

ХИМИЯ

УДК 631.417

© Л. Н. Новикова, Р. Эрдэничимэг, С. Г. Доржиева,
А. Ариунаа, Ж. Дашхорол, Ж. Г. Базарова

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЛАА-ОВОО

Проведен элементный анализ гуминовых веществ, выделенных из окисленных углей месторождения Улаан-Овоо. Определены зольность, влажность, теплота сгорания и структурные характеристики гуминовых кислот и их фракций, представлены брутто-формулы. Гуминовые кислоты, выделенные окислением азотной кислотой, обладают наибольшим выходом и высокой степенью окисленности

Ключевые слова: *бурые угли, элементный анализ, гуминовые кислоты, зольность, влажность, теплота сгорания, брутто-формула*

L. N. Novikova, R. Erdenechimeg, S. G. Dorzhieva,
A. Ariunaa, Zh. Dashkhorol, Zh. G. Bazarova

THE ELEMENTAL COMPOSITION OF HUMIC SUBSTANCES OF ULAAN OVOO COAL

The elemental analysis of humic substances extracted from oxidized Ulaan Owoo coal was conducted. The ash and moisture content, heat of combustion and structural characteristics of the humic acids and their fractions were determined, brutto-formula were presented. Humic acids selected by nitric acid oxidation have the highest yield and a high degree of oxidation

Keywords: *brown coal, elemental analysis, humic acids, ash, moisture, heat of combustion, brutto-formula*

Гуминовые кислоты (ГК) – высокомолекулярные природные соединения, содержащиеся в бурых, каменных углях, торфах и почвах. Они характеризуются сложным химическим строением, для изучения которого используется комплекс физико-химических методов исследования [1]. Состав и свойства гуминовых кислот зависят от исходного сырья и способа выделения. Гуминовые кислоты, полученные из бурого угля, близки по свойствам к почвенным гуминовым кислотам. Они участвуют в почвообразовательном процессе и оказывают стимулирующее действие на рост и развитие растений.

Данная работа посвящена исследованию состава и структуры гуминовых кислот и их фракций, выделенных из окисленного бурого угля.

Экспериментальная часть

Для исследования были отобраны образцы гуминовых кислот, полученных из окисленного бурого угля месторождения Улаан-Овоо (Монголия). Исходные пробы подвергли предварительно дроблению и измельчению в мельнице до размера 0–2 мм. Измельченный материал, расквартованный в соответствии со стандартом, был использован для приготовления проб.

Выделение гуминовых кислот производили по ГОСТу 9517-94. Пробу 1 природного угля предварительно подвергали гидролизу соляной кислотой, пробу 2 - окисляли азотной кислотой, пероксидом водорода, перманганатом калия (рис. 1). После окончания реакции уголь отфильтровали от кислот, промыли водой. Экстракцию гуминовых кислот проводили 1% раствором NaOH в течение 2 суток с последующим осаждением и подкислением 15% HCl до pH 2. Выход гуминовых кислот из угля пробы 1 составил 61,95% (ГК). Выход гуминовых кислот из пробы 2 составил 79,32% (ГК 1); 35,14% (ГК 2) и 16,80% (ГК 3) после окисления азотной кислотой, пероксидом водорода и перманганатом калия, соответственно. Содержание основных элементов, зольность в исследуемых веществах определяли по стандартным методикам, влажность находили при высушивании до постоянного веса при 105°C.

