity of fractions is maximum at pH more than 9 and in the acid medium the exchange capacity correlates with carboxylic functional groups content.

Гуминовые кислоты (ГК) – базовый компонент гуминовых веществ (ГВ) [1]. ГК как природные полимеры представляют собой широкий класс гомологов, состоящих из соединений, отличающихся структурой, составом, количеством и топографией молекулярных фрагментов. В зависимости от генезиса сырья, степени его метаморфизма в составе ГК могут преобладать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения с различным содержанием алифатических и ароматических фрагментов, функциональных групп. Поэтому ГК, выделенные из различных видов сырья, отличаются по составу и свойствам. При обезвоживании и сушке структура фрагментов ГК также претерпевает существенную трансформацию с изменением как состава активных центров ассоциатов ГК, так и физико-химических свойств препарата в целом, а значит, и их активность как регуляторов структуры, процессов переноса влаги и ионообменных свойств почвенных систем соответственно изменяется.

Склонность к ассоциации и, наоборот, к растворению зависит от функционального состава и молекулярной структуры ГК. В ГК преобладают кислородсодержащие функциональные группы, прежде всего карбоксильные. Чем больше содержание функциональных групп в структуре соединения, тем выше его сродство к полярному растворителю, а следовательно, и растворимость. Преобладание неполярных фрагментов повышает гидрофобность соединения, тем самым уменьшая его растворимость. В результате соединения гидрофильной природы при растворении в воде образуют истинный раствор, а гидрофобные – полуколлоидно-высокомолекулярные системы. Налицо молекулярно-дисперсное равновесие: истинный раствор \leftrightarrow золь \leftrightarrow гель \leftrightarrow коллоидно-ассоциатное строение. Именно исходя из этих свойств фракция ГК имеет различную молекулярно-ассоциатную структуру.

Поэтому фракционирование ГК торфа выполнено в соответствии с их растворимостью в воде в зависимости от pH среды, т. е. способностью растворения ГК в определенном диапазоне pH раствора [2]. Полученные фракции ГК использовали в качестве базовых субстанций-регуляторов структуры, водных, ионообменных, агрофизических свойств почвенных систем и грунтов.

Экспериментальная часть

Методом дифференциального потенциометрического титрования определено содержание функциональных групп, способных участвовать в обменном процессе. Ионную силу μ раствора поддерживали на необходимом уровне 0,2 н раствором NaCl. По кривым потенциометрического титрования для исследуемого раствора ГК и раствора сравнения определяли степень диссоциации соединений. На основании данных потенциометрического титрования рассчитывали константы диссоциации функциональных групп фракций ГК по уравнению Гендерсона – Гессельбаха [1].

Природу и содержание (q_{pK_a}) активных центров исследовали, используя набор из 24 кислотно-основных индикаторов с диапазоном pK_a от 4,4 до 14,2. Предварительно ГК сушили до постоянной массы при 60 °С, измельчали в агатовой ступке и рассеивали на ситах. Для анализа использована фракция с размером частиц $\leq 0,25$ мм [3].

Анализ молекулярно-массового распределения фракций ГК проводили методом гельхроматографии на Sephadex G-75 (колонка 594×18 мм, элюент 0,1 н NaCl). Колонку калибровали стандартными растворами лигносульфонатов с известной молекулярной массой (ММ). Значения среднечисловой M_n и среднемассовой M_w молекулярной массы рассчитывали по методике, изложенной в [4].

Результаты и их обсуждение

Рост степени диссоциации фракций ГК с увеличением pH раствора можно объяснить переходом растворов ГК из коллоидно-ассоциатного состояния в истинный раствор, что увеличивает способность функциональных групп гуминовых кислот к обменному процессу и повышает реакционную способность их фрагментов. Из полученных данных (рис. 1, табл. 1) следует, что содержание диссоциированных функциональных групп во фракциях коррелирует с содержанием кислорода в составе ГК [2].

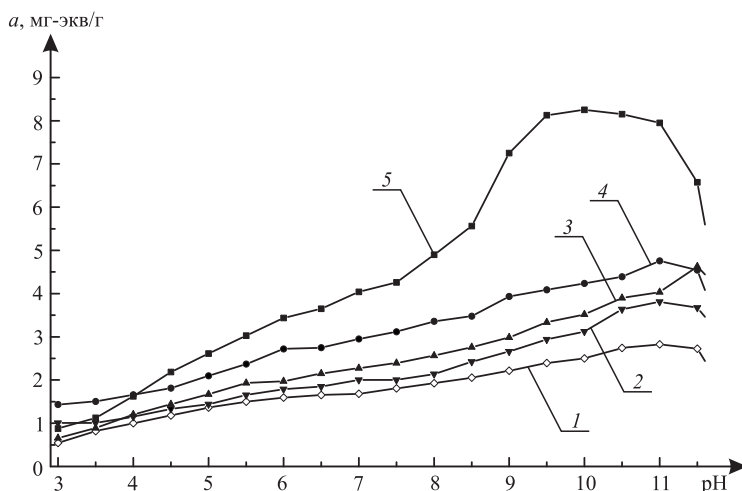


Рис. 1. Изменение величины обменной емкости фракций ГК в зависимости от pH раствора. Фракции: 1 – № 1, 2 – № 3, 3 – № 4, 4 – № 5, 5 – № 6

Значение обменной емкости максимально для фракции № 6 и минимально для фракции № 1, содержащей наименьшее количество кислорода (кислородсодержащих функциональных групп).

