

УДК 547.992+665.44

Г. О. НУРГАЛИЕВА

## ВЛИЯНИЕ pH И ВИДА ЭКСТРАГЕНТА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ

(Представлена академиком НАН РК Е. Е. Ергожиным)

Изучены особенности структуры и свойств гуминовых соединений из бурых углей в зависимости от pH и природы экстрагента. Определено, что разные экстрагенты извлекают различные по молекулярной структуре гуминовые соединения.

Полифункциональность, парамагнетизм, способность к ионному обмену, склонность к комплексообразованию с поливалентными катионами и окислительно-восстановительным реакциям гуминовых соединений обуславливают использования их в различных областях [1–5]. Гуминовые соединения широко распространены в окружающей среде, в том числе в почвах, природных водах, торфах и бурых углях. Извлечение гуминовых соединений из бурых углей обычно проводится растворами щелочей, имеющими высокие значения pH [2, 4, 6], при этом происходит окислительно-гидролитическая деструкция гуминовых кислот, что отрицательно сказывается на составе и свойствах конечных продуктов. В связи с этим исследование процессов превращения гуминовых соединений под действием неорганических реагентов с меньшими значениями pH представляет как теоретический, так и практический интерес.

На основании [7–9] выявлено, что при активации бурого угля Ой-Карагайского месторождения разбавленными растворами минеральных кислот происходит структурная модификация угля (СМУ), приводящая к значительному изменению его химической структуры, т.е. уменьшению содержания алифатических фрагментов по сравнению с ароматическими.

В работе приведены результаты исследований влияния pH и природы экстрагента на структуру и свойства гуминовых соединений из структурно-модифицированных бурых углей. В качестве экстрагирующих реагентов использованы 0,1 н. растворы гидроксида, гидрокарбоната, карбоната и оксалата натрия, которые характеризуются различными значениями pH. Установлено, что в

области значений pH 5,5–8,2 (табл. 1) процесс экстракции протекает без разрушения основных фрагментов угля и сопровождается выделением гуматов, связанных преимущественно с минеральными компонентами СМУ. При более высоких значениях pH (11,8–13,0) происходит окислительно-гидролитическая деструкция органических веществ угля, приводящая к интенсивному извлечению гуминовых соединений. Выходы гуминовых соединений, выделенных из СМУ разными экстрагентами заметно отличаются. Наибольшее содержание гуминовых соединений у образцов, экстрагированных 0,1 н. р-ром NaOH, наименьшее – для Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Таблица 1. Влияние pH и вида экстрагента на содержание кислых функциональных групп и гуминовых соединений из СМУ

Вид экстрагента	pH экстрагента	Содержание гуминовых соединений, %	Содержание кислых групп, мг-экв/г	
			COOH	ОН <sub>фен.</sub>
NaOH	13,05	68,8	4,12	2,93
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,80	59,6	4,34	2,28
NaHCO <sub>3</sub>	8,25	50,4	4,80	1,94
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,50	47,1	4,70	2,01

По содержанию кислых функциональных групп гуминовые соединения заметно отличаются друг от друга (табл. 1). Образцы гуминовых соединений из СМУ, экстрагированные гидрокарбонатом и оксалатом натрия имеют наиболее высокие значения карбоксильных групп, меньшим количеством карбоксильных групп обладает образец, выделенный раствором карбоната, а самое низкое их содержание – у образца, полученного

под действием гидроксида натрия. При этом наименьшее содержание фенольных гидроксиллов имеют гуминовые соединения гидрокарбонатной вытяжки, а наибольшее – щелочной. Видимо,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  нейтрализуют наиболее сильно-кислотные центры,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – их же и слабо-кислотные карбоксильные группы, а  $\text{NaOH}$ - кроме них также фенольные.

Значения оптической плотности гуминовых соединений (табл. 2) в видимой области спектра постепенно увеличиваются в сторону меньших длин волн без характерных максимумов поглощения. Это связано, с подвижностью  $\pi$ -электронов в ароматических ядрах и других ненасыщенных структурах, входящих в сопряжение с этими ядрами.

