N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 2, Number 416 (2016), 63 – 70

THE USE OF MINERAL ACIDS FOR MODIFIYNG THE HUMIC ACIDS

G. O. Nurgalieva, Z. K. Bayakhmetova, U. Zh. Dzhusipbekov

JSC "Institute of chemical sciences named after A. B. Bekturov", Almaty, Kazakhstan.
E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Key words: humic acid, nitric and sulfuric acid, modification, oxidation, carboxyl and phenolic group.

Abstract. The paper discusses the process of modifiying the laws of humic acids, dilute solutions of sulfuric and nitric acids. When reacting with sulfuric and nitric acids, humic acids formed more active form, which undergo degradation more easily than not modified humic acid. An analysis of the data revealed that the treatment with mineral acids, humic acids reactions of oxidation and hydrolytic degradation and demineralization of organic molecule. The chemical analysis and methods of IRS, DTA and REM are to determine the composition and properties of the modified samples of humic acids. It is shown a complexity of the composition of the samples, calculated elemental analysis for values of H/C show appearance of a modified structure of humic acids of aliphatic structures. Changing the atomic ratio of O/C from 0,40 to 0,48 indicate that the samples are characterized by nitric modified high content of oxygen-containing groups modified than sulfuric acid. Based on functional analysis it is revealed that the content modification enhances carboxyl and phenolic hydroxyl groups. The results of the thermal analysis indicate that the modification of humic acid of sulfuric and nitric acids contributes to the formation of thermally more stable molecules.

УДК 547.992

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Г. О. Нургалиева, З. К. Баяхметова, У. Ж. Джусипбеков

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: гуминовая кислота, азотная и серная кислота, модификация, окисление, карбоксильная и фенольная группа.

Аннотация. В работе рассмотрены закономерности процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот. При взаимодействии серной и азотной кислот с гуминовыми кислотами образуются более активные формы, которые значительно легче подвергаются деструкции, чем немодифицированная гуминовая кислота. В результате анализа полученных данных установлено, что при обработке гуминовых кислот минеральными кислотами протекают реакции окислительно-гидролитической деструкции и деминерализации органической молекулы. Химическим анализом и методами ИКС, ДТА и РЭМ определены состав и свойства модифицированных образцов гуминовых кислот. Показана сложность состава исследуемых образцов. Рассчитанные по результатам элементного анализа значения Н/С показывают появления в структуре модифицированных гуминовых кислот алифатических структур. Изменение атомных отношении О/С от 0,40 до 0,48 свидетельствуют, что образцы, модифицированные азотной кислотой характеризуются большим содержанием кислородсодержащих групп, чем модифицированные серной кислотой. На основании данных функционального анализа выявлено, что модификация способствует повышению содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. Результаты термического анализа показывают, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами способствует образованию термически более устойчивых молекул.

Гуминовые вещества представляют группу сложных природных многофункциональных высокомолекулярных соединений, содержащих ароматические и гидроароматические структуры и периферийную часть. Благодаря высокой химической активности гуминовые соединения участвуют в различных реакциях. Вследствие этого гуминовые кислоты могут быть использованы в качестве сорбентов и детоксикантов неорганических и органических веществ [1-6], а химическая модификация способствует повышению их сорбционных и протекторных свойств [7-13]. Проведенный анализ научной литературы показал, что модификацию гуминовых соединений в основном осуществляют путем сополимеризации и сополиконденсации гуминовых кислот с синтетическими полимерами и органическими веществами в присутствии различных инициаторов. Для модификации применяют также методы озонирования, галогенирования и окисления азотной кислотой. Эти процессы осуществляются в «жестких условиях» с использованием высоких температур, концентрированных растворов и катализаторов. При этом большинство существующих методов модификации гуминовых соединений направлено на изучение их структуры. В связи с этим, важнейшей задачей является проведение процесса модификации в «мягких условиях» и получение модифицированных гуминовых веществ с заданными химическими свойствами.

Целью данной работы является исследование процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот и определение влияния природы кислотного реагента на состав и свойства модифицированных гуминовых кислот.

Материал и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали гуминовую кислоту, выделенную из бурых углей Ой-Карагайского месторождения (Алматинская обл.), которая имеет следующую характеристику, в мас.%: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 38,42; C^{daf} – 60,17; H^{daf} – 4,20; O^{daf} –28,09; N^{daf} – 1,43. Для модификации гуминовой кислоты использовали 1% растворы серной и азотной кислот, процесс проводили в течение 120 мин при температуре 20°С и соотношении Т:Ж = 1:3.