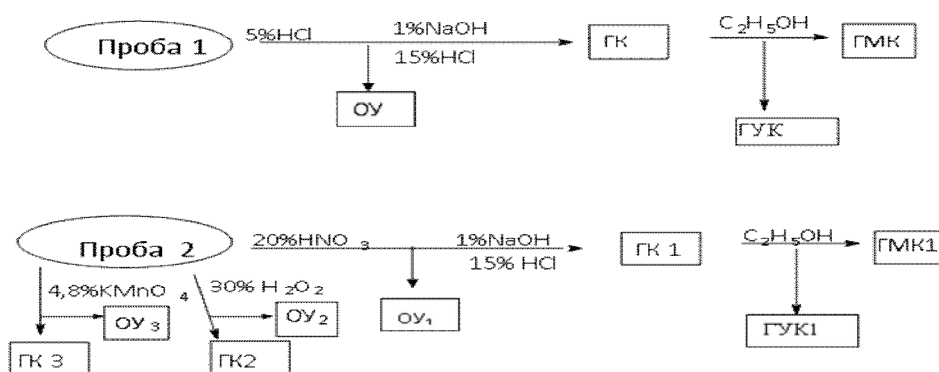


Рис. 1. Схема выделения гуминовых кислот

Результаты и обсуждение

Гуминовые кислоты, выделенные из окисленных углей месторождения Улаан-Овоо, так называемые «регенерированные кислоты», в целом содержат 56,3–64,5% углерода, 3,1–5,0% водорода, 2,5–4,0% азота и 26,7–36,5% кислорода (табл. 1). При этом наибольшее количество углерода и водорода содержит гуминовая кислота, выделенная из угля окисленного пероксидом водорода – ГК 2. Определены зольность (A^a) – 1,1–5,4%, средняя величина влаги (W^a) – 2,2–7,5% аналитической массы угля и элементный состав на сухую беззольную массу (daf).

Фракции гуминовых кислот – гумусовая (ГУК) и гиматомелановая кислоты (ГМК), полученные из гуминовых кислот пробы 1 окисленного угля и угля окисленного азотной кислотой (ГУК 1 и ГМК 1), близки по содержанию углерода, но отличаются содержанием азота, кислорода, отношением Н:С. По отношению Н:С гумусовые кислоты природно-окисленного угля не отличаются от гуминовых кислот, а гумусовые кислоты угля окисленного азотной кислотой имеют более высокие значения. В ГМК это отношение увеличивается. На основании этих данных можно предположить, что в молекулах гумусовых кислот более развита система сопряженных ароматических связей. При сравнении гумусовых кислот (ГУК и ГУК 1) окисленных углей пробы 1 и пробы 2 атомное отношение Н:С всегда меньше у гумусовых кислот из пробы 1 окисленного угля, что свидетельствует о некоторой “ароматизации” различных фракций гуминовых кислот при окислительном гидролизе угля [2].

Таблица 1

Элементный состав исследуемых веществ

| Образец | A ^a % | W ^a % | Элементный состав, % на daf | | | | | Cl ^a | на C ₁₀₀ | | | |
|---------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|------|-----------------|---------------------|---|-----|----|
| | | | С | Н | N | S | O | | Н | N | S | O |
| ГК | 3,8 | 7,2 | 60,9 | 3,4 | 2,5 | 1,6 | 31,6 | 0,6 | 67 | 4 | 1,0 | 39 |
| ГУК | 4,9 | 5,5 | 59,0 | 3,3 | 2,5 | 0,9 | 34,3 | 0,3 | 67 | 4 | 0,6 | 44 |
| ГМК | 1,1 | 5,5 | 61,3 | 4,2 | 2,0 | 0,7 | 31,8 | 0,8 | 82 | 3 | 0,4 | 39 |
| ГК 1 | 4,4 | 3,8 | 56,3 | 3,1 | 3,6 | 0,4 | 36,5 | 1,1 | 66 | 6 | 0,2 | 49 |
| ГУК 1 | 4,0 | 2,2 | 60,8 | 4,1 | 5,3 | 0,6 | 29,2 | 0,2 | 80 | 7 | 0,4 | 36 |
| ГМК 1 | 5,4 | 4,0 | 61,3 | 4,5 | 5,2 | 1,2 | 27,8 | 0,4 | 88 | 7 | 0,8 | 34 |
| ГК 2 | 3,7 | 7,0 | 64,5 | 5,0 | 2,8 | 1,0 | 26,7 | 1,0 | 93 | 4 | 0,6 | 31 |
| ГК 3 | 3,1 | 3,5 | 61,3 | 4,3 | 4,0 | 1,0 | 29,4 | 0,9 | 84 | 6 | 0,6 | 36 |

