

Сартаков М. П., канд. биол. наук, доц.,  
Косач А. Ф., д-р техн. наук, проф.,  
Ванькова М. Н., аспирант,  
Березкина Ю. В., канд. техн. наук, доц.,  
Гутарева Н. А., аспирант  
Югорский государственный университет

## ПРИМЕНЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ В СТРОИТЕЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ПРИМЕРЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ ОБЬ-ИРТЫШСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ

mpsm@bk.ru

*Исследованы химические и физико-химические свойства гуминовых кислот торфов Обь-Иртышского междуречья, которые могут быть перспективными в качестве добавок при производстве строительных материалов.*

**Ключевые слова:** торф, добавка, гуминовая кислота, строительные материалы.

Значительным резервом повышения эффективности производства, в частности строительства, является снижение материалоемкости и использование местных ресурсов при производстве строительных материалов и конструкций, что особенно актуально для Ханты-Мансийского автономного округа-Югры (ХМАО) и других районов Крайнего Севера с недостаточно развитой транспортной инфраструктурой. Это становится возможным при широком внедрении прогрессивных научно-технических достижений, ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Особенностью сырьевой базы Ханты-Мансийского автономного округа-Югры является наличие значительного количества запасов природного сырья, в частности торфа, пригодного для производства строительных материалов для промышленного и гражданского строительства. Использование сырьевых ресурсов в производстве строительных материалов должно базироваться на системном представлении об их составе, свойствах, структуре и способах переработки. Сложность состава и структуры торфа вызвана содержанием в нем органической и минеральной составляющих, а также водонасыщением.

Научно обоснованный выбор рационального направления использования торфяных ресурсов связан с необходимостью знать не только состав и свойства торфяных залежей в их естественном залегании, но и уметь прогнозировать их изменения в ходе технологической переработки при получении строительных материалов и изделий с заданными свойствами. Для того чтобы теоретически верно дать обоснование возможности применения торфа в производстве строительных

материалов, необходимо иметь полное представление о составе и свойствах каждого компонента торфяного сырья и определить целесообразность выделения тех или иных компонентов в зависимости от требуемых характеристик получаемого материала.

В торфе содержатся частицы различных форм и размеров, поэтому торф является полидисперсной системой. С физико-химической точки зрения торф можно отнести к классу сложных многокомпонентных полидисперсных полуколлоидно-высокомолекулярных систем [1]. В торфе выделяют шесть основных групп соединений: гуминовые вещества, битумы, углеводная составляющая, фульвовые кислоты, целлюлоза, лигнин. Различие в содержании этих компонентов в торфе связано с их разновидностью и со степенью разложения. Следует отметить, что не все компоненты торфа положительно влияют на свойства строительных материалов, получаемых на его основе. Например, лигнин и углеводы оказывают негативное воздействие на прочность и долговечность цементного камня. В связи с чем, целесообразным представляется выделение и изучение свойств отдельных компонентов торфяного сырья.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были использованы препараты гуминовых кислот, выделенных из верхового, переходного и низинного торфов Обь-Иртышского междуречья вблизи города Ханты-Мансийска.

Препараты выделялись по общепринятой методике 0,1 Н раствором щелочи (NaOH). Очистка высушенных препаратов гуминовых кислот первоначально водой, а потом последовательно повторными обработками десятикратными количествами 10 %-ных растворов HCl и

HF на кипящей водяной бане. Осадок разбавляли водой и отмывали от ионов F<sup>-</sup>. После этого гуминовые кислоты высушивали в вакууме при (60-70) °С.

Термический анализ выполнялся на термогравиметрическом анализаторе TGA/ SDTA 851e, фирмы METTLER TOLEDO STAR (Германия) при свободном доступе воздуха в печное пространство. Электронные и инфракрасные спектры снимались на спектрофотометрах фирмы Perkin Elmer instruments (Германия). Уровень электронного парамагнетизма определялся на спектрометре PS 100.

Исходя из представлений о двучленном строении макромолекул гуминовых кислот и ранее предложенной их модели (Комиссаров,

Логинов) [2]. Нами были проведены термогравиметрические исследования гуминовых кислот.

