



УДК 631.4

М.П. Сартаков

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ СРЕДНЕГО ПРИОБЬЯ

Ключевые слова: гуминовые кислоты, адсорбция, Среднее Приобье, изотермы, Ленгмюр, БЭТ, торфы, ботанический состав, степень разложения, диаметр пор, биоциды.

Введение

Необходимость изучения состава и свойств гуминовых кислот, обеспечивающих реабилитацию загрязненных почв и вод, в настоящее время растет в связи с увеличением разнообразия и стабильности, применяемых в сельском хозяйстве биоцидов (гербицидов, пестицидов, фунгицидов и др.). В результате антропогенного фактора регулярное применение биоцидов в сельском хозяйстве оказывает токсическое действие на объекты окружающей среды [1, 2].

При этом почва и водоемы выступают либо в качестве приемника биоцидов, где они разлагаются и откуда постоянно перемещаются с водными потоками в растения и живые организмы, либо в качестве хранилища, где некоторые из биоцидов могут находиться продолжительное время без разложения.

Возможность использования гуминовых кислот в качестве сорбентов при рекультивации загрязненных сред требует изучения их адсорбционной способности.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования нами были использованы препараты гуминовых

кислот, выделенных из поверхностных слоев различного типа и вида торфов Среднего Приобья. Они сформировались в различных условиях, естественно, можно предполагать, что различия гумификации органической массы должны находить отражение в их адсорбционной способности. Извлечение проводили по ранее описанной методике [3]. Изотермы адсорбции азота измеряли на приборе Autosorb р-6В в Институте катализа СО РАН.

Результаты исследований

Изучены изотермы адсорбции азота на гуминовых кислотах торфов Среднего Приобья, выявлены их различия, которые позволили диагностировать особенности молекулярной структуры препаратов, зависящей от интенсивности процессов гумификации, обусловленной своеобразными экологическими условиями территории, ботаническим составом и степенью разложения исходного органического материала (табл. 1).

Результаты изучения сорбируемости азота на образцах гуминовых кислот различных торфов Среднего Приобья отражены в таблицах 2-4.

Из данных таблиц следует, что при увеличении одного из показателей адсорбционных свойств гуминовых кислот увеличиваются все остальные показатели, кроме степени разложения использованного торфа (табл. 2, 3).

Таблица 1

Виды и типы исследованных торфов

Шифр	Основная составляющая торф, растительность	%	R, %	Вид и тип торфа
1.1	Сфагнум узколистный	25	30	Сфагновый, верховой
3.4	Сфагнум бурый	75	20	Сфагновый фулкусум-торф, верховой
1.2	Сосна	70	35	Древесный, переходный
4.11	Береза пушистая	65	25	Древесный, переходный
2.11	Осока вздутая	45	55	Осоковый, переходный
5.2	Осоки кочкарные	55	35	Осоковый, переходный
4.2	Пушица	20	55	Пушицевый, верховой
	Пушица	85		

Примечания. % – преобладающие в торфах растения; R – степень разложения торфов.

Таблица 2

Объем и диаметр пор при адсорбции и десорбции гуминовых кислот при максимальном давлении

Торфы		Гуминовые кислоты				
виды	степень разложения, %	max диаметр пор при максимальном заполнении, Е	max объем заполненных пор при максимальном давлении, см ³ /г	общий объем пор адсорбции при диаметре пор от 17.0000 AND до 3000.0000 Е, см ³ /г	общий объем пор десорбции при диаметре пор от 17.0000 AND до 3000.0000 Е, см ³ /г	общий объем микропор (менее 2 нм), см ³ /г
Сфагновый	30	1727,7461	0,002091	0,002082	0,002092	0,000021
Сфагновый	20	2986,4631	0,000599	0,000506	0,000536	-0,000105
Древесный	35	1881,0468	0,001191	0,001173	0,001193	-0,000061
Древесный	25	998,1876	0,000403	0,000237	0,000285	0,000019
Осоковый	55	1401,3834	0,004457	0,004308	0,004332	-0,000159
Осоковый	35	1685,3229	0,001916	0,001922	0,001920	-0,000163
Травяной	55	1547,7163	0,003027	0,002936	0,002977	-0,000071

Таблица 3

Площадь адсорбционной и десорбционной поверхности гуминовых кислот торфов Среднего Приобья

