

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ТОРФА И БУРОГО УГЛЯ

Ю. Г. Янута, В. Н. Алейникова

Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. В работе представлен общетехнический и групповой состав исходного сырья. Приведены результаты изменения состава и свойств гуминовых веществ при их последовательной щелочной экстракции из торфяного сырья различного типа и бурого угля. Показано, что вид исходного сырья оказывает влияние на выход гуминовых веществ. Установлено, что выход гуминовых веществ из торфяного сырья менее выражен по сравнению с буроугольным сырьем: первое экстрагирование гуминовых веществ из торфяного сырья позволяет извлечь не более 30 мас.% от общего количества выделяемых гуминовых веществ. Для бурого угля данный показатель составляет около 50 мас.%. Представлены результаты элементного и термического анализов гуминовых веществ, выделенных из торфяного и буроугольного сырья.

Ключевые слова: гуминовые вещества; последовательное извлечение; каустобиолиты; групповой состав; элементный состав; термический анализ.

Для цитирования. Янута Ю. Г., Алейникова В. Н. Изменение состава и свойств гуминовых веществ при их последовательном извлечении из торфа и бурого угля // Природопользование. – 2023. – № 2. – С. 158–165.

CHANGE IN CONTENT AND PROPERTIES OF HUMIC SUBSTANCES DURING THEIR CONSISTENT EXTRACTION FROM PEAT AND BROWN COAL

Yu. G. Yanuta, V. N. Alejnikova

Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. The results of changes in the composition and properties of humic substances during their sequential extraction from peat and brown coal of various origin are presented. When extracting from peat raw materials during the first treatment, no more than 30 masses are extracted % of the content of humic substances. This figure is about 50 masses are extracted % for brown coal. It has been shown that depending on the raw material, the extraction of humic substances occurs unevenly. The results of elemental and thermal analyzes did not reveal significant differences in the structure of the fractions isolated sequentially from caustobiolites.

Keywords: humic substances; sequential extraction; caustobiolites; group composition; elemental composition; thermal analysis.

For citation. Yanuta Yu. G., Alejnikova V. N. Change in content and properties of humic substances during their consistent extraction from peat and brown coal. *Nature Management*, 2023, no. 2, pp. 158–165.

Введение. Гуминовые вещества (ГВ) являются высокомолекулярными веществами, структурные особенности которых существенно зависят от исходного сырья и способа извлечения. Классическим способом извлечения ГВ является щелочная обработка гуматсодержащего сырья щелочными растворами. Данный метод нельзя отнести к препаративным, и при таком способе совместно с ГВ извлекаются и другие компоненты каустобиолитов – битумы, а для торфа и гидролизующиеся вещества. Последующее осаждение путем обработки минеральной кислотой приводит к определенной очистке экстрагированных ГВ. В промышленности используется лишь щелочная обработка каустобиолитов ввиду низких затрат на производство водорастворимых гуминовых препаратов. Как показано нами ранее [1], в твердом остатке после однократного извлечения жидких гуминовых препаратов остаются ГВ. Несмотря на применение данного подхода длительное время, вопрос об изменении состава и свойств извлекаемых ГВ не нашел полного отражения в литературе.

Известно, что ГВ, выделяемые из торфа и другого гуматсодержащего сырья, обладают значительной дисперсностью. Так, в работе [2] показано, что при извлечении ГВ из почвы с последующей их

сепарацией ультрацентрифугированием не удается получить препараты с монораспределением по молекулярной массе. В ряде работ [3, 4] показано, что выделяемые препараты обладают значительными расхождениями по свойствам и для дальнейшего получения узкодисперсных фракций требуют дополнительной обработки. Извлечение ГВ на производстве, как правило, проводится в одну стадию с получением жидкого целевого продукта и нерастворимого в щелочном экстракте материала. При этом содержание ГВ в нем не оценивается.

Цель работы – изучить особенности изменения свойств ГВ при их последовательном извлечении из торфа и бурого угля.