В результате исследований установлено, что у гуминовых кислот торфов, отчетливо выражены температурные интервалы потери веса при (60-120) °С, (120-240) °С, 240-400 °С и (400-700) °С.

Для всех образцов на термограммах наблюдается эндотермический эффект при (60-120) °С с максимальной интенсивностью термоэффекта 60-75 °С, который вызывается удалением адсорбционной воды и расщеплением скелета молекулы гуминовых кислот в периферической части. Об этом свидетельствует величина потери массы (табл. 1).

Таблица 1

### Термовесовая характеристика гуминовых кислот торфов Обь-Иртышского междуречья

Тип и вид торфа	Потеря массы в низкотемпературной области в %. (60-400) °С (I)	Потеря массы в высокотемпературной области в %. (400-700) °С (II)	Общая потеря массы %	Z (I:II)
1. Осоковый, П	31,62	63,24	94,9	0,50
2. Осоковый, П	33,84	63,86	97,7	0,53
3. Осоковый, В	39,53	58,12	97,6	0,68
4. Древесно-травяной, П	32,59	55,72	88,3	0,58
5. Осоковый, Н	28,26	62,22	91,1	0,46
6. Сфагновый, П	33,94	62,20	96,2	0,55
7. Сфагновый, В	32,73	66,06	96,1	0,88
8. Сфагновый, В	34,17	61,93	97,7	0,54
9. Сфагновый, П	33,53	67,07	98,8	0,50
10. Гипновый, В	27,31	61,31	88,6	0,45

Примечание: Z характеризует отношение потери массы в низкотемпературной области термолитиза к потере массы в высокотемпературном интервале. В-верховой, П переходный, Н-низинный

Первый небольшой экзотермический эффект в низкотемпературной области от (120-240) °С с максимальной интенсивностью при (145-180) °С соответствует разрушению молеку-

лярной периферии гуминовых кислот торфа. Наиболее отчетливо он выражен у гуминовых кислот верховых торфов и менее выражен у переходных и низинных торфов (рис. 1).

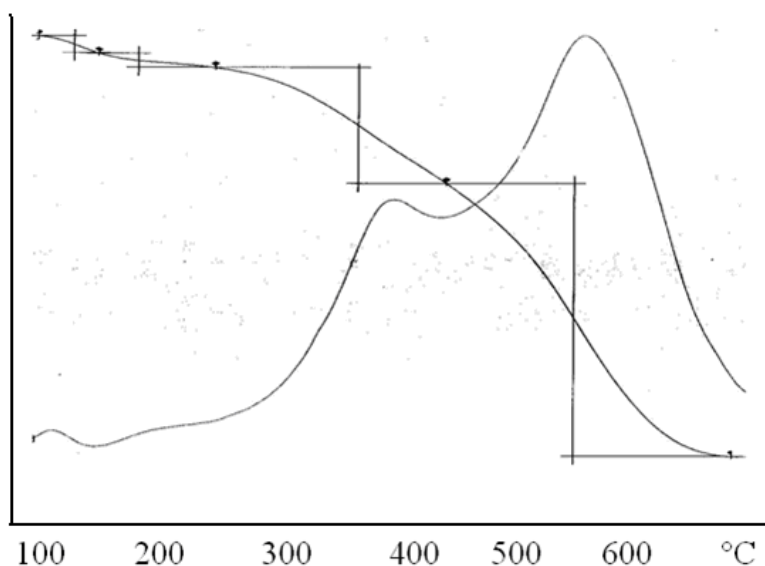


Рисунок 1. Термограмма гуминовой кислоты торфа

Второй отчетливый экзотермический эффект при (240-400) °С с максимальной интенсивностью (330-370) °С связан с дальнейшим разрушением гуминовых кислот. Преобладающими реакциями в этом интервале температур являются реакции дегидрирования, декарбонирования и параллельно последовательные реакции, связанные с началом расщепления центральных ядерных структур. Высокотемпературные эффекты, протекающие при температуре свыше 400 °С, с максимальной интенсивностью при (510-540) °С связаны с разрушением наиболее устойчивых структур окислением выделившегося углерода (рис. 1).

