

УДК 547.992.2: 662.73

Л.Г. Сивакова, Н.П. Лесникова, Н.М. Ким, Г.М. Ротова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Гуминовые кислоты (ГК) – это природные соединения, которые входят в состав торфа, бурых углей, почв и сапропелей. По химическому строению ГК относят к высокомолекулярным ароматическим оксикарбоновым кислотам [1]. Основой их строения являются конденсированные системы, включающие алициклические и ароматические кольца, боковые цепи различной степени разветвления и гидрофильные функциональные группы при ядре и в боковых цепях. В зависимости от стадии углефикации, петрографического состава и степени окисленности они имеют определенные различия по элементному составу, степени конденсированности молекул, количеству функциональных групп, молекулярной массе, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов. Полифункциональный характер ГК и их солей определяют широкое применение их в качестве регуляторов структурно-механических свойств и устойчивости дисперсных систем, биологически-активных веществ, ионообменников и комплексообразователей.

Соли одновалентных катионов гуминовых кислот растворимы в воде. На этом основано выделение ГК из гумусосодержащих объектов (метод Инсторфа [2], ГОСТ 9517 – 76). При подкислении раствора гуматов до $\text{pH} = 1\text{--}2$ образуется бурый аморфный осадок ГК. В растворе остается водорастворимая фракция ГК, называемая фульвокислотами. При обработке ГК спиртом растворяются гематомелановые. Гумусовые кислоты нерастворимы в спирте. Щелочная вытяжка из гумусосодержащего ископаемого, так называемый щелочной реагент (ЩР), содержит все фрак-

ции ГК. В работе [3] отмечается, что наибольшим эффектом обладает суммарный продукт, что свидетельствует о наличии синергизма действия его составляющих.

Исследования [4] по приготовлению высококонцентрированной водоугольной суспензии (ВУС) из шламов шахт Анжеро-Судженская и Комсомольская, имеющих зольность до 18–20%, показали высокую эффективность применения торфощелочного реагента (ТЩР) в качестве диспергатора. Добавление 1 масс.% ТЩР, полученного из Крапивинского верхового торфа, или выделенных из него гуминовых кислот в систему для мокрого помола позволило получить 64% водоугольную суспензию с хорошими структурно-реологическими характеристиками. Получена стабильная ВУС (срок хранения более 30 суток) с вязкостью 2 Па·с при скорости сдвига 10 c^{-1} и 1,5 Па·с – при 100 c^{-1} , что вполне соответствует условиям хранения, доставки до места и распылению при сжигании. Об-

не только реологических характеристик угольных дисперсных систем, но и процессов, протекающих на межфазной границе уголь – гуминовые вещества, и физико-химических свойств гуминовых веществ.

Цель настоящей работы – исследование спектральных и вязкостных свойств гуминовых веществ, получение количественных зависимостей, необходимых для изучения адсорбционных и других поверхностных явлений в системе уголь – гуминовые вещества.

Объектами исследования были гуминовые вещества, выделенные из верхового торфа Крапивинского месторождения Кемеровской области (обменная кислотность $\text{pH} = 5,0$; степень разложения $R = 25\%$) и бурого угля месторождения Тисульское участок Кайчакский пласт Итатский основной (табл. 1)¹.

"Свободные" гуминовые вещества выделяли по ГОСТ 9517-76 раствором щелочи из воздушно-сухих образцов торфа и угля крупностью менее 0,2 мм. Суммарное содержание

Таблица 1. Технический и элементный анализ торфа и бурого угля

Объект	Результаты анализа				
	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}
Торф	11,2	13,4	72,6	46,77	8,08
Уголь	28,4	15,22	46,46	68,26	5,40

ладая углефильными и гидрофильными свойствами гуминовые вещества проявляют высокую эффективность в снижении гидрофобной агломерации угольных частиц и соответственно вязкости ВУС. Кроме того, ЩР имеет низкую по сравнению с синтетическими диспергаторами стоимость, технология извлечения его достаточно проста.

Научный и практический интерес представляет изучение

кислых групп ГК определяли по методу Драгунова [5]. В табл. 2 приведены данные элементного и функционального анализа ГК, полученных из торфа и бурого угля.

Фотометрические измерения проводились на спектрофо-

¹ Технический и элементный анализ выполнен Смотриной О.В. (Институт угля и углехимии СО РАН).

