

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.

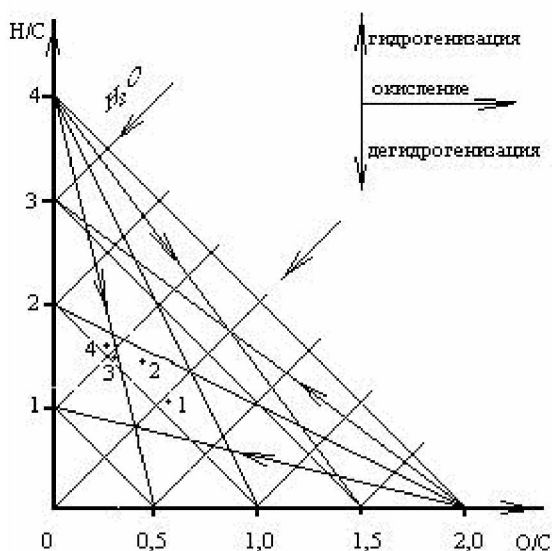
Таблица 3. Элементный состав гуминовых соединений из СМУ

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.

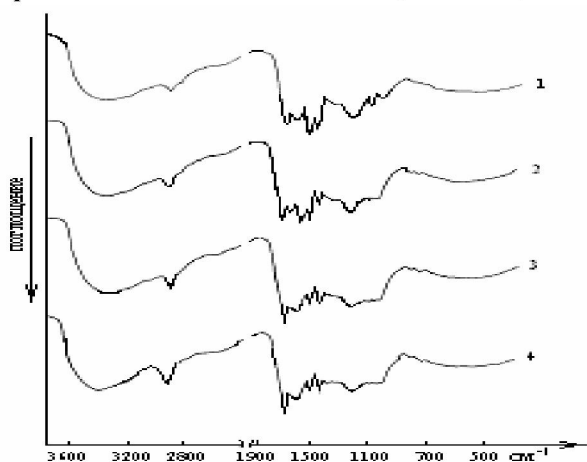
Таким образом, действие различных неорганических реагентов, применяемых для экстракции гуминовых соединений из СМУ вызывает реакции трансформации их, например, окислительно-гидролитическую деструкцию с отщеплением различных структурных фрагментов – боковых алифатических, алициклических и ароматических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



**Рис. 1.** Диаграммы атомных отношений O/C – N/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

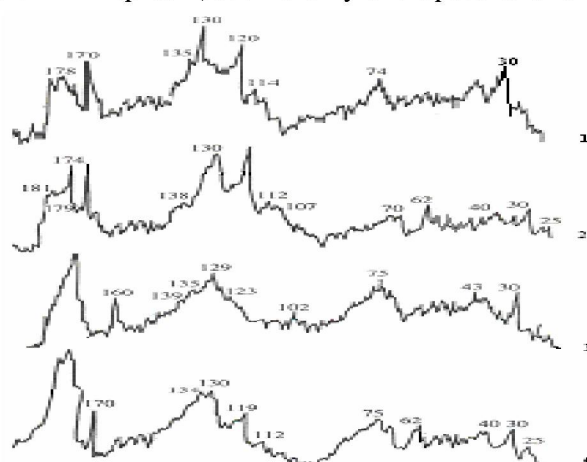


**Рис. 2.** ИК-спектры гуминовых соединений, выделенных из СМУ: 1 – 0,1 н. NaOH; 2 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – 0,1 н. NaHCO<sub>3</sub>; 4 – 0,1 н. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

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>