ИК-спектроскопическое исследование проводили на ИК-Фурье-спектрометре модели «Thermo Electron» (фирма Nicolet 5700, США) в диапазоне волновых чисел 4000-400 $см^{-1}$. Термогравиметрические анализы осуществляли на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы «МОМ» (Будапешт) в воздушной среде в диапазонах температур от 20 до 1000°С, режим нагрева – динамический (dT/dt = 10 град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3, навеска образца – 300 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой: TG=100 мг=500 μV, ДТА=250 μV, ДТG=500 μV, Т=500 μV. Микроструктуру полученных образцов исследовали на электронно-зондовом микроанализаторе «JXA-8230» фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА.

Выход гуминовых кислот в исследуемых образцах определяли по стандартному методу [14], количество карбоксильных групп и фенольных гидроксилов устанавливали кальций-ацетатным и баритовым методами [15].

Результаты и их обсуждение

Химическими и физико-химическими методами установлен состав и свойства модифицированных серной и азотной кислотами образцов гуминовых кислот.

Из результатов элементного анализа (таблица 1) следует, что полученные образцы по содержанию С, Н, N и О не входят за рамки, установленные для гуминовых соединений [14, 17]. Данные элементного анализа показывают изменения, происходящие в структуре полученных образцов. Так, из результатов, приведенных в таблице 1 видно, что содержания углерода уменьшается. Это свидетельствует об углублении процессов окисления, протекающего как по алифатической, так и по ароматической части. Такая же закономерность в уменьшении содержания водорода обусловлена разной степенью гидролитических изменений, происходящих под действием серной и азотной кислот. Незначительное изменение содержания атомов азота обусловлено присутствием в гуминовых соединениях устойчивых азотсодержащих фрагментов. Установлено, что в образце

МСГК-1 атомное отношение Н/С составляет 0,81, а в образце МАГК-1 – 0,74. Увеличение этого показателя для модифицированных образцов свидетельствует о появлении в их структуре алифатических структур. Изменение атомного отношения О/С от 0,40 до 0,48 свидетельствует о различном степени окисленности полученных образцов и возрастании количества гидроксильных (спиртовых и фенольных), карбоксильных, хинонных и др. кислородсодержащих групп в их структуре.

Таблица 1 – Элементный анализ модифицированных образцов гуминовых кислот

Образцы	Весовые, %				Атомные, %				Атомные соотношение	
	C	H	N	O	C	H	N	O	H/C	O/C
МСГК-1	58,25	3,90	1,55	31,10	44,91	36,12	1,02	17,97	0,81	0,40
МАГК-1	55,41	3,46	1,68	34,82	44,13	33,27	1,16	20,97	0,74	0,48
МСГК – модифицированная серной кислотой гуминовая кислота; МАГК – модифицированная азотной кислотой гуминовая кислота										

На основании данных функционального анализа (таблица 2) установлено, что повышение суммарного содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, по-видимому, связано с увеличением глубины окислительно-гидролитической деструкции органической молекулы, заключающейся в разрыве ангидридных, эфирных и сложно-эфирных связей и деминерализацией гуминовых кислот при обработке минеральными кислотами [17]. Различное содержание карбоксильных групп, принадлежащих к алифатическим и ароматическим фрагментам, обладающих различной функциональной активностью может оказывать влияние на сорбционную способность модифицированных гуминовых кислот. Например, при модификации гуминовых кислот серной кислотой содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксилов составляет соответственно 2,0516 и 0,5394 мг-экв на 100 г органической массы, а при использовании для модификации азотной кислоты соответственно – 2,1884 и 0,5736 мг-экв/г.

Таблица 2 – Изменение содержания функциональных групп в модифицированных образцах

Образцы	Содержание кислых групп, мг-экв/г		
	COOH	$OH_{фен.}$	$COOH+OH_{фен.}$
МСГК-1	2,0516	0,5394	2,5910
МАГК-2	2,1884	0,5736	2,7620

Как известно, число характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых на ИК-спектрах, дают представление о строении индивидуального соединения или о компонентном составе сложных веществ [15, 16, 18]. Например, анализ данных ИКС (рисунок 1) свидетельствует о многокомпонентности и сложности состава исследуемых образцов. Так, широкие интенсивные полосы с максимумом поглощения при 3420-3400 и 3140-3100 $см^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями ОН-групп различного характера, связанных межмолекулярными водородными связями. Среди других групп в области 3140-3100 $см^{-1}$ заметным поглощением могут обладать группы N-H в структуре амида и аминов, связанных также водородными связями, однако их содержание в гуминовых кислотах мало по сравнению с ОН-группами и их роль в формировании данной полосы, вероятно, невелика. Полосы поглощения в области 1720-1700 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям -С=О-связей карбоновых кислот, при 1620-1600 $см^{-1}$ – валентным колебаниям сопряженных двойных связей С=С ароматических фрагментов, также С=О и COO^--групп, в области 1400-1390 и 1260-1240 $см^{-1}$ – связям С-О карбоновых кислот, сложных эфиров, О-Н фенолов; при 1145-1140 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям О-Н групп спиртов; в области 860-850, 620-610 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям С-Н в гетероциклических ароматических соединениях. Из рисунка 1 видно, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами способствует увеличению интенсивности указанных полос поглощения.

