

УДК: 662.6.543

Гуминовые кислоты из бурых углей, механически обработанных в присутствии воздуха

А. Г. ПРОЙДАКОВ¹, А. В. ПОЛУБЕНЦЕВ², Л. А. КУЗНЕЦОВА²¹Иркутский государственный университет,
ул. Лермонтова, 126, Иркутск 664033 (Россия)

E-mail: dekanat@chem.isu.ru

²Институт нефте- и углехимического синтеза Иркутского государственного университета,
ул. Лермонтова, 126, Иркутск 664033 (Россия)

(Поступила 27.01.05; после доработки 15.04.05)

Аннотация

Проведено изучение эффективности окисления бурых углей в различных условиях, в том числе в процессе механохимической активации. Установлено, что механическая обработка существенно ускоряет процесс окисления углей и тем самым способствует повышению выхода гуминовых кислот. Гуминовые кислоты из исходных и механически обработанных углей, как показано на основании их изучения методом ¹³C ЯМР-спектроскопии, существенно различаются по структурно-групповому составу. Проведение полевых испытаний показало, что гуминовые кислоты из механически обработанных углей обладают более высокой физиологической активностью, что сказывается на повышении урожайности сельскохозяйственных культур.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из факторов, определяющих плодородие почвы, является высокое содержание в ней гумуса. Входящие в его состав физиологически активные вещества стимулируют развитие растений. Аналогичное влияние оказывают и выделяемые из природного органического сырья гуминовые кислоты (ГК) – основные составляющие гумуса. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, свидетельствующий о положительном влиянии углегуминовых удобрений на урожайность и качество сельскохозяйственных культур [1–4].

Гуминовые кислоты – природные высокомолекулярные системы нерегулярного строения – широко распространены в природе (торф, бурые и окисленные каменные угли, почва, донные отложения и т. д.) и играют исключительно важную роль в обеспечении жизнедеятельности экосистем. Гуминовые кислоты используются в аккумуляторной промышленности и в качестве ПАВ. Однако

наиболее широкое применение они находят в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Помимо ускорения роста растений, ГК также выполняют и некоторые другие функции, в частности резистентную (повышают устойчивость к различным заболеваниям), транспортную (хорошие комплексообразователи и переносчики ионов металлов) и др. [1, 2]. Особенно важное значение ГК проявляется в ослаблении воздействия неблагоприятных внешних факторов, отрицательного действия высоких доз минеральных удобрений, вредного влияния почвоутомляющих веществ, в снятии токсикоза растений [3, 4].

Большие запасы бурых и окисленных каменных углей в Восточной Сибири служат основными источниками для получения ГК и создают необходимую базу для их производства [5, 6]. Основным препятствием для широкомасштабного использования ГК является отсутствие технологий, позволяющих практически полностью переводить органическую массу углей в ГК, а также проблема использования минеральных составляющих углей.

Кроме того, не решена проблема получения ГК с заданной физиологической активностью (ФА).

Необходимо отметить, что взгляды на природу ФА ГК до сих пор противоречивы, и вопрос о том, какие же структурные особенности и свойства молекул ГК определяют уровень их ФА, требует дальнейшего изучения с привлечением новых современных методов. Один из них – количественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), открывающая широкие возможности для идентификации и количественного определения структурно-группового состава ГК [7–9].

Повышение выхода ГК из органического вещества бурых углей может быть достигнуто как за счет проведения процессов окисления, так и в результате диспергирования и механохимической активации исходного материала [10, 11].

Различные угли в зависимости от структуры и свойств входящих в их состав органических соединений в той или иной степени взаимодействуют с кислородом воздуха [12, 13]. Окисление углей в естественных условиях в большинстве случаев – это нежелательный процесс, поскольку он приводит к ухудшению энергетических и технологических свойств углей как топлива, и их химических свойств как сырья в процессах последующей переработки. Исключение составляет направленное окисление углей различными реагентами для изучения структуры входящих в состав органического вещества углей (ОВУ) соединений и получения в некоторых случаях целевых химических продуктов, образующихся в процессе окисления [13]. Окисление углей различными реагентами в относительно мягких условиях приводит к частичной химической деструкции высокомолекулярных составляющих их органического вещества и к значительному увеличению количества кислородсодержащих функциональных групп [12–14]. Наличие последних, в первую очередь карбоксильных и феноксильных групп, позволяет определять растворимость ОВУ в растворах щелочей, а следовательно, и содержание ГК.

