

УДК 541.08+532.771 (575.2)(04)

ГУМИНОВАЯ КИСЛОТА, ГУМИН ИЗ УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ: МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

А.В. Харченко, С.О. Карабаев, В.П. Макаров, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, Р.Э. Алакенова

Исследована морфология поверхности образцов гуминовой кислоты и гумина, выделенных из угля Кара-Кече. Проведен сопоставительный анализ ИК-спектров, рентгенограмм, элементного состава, зольности и влажности аналитических проб гуминовой кислоты и гумина из угля Кара-Кече.

Ключевые слова: гуминовая кислота; гумин; морфология поверхности; ИК-спектр; рентгенофазовый анализ; зольность; влажность; элементный состав.

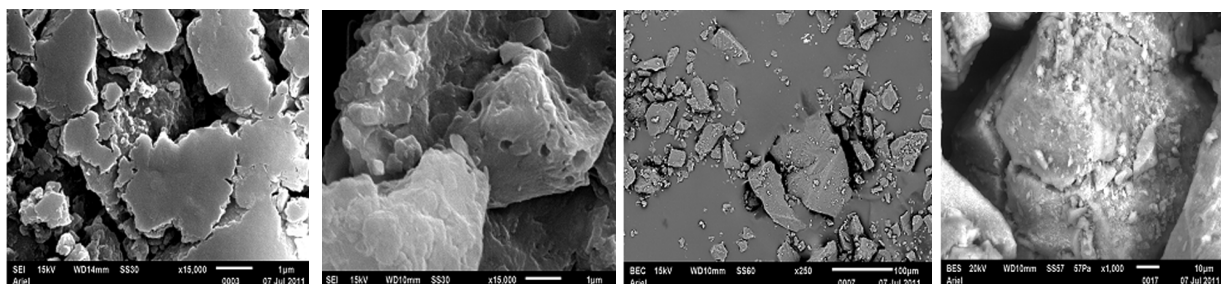
Морфология поверхности гуминовой кислоты и гумина, выделенных из угля Кара-Кече. Объекты исследования – продукты, выделенные из угля Кара-Кече: 1) гуминовая кислота (ГК), выделенная по методике Орлова [1] из аналитической пробы бурого угля месторождения Кара-Кече (выборка из основного пласта 2008 г.). Для анализа использовался порошок, размеры частиц которого не превышали 60 меш (0,25 мм); 2) гумин (ГУ) – нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах остаток угля Кара-Кече, представляющий собой негидролизуемые органические вещества. Темно-окрашенный порошок гумина имел размеры частиц не более 60 меш.

Морфология поверхности образцов гумина и гуминовой кислоты исследовалась на **растровом электронном микроскопе** фирмы JEOL (Japan Electron Optics Laboratory) JSM 6510 при использовании как детектора вторичных электронов (SEI), так и **детектора отраженных электронов (BES)** (рис. 1), на котором видно (детектор

BES), что частицы гуминовой кислоты квазикристаллической формы. Они представляют собой зерна различного размера, не превышающего 100 μm . Сама поверхность частиц гуминовой кислоты плоская, не пронизана порами и капиллярами, на ней отсутствуют всякого рода шероховатости. Гумин же, в отличие от гуминовой кислоты представляет собой частицы нерегулярной, осколочной формы размерами также до 100 μm . Кроме этого здесь присутствуют частицы с развитой, пористой поверхностью. Максимальный размер отдельных пор гумина достигает 200 нанометров.

На рис. 1 (детектор BES) также видно, что поверхность гуминовой кислоты и гумина однородного серого цвета с редкими небольшими светлыми включениями, представляющими собой, по-видимому, более окисленные фрагменты в структуре исследуемых веществ, либо зоны с повышенным содержанием зольных элементов.

