

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тетерина Н.Н., Сабиров Р.Х., Сквирский Л.Я., Кириченко Л.Н. Технология флотационного обогащения калийных руд. – Пермь, ОГУП «Соликамская типография», 2002. – 484 с.
2. Пойлов В.З. Основы технологий некоторых кристаллических продуктов с заданными свойствами: дис. ... д-ра техн. наук. – Пермь, 1998. – 485 с.
3. Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. – М.: МИСиС, 2005. – 240 с.
4. Вахрушев В.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К., Кузьминых К.Г. Исследование процесса выщелачивания флотоконцентрата хлорида калия // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. – 2010. – № 11. – С. 53–61.
5. Гулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х кн. Кн. 1. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
6. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
7. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 272 с.

Поступила 18.09.2012 г.

УДК 543.544.45

### ЗАКРЕПЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ ЧЕРЕЗ СЛОЙ ПОЛИМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

О.В. Ветрова\*, М.С. Бурметьева\*\*, М.А. Гавриленко

\*Институт мониторинга климатических и экологических систем ТНЦ СО РАН

\*\*Томский государственный университет

Томский политехнический университет

E-mail: dce@mail.ru

*Предложен сорбент на основе гуминовых кислот, нанесенных на силикагель через промежуточный слой полигексаметиленгуанидина, и изучены его сорбционные свойства по отношению к основным органическим загрязнителям водных сред. Рассчитаны константы стабильности комплексообразования и показана эффективность закрепления гуминовых кислот через аминоксодержащий полимер.*

#### Ключевые слова:

*Гуминовые кислоты, полигексаметиленгуанидин, силикагель, сорбция.*

#### Key words:

*Humic acids, polyhexamethyleneguanidine, silica-gel, sorption.*

В качестве сорбентов для очистки водных сред, загрязненных разнообразными отходами производств и химических процессов, применяется множество материалов естественного и искусственного происхождения: песок, глины, древесина, активированные угли, в т. ч. сорбенты на основе торфа [1–4]. Для этой цели используют как непосредственно торф, так и продукты его механического и химического модифицирования, включая минеральные вещества, связующие различной природы или наночастицы [5–9]. Определяющей сорбционной характеристикой являются константы стабильности комплексов, образуемых между сорбатами и гуминовыми кислотами (ГК). В настоящей работе изучена сорбционная способность и физико-химические характеристики ГК на поверхности силикагеля, закрепленных через слой полигексаметиленгуанидина.

Работа проведена на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парофазного ввода пробы Agilent 7694E Headspace Sampler. В работе использовали капиллярную колонку DB-5: длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, делитель потока 1:1. Скорость прохожде-

ния газа через колонку 4 мл/мин. Температура детектора и инжектора составляла 320 °С, использовали делитель потока 1:40, скорость гелия 2 мл/мин. Режим программирования температуры: 90...300 °С при скорости 10 град/мин и 13 мин при 300 °С.

В качестве источника гуминовых кислот использовали низинный торф со степенью разложения 22 %, предоставленный ИМКЭС ТНЦ СО РАН. Первоначально 100 г торфа растирали под сито с диаметром ячеек 2 мм, затем добавляли смесь этанол: гексан (1:1) до соотношения 3:1, затем жидкую фазу отфильтровывали. Твердый остаток промывали 0,1 моль/л HCl, встряхивая в течение часа для удаления остатков кремневых кислот, глины и карбонатов. Затем к обработанному торфу добавляли 900 мл 0,1 М NaOH, перемешивали на вибросмесителе 4 ч, выдерживали при комнатной температуре 12 ч и центрифугировали при 3000 об/мин. К щелочному экстракту добавляли 100 мл 5 н. HCl до pH=1, выдерживали при комнатной температуре 12 ч, затем также центрифугировали при 3000 об/мин. Полученный осадок гуминовых кислот промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при комнатной температуре. Выход ГК составил 21,9 % мас.

Иммобилизацию ГК на силикагеле проводили двумя способами. В выпарительную чашку объемом 40 см<sup>3</sup> насыпали 9,0 г силикагеля L100/400 и смачивали водой. Гуминовые кислоты массой 10 % от массы носителя растворяли в 0,1 н. NaOH и добавляли к силикагелю. После испарения жидкости сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и снова высушивали.

Для иммобилизации вторым способом использовали полигексаметиленгуанидина гидрохлорид (ПГМГ), поскольку он содержит активные NH<sub>4</sub><sup>+</sup> группы, образующие прочные связи с поверхностным слоем гуминовых кислот и таким образом создает прочное связывание с поверхностью силикагеля. В выпарительную чашку насыпали 9,0 г силикагеля L100/400 и смачивали 20 мл 1 % раствора ПГМГ в воде. После испарения жидкости нанесение ГК производили способом, описанным выше.