Установлено [14, 15], что механизм процессов окисления углей может быть описан с учетом основных положений теории радикаль-

но-цепных реакций. На основании экспериментальных результатов показано [12], что при прочих равных условиях одним из факторов, определяющих скорость взаимодействия ОВУ с кислородом воздуха, является его удельная поверхность.

В технологических процессах используют измельченные угли. Однако в большинстве случаев процесс диспергирования угольного вещества в присутствии воздуха и его возможное взаимодействие с кислородом практически не учитываются. Необходимо также отметить, что при интенсивном механическом воздействии на угольные вещества в диспергирующих аппаратах, реализующих воздействие достаточно высоких энергий, наряду с уменьшением размеров частиц и увеличением их удельной поверхности происходит эффективная механохимическая активация ОВУ. Особенно это заметно в случае, когда размеры угольных частиц достигают нескольких десятков микрометров. При этом происходит частичная механодеструкция относительно высокомолекулярных составляющих ОВУ, что приводит к значительному изменению физико-химических свойств углей [10, 11], повышению их реакционной способности по отношению к различным реагентам, увеличению их растворимости в различных растворителях. Процессы механоактивации и механодеструкции ОВУ, как и процессы окисления, протекают через стадию образования свободных радикалов [16, 17]. Очевидно, что совмещение процессов механохимической активации и окисления должно в значительной степени способствовать повышению выхода ГК и интенсифицировать протекание этого процесса.

Цель данной работы – изучение влияния механохимической активации углей в различных условиях на эффективность их окисления кислородом воздуха, выход и качественный состав ГК, а также оценка эффективности ГК как стимуляторов роста растений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы аналитические пробы бурых углей Восточной Сибири (Хандинского, Щеткинско-

ТАБЛИЦА 1

Результаты технического анализа и элементный состав исходных углей

Уголь	Шифр	W ^a	A ^d	S _t ^d	Элементный состав, % на daf				
					C	H	N	S	O
Глинкинский	ГИ	4.7	9.90	0.45	68.17	4.78	1.22	0.20	25.62
Щеткинский	ЩИ	18.8	8.19	0.78	60.58	6.24	1.52	0.62	31.04
Хандинский	ХИ	3.4	25.20	0.77	68.34	6.10	0.59	0.67	24.30
Березовский	БКА	3.9	6.77	0.86	71.33	5.25	0.54	0.73	22.15
Ирша-Бородинский ИБКА		4.3	11.41	0.34	71.26	4.97	0.96	0.25	22.56

го, Глинкинского месторождений Иркутского бассейна и Березовского и Ирша-Бородинского месторождений Канско-Ачинского бассейна) крупностью ≤ 250 мкм. Результаты технического анализа и элементный состав приведены в табл. 1. Гуминовые кислоты из исходных и механически обработанных углей выделяли по стандартной методике обработкой 1 % раствором NaOH.

Окисление исходного угля в стационарных условиях проводили в помещенных в термостат герметичных сосудах при различных температурах (60, 75, 100, 110 и 120 °C). Время окисления составляло до 100 ч. Отбор и анализ газов осуществляли через определенные промежутки времени.

Механохимическую обработку углей проводили в активаторе-измельчителе АИ-2 (мельница планетарного типа, теоретически рассчитанная скорость движения мелющих шаров 18 м/с), в лабораторной мельнице-качалке ЛМК (теоретически рассчитанная скорость движения мелющих шаров 2 м/с), в универсальном дезинтеграторе УДА (аппарат проточного типа, линейная скорость движения вращающихся дисков 150 м/с). Обработка в АИ-2 и ЛМК проводилась в оптимальных условиях (время обработки 15 и 120 мин соответственно [18]) в герметичных сосудах с последующим отбором и анализом качественного и количественного составов газообразных продуктов. Соотношение воздух : ОВУ во всех экспериментах было постоянным и составляло 10 мл/г, соотношение кислород : ОВУ – 2.1 мл/г.

