УДК 547.992.2: 662.73

Л. Г. Сивакова, Г. М. Ротова, Н. П. Лесникова, Н. М. Ким

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Гуминовые вещества (ГВ) – это природные соединения, которые входят в состав торфа, бурых углей, почв и сапропелей. В зависимости от стадии углефикации, петрографического состава и степени окисленности они имеют определенные различия по элементному составу, степени конденсированности молекул, количеству функциональных групп, молекулярной массе, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов. Полифункциональный характер гуминовых кислот (ГК) и их солей (гуматов) определяют широкое применение их в качестве регуляторов структурно-механических свойств и устойчивости дисперсных систем, биологически-активных веществ, ионообменников и комплексообразователей.

В настоящей работе предложен метод исследования электрокинетических свойств гуминовых веществ разной природы. Получены количественные зависимости, необходимые для изучения адсорбционных и других поверхностных явлений в системе уголь – гуминовые вещества.

Объектами исследования были гуминовые вещества, выделенные из верхового торфа Крапивинского месторождения Кемеровской области (обменная кислотность pH 5,0; степень разложения R = 25%) и бурого угля месторождения Тисульское участок Кайчакский пласт Итатский основной (табл.1).

"Свободные" гуминовые вещества выделяли по ГОСТ 9517-76 раствором щелочи. Суммарное содержание кислых групп гуминовых кислот торфа составляет 6,5 мг-экв/г, а гуминовых кислот бурого угля – 6,7 мг-экв/г. В табл. 2 приведены данные элементного и функционального анализа ГК, полученных из торфа и бурого угля.

Гуминовые вещества, имея гидрофильные функциональные группы при ядре и в боковых цепях, проявляют свойства поверхностно-активных веществ. При малых концентрациях гуматы бурого угля снижают поверхностное натяжение воды с $72 \cdot 10^{-3}$ до $55 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, а гуматы торфа – до $64 \cdot 10^{-3}$Дж/м^2. Смачивание запрессованной таблетки из каменного угля марки Д щелочными реагентами гуминовых веществ с разной концентрацией ГК показало уменьшение угла смачивания, вплоть до полного смачивания.

При наложении электрического поля макромолекулы гуминовых веществ движутся к положительно заряженному электроду. Гуминовые вещества имеют насыщенную окраску, что позволяет определять дзета-потенциалы по линейной скорости движения окрашенной границы в электрическом поле. Поскольку дзета-потенциал зависит от содержания функциональных групп, метод электрофоретического определения дзета-потенциала можно использовать для экспресс-анализа количественных характеристик ГВ.

Определение электрокинетического дзета-потенциала проводили по скорости электрофореза. Скорость электрофореза определяют методом передвигающейся границы. Сущность метода заключается в наблюдении за перемещением в электрическом поле границы раздела между исследуемым раствором и находящимся над ним раствором некоагулирующего электролита (боковая жидкость). Исследуемый раствор и боковая жидкость должны отличаться по цвету.

Для определения скорости электрофореза использовали градуированную U-образную трубку, соединённую электролитическими ключами с растворами $CuSO_4$, в которые опущены медные электроды, миллиамперметром и источником тока (рис.1).

В U-образную трубку наливали исследуемый раствор гуминовых веществ до первой метки снизу. Сверху осторожно с помощью шприца по стенке трубки то с одной, то с другой стороны добавляли боковую жидкость (0,01н KCl), так

Таблица 1. Технический и элементный анализ торфа и бурого угля

Объект	Результаты анализа					
	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O+N+S)^{daf}$
Торф	11,2	13,4	72,6	46,77	8,08	45,15
Уголь	28,4	15,22	46,46	68,26	5,40	26,34

Таблица 2. Характеристики гуминовых кислот торфа и бурого угля

ГК	Элементный состав, % на *daf*		Атомные отношения		Выход, % на *daf*	Содержание кислых групп, мг-экв/г на *daf*
	C	H	C/H	H/C		
ГК торфа	45,08	5,49	0,68	1,46	32,4	6,5
ГК угля	54,23	6,54	0,69	1,45	16,9	6,7

чтобы образовалась чёткая граница между двумя жидкостями. Затем в каждое колено U-образной трубки осторожно помещали электролитические ключи, соединяя её с электродами. С помощью источника тока подавали напряжение и следили за перемещением границы раздела по градуированному колену трубки во времени.