Торфы		Гуминовые кислоты		
виды	степень разложения, %	общая удельная площадь адсорбционной поверхности, м ² /г	площадь адсорбционной поверхности при диаметре пор от 17.0000 AND до 3000.0000 Е, м ² /г	площадь десорбционной поверхности при диаметре пор от 17.0000 AND до 3000.0000 Е, м ² /г
Сфагновый	30	0,3868	0,1885	0,2603
Сфагновый	20	0,3428	0,1618	0,1920
Древесный	35	0,1978	0,0942	0,1749
Древесный	25	0,4257	0,0814	0,1300
Осоковый	55	0,9545	0,6975	0,7459
Осоковый	35	0,2994	0,2329	0,2998
Травяной	55	0,5996	0,4308	0,4844

Таблица 4

Средний диаметр пор адсорбции гуминовых кислот

Торфы		Гуминовые кислоты			
виды	степень разложения, %	средний диаметр пор, Е	средний диаметр пор адсорбции, Е	средний диаметр пор десорбции, Е	площадь микропор, м ² /г
Сфагновый	30	216,2752	441,7376	321,5437	0,0743
Сфагновый	20	69,9288	125,0714	111,7103	-0,2122
Древесный	35	240,8540	497,8875	272,7118	-0,1059
Древесный	25	37,8809	116,1555	87,6521	0,0594
Осоковый	55	186,7721	247,0872	232,3063	-0,3308
Осоковый	35	255,9555	330,0888	256,2554	-0,2321
Травяной	55	201,9447	272,5811	245,8141	-0,1397

Для гуминовых кислот со средним диаметром пор адсорбции от 247 до 272 Е, образец 2.11 осоковый переходный (осока вздутая) и 4.2 пушицевый верховой (пушица) торф, наблюдаются наибольшие значения общей удельной площади ад-

сорбционной поверхности м²/г при диаметре пор от 17.0000 AND до 3000.0000 Е м²/г, max объем заполненных пор – при максимальном давлении см³/г (0.004457-0.003027). Эти образцы

имеют также максимальную степень разложения ($R = 55\%$).

Средний диаметр пор адсорбции гуминовых кислот всех образцов колеблется от 116 до 497 Е (табл. 4).

Для образцов гуминовых кислот с наименьшими значениями среднего диаметра пор адсорбции (116-125 Е) 3.4 сфагновый фускум-торф верховой (сфагнум бурый), 4.11 древесный переходный (береза) характерен наименьший максимальный объем заполненных пор при максимальном давлении 0,000599-0,000403 см³/г. Эти образцы имеют меньшую степень разложения ($R = 20-25\%$).

Образцы гуминовых кислот со средней степенью разложения торфа ($R = 30-35\%$), с наибольшим средним диаметром пор адсорбции (330-497Е) 1.1 сфагновый верховой (сфагнум узколистный), 1.2 древесный переходной (сосна), 5.2 осоковый переходный (осока кочкарная), имеют средние значения максимального объема заполненных пор при максимальном давлении (0,001191-0,002091 см³/г).

Если принять, что первичные адсорбционные центры обладают одинаковой природой, то адсорбция может быть описана моделью Ленгмюра. При этом на одном центре адсорбируется только одна молекула, и имеет место взаимодействие адсорбированных молекул только с центрами адсорбции, но не между собой, то

есть латеральные взаимодействия отсутствуют.

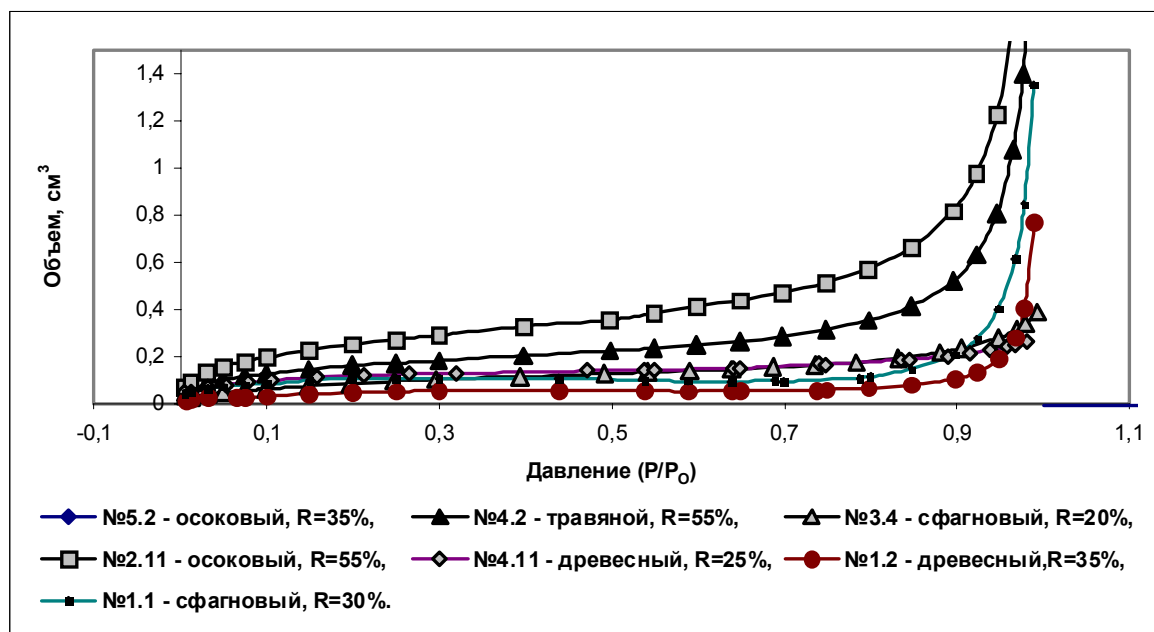
На рисунке 1 представлены формы изотерм адсорбции азота гуминовыми кислотами по уравнению Ленгмюра, которые отчетливо подтверждают результаты данных в таблицах.

