

ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ

С.О. Карабаев, И.М.Локишина, И.П. Гайнуллина, З.Р. Мусабекова,
Б.А. Масырова, А.В. Харченко

Дана физико-химическая характеристика гуминовой кислоты, полученной из угля Кара-Кече. Показано, что исследуемый образец биополимера соответствует комплексу характерных признаков молекулярного ансамбля с максимальным содержанием ароматического углерода и полным отсутствием углеводных фрагментов.

Ключевые слова: гуминовая кислота, зольность, влажность, элементный состав, ИК-спектр, классификационные признаки.

Проблемы охраны окружающей среды в эпоху бурного развития биотехнологии, нанотехнологии, большой и малой энергетики ставят новые научные задачи в области нетопливного использования природных углей с целью выделения из них полимерных комплексообразующих сорбентов, в том числе гуминовых кислот, представляющих собой полидисперсные, нестехиометрического состава макромолекулы. Это обстоятельство вызывает необходимость производить обязательную характеристику гуминовых кислот, полученных из различных источников, по установленным классификационным признакам [1]. В связи с этим, целью настоящей работы является определение физико-химических свойств гуминовых кислот, выделенных из бурого угля.

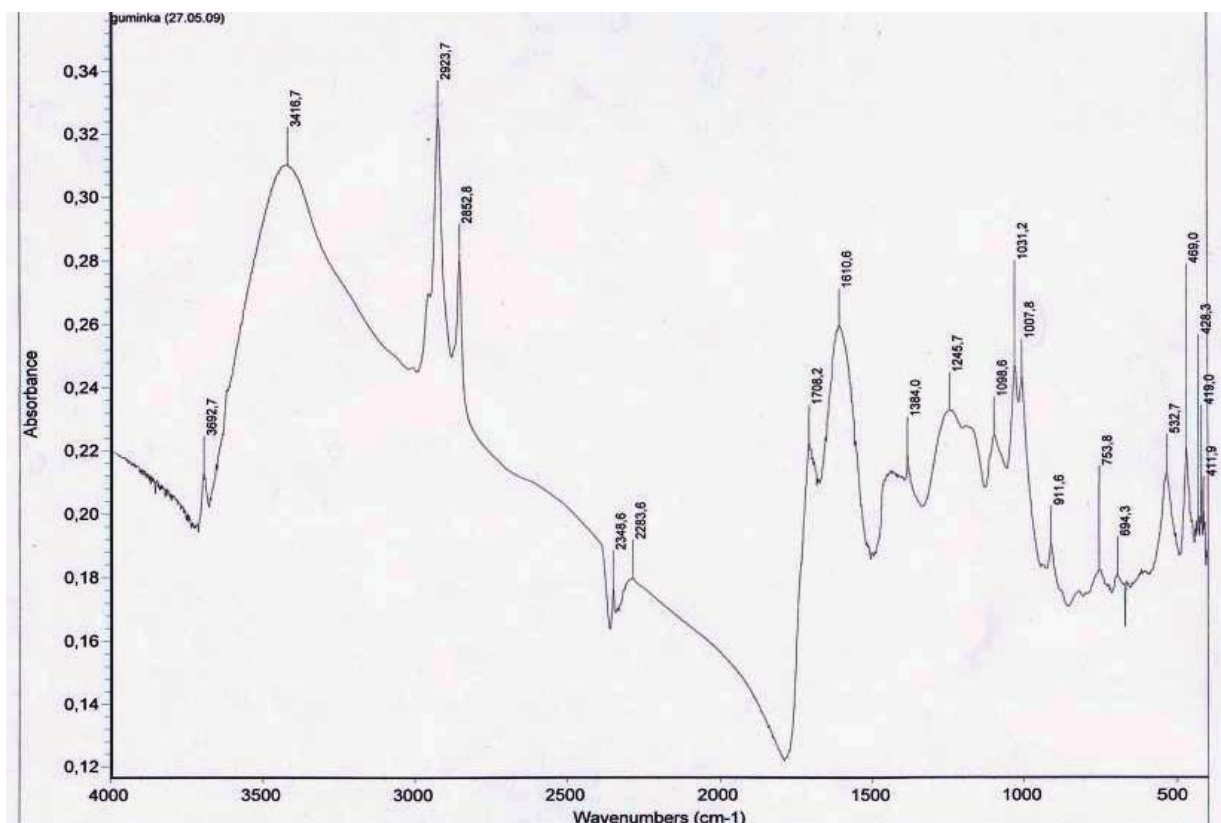
Выделение гуминовой кислоты из бурого угля месторождения Кара-Кече. Гуминовая кислота извлекалась из аналитической пробы бурого угля месторождения Кара-Кече (выборка 2008 г. из основного пласта месторождения) методом Орлова [2]. Для анализа использовали порошок угля, размеры частиц которого не превышали 60 меш. Декальцинирование образца проводили для освобождения угля и содержащихся в нем органических соединений от ионов кальция, образующих с гуминовыми кислотами труднорастворимые гуматы. При обработке разбавленными кислотами ионы кальция вымываются, гуматы превращаются в свободные гуминовые кислоты. При воздействии минеральных кислот частично переходят в раствор алюминий и железо, что также способствует высвобождению гуминовых веществ. Для декальцинирования навеску угля (40 г) заливали 200–240 мл 0,05 н раствора H_2SO_4 , перемешивали в течение 15 мин на ротаторе и оставляли на сутки. После отстаивания раствор кислоты сливали и отбра-