Термическая деструкция подтверждает, что гуминовые кислоты верховых торфов отличаются большей долей алифатических цепей, чем гуминовые кислоты переходных и низинных торфов. В этой же последовательности происходит увеличение доли стабильных группировок, о чем свидетельствует уменьшение отношения коэффициента ( $Z$ ). У гуминовых кислот верховых торфов он равен 0,68 – 0,88, у переходных и низинных 0,45 – 0,58.

Уменьшение коэффициента  $Z$  происходит у гуминовых кислот с меньшей молекулярной

массой за счет интенсивного разрушения мостиковых группировок при относительном накоплении стабильных группировок.

Следует отметить, что при различной молекулярной массе сохраняется общий принцип строения гуминовых кислот. С точки зрения термоустойчивости отдельные фракции гуминовых кислот Обь-Иртышской поймы представлены одинаковыми фрагментами.

Однотипность электронных спектров поглощения свидетельствует об общем мотиве молекулярной структуры всех исследуемых гуминовых кислот. Однако, при определенном сходстве спектров поглощения, интенсивность светопоглощения для разных гуминовых кислот неодинакова, что свидетельствует о различном соотношении ароматических ядер и открытых периферических цепей у разных препаратов [3, 4].

Для условной оценки молекулярной структуры препаратов мы использовали электронные спектры поглощения в видимой области и определяли отношение плотностей  $D_{465}/D_{650}$  (табл. 2).

Таблица 2

**Отношение Н, О, N к С и оптическая плотность гуминовых кислот торфов Обь-Иртышской поймы**

№ п/п	Торф	Глубина взятия образцов (см.)	Зольность, %	Н:С	О:С	N:С	$D_{465}/D_{650}$
<b>Разработка торфа на «учхозе» северо-восточная часть города Ханты-Мансийска 4 км</b>							
1.	Осоковый, Н	220-240	5,1	0,94	0,46	0,03	6,00
2.	Осоковый, П	100-120	2,3	0,90	0,48	0,03	6,37
3.	Осоковый, В	20-40	2,3	0,99	0,51	0,02	5,85
<b>Морошковый остров (пойма Иртыша) 16-20 км</b>							
4.	Древесно-травяной, П	0-20	11,7	0,90	0,47	0,03	5,70
5.	Осоковый, Н	0-20	8,9	1,01	0,46	0,03	6,32
6.	Сфагновый, П	0-20	3,8	1,09	0,53	0,03	5,83
<b>Кукушкины озера (Нефтяное месторождение «Сибнефть» 60 км на востоке от Ханты Мансийска</b>							
7.	Сфагновый, В	20-70	1,2	0,98	0,50	0,03	5,09
8.	Сфагновый, В	100-140	3,8	1,02	0,46	0,03	4,90
9.	Сфагновый, П	0-20	2,3	0,92	0,47	0,02	5,92
<b>Восточная пригородная часть г. Ханты-Мансийска</b>							
10	Гипновый, В	0-20	10,8	0,92	0,46	0,02	5,92

Согласно полученным данным, гуминовые кислоты различных торфов Обь-Иртышской поймы имеют различную интенсивность поглощения света. Исходя из этого, в порядке увеличения оптической плотности растворов следуют гуминовые кислоты верховых торфов (4,90-5,09), а затем гуминовые кислоты переходных и низинных торфов (5,70-6,37).

Сравнительная оценка конденсированных ароматических ядер, не одинаковое соотношение ароматических структур и открытых пери-

ферических цепей гуминовых кислот по форме абсорбционных спектров, то есть по различию в интенсивности поглощения подтверждается методом термогравиметрического анализа. Это означает, что соотношение ароматических структур и алифатических цепей зависит от вида исходного сырья.

Гуминовые препараты в данной работе также были исследованы методом электронного парамагнитного резонанса. Определение количества парамагнитных центров (ПМЦ) дает воз-

возможность вычислить условную среднестатистическую молекулярную массу, учитывая, что простая форма сигнала ЭПР дает основание сделать допущение о наличии в молекуле только одного не спаренного электрона [2].