Следует отметить, что модель Ленгмюра достаточно точно соответствует процессу поглощения и переноса газообразных веществ [1].

Наибольшую адсорбционную способность имеют гуминовые кислоты с большей степенью разложения (55%), среднюю адсорбционную способность гуминовые кислоты со средней степенью разложения (30-35%) и наименьшую – гуминовые кислоты с наименьшей степенью разложения (20-25%).

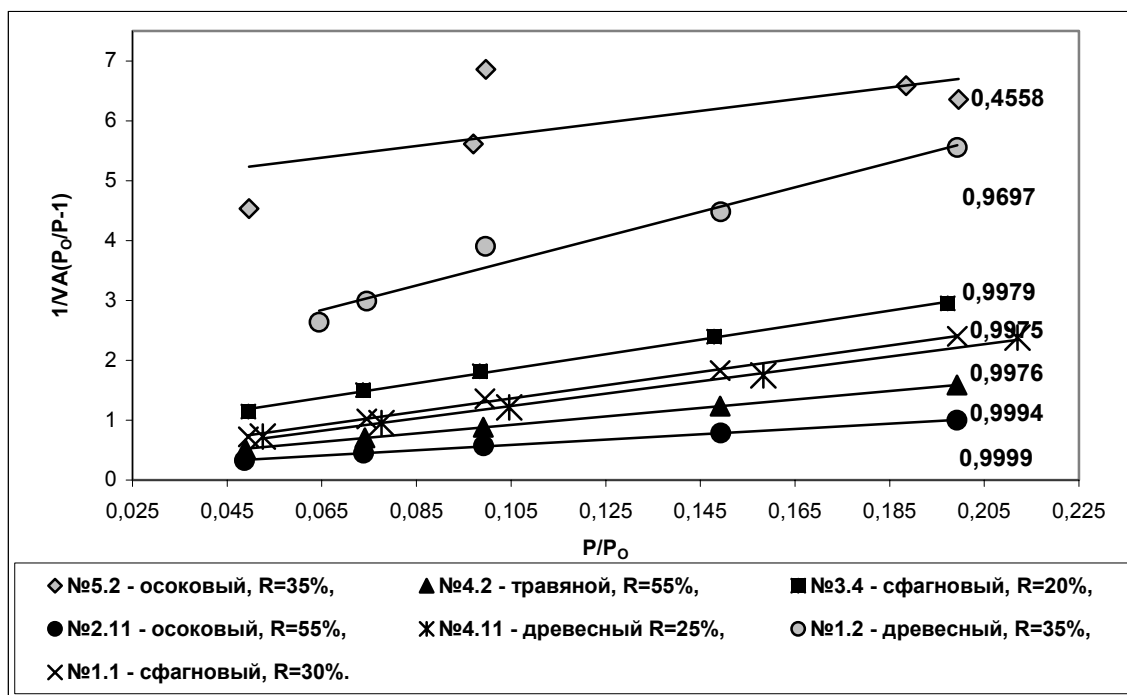
Механизм адсорбции неполярных молекул азота отличается от механизма адсорбции многих полярных веществ. Ввиду этого азот адсорбируется на всех адсорбционных центрах, имеющихся на поверхности адсорбента, а не только на активных центрах, роль которых играют те или иные функциональные группы, а также структурные дефекты молекул гуминовых кислот.