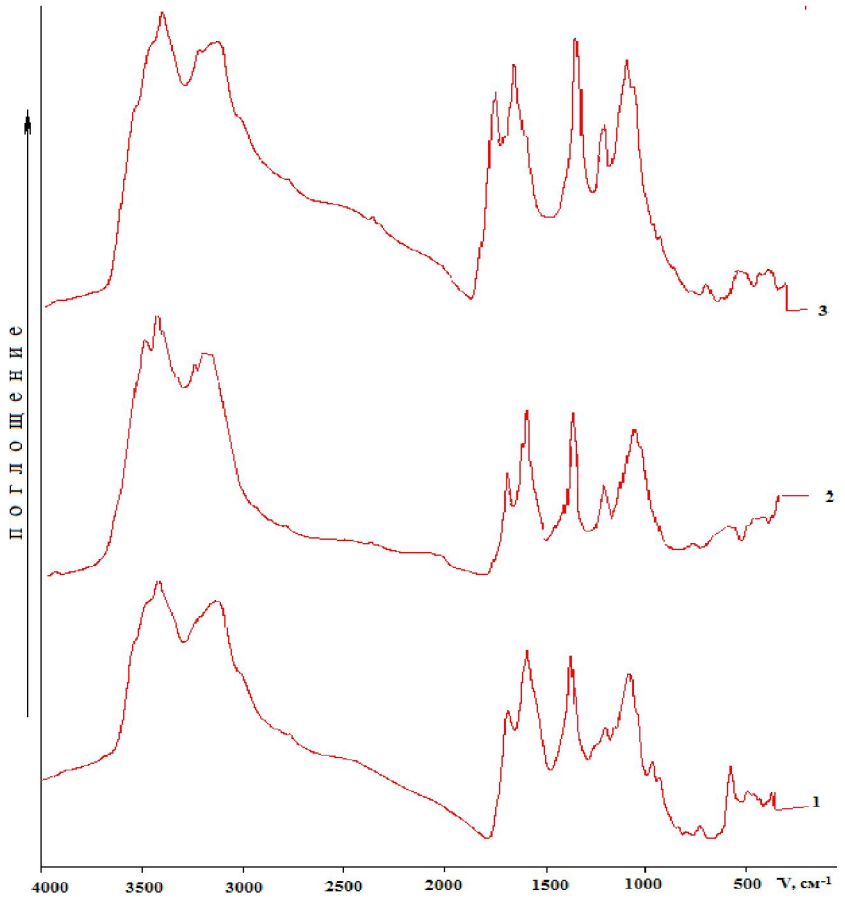
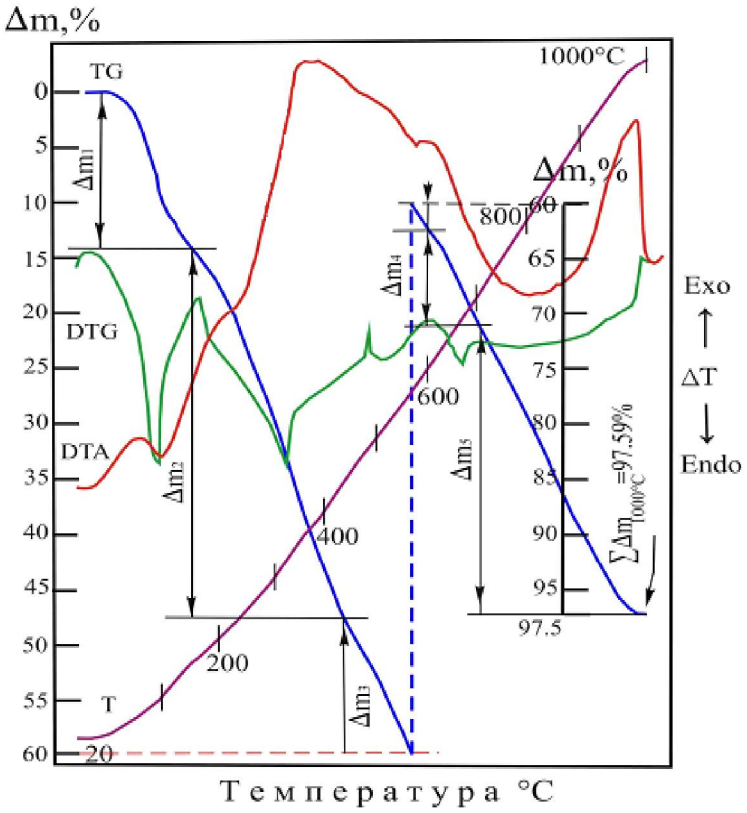