Таблица 2. Влияние вида экстрагента на оптические свойства гуминовых соединений из СМУ

Вид экстрагента	Оптическая плотность (D) при длине волны, нм		Коэффициент цветности, ( $Q_{465}$ )
	465	665	
$\text{NaOH}$	0,300	0,060	5,0
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,240	0,045	5,4
$\text{NaHCO}_3$	0,220	0,042	5,2
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,250	0,040	6,3

Установлено, что наибольшую оптическую плотность имеет гуминовое соединение, выделенное гидроксидом натрия, а значение коэффициента цветности минимальное, что указывает на более развитую систему полисопряженных связей. Гуминовые соединения, полученные при выделении растворами карбоната и оксалата натрия, имеют меньшие, хотя и близкие значения оптической плотности, но коэффициенты цветности существенно различаются, что свидетельствует о различной структуре их макромолекул. Наименьшие значения оптической плотности у гуминовых соединений после гидрокарбонатной экстракции соответствуют более слабо развитой системе полисопряженных связей.

Как видно из данных элементного анализа (табл. 3), наименьшие значения величин углерода у гуминовых соединений, выделенных гидроксидом натрия, т.е. процесс окисления в большей степени идет при экстракции СМУ растворами  $\text{NaOH}$  по сравнению с остальными экстрагентами. Причем процесс окисления может протекать и в алифатической, и в ароматической части.

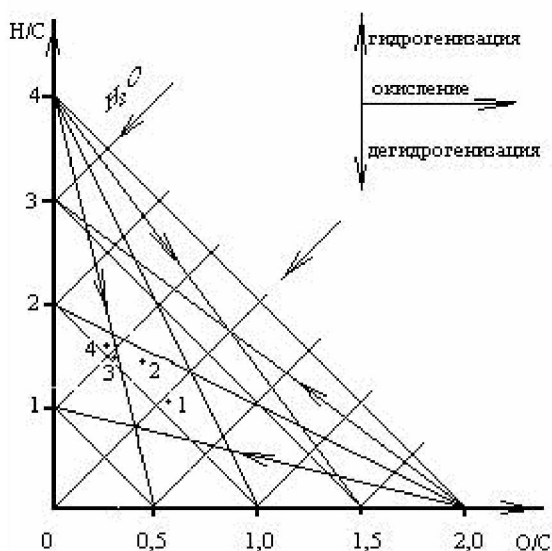
Таблица 3. Элементный состав гуминовых соединений из СМУ

Образец	Весовые, %				Атомные, %				Атомные отношения		
	С	Н	О	N	С	Н	О	N	H/C	O/C	C/N
$\text{NaOH}$	34,60	3,10	26,30	1,40	37,31	40,15	17,48	1,17	1,08	0,57	32,00
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	37,20	4,53	21,61	1,56	36,03	49,89	14,87	1,21	1,45	0,44	28,09
$\text{NaHCO}_3$	40,11	4,91	17,54	1,74	35,31	51,90	11,52	1,27	1,47	0,33	27,83
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	42,73	5,62	15,82	1,83	34,56	54,56	9,61	1,26	1,58	0,28	27,39

Содержание водорода уменьшается при переходе от оксалата натрия к гидроксиду, что связано с разной степенью гидролитических изменений, происходящих при получении гуминовых соединений экстракцией различными экстрагентами. Значения атомного отношения  $\text{H/C}=1,08-1,58$  [10] указывают на преобладание алифатических фрагментов, преимущественно циклопарафинов над ароматическими структурами. Увеличение атомного отношения  $\text{O/C}$  свидетельствует о возрастании количества гидроксильных (спиртовых и фенольных), карбонильных, хинонных и др. кислородсодержащих групп в структуре гуминовых соединений, полученных экстракцией гидроксидом натрия.

Диаграммы атомных отношений  $\text{O/C}-\text{H/C}$  гуматов, экстрагированных из СМУ различными реагентами (рис. 1) показывают, что для гуматов, извлеченных из СМУ гидроксидом и карбонатом натрия более сильно выражены процессы окисления и дегидрогенизации, причем они усиливаются от оксалата к гидроксиду натрия.

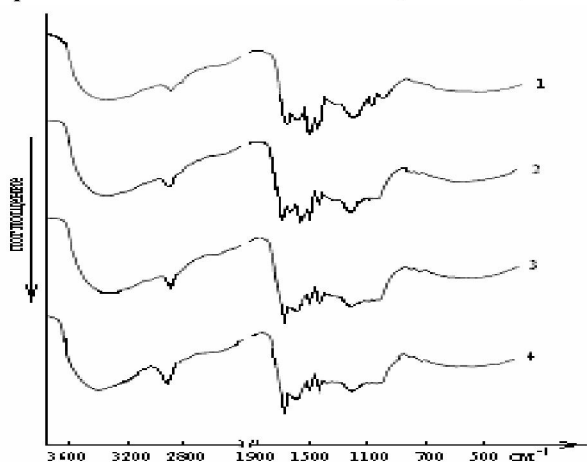
Таким образом, действие различных неорганических реагентов, применяемых для экстракции гуминовых соединений из СМУ вызывает реакции трансформации их, например, окислительно-гидролитическую деструкцию с отщеплением различных структурных фрагментов – боковых алифатических, алициклических и ароматических частей с различными функциональными