Молекулярная масса, вычисляемая по содержанию ПМЦ имеет определенное преимущество перед другими методами, так как характеризует твердое состояние гуминовых кислот, в то время, как величина молекулярной массы, определяемая другими способами, относится к макромолекулам в растворе. Следствием этого может являться пониженная величина молекулярного веса гуминовых кислот по сравнению с величинами, характеризующими их твердое состояние [2].

Результаты наших исследований показали, что наименьшую молекулярную массу имеют гуминовые кислоты образцов № 5,9,10 – от  $0,65 \cdot 10^{-6}$ , до  $0,77 \cdot 10^{-6}$  и наибольшую – гуминовые кислоты образца № 7 –  $1,90 \cdot 10^{-6}$ .

Это обстоятельство свидетельствует о том, что гуминовые кислоты, выделенные из субстратов, имеющих низкий уровень гумификации, отличаются высокими значениями молекулярных масс, вследствие наличия нерегулярных периферических цепей.

У препаратов, имеющих меньшую молекулярную массу, возрастает интенсивность светопоглощения, что подтверждается нашими исследованиями методом электронной спектроскопии. Это находится в соответствии с общими принципами электронной теории, на основании которой можно полагать, что интенсивность поглощения световой энергии прямо пропорциональна площади поперечного сечения молекулы. Адсорбционные спектры равномолярных препаратов гуминовых кислот подтверждают сведения об относительных размерах молекул, получаемых методом Электронного парамагнитного резонанса.

Потеря массы при термоаналитических исследованиях в высокотемпературной области составляет в среднем у гуминовых кислот 60% и указывает на высокую степень ароматичности их макромолекул. Сравнительная оценка соотношения ароматических структур и открытых периферических цепей гуминовых кислот по форме абсорбционных спектров подтверждается методом термоанализа, где образцы по параметрам устойчивости выстраиваются в той же последовательности. Наибольшая концентрация спин содержится в образцах № 9 10, которым соответствует наименьшая молекулярная масса и более устойчивая структура. Данные образцы, по сравнению с другими имеют более высокие показатели параметров устойчивости по всем

проведенным нами методам исследований. Устойчивость гуминовых кислот органогенных субстратов при воздействии окислителей имеет прикладное значение. Так хорошо показано, что термически модифицированные препараты гуминовых кислот, полученные на основе торфа, с успехом могут применяться в качестве пластифицирующих добавок при производстве бетонов. Очевидно, что образцы № 9,10, выделенные из верхового и переходного торфа, могут эффективнее других препаратов гуминовых кислот, использоваться в качестве добавок в строительные материалы, например при производстве бетонов.

Также важным показателем для прогнозирования свойств строительных материалов на основе торфяного сырья является зольность. Согласно полученным данным (таблица 2), зольность торфов зависит от типа торфа и месторасположения торфяного месторождения. Химические элементы неорганической части в торфе находятся в виде ионов солей. Исследования показывают, чем выше содержание минеральной части в торфе, тем он более активен. Катионы кальция и других веществ служат, с одной стороны, регулятором биохимических процессов, нейтрализаторами кислотности среды, во многом определяя структуру коллоидно-высокомолекулярной составляющей, с другой стороны, способны активно участвовать в ионообменных реакциях, а также в реакциях гидратации и гидролиза торфа в процессе его переработки. Из образцов № 9, 10 наибольшей зольностью обладает образец № 10, что позволяет определить его как наиболее подходящий для применения в производстве строительных материалов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Копаница, Н.О.* Структурное моделирование свойств торфа как сырья для производства строительных материалов [Текст] / Н.О. Копаница // Вестник ТГАСУ, 2010 -№ 2. - С. 162-168
2. *Комиссаров, И.Д.* Электронный парамагнетизм гуминовых кислот, получаемых из торфа и окисленных углей [Текст] / Л.Ф.Логинов // Доклады Сибирских почвоведов к 9-му международному конгрессу почвоведов. – Новосибирск, 1968. - С. 45-49
3. *Комиссаров, И.Д.* Спектры поглощения гуминовых кислот [Текст] / Л.Ф.Логинов, И.Н. Стрельцова // Труды Тюменского СХИ. – Тюмень, 1971. - С. 75-91
4. *Орлов, Д. С.* Практикум по химии гумуса [Текст] / Л.А. Гришина. – М., 1981. - 271 с.