Дисперсность исходного и механически обработанного углей определяли на развертывающем фотоседиментографе Analysette-20 (фирма Fritsch). В качестве основного параметра для сравнения степени измельчения ма-

териала использовали величину медианного диаметра d_m – размер частиц (в мкм), содержание которых в пробе в совокупности с частицами меньшего размера составляет 50 % (по массе).

Количественный и качественный состав газов определяли на хроматографе “Цвет-530”. В качестве газа-носителя использовали гелий. Относительные количества газов рассчитывали, исходя из площадей пиков. Абсолютные количества прореагировавшего кислорода определяли, исходя из постоянства абсолютного количества присутствующего в воздухе азота (допущение о неизменности абсолютного количества азота в герметичном сосуде вполне правомерно). Окисление угля в стационарных условиях и в процессе механохимической обработки в первом приближении рассматривалось как реакция первого порядка по отношению к кислороду. Константы скорости рассчитывали по изменению концентрации кислорода во времени [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные в табл. 2. результаты определения количества прореагировавшего кислорода и рассчитанные константы скорости окисления хандинского угля при его окислении в различных условиях показывают, что скорость окисления угля в стационарных условиях определяется только температурой. Повышение температуры на 10 °C приводит к увеличению константы скорости в среднем примерно в 1.15 раза. В процессе механической обработки угля в присутствии воздуха константа скорости значительно возрастает. При механической обработке угля в ЛМК, где

ТАБЛИЦА 2

Характеристики процесса окисления углей Хандинского месторождения

Условия окисления		Количество прореагировавшего кислорода, мл/г	Константа скорости окисления $K \cdot 10^2$, мл/г мин	Выход ГК, % на daf
Время, мин	T, °C			
240 ^a	60	0.15	0.44	32.6
240 ^a	75	0.58	1.92	35.6
240 ^a	100	0.97	3.22	37.2
240 ^a	110	1.62	3.79	37.8
240 ^a	125	1.89	4.35	41.3
120 ^b	Комнатная	0.61	3.95	42.5
15 ^в	60 ^г	1.43	88.8	54.9
15 ^д	60 ^г	0.0	0.0	39.8

^aВремя окисления в стационарных условиях.^bВремя механообработки на ЛМК в присутствии воздуха.^вВремя механообработки на АИ-2 в присутствии воздуха.^гТемпература максимального разогрева сосудов при механообработке.^дВремя механообработки в АИ-2 в среде азота.

реализуется воздействие низких энергий, активации ОВУ практически не происходит. Увеличение же константы скорости примерно в 10 раз по сравнению с таковой в условиях стационарного окисления при 60 °C обусловлено исключительно увеличением удельной поверхности угольного вещества за счет его диспергирования. Значения d_m составляют 90 и 30 мкм для исходного и механически обработанного в ЛМК угля соответственно. Очевидно, что это является основным фактором, влияющим на повышение выхода ГК. Следует отметить тот факт, что константы скорости реакций окисления и выхода ГК из угля, окисленного при 125 °C в течение 240 мин в стационарных условиях, и при механообработке на ЛМК в течение 120 мин при комнатной температуре, примерно одинаковы. Следовательно, можно сделать вывод о том, что диспергирование угля в ЛМК влияет на скорость окисления и выход ГК так же, как и повышение температуры примерно на 100 °C.