Объекты и методы исследования. В качестве объекта исследований использован торф месторождений Республики Беларусь и бурых углей, характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Общетеchnические свойства исходного сырья

Table 1. General technical properties of feedstock

Сырье	Место отбора, характеристики	Ботанический состав	Влажность, %	Зольность, %
Торф верховой	Месторождение Туршевка – Чертово, поле 8 ^а	Степень разложения 38 % Пушица – 70 Кора и древесина сосны – 25 Хитин – 5	81,8 ± 0,2	2,7 ± 0,2
Торф переходной	Месторождение Усяж	Береза – 20 Сосна – 20 Тростник Осоки Шейхцерия Сфагновый мох Песок	92,7 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Торф низинный	Месторождение Туршевка – Чертово, поле 2	Степень разложения 30 % Тростник – 65 Осока – 35 Хитин (редко)	13,0 ± 0,2	6,5 ± 0,2
Бурый уголь	Житковичское месторождение, скважина 1189-12, глубина отбора 34,1–37,5 м	Ботанический состав не определяли	49,1 ± 0,1	16,2 ± 0,2

Определение влажности и зольности материала осуществляли согласно [5]. Ботанический состав исходного сырья определяли согласно [6]. Базовым методом определения группового состава каустобиолитов являлся метод Инсторфа [6]. При определении битумов в качестве растворителя использовали вместо спиртобензольной смеси нефрас С 80/120, что связано с меньшей токсичностью последнего. Групповой состав исходного сырья представлен в табл. 2.

Таблица 2. Групповой состав каустобиолитов

Table 2. Group composition of caustobiolites

Сырье	Битумы	Легко-гидролизующие	Гуминовые вещества	В том числе		Трудно-гидролизующие	Негидролизующие
				ГК	ФК		
Торф верховой	9,9	8,4	61,5	48,8	12,7	6,3	13,9
Торф низинный	3,0	18,1	57,1	37,7	19,4	3,0	18,8
Торф переходной	1,8	18,1	40,5	30,3	10,2	17,1	22,5
Бурый уголь	10,2	0	79,2	74,7	4,5	10,6	

Последовательное выделение ГВ осуществляли следующим образом: торфяное или буроугольное сырье после определения общетеchnических показателей обрабатывали 10%-ным раствором NaOH до pH суспензии 12,0. Гидромодуль при этом на сухое беззольное вещество составлял 10. Нехватку воды для проведения исследований компенсировали введением дистиллированной. Смесь выдерживали в течение 24 ч при непрерывном перемешивании, после разделяли центрифугированием на

Sigma 4-16KS с использованием бакет-ротора при следующих параметрах: время разделения – 20 мин, частота вращения ротора – 4500 об/мин, g-фактор – 4152, температура разделения – 20 °С. После разделения фугат отделяли, определяли массу фугата, влажность и зольность согласно [5]. Из полученного фугата осаждали ГВ путем обработки последнего 10%-ным раствором хлористоводородной кислоты до рН системы 2,0 с последующим разделением центрифугированием при параметрах, описанных выше. Полученные ГВ переводили в Н-форму путем диспергирования осадка в 5%-ном растворе хлористоводородной кислоты при соотношении осадок : раствор хлористоводородной кислоты, равном 1 : 5, отделении осадка на центрифуге, повторной обработкой 1%-ной кислотой при параметрах, описанных ранее. Финишную отмывку от раствора хлористоводородной кислоты осуществляли последовательным диспергированием осадка в дистиллированной воде при соотношении осадок : вода 1 : 5 и разделении суспензии. Процесс отмывки от хлористоводородной кислоты проводили двукратно или до момента, когда при разделении фугат не приобретает соломенной окраски, что свидетельствовало о растворении ГВ. Полученные таким образом препараты переносили в чашку Петри и высушивали в сушильном шкафу при температуре 40 °С.

Элементный состав полученных препаратов определяли на CHNOS-анализаторе Vario EL фирмы Elementar. Информация об элементном составе представлена в табл. 3.

Таблица 3. Элементный состав ГВ, выделенных последовательным извлечением из каустобиолитов

Table 3. Elemental composition of HS isolated by sequential extraction from caustobioliths