Для анализа элементного состава в заданных точках исследуемых образцов гуминовой



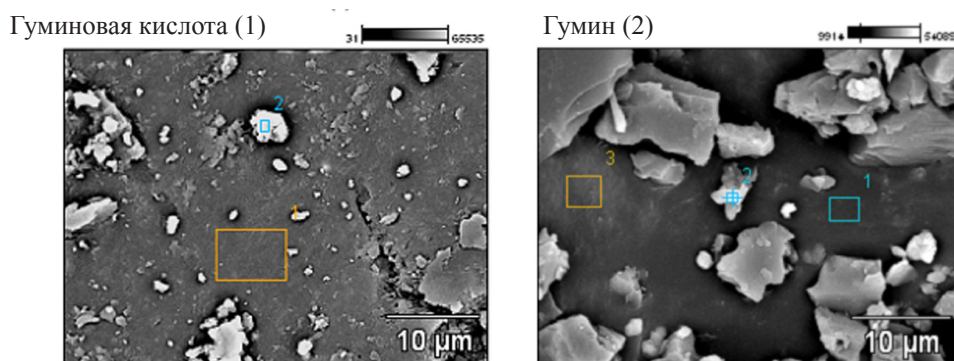
Поверхность
ГК $\times 1500$ (SEI)

Поверхность
ГУ $\times 1500$ (SEI)

Поверхность
ГК $\times 200$ (BES)

Поверхность
ГУ $\times 1100$ (BES)

Рисунок 1 – Фотографии поверхности гуминовой кислоты и гумина из угля Кара-Кече.



Ускоряющее напряжение: 15.0 kV. Увеличение: 3000

Рисунок 2 – Точки поверхности гуминовой кислоты и гумина из угля Кара-Кече для проведения рентгеноспектрального микроанализа.

Таблица 1

Содержание элементов в гуминовой кислоте и гумине из угля Кара-Кече (в атомных процентах)

Образец	C	N	O	Na	Al	Si	S	Ca
Humine(2)_pt1	66,31	7,84	20,42	1,38	2,10	1,95	–	–
Humine(2)_pt2	54,35	8,16	30,76	1,63	2,37	2,43	0,11	0,19
Humine(2)_pt3	69,61	12,61	16,06	0,25	0,71	0,76	–	–
Humic acid(1)_pt1	62,04	7,55	26,01	0,30	1,58	1,91	0,33	0,13
Humic acid(1)_pt2	59,72	8,60	28,10	0,41	1,41	1,48	0,29	–

кислоты и гумина применялся рентгеноспектральный микроанализ, в котором детектируется характеристическое рентгеновское излучение вещества, возникающее при облучении поверхности образца электронами. В качестве детектора использовался энергодисперсионный спектрометр (EDS) с азотным охлаждением NSS7.

На рис. 2 показаны точки поверхности в которых снимался энергодисперсионный спектр исследуемых образцов гуминовой кислоты и гумина. Данные по содержанию элементов (в атомных процентах) в отдельных точках в таблице 1.

Анализ данных таблицы 1 показал, что элементный состав в разных точках поверхности исследуемого образца гуминовой кислоты и гумина значительно меняется. Полученный результат свидетельствует о том, что гуминовая кислота и гумин угля Кара-Кече представляют собой дисперсные микрогетерогенные системы.

ИК – спектры и рентгенофазовый анализ гуминовой кислоты и гумина, выделенных из угля Кара-Кече. Инфракрасные (ИК)-спектры гуминовой кислоты и гумина записывались на ИК-Фурье-спектрометре Varian в таблетках с KBr в соотношении 1 : 300, в интервале значений частот от 450 до 4000 см⁻¹. В ИК-спектрах (рис.3) гуминовой кислоты и гумина наблюдаются ха-

рактерные полосы поглощения, свидетельствующие о многофункциональности этих соединений.