Хотя изменение удельной поверхности окисляемого угля и влияет на его активность в реакциях взаимодействия с кислородом воздуха, более значительным при окислении углей в процессе механической обработки является эффект механоактивации. Вклад последнего в большей степени определяет и выход ГК. После механообработки угля в АИ-2

в течение 15 мин d_m составляет 30 мкм, т. е. совпадает с таковым для угля, обработанного в ЛМК в течение 2 ч. Однако константа скорости взаимодействия с кислородом воздуха в данном случае увеличивается в 20 раз, а выход ГК – на 25 %. Очевидно, что в данном случае наряду с увеличением удельной поверхности основным фактором является механоактивация угольного вещества. С одной стороны, происходит механодеструкция высокомолекулярных составляющих ОВУ, с другой – образование активных центров и их эффективное взаимодействие с кислородом воздуха, что и объясняет наблюдаемые изменения константы скорости и выхода ГК. В данном случае целесообразнее говорить о процессах окислительной механодеструкции, протекающих при механических воздействиях высоких энергий в присутствии кислорода. Подтверждением этого служит и тот факт, что механообработка угля в АИ-2 в течение 15 мин в среде азота способствует повышению выхода ГК всего на 7 %.

В табл. 3 приведены результаты выхода ГК из исходных и механообработанных в различных аппаратах углей. Во всех экспериментах выход ГК из механически обработанных углей существенно выше, чем из исходных. Механическая обработка в АИ-2 приводит к значительно большему увеличению выхода ГК (на 18–40 %) по сравнению с таковой для

ТАБЛИЦА 3

Выход гуминовых кислот ГК из исходных и механически обработанных углей, % на daf

Шифр угля	Уголь		
	исходный	механически обработанный	
		АИ-2*	УДА
ГИ	66.9	90.1	80.2
ЩИ	33.5	73.9	54.3
ХИ	33.5	54.9	47.2
БКА	11.2	47.8	35.4
ИБКА	18.3	36.7	22.8

*Продолжительность механической обработки 15 мин.

углей, обработанных в УДА (на 5–25 %). Очевидно, что в данном случае определяющими факторами являются продолжительность механической обработки и время контакта активируемого угля с кислородом воздуха. Дезинтегратор УДА – это аппарат проточного типа, и время контакта с кислородом составляет здесь доли секунды. Поэтому, хотя в последнем случае выход ГК и несколько ниже, с технологической точки зрения УДА более предпочтителен.

Как следует из данных табл. 3, выход ГК из механообработанных углей зависит от природы исходного угля. Последнее определяет эффективность его механодеструкции и взаимодействия с кислородом. Качественный состав

ГК из механически обработанных углей отличается от такового для ГК из исходных углей. В табл. 4 приведены результаты определения структурно-группового состава ГК, полученных из исходных и механообработанных углей, по данным метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Детальный анализ этих данных позволяет констатировать, что механическая обработка, а в конечном счете, и окислительная механодеструкция углей, способствуют наряду с повышением выхода ГК значительному изменению их структурно-группового состава. Можно отметить некоторые общие тенденции. В составе ГК из механически обработанных углей уменьшается содержание ароматических структур по сравнению с ГК из исходных (за исключением углей ГИ); уменьшается содержание метоксильных групп и углеводных фрагментов ($\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}$), что, по-видимому, обусловлено совокупностью процессов их эффективного окисления и механодеструкции; в ГК из механически обработанных углей повышается суммарное количество кислородсодержащих функциональных групп $\Sigma(\text{C}-\text{O})$ за счет увеличения количества карбонильных, карбоксильных и феноксильных фрагментов, что является следствием эффективного окисления ОВУ.

Полученные результаты показывают, что при механической обработке углей протека-

ТАБЛИЦА 4

Содержание атомов углерода в различных структурных фрагментах ГК, выделенных из исходных и механически обработанных углей, по данным ^{13}C ЯМР-спектров, отн. %

Структурный фрагмент	Содержание в углях*				
	ГИ	ЩИ	ХИ	БКА	ИБКА
$\text{C}_{\text{алк}}$	18.31/6.5	22.9/17.9	34.0/30.4	28.2/30.4	25.3/23.1
$\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}$	2.6/0.9	4.0/3.8	9.2/7.4	4.4/2.6	6.2/4.8
$\text{C}_{\text{ар}}$	48.7/50.6	48.9/46.3	36.4/31.6	50.9/39.9	47.4/45.0
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	9.1/10.4	10.6/11.4	7.3/10.1	7.7/11.0	8.6/10.1
$-\text{COO}-$	15.5/16.4	12.2/16.4	11.4/14.5	8.5/12.5	10.1/12.1
$\text{C}=\text{O}$	5.6/6.2	1.4/4.2	1.9/5.9	0.3/3.6	2.4/4.9
$\Sigma(\text{C}-\text{O})$	32.8/33.9	28.2/35.8	29.2/37.9	20.9/29.7	27.3/31.9
f_{a}^{**}	0.58/0.61	0.60/0.58	0.44/0.42	0.59/0.51	0.56/0.55