Сырье	Номер обработки	Содержание элементов, %					C/H	O/C
		C	H	N	S	O		
Торф верховой	1	50,00	6,15	2,55	0,24	41,06	0,68	0,62
	2	51,33	6,61	2,12	0,25	39,69	0,65	0,58
	3	51,79	5,65	2,07	0,20	40,29	0,76	0,58
	4	52,95	6,73	2,16	0,15	38,01	0,66	0,54
	5	52,33	6,99	2,73	0,15	37,80	0,62	0,54
Торф переходной	1	50,60	8,52	3,15	0,68	37,05	0,50	0,55
	2	50,38	8,25	3,17	0,65	37,55	0,51	0,56
	3	50,08	7,56	3,16	0,65	38,55	0,55	0,58
	4	50,49	8,74	3,23	0,64	36,90	0,48	0,55
	5	50,89	8,42	3,37	0,64	36,68	0,50	0,54
Торф низинный	1	48,64	5,66	2,55	0,38	42,77	0,72	0,66
	2	48,60	4,95	2,65	0,29	43,51	0,82	0,67
	3	48,53	5,56	2,73	0,26	42,92	0,73	0,66
	4	50,54	6,09	2,88	0,25	40,24	0,70	0,60
	5	48,81	5,58	2,77	0,20	42,64	0,73	0,66
Бурый уголь	1	52,52	7,07	0,83	0,58	39,00	0,62	0,56
	2	53,43	7,26	0,85	0,53	37,93	0,61	0,53
	3	52,89	7,99	0,81	0,53	37,78	0,55	0,54
	4	54,12	8,11	0,87	0,52	36,38	0,56	0,50
	5	51,27	7,68	0,70	0,45	39,90	0,56	0,58

Примечания.

1. Содержание кислорода определяли по разности C, H, N, S.
2. Параметры C/H и O/C представлены атомным соотношением элементов.

Термический анализ образцов проводили на дериватографе STA 2500 Regulus фирмы Netzsch. Параметры проведения исследований: газ носитель и защитный газ – N₂ с расходом 20 и 30 мл/мин соответственно, максимальная температура 900 °С, скорость подъема температуры – 10 °С/мин, начальная температура – 30 °С, время термостатирования при начальной температуре образца – 40 мин, материал тиглей – Pt, образец сравнения – Al₂O₃. Масса навески – 14 ± 0,5 мг. В исследованиях использовали открытый тигель. Кривые термического анализа ГВ представлены на рис. 1.

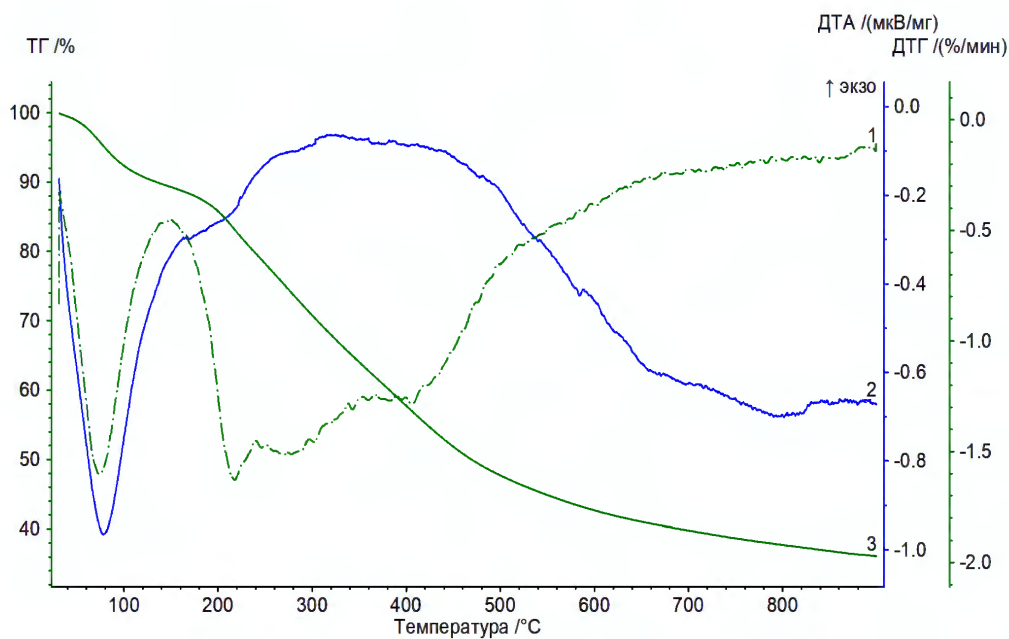
С помощью кривых ТГ можно оценить соотношение между термически лабильными и термически стабильной частью структуры ГВ. Термически неустойчивые фрагменты ГВ представлены периферической, как правило, алифатической частью, а устойчивые фрагменты – конденсированными структурами ядра макромолекулы ГВ.

