

Krystyna HOFFMANN¹, Emilia GREK¹ i Marta HUCULAK-MĄCZKA¹

ZASTOSOWANIE METODY ANALIZY TERMICZNEJ W BADANIU KWASÓW HUMINOWYCH POZYSKANYCH Z POLSKICH ZŁÓŻ WĘGLA BRUNATNEGO

APPLICATION OF THE METHOD OF THERMAL ANALYSIS IN THE STUDY OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM THE POLISH LIGNITE DEPOSIT

Abstrakt: Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania metody analizy termicznej w identyfikacji kwasów huminowych. Analizę przeprowadzono dla kwasów huminowych wyodrębnionych z Bełchatowskiego Zagłębia Węgla Brunatnego przy użyciu jako ekstrahenta 0,1 M wodnego roztworu NaOH. Dla porównania wykonano analizę odczynnikowych kwasów huminowych firmy Aldrich. Pozyskane kwasy huminowe zostały poddane analizie termicznej (TG/DTA). Metoda ta wykorzystuje zmianę stanu energetycznego próbki pod wpływem wzrastającej temperatury, a rezultaty widoczne są na termogramie w postaci pików endo- i egzotermicznych. Intensywność pików zależy od pochodzenia kwasów huminowych (pochodzenie złoża węgla brunatnego) oraz w dużej mierze od rodzaju użytego ekstrahenta. Metoda ta pozwala nie tylko na obserwację efektów energetycznych, ale również zmian masowych badanych substancji oraz identyfikację ich składu.

Słowa kluczowe: kwasy huminowe, ekstrakcja alkaliczna, analiza termiczna

Przemysł chemiczny, w tym nawozowy, uzależniony jest od bazy surowcowej. Zasoby węgla brunatnego w Polsce wynoszą 36,9 mld Mg. Główne złoża węgla brunatnego znajdują się w Zagłębiu Konińskim, Turosszowskim, Bełchatowskim i Sieniawie Lubuskiej. Węgiel brunatny to organiczna, osadowa skała palna (kaustobiolit) powstała w wyniku karbonizacji materiału roślinnego, głównie w okresie trzeciorzędu, a dokładnie miocenu. Proces uwęglania materiału roślinnego odbywa się w dwóch etapach: biochemicznym (torfienie, gnicie) i geochemicznym (diageneza, metamorfoza). Węgiel brunatny powstaje w wyniku diagenety torfu w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, a następnie w wyniku metamorfizmu przekształca się w węgiel kamienny. Węgiel brunatny składa się z substancji organicznej (głównie składniki grupowe: kwasy huminowe, fulwowe, hymatomelanowe, huminy, bituminy, fuzyt, lignina, celuloza), wilgoci i substancji mineralnej. Węgiel brunatny oraz węgiel kamienny to stałe paliwa kopalne używane głównie jako surowce energetyczne. Ze względu technologicznego węgle brunatne dzieli się na: energetyczne, brykietowe, wytłewne i ekstrakcyjne. Ze względu na właściwości fizykochemiczne dzieli się je na: nisko uwęglone (miękkie), zalicza się tutaj węgle ksylicowe i ziemiste, oraz wysoko uwęglone (twarde) - węgiel matowy i błyszczący [1-3].

Węgiel brunatny ze względu na mniejszy stopień uwęglenia i kaloryczność oraz dużą zawartość substancji humusowych z powodzeniem może być stosowany jako surowiec do produkcji preparatów poprawiających jakość gleby oraz jako komponent nawozów mineralno-organicznych. Kwasy huminowe zawarte w węglu brunatnym wchodzi w skład substancji próchnicznych gleby oraz mają bardzo cenne właściwości kompleksujące składniki nawozowe, dzięki czemu celowe jest wykorzystanie ich w rolnictwie,

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 30 39, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

ogrodnictwie, sadownictwie i warzywnictwie jako nawóz oraz preparat poprawiający żyzność gleby [4-7].

Zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, należy połączyć i wyważyć cele oraz skutki stosowania nawożenia w rolnictwie. Z jednej strony konieczne jest zapewnienie żywności dla ciągle wzrastającej liczby ludności świata, a z drugiej rozsądne wykorzystywanie w tym celu szeroko rozumianego środowiska. Należy wziąć tu pod uwagę m.in. wykorzystanie surowców nawozowych, szkody związane z produkcją i stosowaniem nawozów oraz wykorzystanie arealu rolniczego [8-11].