**Рис. 1.** Диаграммы атомных отношений O/C – H/C (по Ван-Кревелену) гуматов, выделенных неорганическими реагентами из СМУ: 1 – 0,1 н. NaOH; 2 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – 0,1 н. NaHCO<sub>3</sub>; 4 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

группами. Это, в свою очередь, приводит к изменению молекулярной структуры гуматов. Следовательно, проведенные исследования свидетельствуют о различиях в структуре выделенных гуминовых соединений.

На ИК-спектрах полученных образцов (рис. 2) присутствуют полосы поглощения, характерные для гуминовых соединений из СМУ. Однако, имеются различия, связанные с применением различных экстрагирующих реагентов. Наиболее заметные различия наблюдаются в области 1400–1670 см<sup>-1</sup>. Интенсивность полос поглощения при 1580–1590 см<sup>-1</sup> и 1400 см<sup>-1</sup>, относящихся к

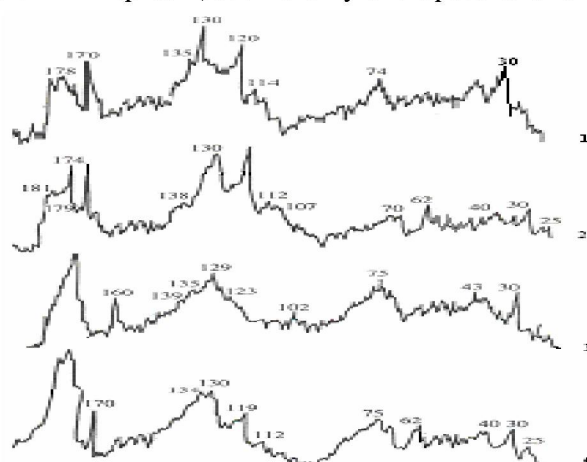


**Рис. 2.** ИК-спектры гуминовых соединений, выделенных из СМУ: 1 – 0,1 н. NaOH; 2 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – 0,1 н. NaHCO<sub>3</sub>; 4 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

симметричным и ассиметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона усиливается с уменьшением значения pH. Деформационные колебания первичных амидных (I) групп в области 1640–1650 см<sup>-1</sup> и вторичных нециклических амидов – 1540 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о присутствии во всех гуминовых соединениях полипептидных и других азотсодержащих группировок. В спектре гумата (рис. 2, кривая 2), извлеченного Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, более четко проявляются полосы поглощения амидных групп при 1540 см<sup>-1</sup> и C=C-связей моноядерных ароматических структур при 1510 см<sup>-1</sup>. Спектр гуминового соединения, выделенного NaHCO<sub>3</sub>, отличается наиболее разреженными полосами в области 1630–1690 см<sup>-1</sup>, соответствующими амидным группам различной конфигурации (рис. 2, кривая 3).

Широкая полоса в области 1600–1670 см<sup>-1</sup> (рис. 2, кривая 4) в гумате, выделенном из СМУ раствором Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, сужается, ее максимум проявляется в области 1630 см<sup>-1</sup>. Интенсивность поглощения симметричных валентных колебаний CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>- групп при 2840–2960 см<sup>-1</sup> уменьшается с повышением pH экстрагента (от образца 4 к образцу 1), при этом интенсивность фенольных групп в области 1200 см<sup>-1</sup> увеличивается. В спектре 1 появляется полоса в области 1000–1100 см<sup>-1</sup>, относящаяся к деформационным колебаниям СН-групп гетероароматических структур, что связано с усилением процесса окислительно-гидролитической деструкции СМУ при использовании NaOH.

На ЯМР <sup>13</sup>C-спектрах для всех выделенных гуминовых соединений (рис. 3) из СМУ определены интервалы, соответствующие резонансному



**Рис. 3.** ЯМР <sup>13</sup>C-спектры гуминовых соединений, выделенных из СМУ: 1 – 0,1 н. NaOH; 2 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – 0,1 н. NaHCO<sub>3</sub>; 4 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

поглощению ядер углерода для различных групп атомов, таких как насыщенные незамещенные атомы углерода (алкильные) – 0-55 м.д.; насыщенные атомы углерода, замещенные кислородом и азотом (гетероалкильные) – 55-100 м.д.; замещенные ароматические атомы углерода – 100-160 м.д.; атомы углерода в карбонилсодержащих группах: сложноэфирных, карбоксильных, амидных 160-200 м.д.