Диапазоны, в которых авторы определяют потерю массы, различаются. Так, в работе [7] их определяют как соотношение масс изменяющихся в диапазоне температур 200–340 °С и 340–600 °С. Такой выбор, видимо, обусловлен использованием в качестве сырья для выделения ГВ бурого угля. Для ГВ,

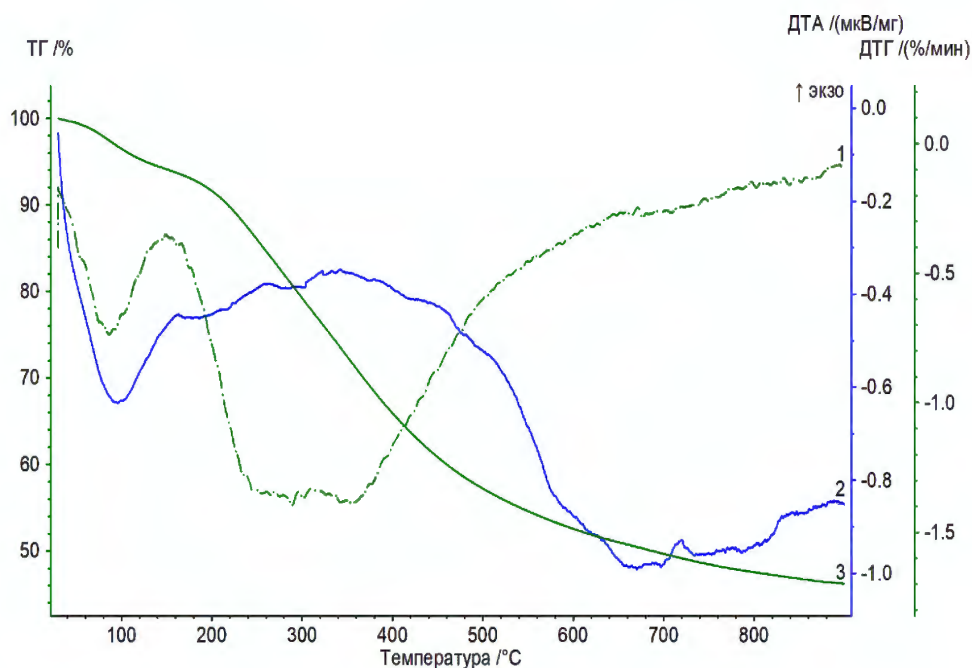
выделенных из торфа, данный температурный диапазон смещен в более низкую область. В работе [8] авторы для определения используют температурные диапазоны 150–380 °С и 380–520 °С. В работе [9] соотношение между циклической и периферийной частями фракции ГК оценивают по отношению потерь массы в температурных интервалах 120–350 °С и 350–500 °С. Расчет параметра Z, согласно работе [10], производили по уравнению

$$Z = \frac{\Delta M_{350-500}}{\Delta M_{120-350}},$$

где $\Delta M_{350-500}$ и $\Delta M_{120-350}$ – потеря массы в интервале 350–500 °С и 120–350 °С соответственно, г.



а (a)



б (b)