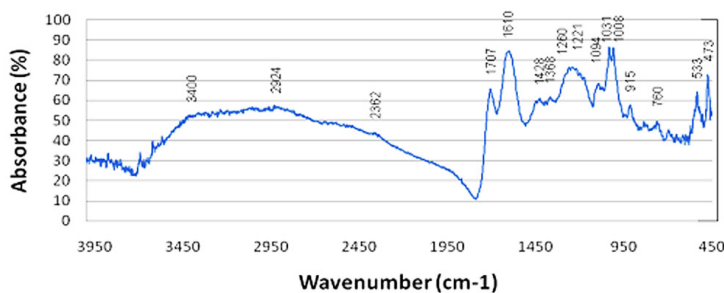
Количественную оценку содержания функциональных групп проводили на основании отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп к оптическим плотностям, соответствующим ароматическим полисопряженным системам (1600 см⁻¹) и алифатическим заместителям при 2920 см⁻¹. Расчет структурных параметров гуминовой кислоты и гумина показан в таблице 2.

Таблица 2

Соотношение оптических плотностей полос поглощения при определенных длинах волн по данным ИК-спектроскопии

Отношение оптических плотностей	Гуминовая кислота	Гумин
АО-Н 3400 /АС=C 1600	0,56	0,45
АС=О 1720 /АС=C 1600	0,74	0,57
АС-О 1225 /АС=C 1600	0,88	0,86
АСалк 2920 /АС=C 1600	0,62	0,55
АО-Н 3400 /АСалк 2920	0,90	0,82
АС=О 1720 /АСалк 2920	1,20	1,04
АС-О 1225 /АСалк 2920	1,41	1,56

Гуминовая кислота



Гумин

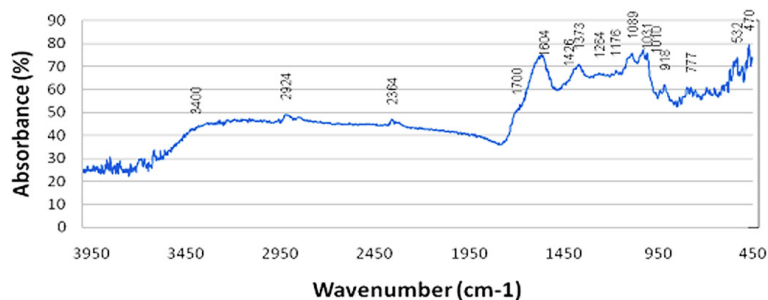


Рисунок 3 – ИК-спектры гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече.

Соотношение оптических плотностей полос поглощения функциональных кислородсодержащих групп и алкильных заместителей к ароматическим фрагментам показало преобладание последних над алкильными (D2920/D1610). При этом ГК содержит больше алкильных заместителей, чем гумин. Относительное количество гидроксильных групп (D3400/D1600) в гуминовой кислоте и гумине не высокое, с преобладанием в ГК. Карбоксильных же групп (D1720/D1610) в гуминовой кислоте намного больше, чем в гумине. Из данных таблицы 2 видно, что в ГК и ГУ преобладают карбоксильные группы над алкильными заместителями, отношение D1720/D2920 для обоих образцов больше 1. Полученные данные показывают, что число кислородо-

содержащих групп всех типов выше числа алифатических С-Н-связей. В целом, можно констатировать, что ИК – спектры гуминовой кислоты и гумина довольно схожи. Основные характеристические максимумы поглощения для гуминовых веществ обнаруживаются у обоих образцов. Различия наблюдаются, главным образом, в неодинаковой интенсивности, преобладанием в гуминовой кислоте кислородсодержащих групп, расширении и сдвигах полос поглощения, что может быть связано с межмолекулярным взаимодействием в аморфных областях и с образованием комплексов. Также установлено, что в составе гумина наблюдается больше ароматических фрагментов. Для обоих образцов отмечено снижение алкильных заместителей.