Точная концентрация нанесенных ГК определена термогравиметрическим анализом на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 PC Luxx [10]. Титрованием 0,01 М NaOH получены полная кислотность 7,0 ммоль/г, группы COOH 4,6 ммоль/г и фенольной OH группы 2,4 ммоль/г. Комплекс TriStar 3020 с программным управлением использовали для исследования морфологии поверхности. Структура промежуточного слоя полимера, а также характеристики исходного и модифицированного сорбентов представлена на рис. 1 и в табл. 1.

**Таблица 1.** Данные морфологии поверхности модифицированных сорбентов

Сорбент	$S_{уд}(ВЕТ)$ , м <sup>2</sup> /г ( $S_r=0,10$ )	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Размер пор, Å
Силикагель L100/400	392	0,63–0,70	56,01–52,09
Силикагель+ГК	258	0,59–0,63	85,9–73,8
Силикагель+ГК+ПГМГ	200	0,37–0,39	61,17–53,33

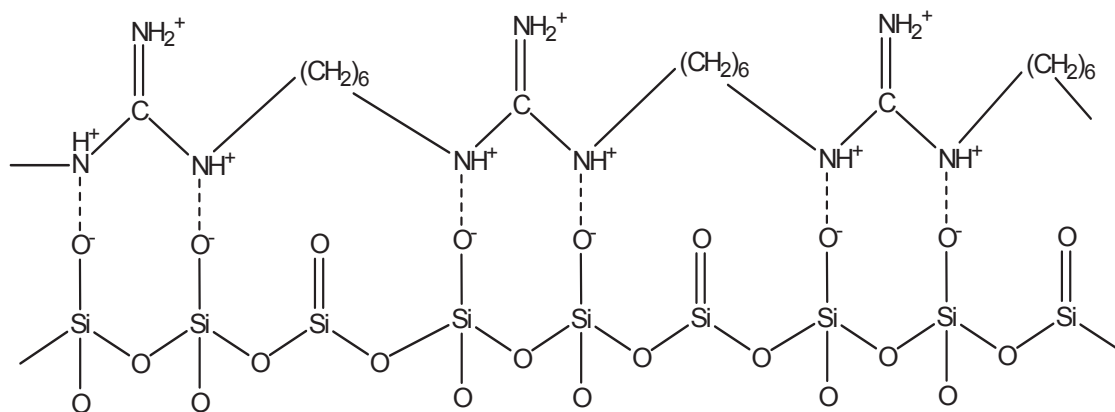
Как известно, ГК в свободном состоянии образуют стабильные комплексы с ионами металлов и эффективно связывают органические молекулы. Воспроизводимость сорбционных свойств проявляется после закрепления ГК на поверхности

различных матриц [11, 12]. Иммобилизация гуминовых веществ на поверхность модифицированного силикагеля происходит за счет образования большого количества водородных связей, а также амидных связей между карбоксильными группами гуминовых кислот и аминогруппами ПГМГ.

В качестве модельных растворов при изучении сорбционной способности ГК на силикагеле использованы растворы фенолов, алкилбензолов и диалкиламинов с концентрацией 0,1 % (табл. 2). Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон-концентратор водный раствор модельного раствора тестового вещества со скоростью 1 мл/мин. Для создания потока образца через сорбент использовали микронасос Gilson Minipuls 2 (США). Раствор после прохождения через концентратор помещали в 10 мл виал с герметично закрытой пробкой и проводили термодесорбцию в сорбционную петлю-ловушку при 180 °С в течение 20 мин, затем в газовую линию хроматографа. В статическом варианте аликвоту объемом 5 мл помещали в герметично закрытый виал объемом 10 мл, содержащий 100 мг сорбента, затем 20 мкл раствора термостатировали при 90 °С в течение 12 мин, что обеспечивает полный перевод жидкости в паровую фазу и, таким образом, соответствие компонентного состава раствора и анализируемой паровой пробы.

**Таблица 2.** Результаты исследований сорбционной емкости сорбента с 10 % ПГМГ и 7,2 % ГК

Вещество	Статическая сорбционная емкость, мг/г	Динамическая сорбционная емкость, мг/г
Гептан	12	105
Диметиламин	8	70
Диэтиламин	9	90
Фенол	9	160
2-метилфенол	9	145
Гидрохинон	34	210
3-хлорфенол	31	185
Толуол	18	140
2,3-диметилбензол	21	140



**Рис. 1.** Схема иммобилизации полигексаметиленгуанидина на поверхности силикагеля

Кинетические зависимости показали, что сорбция тестовых веществ достигается в течение нескольких минут, за исключением диалкиламинов на сорбенте, модифицированном совместно ГК и ПГМГ. Предположительно, низкая скорость их сорбции обусловлена установлением равновесия между аминогруппами модельного раствора и аминогруппами поверхности ПГМГ. Различия в кинетике сорбции алкилбензолов отмечено не было. Таким образом, полученный сорбент может быть использован для очистки воды от широкого круга органических веществ, включающих компоненты нефтепродуктов, амины и фенолы.