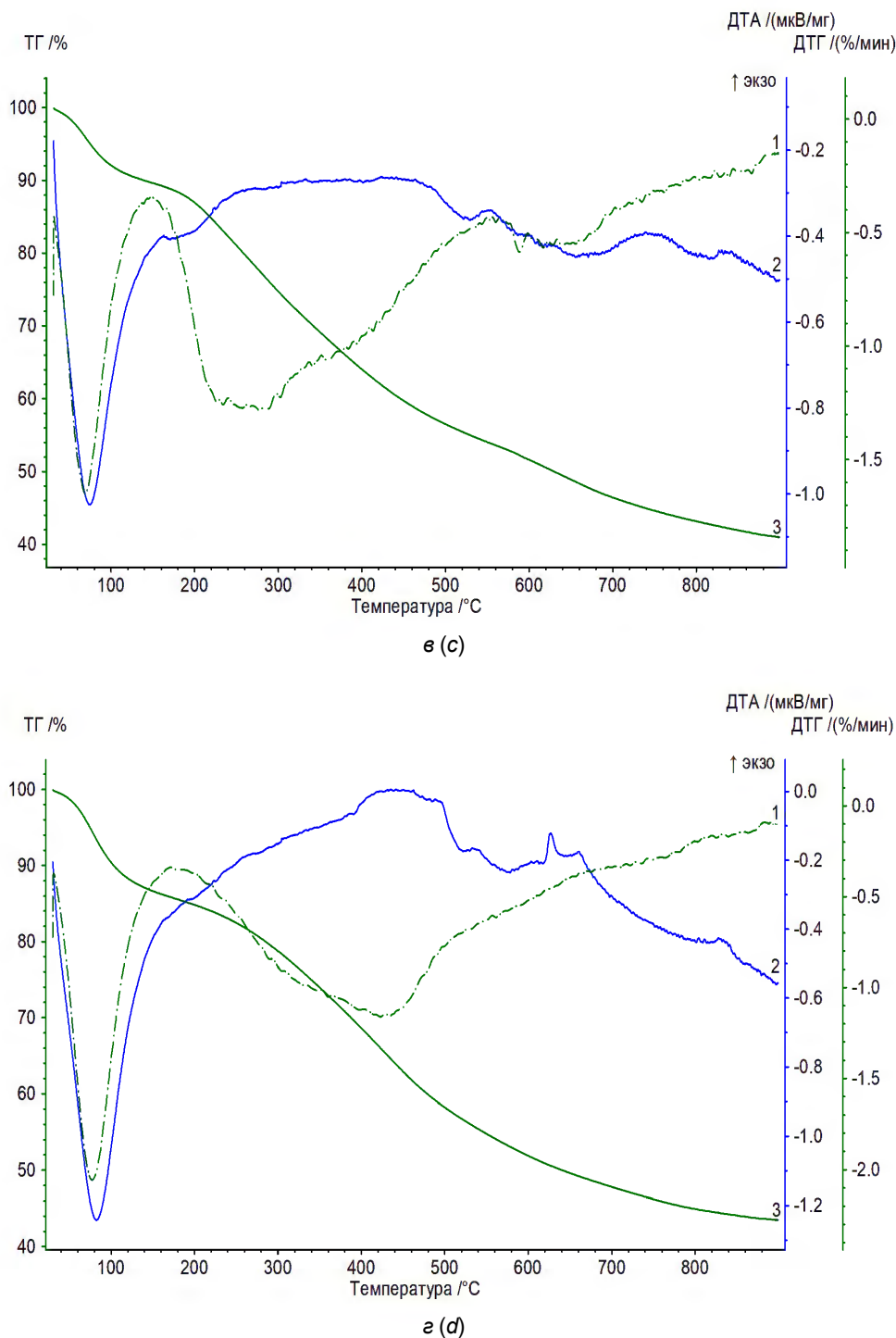


Рис. 1. Результаты дифференциального термического анализа:
 1 – кривая дифференциальной потери массы (ДТГ) образца ГВ, выделенных при первой обработке верхового (а), переходного (б), низинного (с) торфа и бурого угля (д);
 2 – кривая дифференциальных тепловых эффектов (ДТА);
 3 – интегральная кривая потери массы (ТГ) образца

Fig. 1. Results of differential thermal analysis:
 1 – the curve of differential mass loss (DTG) of the sample of HS isolated during the first treatment from the top (a), transition (b), low-lying (c) peat and brown coal (d);
 2 – the curve of differential thermal effects (DTA);
 3 – the integral curve of mass loss (TG) of the sample

Результаты и их обсуждение. Динамика изменения содержания элементов в образцах, полученных путем последовательной экстракции из каустобиолитов (см. табл. 3), не позволяет однозначно констатировать направленное изменение исследуемых параметров. Анализ зависимостей изменения содержания элементов от стадии обработки не выявил достоверных корреляций между ними. Вместе с тем можно отметить, что степень алифатичности ГВ, выделенных из бурых углей, ниже по сравнению с ГВ, выделенными из торфа. Данный факт обусловлен более длительным метаморфизмом бурых углей, а с учетом их отнесения к марке Б2, можно констатировать, что в структуре ГВ бурых углей преобладают конденсированные ароматические фрагменты, а степень окисленности (отношение О/С) находится в довольно узком диапазоне (граничные значения от 0,50 до 0,66), что не позволяет однозначно констатировать наличие значительных изменений в количественном и качественном содержании кислородсодержащих функциональных групп при последовательном извлечении ГВ из одного каустобиолита, а также из различных каустобиолитов.

Удельный выход ГВ при последовательном извлечении из различных каустобиолитов представлен на рис. 2.