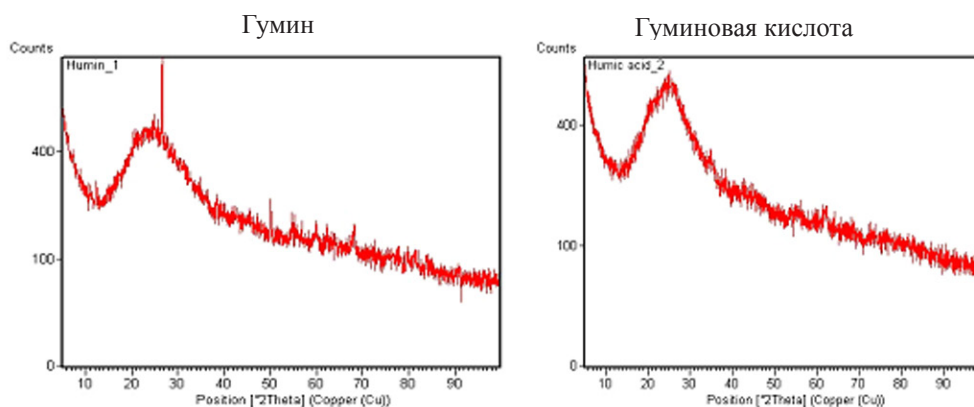


Рисунок 4 – Рентгенограмма гумина и гуминовой кислоты из угля Кара-Кече.

Таблица 3

Техническая характеристика и элементный анализ аналитических проб гуминовой кислоты и гумина из угля Кара-Кече

Аналитическая проба	C^a , %	H^a , %	S^a , %	N^a , %	O^a , %	W^a , %	A^a , %
Гуминовая кислота	60,60	3,44	1,04	0,94	19,65	3,63	10,70
Гумин	56,8	3,66	0,93	0,00	10,74	7,35	20,52

Таблица 4

Элементный анализ гуминовой кислоты и гумина из угля Кара-Кече в пересчете на беззольную, безводную массы

Безводная, беззольная масса образца	C^r , %	H^r , %	S^r , %	N^r , %	O^r , %	H/C	O/C
Гуминовая кислота	70,90	3,56	1,22	1,10	23,22	0,60	0,25
Гумин	78,75	3,94	1,29	0,00	16,02	0,60	0,15

Рентгенофазовый анализ порошков гумина и гуминовой кислоты проводился на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro (Philips) при длине волны $\lambda=0.154$ nm.

Рентгенограммы гумина и гуминовой кислоты (рис. 4) имеют вид широкой линии (гало), характерной для аморфных материалов, однако наличие пиков в образце гумина свидетельствует о присутствии в образце структурных образований. Рентгеновский анализ выявил в гумине присутствие α -графита.

Влажность, зольность, элементный состав гуминовой кислоты и гумина, выделенных из угля Кара-Кече. Методики определения влажности и зольности описаны в [2], определения элементного состава в [3], являются традиционными и в данной статье не рассматриваются. Результаты проведенных анализов представлены в таблицах 3 и 4.

Данные таблиц 3 и 4 показывают, что гумин по сравнению с гуминовой кислотой содержит больше влаги, зольных элементов, углерода (в пересчете на беззольную и безводную массы) и практически не имеет азота. Вместе с тем, гуминовая кислота по сравнению с гумином более окислена (в пересчете на беззольную и безводную массы). Важно отметить, что обнаруженные различия гумина и гуминовой кислоты из угля Кара-Кече в элементном составе, ИК- спек-

тре, в результатах сканирующей электронной микроскопии находят свое отражение и в диаграмме Ван-Кревелена зависимости атомных отношений (таблица 4). Сопоставительный анализ диаграмм Ван Кревелена для данных образцов и гуминовых веществ, полученных из других источников [4], позволяет считать, что исследуемые образцы соответствуют комплексу характерных признаков молекулярного ансамбля гуминовой кислоты (гумина) с максимальным содержанием ароматического углерода. Очевидно, что наличие в исследуемых препаратах поликонденсированных структур, их высокая гидрофобность, зольность, большая окисленность и меньшая пористость гуминовой кислоты по сравнению с гумином позволяют ожидать различный характер их адсорбционных свойств.

Литература

1. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1992. 259 с.
2. Авдеева А.А., Белосельский Б.С., Краснов М.Н. Контроль топлива на электростанциях. М.: Энергия, 1973. 383 с.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 219 с.
4. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дисс. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2000. 359 с.