Выводы относительно пористой структуры исследуемых сорбентов, полученные путем анализа изотерм адсорбции, подтверждаются расчетами эффективных диаметров пор из десорбционных ветвей изотерм по уравнению Кельвина. Следует отметить, что кривые распределения пор по размерам находятся в полном соответствии с анализом изотерм адсорбции и петель гистерезиса и также указывают на сдвиг пористости образцов в процессе модифицирования в сторону увеличения доли мезопор. Модифицирующая фаза, покрывая тонким слоем поверхность носителя, приводит к уменьшению пористости в области микропор и увеличению количества мезопор в интервале 5...10 нм. Так, например, если для исходного силикагеля диаметр преобладающих в интервале применимости метода пор составляет величину 1,8 нм, то для образца, содержащего ГК, – 4,5 нм, ГК+ПГМГ – 6...9 нм.

Получены термограммы модифицированных сорбентов для оценки термической устойчивости сорбционного слоя. На термограмме сорбента ГК без нанесения полимера (рис. 2) присутствуют три пика, один из них эндотермический, обусловлен-

ный испарением воды с поверхности силикагеля. Пик при температуре 792 °С связан с отщеплением групп воды из объема кремнеземных частиц. Экзотермический пик – при температуре 303,4 °С. Общая потеря массы составила 11,17 %.

На термограмме сорбента с нанесенным полимером имеются пять пиков. Первый пик при температуре 64,5 °С является эндотермическим. Пики при температурах 240, 340, 481 °С, по-видимому, связаны с окислением продуктов распада. Пик при 883 °С связан с отрывом ОН-групп из объема частиц. Полное выгорание происходит при 600 °С. Потеря массы составляет 21,56 %.

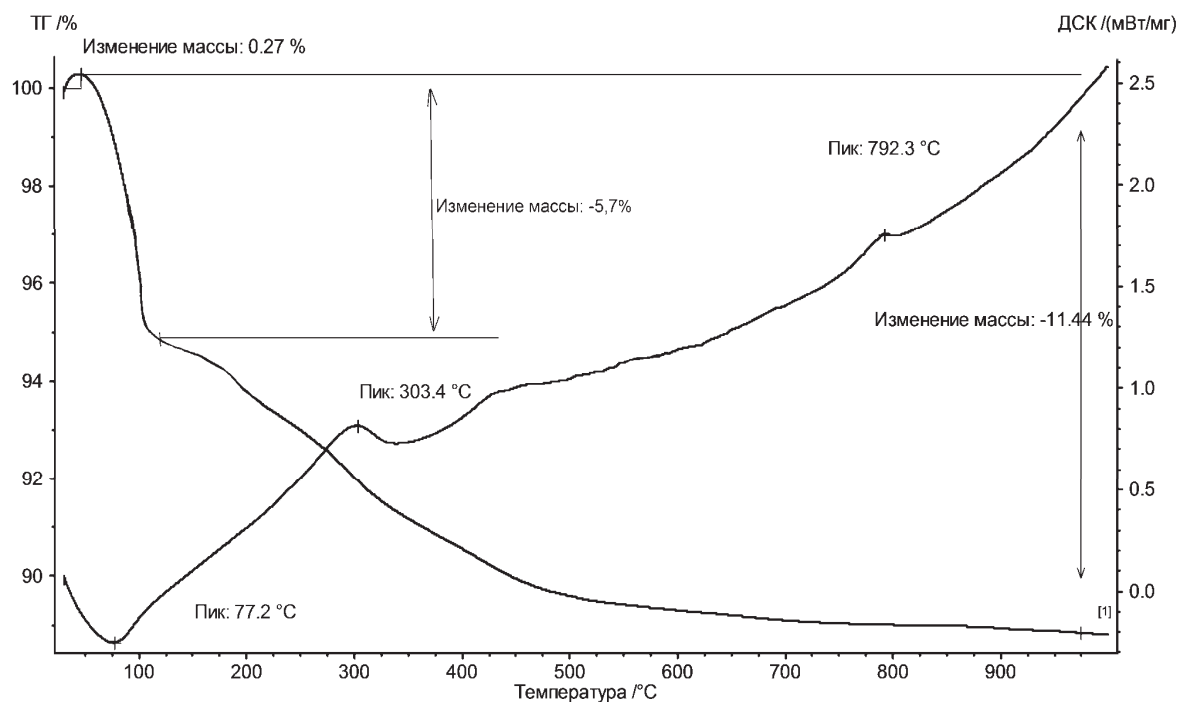
Измерения биологической активности сорбционного слоя проводили на приборе Water Test с диапазонами рН 0...14, редокси-потенциала –1000...1000 мВ, проводимости 0...500 Ом и температуры 0...60 °С. Предварительно прибор калибровали по стандартным буферным растворам с рН 4 и 7. Значение биологической активности гН<sub>2</sub> рассчитывали по формуле

$$гН_2 = \frac{Eh \cdot 0,001 + 0,06рН}{0,03}$$

методом Винцента [13] на основании измерения значений рН и редокс-потенциала гН<sub>2</sub> (табл. 3).