Содержание кислорода и атомное отношение О:С показывают, что кислород гуминовых кислот неравномерно распределяется во фракциях, большая часть кислорода приходится на долю гумусовых кислот (пробы 1) окисленного угля. В гумусовых кислотах природно-окисленного угля содержание азота такое же, как и в гуминовых кислотах, а в гиматомелановых несколько меньше. Фракции гуминовой кислоты (ГК 1) угля, окисленного азотной кислотой, содержат значительно больше водорода, азота и серы из расчёта на daf. Более высокое содержание водорода в этих фракциях и пониженное содержание кислорода указывает на протекание деструктивных процессов при сольволизе спиртом [2].

Элементный анализ позволяет охарактеризовать особенности ГК и дает некоторые сведения о принципах их строения. Однако массовые проценты содержания элементов не дают представления о роли отдельных элементов в построении молекул. Для выяснения этой роли вычисляют атомные отношения, составляют простейшие формулы и анализируют молекулярное строение, пользуясь принципами графостатистического анализа. Был

проведен расчет количества молей атомов, отвечающих найденному массовому составу беззольной безводной пробы, их соотношения, а также степень окисленности (ω). Для сравнения веществ с разными молекулярными массами и разным содержанием углерода удобно пользоваться относительной величиной, выражающей окисленность в расчете на один атом углерода (табл. 2):

$$\omega = (2Q_{\text{O}} - Q_{\text{H}})/Q_{\text{C}}$$

где Q_{C} – число атомов углерода в молекуле [3].

Атомные отношения Н:С в ГК колеблется в пределах 0,67–0,93 (табл. 2), тогда как в ГУК 0,67–0,80, а в ГМК 0,82–0,88. Более высокие значения Н:С гиматомелановых кислот указывает на низкую степень ароматичности, замещённости связей С–С и на высокое содержание алкильных групп СН, СН₂, СН₃.

Пользуясь величиной отношения Н:С, можно определить тип строения углеродного скелета молекулы. Исправленное отношение Н:С на содержание кислорода находят по формуле [3]:

$$(\text{Н:С})_{\text{испр}} = (\text{Н:С})_{\text{исх}} + 2(\text{О:С}) \times 0,67 \quad (1)$$

где $(\text{Н:С})_{\text{исх}}$ – отношение, найденное по результатам элементного анализа гуминовых кислот. Величина, найденная из выражения $2(\text{О:С}) \times 0,67$, показывает число замещенных водородных атомов.

Таблица 2

Структурные характеристики гуминовых веществ

| Обра- зец | Н:С | Н:С испр | О:С | 2(О:С) × 0,67 | ω | N _{ат} | N _{св} | δ | η | B |
|--------------|------|-------------|------|------------------|----------|-----------------|-----------------|----------|--------|-------|
| ГК | 0,67 | 1,20 | 0,40 | 0,52 | 0,13 | 10,7 | 14,1 | 6,8 | 2,1 | -10,0 |
| ГУК | 0,67 | 1,29 | 0,46 | 0,58 | 0,24 | 10,6 | 13,9 | 6,9 | 2,2 | -13,2 |
| ГМК | 0,82 | 1,36 | 0,40 | 0,52 | -0,01 | 11,4 | 14,5 | 6,2 | 2,2 | -2,2 |
| ГК 1 | 0,66 | 1,29 | 0,47 | 0,65 | 0,27 | 10,4 | 13,6 | 6,4 | 2,2 | -19,9 |
| ГУК 1 | 0,80 | 1,32 | 0,38 | 0,48 | -0,04 | 11,4 | 14,6 | 6,4 | 2,2 | -6,2 |
| ГМК1 | 0,89 | 1,37 | 0,35 | 0,46 | -0,18 | 11,8 | 14,8 | 6,0 | 2,3 | -1,2 |
| ГК 2 | 0,93 | 1,34 | 0,30 | 0,42 | -0,33 | 12,3 | 15,3 | 6,0 | 2,3 | 8,0 |
| ГК 3 | 0,84 | 1,35 | 0,38 | 0,48 | -0,08 | 11,5 | 14,7 | 6,4 | 2,3 | -2,7 |

Атомные отношения (Н:С) для гуминовых веществ находятся в пределах 1,20–1,37, а атомные отношения О:С в пределах 0,30–0,47 (табл. 2). По количеству замещенных атомов водорода гуминовые кислоты распределяются в ряд: ГК 1 > ГК > ГК 3 > ГК 2. Во фракциях более замещены атомы водорода в гумусовых кислотах.

