

**Таблица 1 – Намол шаров после измельчения 100 кг ионитов**

Диаметр шаров, мм	Материал мелющих тел	Масса до измельчения, кг	Масса после измельчения, кг	Намол шаров, кг		Процент износа шаров, %	
				на 100 кг	на 1000 кг	на 100 кг	на 1000 кг
2,8	ШХ15	3,490	3,412	0,078	0,780	2,235	22,350
6,0		3,400	3,352	0,048	0,480	1,142	11,420
12,0		3,600	3,578	0,022	0,220	0,611	6,110
18,0		3,586	3,577	0,009	0,090	0,250	2,500

Из таблицы 1 видно, что чем меньше диаметр мелющих тел, тем выше величина их намола. Это объясняется тем, что при истирающем виде воздействия на материал с уменьшением размеров шаров сокращается объем пустот. При этом увеличивается поверхность контакта мелющих тел с материалом, в результате чего происходит более интенсивный износ шаров.

Таким образом, полученные результаты позволили оценить эффективность процесса измельчения полимеризационных ионитов в вертикальной центробежной мельнице.

Из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что ионит представляет собой довольно трудно измельчаемый материал. В центробежно-шаровой мельнице можно реализовать только предварительный помол, первую стадию, причем с обязательной подсушкой исходного продукта. Для более тонкого помола необходим поиск более эффективного способа помола и помольного агрегата, возможно основанного на каком-либо разрушающем физическом эффекте.

#### *Список использованных источников*

- 1 Амфлэтт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлэтт. – М.: Мир, 1966. – 189 с.
- 2 Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – М.: Мир, 1962. – 492 с.
- 3 Боровский, Д.Н. Исследование процесса помола в центробежно-шаровой мельнице / Д.Н. Боровский, П.Е. Вайтехович, Д.В. Семененко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. н-т напр, Минск, 25-27 ноября 2009 г.: в 2 ч. / УО «БГТУ»; редкол.: Жарский И.М. [и др.] – Минск: БГТУ, 2009. – С. 309-313.
- 4 Вайтехович, П. Е. Перспективы и пути развития шарового измельчения в химической промышленности / П. Е. Вайтехович, Д. В. Семененко, Д. Н. Боровский, В. И. Козловский // МНТК «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» «ПИРХТ-2013», Воронеж, 1-3 октября 2013 г. / ФГБОУ ВПО «ВГУИТ». – Воронеж: ВГУИТ, 2013. – С. 232–234.
- 5 Боровский, Д. Н. Измельчение материалов в вертикальной центробежно-шаровой мельнице с классификационной камерой / Д. Н. Боровский, П. Е. Вайтехович // Вестник ПГУ. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. – 2013. – №3. – С. 135–138.

УДК 551.491.48; 543.3

Ю.Г. Янuta, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;  
А.М. Абрамец, вед. науч. сотр., канд. техн. наук  
Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

## **ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВОДОРАСТВОРIMЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД**

Гуминовые соединения (ГС) наиболее распространенные природные органические вещества на Земле. Они представляют собой продукты превращения органических веществ в биосфере. По некоторым данным более 60 % органического углерода на нашей

планете находится в форме ГС. Их содержание в разных компонентах биосфера различно. К примеру, более 90 % органической массы каменного угля некоторых месторождений представлено ГС. С химической точки зрения ГС весьма реакционноспособны. В своей структуре они содержат как гидрофильные так и липофильные фрагменты. Гидрофильные группы представлены кислородсодержащими (карбоксильными, гидроксильными и др.), азотсодержащими (аминогруппы, азо-, диазо- и др.) и другими функциональными группами [1]. Общепринято классифицировать ГС по их растворимости в кислых и щелочных водных средах на гумин – соединения нерастворимые ни в щелочной ни в кислой средах, гуминовые кислоты (ГК) – соединения растворимые в щелочной и кислой среде до pH 2, и фульвокислоты (ФК) – соединения растворимые во всем диапазоне pH [2]. При исследовании водорастворимых ГС (ВГС) мы имеем ввиду фракцию ГК растворимую в воде, а также ФК.

Высокая реакционная способность, дисперсность ВГС, а также низкая концентрация в водах вызывает сложности их определения. В литературе данные об особенностях строения водорастворимых ВГС различны. В этой связи, целью нашей работы являлось выявление специфики строения ВГС выделенных из поверхностных и подземных вод.

При миграции через линзы каустобиолитов, подземные воды насыщаются ВГС, высокая лабильность которых вызывает сложности, как с их количественным определением в водной среде, так и их удалением из нее.

ВГС были выделены из поверхностных вод ненарушенного верхового болота «Туршевка-Чертово» и подземных вод. Выделение ВГС осуществляли постадийно. На первом этапе удаляли взвешенные вещества фильтрованием, после чего ВГС концентрировали вымораживанием с формированием одностороннего фронта фазовых переходов «жидкость–лед». Полученный концентрат упаривали на роторном испарителе при 60 °C, и досушивали в сушильном шкафу при температуре 50 °C. Подготовку анионообменного материала: диэтиламиноэтилцеллюзы (ДЭАЭЦ) осуществляли путем перевода его в OH-форму по методу, изложенному в [3].