Таблица 1

Характеристики фракций ГК

Номер фракции	pH выделения	Элементный состав органической массы, %					C/N	M_w , а. е. м.	M_n , а. е. м.
		C	H	N	S	O			
1	12,7 ÷ 11,0	65,37	8,01	2,62	0,9	23,1	0,68	–	–
2	11,0 ÷ 10,0	63,21	7,57	2,71	0,9	25,61	0,70	–	–
3	10,0 ÷ 8,0	62,07	7,31	2,53	0,9	27,19	0,71	2246	29 510
4	8,0 ÷ 6,0	60,96	6,30	1,40	0,9	30,44	0,81	2154	26 755
5	6,0 ÷ 3,8	60,74	6,15	1,34	1,0	30,77	0,82	1209	17 097
6	3,8 ÷ 2,0	57,91	5,74	1,24	1,0	34,11	0,84	943	12 325

Одновременно, как следует из данных табл. 1, элементный состав фракций ГК имеет существенное различие по таким элементам их молекулярной структуры, как углерод С, водород Н, азот N, кислород О. Анализ данных табл. 1 свидетельствует, что чем выше молекулярная масса фракций ГК, тем больше содержат они N, H, C и, наоборот, чем меньше ММ, тем больше содержание в них О, т. е. кислородсодержащих функциональных групп. С позиций потенциальной агрономической ценности ГК как органических соединений наибольшее внимание обращают на себя высокомолекулярные ГК в качестве носителей органического азота.

Выполненные исследования показали, что статическая обменная емкость (СОЕ) для фракций ГК по отношению к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} (рН среды ≤ 4) находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в ГК (рис. 2) при отсутствии условий образования гидроокисей ионов данных поливалентных металлов. Согласно рис. 2 при этих условиях значения СОЕ для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} практически идентичны [5, 6].

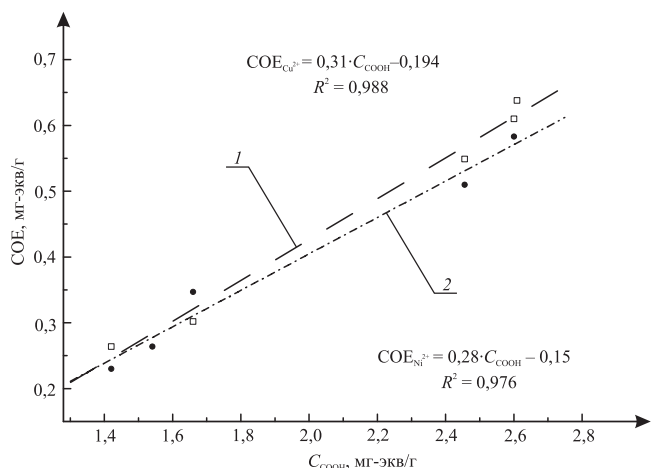


Рис. 2. Зависимость между содержанием карбоксильных групп во фракциях ГК и величиной их СОЕ для ионов Cu^{2+} (1) и Ni^{2+} (2) при рН ≤ 4

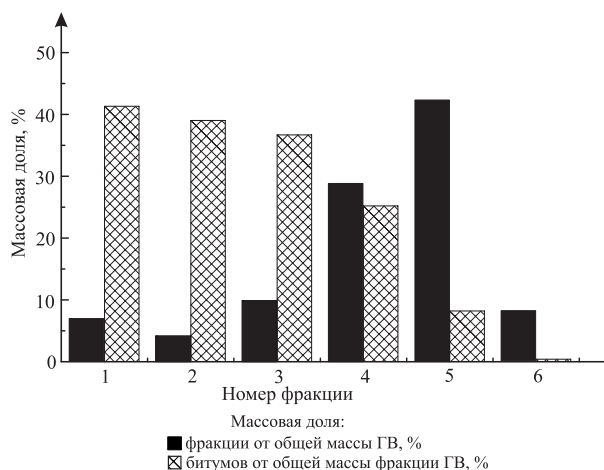


Рис. 3. Удельное содержание фракций ГК и массовая доля содержания в них битумов [8]

Количество веществ, растворимых в хлороформе, снижается при переходе от фракции № 1 к фракции № 6 (рис. 3), что можно объяснить ростом их гидрофильности, а также содержанием ионогенных функциональных групп и полярных фрагментов (см. табл. 1, соотношение С/Н и О/С). Наоборот, с ростом рН из гуминового сырья извлекаются ГК, обладающие более липофильными свойствами [7]. При этом содержание Н во фракциях ГК коррелирует с их битуминозностью (коэффициент корреляции 0,94).