Анализ исследуемых образцов в координатах Н:С – О:С по Ван Кревелену [4] показал (рис. 2), что по степени окисленности полученные кислоты можно расположить в ряд: ГК 1 > ГК > ГК 3 > ГК 2, из которого следует, что азотная

кислота в большей степени способствует окислению гуминовой кислоты, чем перманганат калия и пероксид водорода.

Важной характеристикой гуминовых веществ является степень окисленности. Процесс окисления органических соединений можно в равной степени описать как присоединением кислорода, так и отдачей водорода; соответственно общую окисленность или восстановленность вещества следует оценивать по разности количества атомов кислорода и водорода в молекуле $\Delta(O, H)$.

Для сравнения веществ с разными молекулярными массами и разным содержанием углерода удобно пользоваться относительной величиной, выражающей окисленность в расчете на один атом углерода (табл. 2).

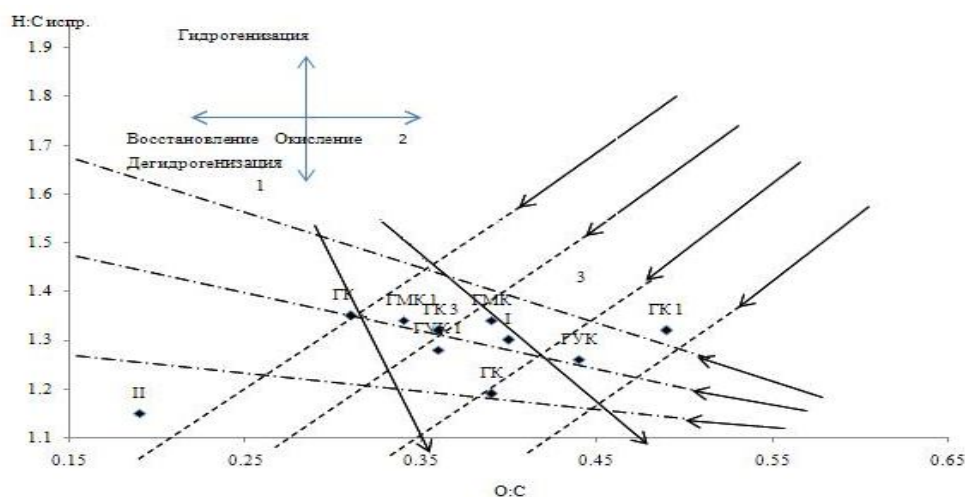


Рис. 2. Изменение: $H:C_{испр}$ от $O:C$: 1 – направление деметилирования, потеря CH_3 , 2 – направление дегидратации, 3 – направление декарбоксилирования.

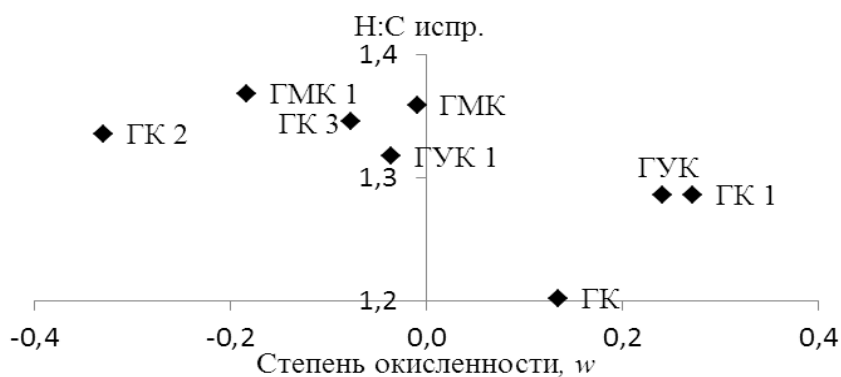


Рис. 3. Диаграмма изменения $H:C_{испр}$ от степени окисленности

Фракции природно-окисленного угля гумусовой и гиматомелановой кислоты отличаются от гуминовой кислоты большей окисленностью и гидрогенизированнойностью (рис. 2).