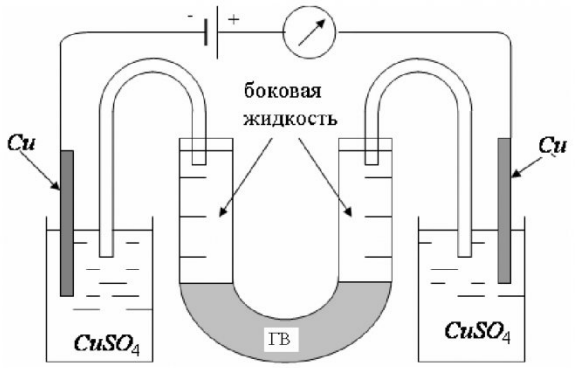

Рис.1. Схема прибора для проведения электрофореза ГВ

Для расчёта дзета-потенциала необходимо знать электропроводности исследуемого раствора $æ_р$ и боковой жидкости $æ_{б.ж}$. В качестве стандартного раствора использовали 0,02н KCl, удельная электропроводность которого 0,276 См/м. По сопротивлению раствора KCl и его электропроводности нашли константу сосуда $K = æ_{KCL} \cdot R_{KCl}$, в котором определяли сопротивление. По измеренным значениям сопротивлений и константе сосуда рассчитали удельные электропроводности исследуемого раствора и боковой жидкости и определили среднее значение электропроводности $æ = ½(æ_р + æ_{б.ж})$.

Значение градиента потенциала (H,В/м) определяли rfr

$$H = I / (æ \cdot S),$$

где I – сила тока, А; æ – среднее значение удельной электропроводности, См/м; S – площадь сечения боковых колен сосуда, м^2.

Зная градиент потенциала, путь пройденный границей раздела (l,м) за определённое время (τ,с), рассчитывали электрофоретическую подвижность

$$U_\circ = \frac{l}{\tau H} \quad \text{м}^2/\text{с}\cdot\text{В})$$

.Значение электрокинетического потенциала в вольтах :

$$\xi = \frac{\eta U_\circ}{\varepsilon_\circ \varepsilon},$$

где η – вязкость среды, Па·с; $\varepsilon_о$ – электрическая постоянная $8{,}85\cdot10^{-12}$,Ф/м; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Вязкость среды была принята за 10^{-3} Па·с, а относительная диэлектрическая проницаемость среды за 81.

Используя данную методику, мы определили электрофоретическую подвижность и электрокинетический потенциал растворов «свободных» гуминовых веществ бурого угля и торфа различных концентраций (табл. 3, 4).

Выбор концентрации ГВ определялся насыщенностью окраски, позволяющей провести исследование. Работы, проведённые ранее [1, 2] показали, что ГК бурого угля содержат большее количество сопряжённых ненасыщенных связей и соответственно имеют большую оптическую плотность в видимой области излучения. Поэтому метод электрофоретической подвижности можно применять для гуминовых веществ бурого угля на порядок ниже по концентрации, чем для гуминовых веществ торфа. Верхняя граница концентрации также зависит от содержания ГВ в объекте и степени его извлечения данным реагентом.

Для более насыщенных растворов гуминовых веществ торфа было зафиксировано разделение исследуемого раствора на две фракции: «светлую» и «тёмную». Под действием электрического тока образовалось две границы раздела, двигающиеся с разной скоростью. Полагаем, что произошло фракционирование на соли фульвокислоты (светлая часть) и соли гуминовой кислоты (тёмная часть). Фульвокислоты имеют гораздо большую электрофоретическую подвижность и соответственно больший дзета-потенциал.

На рис.2. представлены спектры фульвокислот, полученных в одинаковых условиях выделения «свободных» гуминовых кислот угля и торфа по ГОСТ 9517-76. Вид спектральной зависимости в данном диапазоне длин волн идентичен для обеих кислот. Возможно большее содержание аминогрупп в фульвокислотах торфа, поскольку наблюдается резкий подъём в области 340 нм. На

Таблица 3. Электрофоретическая подвижность и дзета-потенциал гуминовых веществ бурого угля

С, мг/мл	0,5	0,65	1,0	2,0	4,0	6,0	63,25
$U_о\cdot10^7$,Ф/м	1,35	1,61	1,46	1,85	2,56	2,56	0,98
ξ,В	0,18	0,25	0,20	0,26	0,36	0,36	0,14

Таблица 4. Электрофоретическая подвижность и дзета-потенциал гуминовых веществ торфа