Примечания. 1. Во всех случаях механическая обработка осуществлялась в АИ-2 в течение 15 мин в присутствии воздуха. 2. Приведены данные [7] о содержании: атомов углерода в алкильных группах ($\text{C}_{\text{алк}}$); α -атомов углерода алкильных групп при атоме кислорода, в том числе и углеводных фрагментов ($\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}$); атомов углерода в ароматических структурах ($\text{C}_{\text{ар}}$); атомов углерода ароматических структур при α -атоме кислорода ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$); карбонильных атомов углерода ($\text{C}=\text{O}$); суммы атомов углерода при атоме кислорода ($\Sigma(\text{C}-\text{O})$).

*Первое значение – содержание в исходных углях, второе – в механически обработанных.

** f_{a} – степень ароматичности.

ТАБЛИЦА 5

Влияние ГК на урожайность сельскохозяйственных культур [19]

ГК	Урожайность*		
	Пшеница	Ячмень	Горох
Выделенные из исходного ХИ	25.1/120.6	67.7/157.5	48.6/153.8
То же из механически обработанного в АИ-2	31.0/149.2	76.4/177.8	27.5/87.1
То же из исходного БКА	29.6/142.1	70.1/163.1	38.5/121.8
То же из механически обработанного в АИ-2	32.3/155.3	49.9/116.0	12.3/38.8
Контроль	20.8/100.0	43.0/100.0	31.6/100.0

*Первое значение – в центнерах с гектара, второе – в процентах.

ют процессы окислительной механодеструкции ОВУ, что способствует повышению выхода ГК и приводит к изменению их качественного (структурно-группового) состава.

Один из основных результирующих эффектов механоактивации углей – это механодеструкция их высокомолекулярных составляющих, что способствует повышению выхода ГК из механически активированных углей. Кроме того, проведение механоактивации углей в присутствии кислорода воздуха в значительной степени повышает скорость их окисления, что также способствует повышению выхода ГК. Совокупность процессов окисления и механоактивации в значительной степени интенсифицирует деструкцию ОВУ. В данном случае целесообразно говорить об окислительной механодеструкции углей.

Одна из основных особенностей ГК, выделенных из механоактивированных углей, заключается в том, что их групповой и структурный составы существенно отличаются от таковых для ГК из исходных углей. Соответственно, и их ФА, в частности влияние на прорастание, рост и урожайность растений, может существенно различаться. Детальное изучение количественного и качественного составов ГК, выделенных различными способами, может позволить, с одной стороны, повысить их выход, а с другой – получать ГК с заданной ФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по выделению ГК из большого набора углей Восточной Сибири (березовский и ирша-боро-

динский угли Канско-Ачинского бассейна и хандинский, щеткинский и глинкинский угли Иркутского бассейна) различными способами можно сделать следующие выводы:

1. Проведение механической обработки в аппаратах, реализующих механическое воздействие низких энергий (шаровые мельницы), в присутствии воздуха хотя и позволяет получать частицы угольного вещества размером 60–100 мкм, влияние ее на выход ГК незначительно: увеличение не превышает 10 %.

2. Механоактивация бурых углей в инертной среде (азот) повышает выход ГК на 15–25 % за счет совокупности процессов измельчения угольного вещества, увеличения его удельной поверхности, вскрытия недоступных ранее для щелочи микро- и макропор и вымывания из них нативных ГК, механодеструкции и уменьшения средней молекулярной массы основных компонентов органической массы углей. Способ механического воздействия и эффективность механоактивации являются определяющими в повышении выхода ГК.