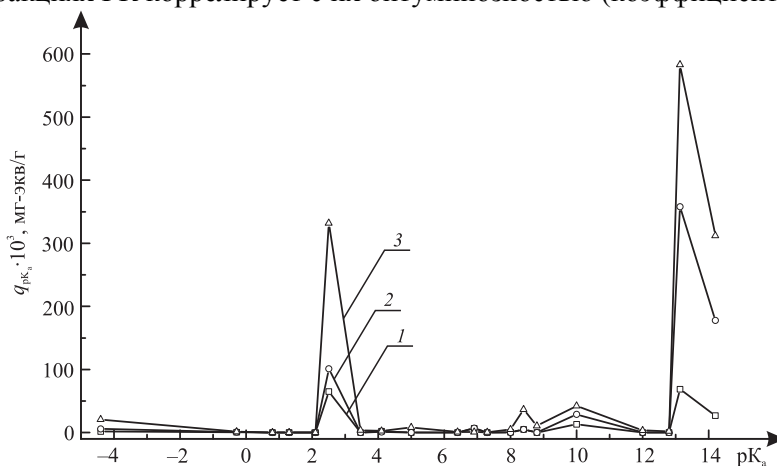


Рис. 4. Спектры распределения активных центров на частицах порошка ГК в зависимости от константы ионизации (pK_a) функциональных групп. Фракции: 1 – № 3, 2 – № 4, 3 – № 5

Спектры распределения кислотно-основных центров ГК представлены на рис. 4. Поскольку в структуре ГК содержатся функциональные группы в различной форме, то полученные пики позволяют определить характер (или состояние) функциональных групп. Данные рис. 4 свидетельствуют о преобладании функциональных групп, имеющих pK_a $2 \div 3,5$ и $12,8 \div 14$, относящихся к карбоксильным

и гидроксильным группам соответственно. Изменение условий выделения ГК варьирует и состояние функциональных групп. При переходе от фракции № 3 к фракции № 5 функция кислотности (H_0) увеличивается от 8,8 до 12,9.

Падение титрационного показателя m (табл. 2), характеризующего электростатическое взаимодействие функциональных групп в ГК, от фракции № 1 к фракции № 6 для карбоксильных групп может быть связано с уменьшением размера агрегатов ГК, что, вероятнее всего, происходит за счет снижения длины алифатических молекулярных фрагментов ГК. Подтверждением этому является уменьшение значения pK_a карбоксильных групп в составе ГК.

Таблица 2

Характеристики функциональных групп фракций ГК

Номер фракции	Функциональные группы	m	pK_a
1	-ОН	0,4094	8,59
	-COOH	2,2523	5,91
3	-ОН	0,4351	8,59
	-COOH	2,1044	5,72
4	-ОН	0,5891	9,26
	-COOH	1,4733	5,08
5	-ОН	0,9301	9,70
	-COOH	1,3577	4,96
6	-ОН	0,9234	8,32
	-COOH	0,6424	4,22

Процессы комплексообразования ГК с ионами поливалентных металлов являются принципиально важными, определяющими как технологию получения гуминовых препаратов (ГП) избирательного действия, так и область их практического применения.

Для выявления закономерностей взаимодействия ГК с ионами поливалентных металлов использовали водорастворимые солевые формы ГК. Экспериментально исследовано взаимодействие ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и солевых форм ГК. Установлено, что осаждение продуктов взаимодействия солевых форм ГК с ионами поливалентных металлов зависит от природы катиона и концентрации солевых форм ГК, а коагуляция начинается при достижении некоторой критической концентрации катиона в растворе. Для растворов солевых форм ГК критическая концентрация (при переходе от Fe^{3+} к Sr^{2+}) увеличивается на порядок. При этом степень очистки раствора снижается с 92 % (для Fe^{3+}) до 20 % (для Sr^{2+} и Ca^{2+}), а комплексообразующая активность ГК симбатно коррелирует с ионным потенциалом сорбируемого металла, т. е. чем больше величина ионного потенциала металла, тем выше степень очистки раствора (табл. 3) [9].