Рисунок 1 – ИК-спектры немодифицированных (1),
модифицированных серной (2) и азотной (3) кислотами образцов гуминовых кислот

Методом термического анализа изучено влияние модификации минеральными кислотами на структуру гуминовых кислот (рисунок 2). Установлено, что обработка гуминовой кислоты серной и азотной кислотами изменяет общий характер термических кривых. На кривых модифицированных образцов имеются пять пиков: на начальных стадиях нагрева до <200°С протекают дегидратационные процессы, экзотермический эффект в интервале 400-440 °С связан расщеплением макромолекулы гуминовых кислот и частичным окислением алифатических структур. Характерной для этого интервала является термическая деструкция кислородсодержащих фрагментов гуминовых кислот, в частности, различных функциональных групп [19, 20], тепловые эффекты при 550-570 и 600-650°С обусловлены со вторичными процессами ароматизации и конденсации, деструкцией склетных углерод-углеродных и углерод-кислородных мостичных структурных связей. Кривые потери веса указанных образцов зафиксировали выброс в атмосферу от ~63 до ~83% углекислого газа. Тепловые эффекты при 800-810 и 900-920 °С связаны разрушением минеральной части и образованием оксидов металов. Полученные данные свидетельствуют, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами приводит к изменению не только минеральной, но и органической части, т.е. меняется величина пиков, происходит смещение их максимумов в более высокотемпературную область.

На рисунке 3 приведены электронно-микроскопические снимки исследуемых образцов, которые представлены зернами различной величины. Структура и внешний вид модифицированных образцов (рисунок 3 б и в) значительно различаются по сравнению с немодифицированным образцом гуминовой кислоты (рисунок 3 а). Модифицированные образцы состоят из более мелких частиц. Форма частиц преимущественно неправильная. Наблюдаются редкие крупные частицы, имеющие игольчатую форму.

а



б

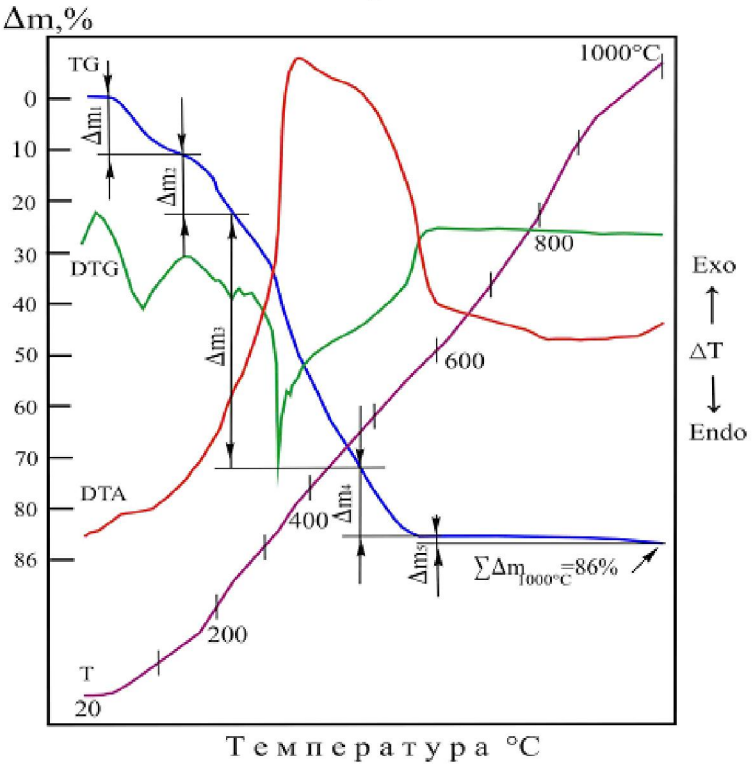


Рисунок 2 – Термограммы образцов гуминовых кислот, полученных при модификации серной (а) и азотной (б) кислотами