3. Механохимическая активация углей в присутствии кислорода воздуха способствует повышению выхода ГК с одновременным их обогащением кислородсодержащими функциональными группами и уменьшением относительного содержания ароматических структурных фрагментов.

Изучение влияния ГК на урожайность сельскохозяйственных культур проведено на примере ГК, полученных из исходных и механообработанных бурых углей двух месторождений (см. табл. 5) [19]. Расход ГК составил 200 г/га в пересчете на сухое вещество (использовали щелочные растворы ГК с концентрацией 0.016 % [19]).

Кроме того, необходимо отметить следующее.

1. Гуминовые кислоты, как из исходных, так и из механообработанных углей, повышают урожайность зерновых культур (пшеница, ячмень, кукуруза). Причем, если эффективность первых не превышает 15 %, то ГК из углей, подвергнутых предварительной окислительной механодеструкции, повышают урожайность на 25–35 %.

2. Урожайность бобовых культур (горох) повышается при внесении ГК из исходных углей на 15–20 %, в то время как ГК из механоактивированных углей оказывают значительный отрицательный эффект, понижая урожайность на 20–25 %.

Исходя из полученных результатов можно говорить о перспективности использования методов окислительной механодеструкции углей как в плане повышения выхода из них ГК, так и с целью получения ГК с повышенной ФА по отношению к сельскохозяйственным культурам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Д. С. Орлов, Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации, Изд-во МГУ, Москва, 1990.
- 2 Л. Н. Екатеринина, Л. В. Мотовилова, Р. Х. Аляутдинова, В. В. Родэ, Гуминовые препараты из углей для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, изд. ЦПВНТО, Москва, 1989, 88 с.
- 3 N. Senesi, T. M. Miano, Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health, Elsevier, Amsterdam etc., 1994, 1370 p.
- 4 Д. С. Орлов, Соросовский образов. журн., 2 (1997) 56.
- 5 В. П. Латышев, Исследование состава и свойств углей Восточной Сибири и продуктов их переработки, изд. ИГУ, Иркутск, 1986.
- 6 В. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечиц, Химия и переработка углей, Химия, Москва, 1998.
- 7 Г. А. Калабин, Л. В. Каницкая, Д. Ф. Кушнарв, Количественная спектроскопия ЯМР ¹³C природного органического сырья и продуктов его переработки, Химия, Москва, 2000.
- 8 R. L. Wershaw, M. A. Mikita, NMR of Humic Substances and Coal, Lewis Publ., NewYork, 1988.
- 9 Г. А. Калабин, Т. Е. Чеченина, Т. Г. Парамонова, Д. Ф. Кушнарв, ХТТ, 2 (1997) 19.
- 10 Т. М. Хренкова, Механохимическая активация углей, Недра, Москва, 1993.
- 11 А. В. Полубенцев, А. Г. Пройдаков, Л. А. Кузнецова, Химия в интересах устойчивого развития, 7, 3 (1999) 203.
- 12 Р. В. Кучер, В. А. Компанец, Л. Ф. Бутузова, Структура ископаемых углей и их способность к окислению, Наук. думка, Киев, 1980.
- 13 Т. А. Кухаренко, Окисленные в пластах бурые и каменные угли, Недра, Москва, 1972.
- 14 Т. Г. Шендрик, В сб.: Строение и свойства углей, Наук. думка, Киев, 1981, с. 92.
- 15 В. И. Саранчук, Л. Я. Галушко, Л. В. Пащенко, ХТТ, 6 (1981) 3.
- 16 В. И. Молчанов, Активация минералов при измельчении, Недра, Москва, 1988.
- 17 А. А. Гонцов, В. И. Молчанов, Т. А. Андреева, ХТТ, 4 (1974) 28.
- 18 А. В. Полубенцев, А. Г. Пройдаков, Л. А. Кузнецова, В сб.: Природные ресурсы, экология и социальная среда Прибайкалья, Иркутск, 1995, т. 1, с. 143.
- 19 Б. Бямгагар, Д. Ф. Кушнарв, Т. Е. Федорова и др., ХТТ, 1 (2003) 83.