Разделение ВГС на ФК и водорастворимые ГК осуществляли поэтапно: на первом этапе отделяли взвешенные вещества фильтрованием, затем фильтрат подкисляли 1,0 н HCl до pH 2. Кислый фильтрат выдерживали в течение 24 часов при периодическом контроле pH раствора. Затем из раствора извлекали водорастворимые ГК центрифугированием на центрифуге Sigma 4-16 KS при следующих параметрах: время разделения – 10 минут, частота вращения ротора – 12000 об<sup>-1</sup>, температура – 20 °C, т.е. водорастворимые ГК переходили в осадок, а в растворе оставались ФК.

ИК-спектры образцов регистрировали на автоматизированном комплексе на основе спектрофотометра Specord M-80 и ПЭВМ IBM в диапазоне от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>. Образцы для исследования готовили по стандартной методике запрессовки с КВг. Концентрация анализируемого вещества в таблетке составляла 0,5-1,5 %.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301, снабженном источником повышенной СВЧ-мощности (50 мВт), в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Сигналы органических парамагнитных центров (ПМЦ) записывали при низком и высоком уровнях СВЧ-мощности: 0,1 и 50 мВт соответственно. Ширину и значение g-фактора определяли по компонентам сверхтонкой структуры иона Mn<sup>2+</sup>. В качестве эталона концентрации ПМЦ использован образец витринита.

Содержание ВГС в растворах определяли с использованием колориметрического метода, при длине волны 440 нм в кювете с длиной оптического пути 10 мм. Общее содержание ВГС в воде, а также интервал отбора проб представлен в таблице 1.

ВГС образуют устойчивые соединения с матрицей анионообменного материала по фронту фильтрации не более 5 см от поверхности ДЭАЭЦ. Образующийся при этом фронт является устойчивым, а последующее элюирование дистиллированной водой не приводит к перемещению (разрыву) фронта в колонке.

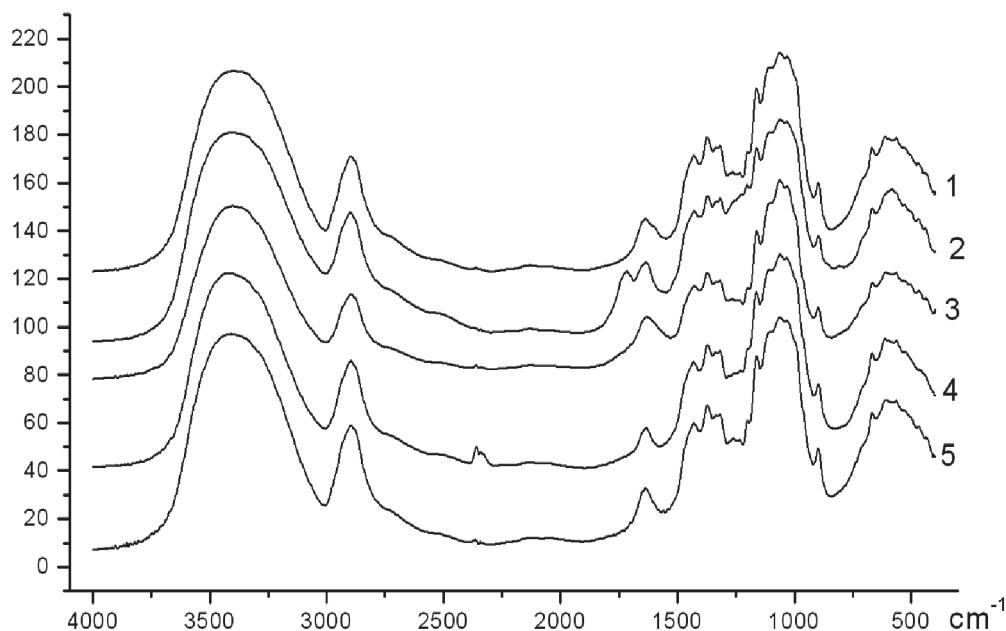
Особенности взаимодействия ВГС с матрицей анионообменного материала оценивали путем определения устойчивости полученного комплекса к воздействию разных факто-

ров. Авторы [3] регенерацию ДЭАЭЦ рекомендуют проводить с использованием последовательной обработки  $0,5\text{ н NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ . Установлено, что данный способ позволяет удалить более 92 % от количества сорбированных ионообменным материалом ВГС из поверхностных вод. При исследовании ВГС подземных вод, данная цифра составляет около 80 % и существенно зависит от глубины отбора вод.