**Таблица 3.** Средние значения параметров биологической активности

Объект	рН	T, °С	μ, Ом·10 <sup>5</sup>	Red-Ox	гН <sub>2</sub>
ГК	7,1±0,1	24,4±0,3	152,0±18	320,7±17	23,9±0,1
ГК на силикагеле	7,4±0,1	24,3±0,2	324,7±21	271,0±29	24,0±0,1
ГК+ПГМГ на силикагеле	6,8±0,1	23,6±0,2	353,3±20	240,3±12	21,7±0,1



**Рис. 2.** Термограмма сорбента ГК

По полученным результатам значений рН, гН<sub>2</sub>, тм можно сделать вывод, что полученные данные укладываются в норму значений для безопасных биологических сред [14].

#### Выводы

Получены сорбенты на основе закрепленного слоя гуминовых кислот с прочным связыванием через промежуточный слой ПГМГ, который обеспечивает координацию функциональных групп ГК с собственными аминогруппами. Термическим анализом установлена устойчивость гуминового слоя, нанесенного на поверхность силикагеля, и его температура разложения. В обоих случаях нанесенный слой устойчив до температуры 200 °С. В случае чистого силикагеля потеря массы

составила 6,26 %, в случае сорбента без нанесения полимера 11,17 %, для сорбента с нанесенным слоем полимера общая потеря массы составила 21,56 %.

Определены параметры сорбции гуминовыми сорбентами основных водных токсикантов (аминов и фенолов). Закрепленные ГК имеют хорошие сорбционные характеристики для широкого ряда веществ и могут использоваться как потенциальные недорогие экологически чистые сорбенты на основе природного сырья для удаления органических загрязнителей (как гидрофильных, так и гидрофобных) при переработке и очистке промышленных сточных вод и при очистке питьевой воды.

*Работа проведена в рамках темы 1.78.2012 госзадания «Наука».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Alexandre G.S. Prado, Barbara S. Miranda, Luiz F. Zara Adsorption and thermochemical data of divalent cations onto silica gel surface modified with humic acid at solid/liquid interface // J. of Hazard. Mater. – 2005. – V. 120. – P. 243–247.
- Alexandre G.S. Prado, Barbara S. Miranda, José A. Dias. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface // J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 242. – P. 137–143.
- Dan Luo, Qiong-Wei Yu, Hong-Rui Yin, Yu-Qi Feng Humic acid-bonded silica as a novel sorbent for solid-phase extraction of benzo [a] pyrene in edible oils // J. Analytica Chimica Acta. – 2007. – V. 588. – P. 261–267.
- Petrović M., Kaštelan-Macan M., Horvat A.J.M. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles // J. Water, Air and Soil Pollution. – 1999. – V. 3. – P. 41–56.
- Macásek F., Ibrahim S. Shaban, Mátel L. Cesium, strontium, europium (III) and plutonium (IV) complexes with humic acid in solution and on montmorillonite surface // J. of Radioanalyt. and Nucl. Chem. – 1999. – V. 241. – P. 627–636.
- Александров И.В., Канделаки Г.И., Куликова И.П. Цеолит-гуминовые сорбенты для очистки сточных вод // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4–5. – С. 136–142.
- Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. и др. Технический анализ торфа. – М: Недра, 1992. – 431 с.
- Юдина Н.В., Тихов В.И. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. – 2003. – № 1. – С. 93–96.
- Наумова Л.Б., Минакова Т.С., Чернов Е.Б., Екимова И.А. Особенности процессов адсорбции-десорбции паров воды на исходных и модифицированных образцах торфа // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 5. – С. 395–399.
- Митькина В.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Определение термодинамических параметров процесса адсорбции на наноразмерном железоуглеродном сорбенте // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 24–27.
- Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – Москва, 2000. – 289 с.
- Гавриленко М.А. Концентрирование ацетата токоферола на поверхностном слое ацетилацетоната никеля // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 571–573.
- Yates L. M., von Wandruszka R. Effects of pH and Metals on the Surface Tension of Aqueous Humic Materials // Soil Science Society of America Journal. – 1999. – V. 63. – № 6. – P. 1645–1649.
- ГОСТ 29188.2–91. Изделия косметические. Метод определения водородного показателя, рН. – 23 с.

*Поступила 28.08.2012 г.*