Спектры гуминовых соединений, выделенных NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис. 3, кривые 1, 2) отличаются более высокой интенсивностью сигналов метоксизамещенных фенолов и протонированных ароматических атомов углерода при 130 и 120 м.д. Содержание ароматического углерода в гуматах, экстрагированных NaHCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (кривые 3 и 4) ниже, чем в рассмотренных образцах. <sup>13</sup>C-ЯМР-спектр гуминового соединения, полученного из СМУ гидрокарбонатом натрия (кривая 3) по своему виду отличается от других спектров. Его основными особенностями являются низкое количество ароматического углерода и высокое содержание гетероалкильного углерода. Профиль резонансного поглощения в области 40-65 м.д. свидетельствует о значительном содержании азотзамещенного алифатического углерода, входящего в аминокислоты, аминоксахара и амиды. Характер распределения резонансных сигналов в области 100-160 м.д. соответствует тому, что ароматические фрагменты этих гуминовых соединений представлены в основном неконденсированными структурными единицами с высокой степенью замещения карбоксильными группами. Следовательно, данный образец содержит значительное количество аминокислотных фрагментов, а их ароматическая часть может быть представлена структурами типа бензолкарбоновых кислот.

Таким образом, на основании проведенных исследований впервые установлено, что состав, структура и свойства гуминовых соединений из структурно-модифицированных углей определяются видом экстрагирующего реагента и его pH. При значении pH до 8,0 процесс экстракции протекает без разрушения основных фрагментов угля и сопровождается выделением гуматов, связанных преимущественно с минеральными компонентами СМУ. При pH > 11,0 происходит окислительно-гидролитическая деструкция органических веществ угля. Следует отметить, что при этом не выявлено прямой корреляции между значениями pH экстрагирующего раствора и хими-

ческой структурой гуминовых соединений. Методами функционального и графостатистического анализ, электронной спектроскопии в видимой области, ИКС и ЯМР С<sup>13</sup> определено, что разные экстрагенты извлекают из СМУ различные по молекулярной структуре гуминовые соединения. При этом происходит трансформация органических веществ угля с отщеплением различных структурных фрагментов – боковых алифатических, алициклических и ароматических частей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горювая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев, 1995. 304 с.
2. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д. С. Орлова. М., 1993. 237 с.
3. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе, 1987. 196 с.
4. Забрамный Д.Т., Победоносцева О.И., Победоносцева Н.И., Умаров Т.Ж. Углегуминовые кислоты и их использование. Ташкент, 1980. 156 с.
5. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск, 1976. 264 с.
6. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Выделение гуминовых веществ из бурых углей щелочными реагентами // Сб. Гуминовые препараты. Научные тр. Тюменского с/х института. Тюмень, 1971. Т. 14. С. 218-224.
7. Омарова Г.Т., Нурғалиева Г.О., Гизатулина Н.Ж., Рожнов В.Б., Джусупбеков У.Ж. Изучение условий обработки бурых углей Ой-Карагайского месторождения кислотными реагентами // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. № 4. С. 93-97.
8. Омарова Г.Т., Нурғалиева Г.О., Гизатулина Н.Ж., Джусупбеков У.Ж. Физико-химические основы переработки бурых углей Казахстана на гуминовые соединения // Тез. докл. 17 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003. С. 326.
9. Омарова Г.Т., Нурғалиева Г.О., Гизатулина Н.Ж., Баяхметова З.К., Джусупбеков У.Ж., Маймеков З.К. Исследование процессов активации бурого угля Ой-Карагайского месторождения / Проблемы и перспективы развития химии и химических технологий в Кыргызстане. Бишкек, 2003. С. 209-212.
10. Орлов Д.С. Практикум по биохимии гумуса. М., 1968. 201 с.

#### Резюме

Қоңыр көмірден алынатын гуминді қосылыстардың құрылымы мен қасиеттерінің экстрагенттің рН және табиғатына байланысты ерекшеліктері зерттелді. Әртүрлі экстрагенттер молекулалық құрылымы әртүрлі гуминді қосылыстарды бөліп шығаратындықтары анықталды.

#### Summary

The Studied particularities of the structure and characteristic humic connections from brown coals depending on pH and natures extragents. It Is Determined that different extragents extract different on molecular structure humic connections.

Поступила 11.12.07г.