Дополнительно учли теорию полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) (рис. 2).



Примечание. R – степень разложения торфов.

Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на гуминовых кислотах торфов Среднего Приобья в координатах уравнения Ленгмюра



Примечание. R – степень разложения торфов.

Рис. 2. Изотермы адсорбции азота в координатах уравнения БЭТ для гуминовых кислот торфов Среднего Приобья

Диаграмма БЭТ определяет показатели адсорбции более рельефно. Как видно на рисунке 2, получены хорошие прямые, хотя поверхность всех этих адсорбентов заведомо не однородна.

Изотермы адсорбции имеют одинаковую форму, по которой следует, что с увеличением давления увеличивается объем заполненных пор, причем в интервалах относительного давления от 0,7 до 1,0 наблюдается более интенсивное заполнение пор, что дополняет теорию адсорбции Ленгмюра, адсорбции исключительно на свободных местах поверхности, и допускает возможность физической адсорбции во втором и последующих слоях. Образцы исследованных гуминовых кислот торфов имеют 5 уровней энергии адсорбции.

Диаграммы БЭТ указывают на то, что адсорбция более эффективно, с меньшими усилиями, с меньшими затратами энергии проходит в гуминовых кислотах осоковых (осока вздутая) и травяных (пушица) торфов со степенью разложения 55% с коэффициентом корреляции, почти равным единице ($R^2 = 0,9999$; $0,9994$), затем в гуминовых кислотах со степенью разложения 20-35% с чуть меньшим коэффициентом. Особенно низкая корреляционная зависимость проявляется у гуминовых кислот образца № 5.2 осокового торфа с преобладанием осоки кочкарной ($R^2 = 0,4558$). Заполнение пор азотом в

образце № 5.2 происходит при большем давлении, чем у других препаратов.

Остальные допущения теории Ленгмюра – однородность поверхности и отсутствие взаимодействия адсорбционных молекул вдоль поверхности – оставлены в силе, хотя, конечно, роль перпендикулярных взаимодействий, несомненно, больше. При столкновении молекул паровой фазы с адсорбированным слоем они вступают в непосредственный контакт с ним. На поверхности же вероятность того, что адсорбированные молекулы находятся в контакте друг с другом, гораздо меньше, особенно при малых и средних степенях покрытия. Только при высоком уровне заполнения вклад продольных взаимодействий становится соизмерим со вкладом перпендикулярных, поэтому теория БЭТ хуже описывает экспериментальные данные при высоких относительных давлениях. Описание адсорбции сильно бы усложнилось, если учитывать и то, и другое взаимодействие. Поэтому в диаграмме БЭТ мы, как и другие исследователи, учитывали перпендикулярные взаимодействия, пренебрегая продольными. Но учет всего набора перпендикулярных взаимодействий не может быть сделан в простой теории. Явление физической адсорбции аналогично конденсации пара, только молекула взаимодействует не с молекулами жидкости, а с частицами поверхности

твердого тела, причем выигранная при этом энергия больше, чем теплота конденсации, поэтому теплота адсорбции в первом слое больше, чем во втором, во втором больше, чем в третьем, и т.д. Теплоты адсорбции проходят практически непрерывный ряд значений – от теплоты адсорбции на первом слое Q_1 до теплоты на внешнем слое Q_n . Причем Q_n должна быть близка к Q конденсации [1].

Вывод

Значимость адсорбционной поверхности гуминовых кислот связана со степенью разложения исходных торфов. Адсорбционная способность азота на гуминовых кислотах различных торфов Среднего Приобья изменяется в следующей убывающей последовательности: ГК из осоковых и травяных торфов со степенью разложения 55% > ГК из древесных, осоковых и сфагновых торфов со степенью разложения 30-35% > ГК из сфагновых и

древесных торфов со степенью разложения 20-25%. Наилучшими адсорбционными свойствами характеризуются препараты гуминовых кислот со степенью разложения 55% и средним значением 247-272 Е диаметра пор адсорбции.

Библиографический список

1. Карноухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карноухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
2. Мальцева Е.В. Физико-химические свойства гуминовых кислот, модифицированных методом механоактивации каолинитов, и их взаимодействие с биоцидами: автореф. канд. хим. наук / Е.В. Мальцева. – Томск, 2010. – 23 с.
3. Комиссаров И.Д. Гуминовые препараты / И.Д. Комиссаров, Л.Ф. Логинов // Научные труды Тюменского СХИ. – 1971. – Т. 14. – 266 с.