тометре марки Spekol – 221. ИК-спектры ГК регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer FT-IR 2000". Для измерения вязкости использовали виско-

с максимумом на 1630 cm^{-1} , а для ГК бурого угля это две полосы. Сопоставление отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсо-

ческих структур в составе ГК торфа (выше интенсивность полос при 1520 cm^{-1}) и о присутствии углеводных составляющих (максимум при 1100 cm^{-1}).

Таблица 2. Характеристики гуминовых кислот торфа и бурого угля

ГК	Элементный состав, % на daf		Атомные отношения		Выход, % на daf	Содержание кислых групп, мг-экв/г на daf
	C	H	C/H	H/C		
ГК торфа	45,08	5,49	0,68	1,46	32,4	6,5
ГК угля	54,23	6,54	0,69	1,45	16,9	6,7

Таблица 3. Характеристика ГК торфа и бурого угля по данным ИК-спектроскопии (оптическая плотность в максимуме полосы при заданной частоте отнесена к оптической плотности при 1465 cm^{-1} для связи C-H)

ГК	Частота, cm^{-1}						
	2930	1720	3400	1630	1256	1520	1100
ГК торфа	1,25	1,43	1,86	1,67	1,26	1,04	0,98
ГК угля	1,02	1,62	1,91	1,80	1,27	0,63	0,41

зиметр Уббелоде.

ИК-спектры имеют характерный для ГК набор полос поглощения. Установлено присутствие карбоксильных и карбонильных ($1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$), гидроксильных групп (3400, 1256 cm^{-1}), эфирного кислорода (1650 cm^{-1}), CH_3 и CH_2 -групп (2930 и $2860, 1465\text{ cm}^{-1}$), ненасыщенных и ароматических $\text{C}=\text{C}$ -связей (1600 cm^{-1}). В области $1720\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ наблюдаются различия для ГК торфа и бурого угля: для ГК торфа полоса поглощения при 1720 cm^{-1} проявляется в виде плеча при широкой полосе

держащих групп при 3400 cm^{-1} (связанные водородной связью гидроксили), 1720 cm^{-1} (карбоксильные группы) и при 1256 cm^{-1} (фенольные гидроксили) показывают, что основной формой активности кислорода в ГК являются гидроксили. Полуколичественным методом сравнения относительных значений оптических плотностей (E) для частот в максимумах поглощения [6] показаны различия в составе ГК торфа и бурого угля (табл. 3). Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о более значительном содержании аромати-

cm^{-1}).

В данной работе представлены результаты спектрофотометрического определения содержания гуминовых кислот в УЦР и в ТЦР. Выбор оптимальной спектральной области для фотометрических измерений проводился в диапазоне 330 – 660 нм с интервалом 10 нм. Электронные спектры поглощения для всех объектов имеют пологий вид. Графическая зависимость $\frac{dE}{d\lambda} = f(\lambda)$ позволила наблюдать слабо выраженные

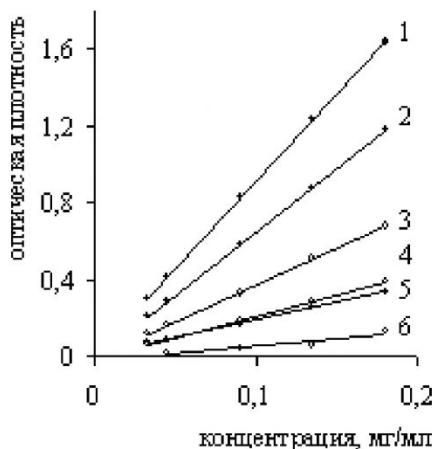


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации на разных длинах волн для ГК угля (1 – 425 нм, 2 – 465 нм, 5 – 600 нм) и ГК торфа (3 – 425 нм, 4 – 465 нм, 6 – 600 нм)

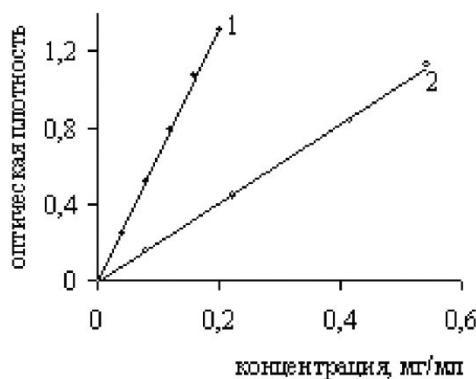


Рис. 2. Калибровочные графики для ГК угля (1) и ГК торфа (2)

максимумы при 420 – 440 нм, 460 – 480 нм, 540 – 600 нм. Согласно литературных данных [5], указанные максимумы наблюдались в спектрах гуминовых веществ гидроморфных и богатых железом почвах, а также в гуминовых кислотах *P* – типа. Поэтому, было сделано предположение, что природа указанных выше полос поглощения одинакова и связана главным образом с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах ионах гуминовых кислот.