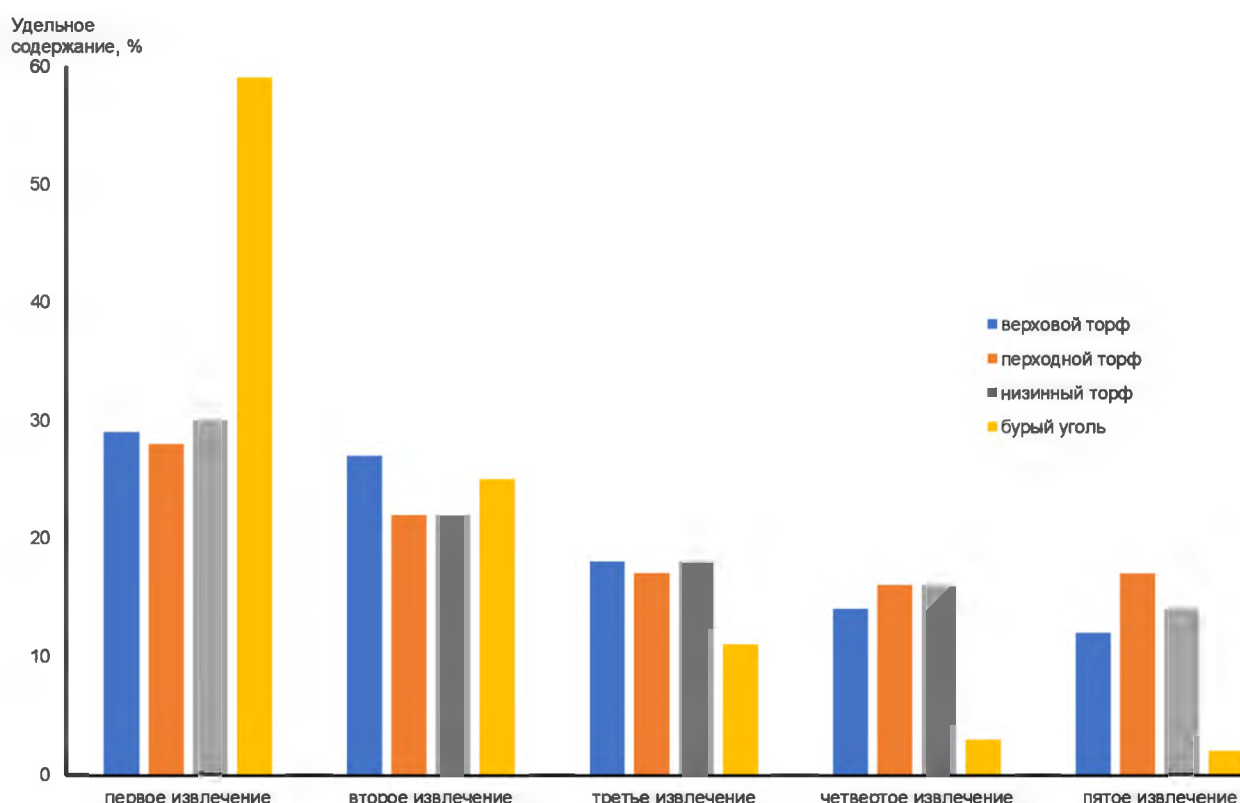


Рис. 2. Динамика извлечения ГВ из каустобиолитов

Fig. 2. Dynamics of HS extraction from caustobioliths

При таком способе экстракции в раствор переходят не только ГВ, но и другие водо- и щелочерастворимые соединения. Последующая кислотная обработка приводит к осаждению в первую очередь ГК, но при этом может наблюдаться соосаждение других компонентов, находящихся в растворе. В этой связи сравнивать информацию, приведенную на рис. 2, с данными табл. 3 можно с учетом высказанных допущений. Полученные данные (см. рис. 2) свидетельствуют, что при однократной обработке исходного сырья щелочным раствором, выход из торфяного сырья ГВ составляет не более 30 мас.%. Однократная обработка бурого угля позволяет перевести в раствор около 60 мас.% ГВ в пересчете на их органическую массу. Повторное извлечение ГВ при аналогичных условиях приводит вне зависимости от используемого сырья (торф, бурый уголь) к извлечению от 20 до 30 мас.% ГВ. Динамика изменения валового выхода ГВ в зависимости от кратности обработки для бурого угля ГВ выражена более отчетливо. Две последовательные обработки позволяют извлечь из бурого угля около 85 мас.% от общего количества извлекаемых ГВ, а три обработки – 95 %. Для торфяного сырья данный показатель находился на уровне 50 мас.% и 75 мас.% соответственно.

Потеря массы образцов по интервалам температур и параметр Z представлены в табл. 4.