С, мг/мл	3,40	4,86	7,29	
			тёмная	светлая
$U_о\cdot10^7$,Ф/м	0,55	0,59	1,10	2,89
ξ,В	0,08	0,09	0,15	0,40

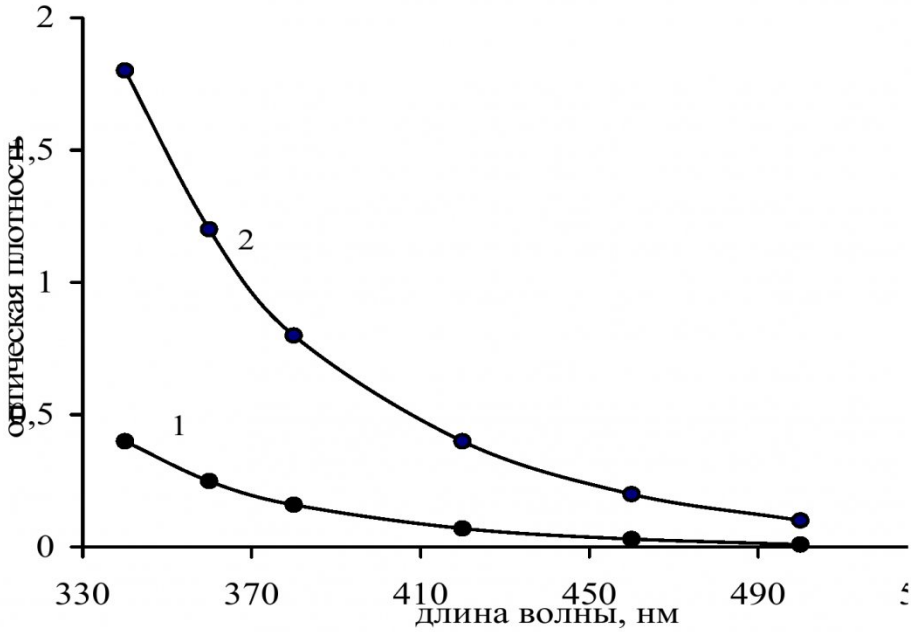

Рис.2. Спектры поглощения фульвокислот угля(1) и торфа (2)

данной длине волны оптическая плотность для фульвокислот торфа также превышает оптическую плотность для гуминовых кислот торфа. Содержание фульвокислот в гуминовых веществах угля значительно меньше, чем фульвокислот в гуминовых веществах торфа. Этим можно объяснить отсутствие явного фракционирования гуминовых веществ угля при электрофорезе.

В научной литературе обычно приводятся данные по содержанию функциональных групп в ГК для объяснения многих свойств и сравнения ГК разной природы. Эти определения проводятся трудоёмкими химическими методами анализа. Для определения карбоксильных и фенольных групп сначала осаждают нерастворимые в воде гуминовые кислоты подкислением до pH=2. Далее идут сложные операции фильтрации, и сушки при 70°С. После химического анализа сухих ГК получается информация только об функциональных группах одной фракции гуминовых веществ – гуминовых кислотах. Информация по фульвокислотам, которые растворимы в воде и уходят при анализе вместе с фильтратом, отсутствует. Особенность электрофоретического метода исследования растворов «свободных» гуминовых веществ состоит в возможности анализировать и получать количественную информацию о солях фульфо- и гуминовых кислот в совместном присутствии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сивакова Л. Г., Лесникова Н. П., Ким Н. М., Ротова Г. М.* Физико-химические свойства гуминовых веществ // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2007. – №2.– С. 88–91.

2. *Сивакова Л. Г., Лесникова Н. П., Ким Н. М., Ротова Г. М.* Гуминовые вещества торфа и бурого угля. // Сб. мат. X межд. н.-пр. конф. «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты», 15-18 мая 2007г. Кемерово. – Кузбасс. гос. техн. ун.-т., Кемерово, 2007. – С. 101–103.

Авторы статьи:

Сивакова Лариса Григорьевна – канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс КузГТУ Тел. 3842- 37- 02- 70.

Лесникова Наталья Петровна – канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс КузГТУ Тел. 842-36-90-27.

Ким Нина Михайловна – канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс КузГТУ Тел.3842-54- 98- 09.

Ротова Галина Михайловна – канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс КузГТУ Тел. 3842-25- 07- 16.