На всех длинах волн наблюдалась линейная зависимость оптической плотности от концентрации (рис. 1). Это позволило предположить, что исследуемые растворы при значениях $E = 0,1 - 1,2$ подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера (рис. 2).

Анализ литературных данных [5,7] и полученные результаты показали, что на длине волны 465 нм получается наиболее точный количественный анализ содержания ГК в УЦР и ТЦР. При погрешности измерения оптической плотности $\Delta E = \pm 0,01$ ошибка в определении концентрации составляет $\pm 0,003$ мг/мл. Коэффициент чувствительности (угловой коэффициент зависимости E от C) определения ГК в растворах УЦР и в растворах ТЦР при 465 нм будет выше, чем при 600 – 660 нм.

Количественный анализа ГК проводился методами калибровочного графика, сравнения, добавок и дифференциальным методом. Результаты сравнения представлены в табл. 4.

Из данных таблицы следует, что дифференциальный метод

определения содержания ГК дает завышенные результаты для всех образцов. Метод добавок, позволяющий учесть влияние примесей и создающий одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного растворов, требует периодического получения сухих ГК. Поскольку способ получения ГК достаточно трудоемок и длителен, то методы калибровочного графика и сравнения для исследования поверхностно-активных свойств ЦР считаем предпочтительными. Эти методы показали хорошую сходимость результатов определения ГК, воспроизводятся во времени и менее трудоемки в подготовке проб.

По графикам в координатах $E = f(C)$ был определен угловой коэффициент F , как отношение значения концентрации к оптической плотности. Для ГК угля $F = 0,152$ мг /мл, а ГК торфа $F = 0,497$ мг /мл. Средние значения коэффициентов погашения ГК были равны: $k = 6,5$ – для ГК угля и $k = 2,02$ для ГК торфа (при 465 нм).

При двух значениях длин волн $\lambda = 465$ нм и $\lambda = 600$ нм было вычислено отношение оптических плотностей E_{465}/E_{600} . Это отношение характеризует относительную степень конденсированности гуминовых веществ [5]. Найденные отношения оптических плотностей ГК из угля составляют $E_{465}/E_{600} = 2,95$, а для растворов ГК из торфа. $E_{465}/E_{600} = 4,94$.

Спектрофотометрический метод калибровочного графика определения содержание ГК был применен для изучения вязкостных свойств ЦР. В рабо-

те была получена зависимость приведенной вязкости от концентрации гуминовых веществ и использована для определения среднестатистической молекулярной массы. Определение молекулярной массы проводилось вискозиметрическим методом, который применяется для определения молекулярной массы полимеров. Средневязкостную молекулярную массу полимера определяют по уравнению Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, равная предельному значению приведенной вязкости при бесконечном разведении $[\eta] = \lim(\eta_{y0}/C)$; η_{y0} – удельная вязкость, рассчитывается по уравнению $\eta_{y0} = (t-t_0)/t_0$, где t , t_0 – время истечения растворителя и раствора полимера из вискозиметра; C – концентрация, г/см³; K и α – постоянные для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре.

Величина α характеризует форму макромолекулы в растворе. Максимально вытянутым и жестким макромолекулам соответствует значение $\alpha > 1$. [8]. У гибких молекул каучукоподобных полимеров значение $\alpha \approx 0,65$, у жестких молекул целлюлозы значение $\alpha = 0,81$, у более жестких цепей $\alpha \approx 1$. Мы считаем, что молекулы гуминовых веществ торфа и гуминовых веществ угля, имеющие строение с многоядерными структурами, можно отнести к достаточно жестким структурам и использовать значение $\alpha = 1$. Константа K является характерной для каждого ряда полимеров и данного растворителя.