сывали вместе со всплывшими на поверхность неразложившимися растительными остатками. После декальцинирования уголь промывали несколько раз дистиллированной водой и экстрагировали гуминовые вещества 0,1 н раствором NaOH из расчета 6–7 л на 1 кг угля. Для этого промытый водой уголь заливали необходимым количеством 0,1 н раствора NaOH и перемешивали 15–20 мин на ротаторе, затем суспензии давали отстояться в течение 24 ч. Темноокрашенный щелочной раствор отделяли от угля декантацией и центрифугировали при скорости вращения 4000 оборотов в минуту. В отцентрифугированный раствор для осаждения гуминовой и гиматомелановой кислот добавляли небольшое количество концентрированной H_2SO_4 из расчета 2–2,5 мл на 1 л щелочного раствора (до первых признаков коагуляции). Значение pH=1–2 контролировали по универсальной индикаторной бумаге. Рыхлый осадок гуминовой и гиматомелановой кислот центрифугировали, переносили на фильтр и промывали несколько раз дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Сырой остаток промывали 50 мл этанола для отделения гиматомелановой кислоты, растворимой в спирте. Влажный осадок гуминовых кислот подсушивали один-два дня на воздухе и далее перекристаллизовывали. Таким образом, очищенный препарат гуминовой кислоты высушивали и растирали до порошкообразного состояния. Полученный образец гуминовой кислоты из угля Кара-Кече хранили в эксикаторе для дальнейших исследований.

ИК-спектр гуминовой кислоты из угля Кара-Кече. ИК-спектроскопия принадлежит к числу методов, позволяющих оценить структурные особенности вещества, установить присутствие важнейших групп атомов, радикалов и ти-

пов связей, характерных функциональных групп, а в сложных по составу соединениях идентифицировать отдельные индивидуальные соединения. При анализе многокомпонентных сложных веществ информация, получаемая по спектрам, может быть ограниченной из-за взаимного влияния отдельных полос поглощения вплоть до их слияния, однако и в этих случаях оценка структурных особенностей образца может быть весьма полезной [3]. ИК-спектр гуминовых кислот дает исключительно богатую информацию не только о наборе важнейших атомных групп и типов связей, но и о конкретном расположении отдельных групп. Гуминовые кислоты содержат слишком большой набор разнообразных атомных группировок, поэтому полосы поглощения, как правило, составные, широкие, обусловлены колебаниями различных групп. Положение максимумов определяется не всегда четко и может быть промежуточным между максимумами составляющих компонентов. Значительные осложнения вносят минеральные компоненты, многие из которых дают собственные полосы поглощения в тех же областях, что и гуминовые кислоты.

ИК-спектр аналитической пробы гуминовой кислоты из углей Кара-Кече был снят на спектрометре "Nicolett Avvator" в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹, с использованием методики пресования образца с бромидом калия. Как видно на рисунке в ИК-спектре гуминовой кислоты имеется полоса поглощения с четко выраженным максимумом при 3418 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями ОН групп в воде, связанными межмолекулярными водородными связями. Полосу 1610 см⁻¹ следует отнести к деформационным колебаниям ОН воды. Дуплет слабой интенсивности 2923 и 2852 см⁻¹ обусловлен валентными колебаниями групп СН, –СН₂– и –СН₃. Деформационные колебания этих групп проявляются в слабо выраженных максимумах при 1384 и 694 см⁻¹. В области 1400–1380 см⁻¹ проявляется поглощение иона –СОО⁻, присутствие которого в образце можно объяснить появлением перегиба в области около 1500–1400 см⁻¹. Не исключено, что на поглощение в области 1700–1500 см⁻¹ могут оказывать влияние валентные колебания –С=C– ароматических и алифатических структур, в том числе и сопряженных с



ИК-спектр гуминовой кислоты, выделенной из угля Кара-Кече.

группой С=О. В этой же области наблюдаются деформационные колебания ОН в воде и NH в аминах. Полосы поглощения с максимумами 2348 и 2283 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям –NH₂ и -C≡N групп. Полоса поглощения с максимумом при 1245 см⁻¹ характеризует валентные колебания С-О в карбоксильных группах.