Stosując nawozy mineralne, dostarczamy potrzebne roślinie do rozwoju biogenne pierwiastki, tzw. makroelementy, do których należą N, P, K, Ca, Mg, S, oraz mikroelementy - Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Cl i Ni. Jeżeli w glebie jest zbyt mało materii organicznej, to szczególnie makroelementy nie zostaną pobrane przez rośliny i mogą stać się przyczyną m.in. eutrofizacji wód. Zjawisko to uzależnione jest bowiem od właściwości sorpcyjnych i kompleksujących substancji organicznej. W celu zwiększenia wykorzystania cennych składników nawozowych, a jednocześnie ulepszenia ochrony środowiska, we współczesnym rolnictwie odchodzi się od dotychczas używanych nawozów mineralnych na rzecz nawozów mineralno-organicznych. Takie działanie zgodne jest z zasadami zrównoważonego rozwoju, jednego z aktów prawnych, których przemysł nawozowy musi przestrzegać w Unii Europejskiej, oraz z różnymi programami i systemami zarządzania środowiskiem. Ze względów produkcyjnych i sozologicznych korzystne jest stosowanie do produkcji preparatów mineralno-huminowych, odpadowych, nieznajdujących wykorzystania w energetyce niskoenergetycznych węgli brunatnych [12-20].

W rolnictwie największe znaczenie mają węgle brunatne nisko uwęglone, zawierające około 60-80% mas. kwasów huminowych. W celu wydzielenia kwasów huminowych z węgla brunatnego poddaje się go ekstrakcji. Ilość i jakość wyekstrahowanych kwasów huminowych zależy od pochodzenia węgla (rodzaju roślinności, z której powstał, oraz warunków - temperatury i ciśnienia) oraz rodzaju użytego ekstrahenta. Podczas pozyskiwania kwasów huminowych z węgla brunatnego zachodzi szereg procesów chemicznych i fizykochemicznych, m.in. utlenianie, nitrowanie, rozkład prowadzący do wydzielenia gazowych produktów (H_2O , CO_2) oraz depolimeryzacja makromolekuł substancji organicznych węgla [6, 21].

Kwasy huminowe to polimerowe, bezpostaciowe kwasy organiczne, zbudowane głównie z węgla, wodoru i tlenu oraz niewielkiej ilości siarki i azotu. Podstawę budowy stanowi pierścień aromatyczny (C_3-C_6) połączony mostkami, zawierający grupy funkcyjne. Do specyficznych właściwości kwasów huminowych, decydujących o ich wykorzystaniu w rolnictwie, zalicza się głównie: zdolność jonowymienną, hydrofilność, kwasowy charakter oraz zdolność do odwracalnych reakcji chemicznych. Powyższe właściwości kwasy huminowe zawdzięczają swojej budowie, a dokładnie reaktywnym grupom funkcyjnym [6, 13, 15, 17, 22].

W tabeli 1 zamieszczono procentową zawartość głównych pierwiastków wchodzących w skład kwasów huminowych oraz połączenia, jakie tworzą poszczególne pierwiastki [23].

Analiza termiczna to technika analityczna, która umożliwia wyznaczenie efektów cieplnych (DTA) oraz ubytków masy (TG) badanych substancji, które zachodzą w wyniku przemian fizycznych lub chemicznych w zależności od temperatury. Metoda analizy termicznej w połączeniu ze spektrometrią masową umożliwia również identyfikację składu

substancji. Termiczna analiza różnicowa wykorzystuje zmianę stanu energetycznego próbki pod wpływem wzrastającej temperatury, a rezultaty widoczne są na termogramie w postaci pików endo- i egzotermicznych. Związki próchnicze po wprowadzeniu do gleby ulegają wielu przemianom, z których najważniejsze jest utlenianie. Proces ten łatwo można analizować za pomocą derywatografu [24-30].