Таблица 4. Потеря массы образцов ГВ при их последовательном извлечении из каустобиолитов в различных интервалах температур и параметр Z**Table 4. Loss of mass of HS samples during their sequential extraction from caustobioliths in different temperature ranges and parameter Z**

Сырье	Номер обработки	Потеря массы образца в интервале температур, %				Z
		30–120	120–350	350–500	500–900	
Торф верховой	1	9,16	26,77	16,33	11,57	0,61
	2	9,36	25,49	16,98	9,99	0,67
	3	8,13	27,94	18,01	9,49	0,64
	4	7,54	28,4	19,25	8,32	0,68
	5	4,38	26,67	16,18	8,36	0,61
Торф переходной	1	4,69	22,87	15,23	10,97	0,67
	2	5,27	26,27	17,51	11,92	0,67
	3	7,22	25,65	16,92	10,14	0,66
	4	6,83	27,6	18,78	10,22	0,68
	5	7,31	26,78	18,71	10,24	0,70
Торф низинный	1	9,13	21,65	12,63	15,53	0,58
	2	8,89	23,98	13,87	13,80	0,58
	3	4,90	23,88	15,42	13,82	0,65
	4	9,54	25,92	17,50	11,42	0,68
	5	8,57	24,52	16,65	11,18	0,68
Бурый уголь	1	11,62	14,38	15,70	14,73	1,09
	2	11,44	16,33	17,03	14,96	1,04
	3	11,85	12,49	14,59	17,70	1,17
	4	5,29	13,86	16,49	13,10	1,19
	5	7,63	15,06	17,47	12,32	1,16

Из табл. 4 следует, что сушка образцов при температуре 40 °С не приводит к полному удалению из них влаги вне зависимости от исходного сырья. Об этом свидетельствует значительная потеря массы всех исследованных образцов в диапазоне температур 30–120 °С, а также наличие эндотермического максимума в данном диапазоне на всех кривых ДТА термического анализа (см. рис. 1). Расчет параметра Z показал, что термическая устойчивость ГВ существенно зависит от исходного сырья. Так, при выделении ГВ из бурого угля сырья термическая стабильность выше, по сравнению с препаратами, извлекаемыми из торфяного сырья. Этот факт согласуется с данными о снижении алифатической периферической составляющей у ГВ, выделенных из каустобиолитов в ряду торф – бурый уголь – каменный уголь.

Заключение. Экспериментально показано, что при однократной обработке щелочью с гидромодулем 1 : 10 выход ГВ из торфяного сырья не превышает 30 мас.%. При использовании в качестве сырья бурого угля данный показатель составляет около 60 мас.%. Повторное выделение приводит к переходу в раствор от 20 до 30 мас.% ГВ. Последующая обработка приводит к снижению перехода ГВ в раствор. Данная динамика для торфяного сырья выражена менее четко, чем для бурого угля, из которого выделяется около 85 мас.% от общего количества извлекаемых ГВ. Для торфяного сырья данный показатель в исследованиях находился на уровне 50 мас.%

Показано, что свойства ГВ, извлекаемые путем последовательной обработки каустобиолитов, практически не отличаются по содержанию элементов, их соотношению и термической устойчивости.

Список использованных источников

1. Першай, Н. С. Новый сорбционный материал из остатков торфа и бурого угля / Н. С. Першай, Ю. Г. Янута // Природопользование. – 2019. – № 2. – С. 264–273.
2. Ширшова, Л. Т. Полидисперсность гумусовых веществ почв / Л. Т. Ширшова. – М. : Наука, 1991. – 85 с.
3. Особенности химического состава и структуры гуминовых кислот, выделенных последовательной экстракцией торфа пирофосфатом и гидроксидом натрия / В. В. Марыганова [и др.] // Химия твердого топлива. – 2006. – № 3. – С. 3–11.
4. Лаврик, Н. Л. Изучение полидисперсных свойств молекул гуминовых кислот с помощью люминесцентной спектроскопии / Н. Л. Лаврик // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 5. – С. 751–753.
5. Торф. Методы определения влаги и зольности : СТБ 2042-2010. – Минск : Госстандарт, 2010. – 14 с.
6. Лиштван, И. И. Основные свойства торфа и методы их определения / И. И. Лиштван, Н. Т. Король. – Минск : Наука и техника, 1976. – 318 с.