Таблица 4. Сравнение количественных методов определения ГК

Объект	Калибровочный-график, мг/мл	Метод сравнения, мг/мл	Дифференциальный метод, мг/мл	Метод добавок, мг/мл
ГК угля	0,875	0,870	0,880	0,852
ГК торфа	0,750	0,734	0,777	0,729
ТЦР	3,250	3,245	3,300	3,144
УЦР	3,260	3,256	3,435	3,542

Для жестких структур $K \approx 10^{-4}$ [9]. Для полимеров значения α и K определяют экспериментально, если молекулярную массу полимера можно определить каким-либо независимым методом (нефелонометрия, осмометрия и т.д.).

Логарифмируя (1)

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M, \quad (2)$$

получаем уравнение для расчета молекулярной массы

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}. \quad (3)$$

Характеристическую вязкость η определяли экстраполяцией прямой к нулевой концентрации в координатах $\eta_{sp}/C - C$. В данной работе для определения молекулярной массы гуминовых веществ использовали вискозиметрический метод, считая, что по свойствам растворы гуминовых веществ близки к растворам полимеров. Растворы гуминовых веществ фильтровали и термостатировали. На вязкость растворов гуминовых веществ сильно влияет pH растворов [9]. Поэтому выдерживали постоянное значение pH=10, при этом значении водородного показателя в растворе

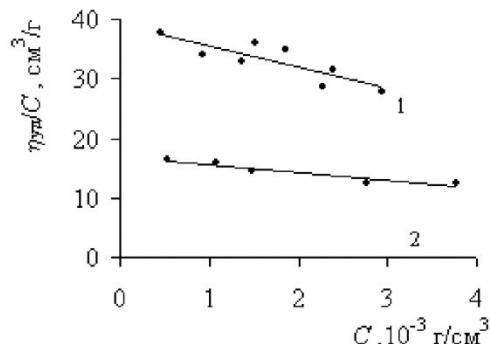


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ГК

ре отсутствует малорастворимая гуминовая кислота.

На рис.3. приведены зависимости приведенной вязкости от концентрации для торфощелочных и углещелочных реагентов. Увеличение приведенной вязкости с разбавлением в растворах гуминовых веществ (что противоположно закономерностям растворов полимеров с нейтральными молекулами) связано с тем, что в растворах при значениях pH=10 функциональные группы ионизированы и происходит отталкивание ионизированных функциональных групп [10]. Характеристическая вязкость $[\eta]$, определенная экстраполяцией прямой к нулевой

концентрации, для ТЩР равна 40 см³/г, а для УЩР – 18 см³/г.

Рассчитанная по уравнению (3) средняя молекулярная масса торфощелочных реагентов, с небольшим округлением, имеет значение 400000 г/моль, а углещелочных реагентов – 180000 г/моль.

Более высокую приведенную вязкость ТЩР по сравнению с УЩР можно объяснить, исходя из значений средних молекулярных масс. У торфощелочных реагентов молекулы более крупные и поэтому имеют более сложное разветвленное строение, что и приводит к более высоким значениям приведенной вязкости, по сравнению с углещелочными реагентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русянова Н.Д. Углехимия. – М.: Наука, 2000. 316 с.
2. Кухаренко Т.А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // ХТТ. 1980. №5. С.87-94.
3. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. – Мн.: Наука и техника, 1987. 151 с.
4. Соловьев Г.А., Мандров Г.А., Папин А.В., Малышева В.Ю., Сивакова Л.Г. Технология приготовления водоугольных суспензий из шламов углеобогатительных фабрик. // Сб. мат. Всеросс. н-пр. конф."Экологичность ресурсо- и энергосберегающих производств на предприятиях народного хозяйства".–Пенза. 2002. С. 35-36.
5. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерощичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса.– М.: Изд-во МГУ, 1969. 156 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
7. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. 431 с.
8. Практикум по химии и физике полимеров /Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. 300 с.
9. Шур.Д.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. шк. 1971. 519 с.
10. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. О конформационной изменчивости гуминовых кислот // ХТТ. 1987. №3. С 34–37.

□ Авторы статьи:

Сивакова

Лариса Григорьевна
– канд. хим. наук, доц.
каф. технологии перера-
ботки пластмасс

Лесникова

Наталья Петровна
– канд. хим. наук, доц.
каф. технологии перера-
ботки пластмасс

Ким

Нина Михайловна
– канд. хим. наук, доц.
каф. технологии перера-
ботки пластмасс

Ротова

Галина Михайловна
– канд. хим. наук, доц.
каф. технологии перера-
ботки пластмасс