Проявление максимумов в интервале 1200–1050, 950–900 см⁻¹ могут быть обусловлены деформационными колебаниями спиртовых групп –ОН. Однако наличие в этой области спектра триплета с максимумами 1098, 1031 и 1007 см⁻¹ обусловлено и валентными колебаниями групп Si-O, характеризующими наличие минералов каолиновой группы, что подтверждается максимумом в области 753 см⁻¹, относящемуся к деформационным колебаниям этих же групп. Полосу с максимумом 911 см⁻¹ также можно отнести как к деформационным колебаниям О-Н спиртов, так и к деформационным колебаниям Me...OH...O, а полосу при 532 см⁻¹ к колебаниям группы Si-O-Me. Полосы поглощения, в интервале 469–411 см⁻¹, в спектре гуминовых кислот характеризуются различными серосодержащими и галогеносодержащими группами, которые в составе гуминовых кислот являются минорными элементами.

Определение зольности, влажности, элементного состава гуминовой кислоты, выделенной из бурого угля месторождения Кара-Кече произведены с использованием методики [4, 5]. Средние арифметические значения результатов нескольких параллельных определений представлены в табл. 1. Заметим, что зольность в образце гуминовых кислот определялась с дожиганием, согласно рекомендациям [1].

Обработка первичных данных элементного анализа основана на утверждении, что масса анализируемого препарата ГК складывается из масс органической (CNSO) и неорганической (зольность, гигроскопическая вода) частей. В связи с этим, корректировка данных табл. 2 на зольность и влажность осуществлялась по формулам:

$$X^r = X^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}, \quad (1)$$

$$H^r = (H^a - H_{H_2O}) \frac{100}{100 - W^a - A^a}, \quad (2)$$

где X^r= C, S; H_{H₂O} – содержание водорода воды.

Результаты пересчета элементного состава гуминовых кислот на беззольную, безводную массу образца приведены в табл. 3.

Сопоставление данных рисунка и табл. 1 и 2 с результатами работ [1, 6, 7], в том числе

Таблица 1

Характерные полосы поглощения ГК

Группа	Частота поглощения, см ⁻¹	
	теоретическая	экспериментальная
Валентные колебания ОН групп, связанных межмолекулярными водородными связями, NH групп первичных и вторичных аминов	3500–3300	3418
Валентные колебания групп: CH, CH ₂ , CH ₃	2960 и 2860	2923; 2852
Валентные колебания групп: +NH ₂ , C≡N	2350–2325	2348
Деформационные колебания ОН в воде, NH	1650–1620	1708, 1610
Валентные колебания С=C, сопряженной с С=О или Ar	1680–1450	
	1600–1580	
Валентные колебания ароматического кольца	1525–1450	1500–1400
Валентные колебания иона –COO ⁻	1400–1380	
Валентные колебания С-О в карбоксильной группе	1260–1200	1245
Деформационные колебания –ОН групп в спиртах и карбоновых кислотах	1410–1250	1098, 1031, 1007,
Деформационные колебания Me...OH...O	1200–1050	
	950–900	
Валентные колебания Si-O	1200–1000	911
Деформационные колебания С–Н	1460–675	1384, 694
Деформационные колебания Si-O, Si-O-Me	940–700	753
	535–470	532

Таблица 2

Зольность, влажность, элементный анализ аналитической пробы гуминовой кислоты бурого угля, %

Выборка угля 2008 года. Пласт основной	C ^a	H ^a	S ^a	O ^a	W ^a	A ^a
	60,60	3,44	1,04	20,59	3,63	10,70

Таблица 3

Элементный анализ гуминовой кислоты бурого угля в персчете на беззольную, безводную массу, %

Выборка угля 2008 года. Пласт основной	C ^r	H ^r	S ^r	O ^r	$\frac{H}{C}$	$\frac{O}{C}$
	70,90	3,56	1,22	24,32	0,60	0,26

анализ диаграмм Ван-Кревелена для атомных отношений, позволяет считать, что исследуемый образец гуминовой кислоты из угля Кара-Кече соответствует комплексу характерных признаков молекулярного ансамбля с максимальным содержанием ароматического углерода (70%) и практически полном отсутствии углеводных фрагментов. Очевидно, что наличие в исследуемом препарате поликонденсированных структур, их высокая гидрофобность, обуславливает специфику растворимости гуминовых кислот из углей Кара-Кече в водных растворах низкомолекулярных лигандов различной природы.

Литература

1. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот.: Дисс. ... д.х.н. М.: МГУ, 2000. 359 с.
2. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: МГУ, 1992. 259 с.
3. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. проф. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. 237 с.
4. *Авдеева А.А.* Контроль топлива на электростанциях / А.А. Авдеева, Б.С. Белосельский, М.Н. Краснов. М.: Энергия, 1973. 383 с.
5. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 219 с.
6. *Назарова Н.И.* Угли Киргизии и состав их гуминовых кислот / Н.И. Назарова, Н.К. Алыбаков. Фрунзе: Илим, 1976. 103 с.
7. Результаты системного изучения проблемы получения жидкого топлива и брикетов из углей Кыргызстана / Т.А. Литвиненко, Г.Б. Камбаров, А.А. Морозов, Ш.С. Сарымсаков // Вестник КНУ. 2002. Сер. 3. Вып. 1. С. 53–59.