7. Федорова, Н. И. Термостойчивость бурых углей различных месторождений России и Монголии / Н. И. Федорова, Л. М. Хицова, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 27. – С. 669–676.
8. Марыганова, В. В. Термический анализ гуминовых кислот почв под лесополосами различного возраста в агроландшафте / В. В. Марыганова, Л. Шайдак, Л. Ю. Цынкалова // Природопользование. – 2010. – № 18. – С. 185–191.
9. Мазина, О. И. Изучение гуминовых кислот тростникового торфа методом термического анализа / О. И. Мазина [и др.] // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. – 1982. – № 1. – С. 85–94.
10. Дударчик, В. М. Основные закономерности взаимодействия гумусовых веществ торфа с глинистыми минералами : дис. ... канд. техн. наук : 05.15.05 / В. М. Дударчик. – Минск, 1988. – 209 с.

References

1. Pershay N. S., Yanuta Yu. G. *Novyy sorbtionnyy material iz ostatkov torfa i burogo uglya* [New sorption material from peat and brown coal residues]. *Prirodopol'zovaniye = Nature Management*, 2019, no. 2, pp. 264–273. (in Russian)
2. Shirshova L. T. *Polidispersn'ost' gumusovykh veshchestv pochv* [Polydispersity of humic substances in soils]. Moscow, 1991, 85 p. (in Russian)
3. Maryganova V. V. [et al.]. *Osobennosti khimicheskogo sostava i struktury guminovykh kislot, vydelennykh posledovatel'noy ekstraktsiyey torfa pirofosfatom i gidroksidom natriya* [Features of the chemical composition and structure of humic acids isolated by sequential extraction of peat with pyrophosphate and sodium hydroxide]. *Khimiya tverdogo topliva = Chemistry of solid fuels*, 2006, no. 3, pp. 3–11. (in Russian)
4. Lavrik N. L. *Izucheniye polidispersnykh svoystv molekul guminovykh kislot s pom'oshch'yu lyuminescentnoy spektroskopii* [Study of polydisperse properties of humic acid molecules using luminescent spectroscopy]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for sustainable development*, 2003, no. 5, pp. 751–753. (in Russian)
5. STB 2042-2010. *Torf. Metody opredeleniya vlagi i zol'nosti* [State Standard of Belarus 2042-2010. Peat. Methods for determining moisture and ash content]. Minsk, 2010, 14 p. (in Russian)
6. Lishtvan I. I., Korol N. T. *Osnovnyye svoystva torfa i metody ikh opredeleniya* [Basic properties of peat and methods for their determination]. Minsk, 1976, 318 p. (in Russian)
7. Fedorova N. I., Khitsova Z. R., Ismagilov L. M. *Termoustoychivost' burykh ugley razlichnykh mestorozhdeniy Rossii i Mongolii* [Thermal stability of brown coals from various deposits in Russia and Mongolia]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for sustainable development*, 2019, no. 27, pp. 669–676. (in Russian)
8. Maryganova V. V., Shaidak L., Tsinkalova L. Yu. *Termicheskiy analiz guminovykh kislot pochv pod lesopolosami razlichnogo vozrasta v agrolandshafte* [Thermal analysis of humic acids in soils under forest belts of various ages in the agricultural landscape]. *Prirodopol'zovaniye = Nature Management*, 2010, no. 18, pp. 185–191. (in Russian)
9. Mazina O. I. [et al.]. *Izucheniye guminovykh kislot trostnikovogo torfa metodom termicheskogo analiza* [Study of humic acids of reed peat by thermal analysis]. *Vestsi AN BSSR. Ser. khim. navuk*, 1982, no. 1, pp. 85–94. (in Russian)
10. Dudarchik V. M. *Osnovnyye zakonomernosti vzaimodeystviya gumusovykh veshchestv torfa s glinistymi mineralami. Diss. ... kand. tekhn. nauk* [Basic patterns of interaction of humic substances in peat with clay minerals. Dr. cand. tech. sci. diss.]. Minsk, 1988, 209 p. (in Russian)

Информация об авторах

Янута Юрий Григорьевич – кандидат технических наук, доцент, заместитель директора по науке, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: yanuta@tut.by

Алейникова Вера Николаевна – научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь)

Information about the authors

Yuriy G. Yanuta – Ph. D. (Technical), docent, Deputy Director for Science, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Scoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: yanuta@tut.by

Vera N. Alejnikova – Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Scoriny Str., 220076, Minsk, Belarus)