Гиматомелановые кислоты менее окислены, чем гумусовые кислоты. Они менее декарбоксилированы, чем фракции гуминовой кислоты из угля окисленного азотной кислотой. Последние в сравнении с гуминовой кислотой более восстановлены, нитрифицированы, гидрогенизированы и менее окислены. Гумусовая кислота более окислена, чем гуминовая, а гиматомелановая – более восстановлена.

Данные элементного состава определяют различные структурно-химические показатели [5], в частности, общее число атомов в 100 г вещества – $N_{ат}$, общее число химических связей $N_{св}$. Удвоенную разность числа химических связей и общего числа атомов δ , как меру ненасыщенности химической структуры, структурный показатель η , характеризующий степень конденсированности атомов углерода, и параметр восстановленности органической структуры V (табл. 2).

Ненасыщенность всех кислот окисленного угля находится в пределах 6,0–6,9, а замещённость в пределах 2,1–2,3. Полученные кислоты очень сильно различаются по степени восстановленности. По степени окисленности кислоты располагаются в ряд: ГК 1 > ГУК > ГК > ГУК 1 > ГК 3 > ГМК > ГМК 1 > ГК 2. С уменьшением восстановленности веществ отмечается тенденция к повышению ненасыщенности их структуры (рис. 3).

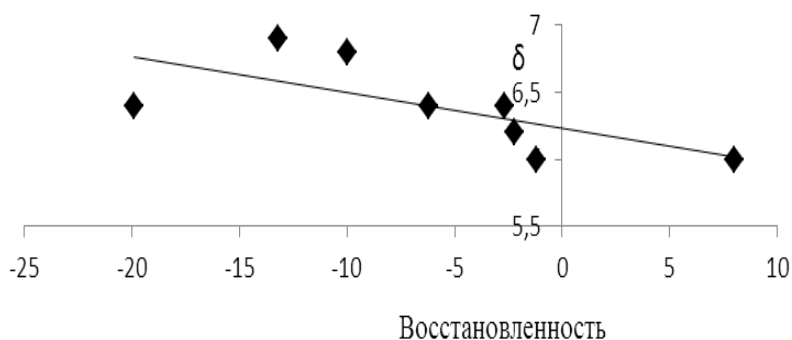


Рис. 4. Изменение замещённости гуминовых веществ от степени восстановленности ($R^2=0,47$)

При этом гуминовые кислоты, судя по структурным параметрам (табл. 2), более ненасыщенны и менее конденсированы, чем их фракции.

С повышением теплоты сгорания (Q) органических веществ углей (табл. 3) отмечается тенденция к увеличению количества связей ($N_{св}$) из расчёта на 100 г (рис. 4).

С уменьшением окисленности повышается масса структурного звена. Это согласуется с литературными данными [6]. Окисление пероксидом водорода

способствует получению высоко замещённого, восстановленного, с малой ненасыщенностью структуры продукта.

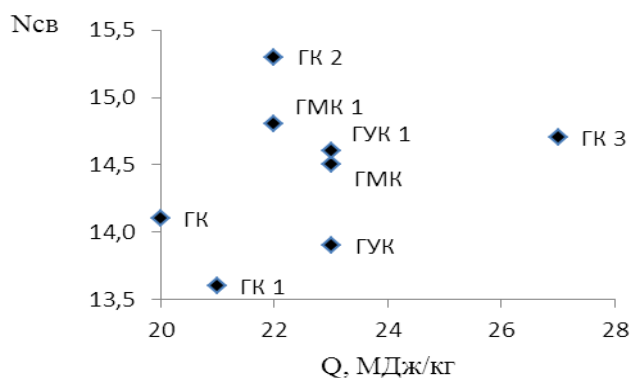


Рис. 5. Количество связей, рассчитанных на 100 г вещества, и теплота сгорания гуминовых веществ