Таблица 3

Критическая концентрация ионов, соответствующая коагуляции солевых форм ГК

Вид катиона	Критическая концентрация, мг-экв/л	Степень очистки, %	Ионный потенциал
Fe^{3+}	2,08	92	4,5
Cu^{2+}	3,75	88	2,5
Zn^{2+}	7,10	24	2,4
Ca^{2+}	25,0	20	1,9
Sr^{2+}	25,0	20	1,6

Из бинарного раствора солей трехвалентного железа и двухвалентной меди ГП в первую очередь связывают Fe^{3+} и лишь в небольших количествах Cu^{2+} , что обусловлено как меньшей величиной ионного потенциала катиона меди, так и его состоянием в растворе. В бинарных растворах Cu-Zn, Cu-Sr и Cu-Ca ГП преимущественно взаимодействуют с ионами меди, а концентрация Zn, Sr и Ca в растворе остается практически неизменной.

Для очистки воды от ионов металлов принципиальным моментом является не только образование комплекса ГК – Me, но и его выведение из раствора. При малой концентрации ионов поливалентных металлов образующиеся органоминеральные водонерастворимые комплексы стабилизированы ионами металлов либо полярными группами ГК, вследствие чего они не образуют компактных структур. И наоборот, при концентрации ионов поливалентных металлов, эквивалентной содержанию функциональных групп в ГП (способных к образованию комплексов), наблюдается образование компактных структур с большей степенью структурной упорядоченности.

Для оценки влияния ионной силы раствора на селективность и эффективность взаимодействия металлов с солевыми формами ГК исследована сорбция ионов меди ГП при наличии NaCl (ионную силу раствора изменяли от 0,005 до 0,4), CaCl₂ ($\mu = 0,006 \div 0,03$), AlCl₃ ($\mu = 0,003 \div 0,06$). Установлено, что с ростом ионной силы раствора сорбция ионов солевыми формами ГК уменьшается. Причем с увеличением ионной силы от 0 до 0,03 величина сорбции меди в присутствии NaCl снижается на 22 %, CaCl₂ – на 52 % и AlCl₃ – на 58 %. С ростом ионного потенциала металла в сложных растворах величина сорбции ионов меди (при равной ионной силе раствора) тем меньше, чем выше ионный потенциал ионов сопутствующего металла.

Таким образом, представленные результаты экспериментальных исследований физико-химических и коллоидно-химических свойств ГК свидетельствуют об уникальных свойствах данного класса природных соединений и прежде всего в области применения их для задач охраны окружающей среды, сельского хозяйства.

Высокая емкость обмена ГК открывает широкие возможности для производства на их основе ионообменных сорбционных материалов, предназначенных для очистки сточных и технологических вод от ионов тяжелых металлов [11, 12], а также ГП для озеленения засоленных территорий [13].

Специфический конгломерат свойств липофильно-гидрофильной структуры ГК обеспечивает данному классу природных полимеров возможность использования их в качестве селективного сорбента неполярных углеводородов в природных средах, рекультивации территорий, загрязненных неполярными углеводородами [14].

Высокая гидрофильность ГВ природных каустобиолитов позволяет получать на их основе ионообменные мелиоративные материалы для рекультивации территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека, в том числе территорий, загрязненных тяжелыми металлами, радионуклидами [11, 12, 14].

1. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Мн., 1976.
2. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 108.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., 1973.
4. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. Л., 1978.
5. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 4. С. 391.
6. Янута Ю.Г. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 5. С. 110.
7. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др. // Химия твердого топлива. 2006. № 4. С. 3.
8. Янута Ю.Г. Получение и регулирование свойств сорбционных материалов на основе гуминовых веществ торфа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Мн., 2006.
9. Абрамец А.М., Янута Ю.Г., Мониц Г.С., Качанова Г.В. // Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: 1-я Междунар. геоэкол. конф. Тула, 2003. С. 95.
10. Абрамец А.М., Лиштван И.И., Чураев И.В. Массоперенос в природных дисперсных системах. Мн., 1992.
11. Янута Ю.Г., Лиштван И.И., Абрамец А.М., Марцуль В.Н. // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтра інтэлектуал. уласнасці. 2008. № 3. С. 74.
12. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др. // Там же.
13. Абрамец А.М., Должич А.Р., Марцуль В.Н. и др. // Гуминовые вещества в биосфере: Тр. II Междунар. конф. М., 2004. С. 145.
14. Абрамец А.М., Балыкин В.И., Искандаров Р.М. и др. // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтра інтэлектуал. уласнасці. 1999. № 3. С. 100.

Поступила в редакцию 15.09.11.

Иван Иванович Лиштван – академик НАН Беларуси, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Федор Николаевич Капуцкий – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, заведующий отделом НИИФХП БГУ.

Александр Макарович Абрамец – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Юрий Григорьевич Янута – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Галина Степановна Мониц – научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Вера Николаевна Алейникова – стажер младшего научного сотрудника Института природопользования НАН Беларуси.

Наталья Сергеевна Глухова – стажер младшего научного сотрудника Института природопользования НАН Беларуси.