**Таблица 1 – Глубина отбора образцов воды и общее содержание в них ВГС**

№ образца	Глубина отбора проб, м	Концентрация ГС, мг/л
1	191,2-202,0	32,1
2	220,0-230,0	30,6
3	250-262	29,8
4	поверхностные воды	97,7

На рисунке представлены данные ИК-спектроскопии образцов комплекса ВГС с анионитом обработанного разными способами.



1 – комплекс, обработанный 0,5 н NaOH; 2 – комплекс, обработанный 0,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 – комплекс без обработки; 4 – ДЭАЭЦ обработанная 0,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5 – ДЭАЭЦ обработанная 0,5 н NaOH

**Рисунок – ИК-спектры комплекса ВГС с ДЭАЭЦ, обработанного разными способами**

Из полученных данных видно, что при обработке комплекса 0,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кривая 2) на спектре появляется пик с максимумом при  $1720\text{ см}^{-1}$ . Данный максимум обусловлен валентными колебаниями связи C=O кислот; плечо на  $1770\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие этого сигнала на других спектрах свидетельствует о присутствии в комплексе карбоксильных групп в виде карбоксилат-ионов. Таким образом, метод последовательной обработки позволяет разделить компоненты ВГС, связанные с катионами железа, и свободные от них, однако не обеспечивает полного извлечения ВГС, т.к. часть их прочно связана с анионообменным материалом, что не позволяет данным методом полностью извлечь ВГС. При этом, ИК-спектроскопия не позволяет количественно оценить содержание ВГС связанные с анионообменным материалом. Возможно лишь качественно идентифицировать наличие ВГС в структуре комплекса при его обработке кислотой.

Изучение комплексов ДЭАЭЦ с ФК, выделенными из поверхностных (вода верхового торфяного месторождения «Туршевка-Чертово») и подземных вод (глубина отбора 220,0-230,0 м) показало, что комплексы ФК подземных вод содержат в своем составе меньше алифатических фрагментов, по сравнению с ФК поверхностных вод. Аналогичная закономерность прослеживается и для ВГК. Данный факт связан с различной «зрелостью», т.е. метаморфизмом каустобиолитов, что согласуется с данными [1].

Высокая чувствительность метода ЭПР, а также «прозрачность» ДЭАЭЦ создала предпосылки идентификации ВГС с последующим количественным определением данных материалов. ЭПР-сигнал для ВГС имеет следующие параметры:  $\Delta H_{0,1}$  мВт = 7,0 Гс;  $\Delta H_{50}$  мВт, = 7,4 Гс;  $g_{0,1}$  мВт = 2,0031;  $g_{10}$  мВт = 20034;  $A/A_0 = 1,4$ . Данные характеристики не свойственны для гуминовых веществ торфа. В образцах комплекса ЭПР-сигнал не регистрировался, что может означать отсутствие больших систем полисопряжения как для ФК выделенных из поверхностных, так и из подземных вод. Следует отметить, что полученные данные несколько расходятся с данными о структурных особенностях ФК приведенных в ряде работ [1, 2], в которых указывается, что ФК, в отличие от ГК, обладают более конденсированной структурой. Можно констатировать, что применение ЭПР-спектроскопия не может быть использовано как для целей качественной идентификации, так и количественного определения содержания ВГС в комплексе с анионообменным материалом.

Высокая реакционная способность ВГС приводит к присутствию в них различных катионов. Изучение содержания железа в ВГС осуществляли по методу изложенному в [3]. Содержание свободных, связанных ГС, а также связанного железа представлено в таблице 2.

**Таблица 2 – Формы нахождения ГС в воде**

№ образца	Содержание ГС, мг/л		Концентрация $Fe^{3+}$ , мг/л
	свободных	связанных	
1	30,0	2,1	0,31
2	26,3	4,5	0,39
3	16,8	13,0	0,52
4	96,4	1,3	0,12

Следует отметить, что качественная реакция с роданидом калия на ионы железа в исходных пробах дала отрицательный результат, а это однозначно свидетельствует о высокой степени комплексообразования катионов железа с ВГС. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что увеличение глубины отбора, ведет к росту содержания в них катионов железа. При этом пока не вполне ясна причина данного явления. Связано это может быть, как с повышением реакционной способности ВГС, так и с отсутствием катионов железа в среде которая фильтрует воду, содержащую ВГС.

Таким образом исследованиями установлено, что как ФК- так и ВГК не содержат в своем составе высококонденсированные ароматические фрагменты, которые могут быть использованы для их детектирования методом ЭПР-спектроскопии.

Показано также, что как ФК, так и ВГК подземных вод содержат в своем составе меньше алифатических фрагментов по сравнению с ВГС выделенными из поверхностных вод.

#### *Список использованных источников*

1 Горовая, А.И. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль / А.И. Горовая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко; под ред. И.И. Лиштвана. Киев: Наукова думка, 1995.

2 Попов, А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов. СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. ун-т., 2004.

3 Кирюхин В.К. Определение органических веществ в подземных водах / В.К. Кирюхин, С.Г. Мелькановицкая, В.М. Швец. – Москва: Недра, 1976. – 189 с.