Таблица 3

Брутто–формула гуминовых веществ

| Образец | Брутто–формула на N | Масса структурного звена | Сумма атомов | A_{cp} | Q, МДж/кг |
|---------|-----------------------|--------------------------|--------------|----------|-----------|
| ГК | $C_{28}H_{19}O_{11}N$ | 545 | 59 | 9,24 | 20 |
| ГУК | $C_{28}H_{19}O_{12}N$ | 561 | 60 | 9,35 | 23 |
| ГМК | $C_{35}H_{29}O_{14}N$ | 687 | 79 | 8,70 | 23 |
| ГК 1 | $C_{18}H_{12}O_9N$ | 386 | 40 | 9,65 | 21 |
| ГУК 1 | $C_{13}H_{11}O_5N$ | 261 | 30 | 8,70 | 23 |
| ГМК 1 | $C_{14}H_{12}O_5N$ | 274 | 32 | 8,56 | 22 |
| ГК 2 | $C_{27}H_{25}O_8N$ | 491 | 61 | 8,05 | 22 |
| ГК 3 | $C_{18}H_{15}O_6N$ | 341 | 40 | 8,53 | 27 |

Заключение

Выделены гуминовые кислоты и их фракции (гумусовая и гиматомелановая) кислоты из окисленных углей месторождения Улаан-Овоо. Проведен элементный анализ гуминовых веществ, представлены их структурные характеристики и брутто формулы. По степени окисленности кислоты располагаются в ряд: ГК 1 > ГУК > ГК > ГУК 1 > ГК 3 > ГМК > ГМК 1 > ГК 2. Гуминовые кислоты (ГК 1), выделенные окислением азотной кислотой, обладают наибольшим выходом и высокой степенью окисленности.

Литература

1. Чухарева Н. В., Шишмина Л. В., Новиков А. А. Физико-химические характеристики торфяных гуминовых кислот и остатков их кислотного гидролиза // Химия растительного сырья. – 2003. – № 3. – С. 11–15.
2. Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 214 с.
3. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Суханова Н. И. Химия почв. – М.: Высшая школа, 2005. – С. 279–341.
4. Ван Кревелен Д. Графостатистический метод изучения структуры и процессов образования угля // Химия твердого топлива. – М.: ИЛ, 1951. – Т. II. – С. 11–43.
5. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гагарин С. Г. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям // Химия твёрдого топлива. – 2007. – № 5. – С. 3–14.
6. Orlov D. S., Ammosova Ja. M., Glebova G. I. Molecular parameters of humic acids // Geoderma. – 1975. – V. 13. – P. 211–229.

Новикова Любовь Николаевна, кандидат химических наук, доцент, Иркутский государственный аграрный университет им. А. А. Ежевского, Иркутск, Россия

Эрдэничимэг Ринчинханд, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии МАН, Улан-Батор, Монголия

Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсыевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия, e-mail: sdorz@binm.bscnet.ru

Ариунаа Александр, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии МАН, Улан-Батор, Монголия

Дашхорол Жанчив, научный сотрудник, директор компании «Эрдгео», Монголия

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru

Novikova Lyubov Nikolaevna, candidate of chemical sciences, associate Professor, Irkutsk State Agrarian University named after A.A. Ezhevsky, Irkutsk, Russia

Erdenechimeg Rintsinkhand, scientific worker, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaan-Baator, Mongolia

Dorzhiava Sesegma Gelegzhamsuevna, candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, Russia,

Ariunaa Alexandr, scientific worker, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaan-Baator, Mongolia

Daschkhorol Zhanchiv, scientific worker, head of «Erdgeo» company, Mongolia

Bazarova Zhibzema Garmeevna, Doctor of Chemistry, Professor, Chief Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, Russia