Procentowa zawartość głównych pierwiastków wchodzących w skład kwasów huminowych wraz z połączeniami, jakie tworzą

Tabela 1

The percentage of major elements included in the humic acids along with the connections they make

Table 1

Pierwiastek	Zawartość [%]	Połączenie
Węgiel	56÷70	⚡ łańcuchy alifatyczne
Wodór	3,3÷6,2	⚡ połączenia pierścieniowe ⚡ składniki grup funkcyjnych (-OH, -COOH, >C=O i -OCH ₃)
Tlen	24÷33	⚡ heteroatom w pierścieniach ⚡ w postaci mostków ⚡ składniki grup funkcyjnych (-OH, -COOH, >C=O i -OCH ₃)
Azot	3	⚡ heteroatom ⚡ grupy amidowe
Siarka	2	⚡ heteroatom ⚡ grupa -SO ₃ H

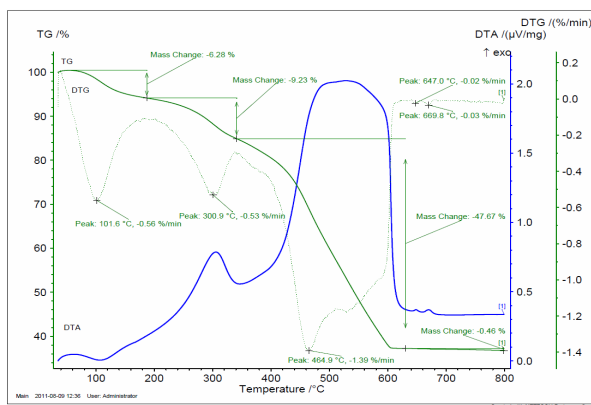
Materiały i metody

Celem prowadzonych badań była ocena możliwości zastosowania analizy termicznej do badania kwasów huminowych wyodrębnionych z polskich złóż węgla brunatnego. W badaniach wykorzystano kwasy huminowe uzyskane z węgla brunatnego ze złóż bełchatowskich. Kwasy huminowe ekstrahowano 0,1 M wodnym roztworem NaOH o stosunku węgla do roztworu 1:10. Uziarnienie węgla brunatnego wynosiło 0,5 mm.

Analizę termiczną przeprowadzono na derywatografie firmy Netzsch STA 449 F3. Próbkę ogrzewano od temperatury 35 do 800°C w naczynku z Al₂O₃, w sposób dynamiczny, przyrost temperatury wynosił 5°C/min. Pomiary prowadzono w atmosferze powietrza, którego szybkość przepływu wynosiła 30 cm³/min. Analizowano próbki o masie od około 50 do 90 mg. W celu porównania kwasów huminowych ekstrahowanych z węgla bełchatowskiego analizie termicznej w tych samych warunkach poddano również handlowe kwasy huminowe firmy Aldrich.

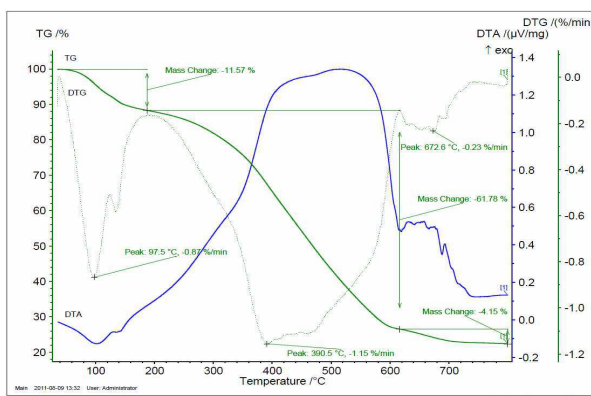
Omówienie wyników badań

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe krzywe ubytku masy TG i wymiany ciepła DTA w funkcji temperatury dla odczynnikowych kwasów huminowych firmy Aldrich, a na rysunku 2 analogicznie dla reprezentatywnych kwasów huminowych wyodrębnionych z bełchatowskiego węgla brunatnego przy zastosowaniu 0,1 M NaOH.



Rys. 1. Krzywa TG/DTA kwasów huminowych firmy Aldrich

Fig. 1. TG/DTA curves of Aldrich humic acids



Rys. 2. Krzywa TG/DTA kwasów huminowych ekstrahowanych z węgla brunatnego z Bełchatowa 0,1 M NaOH

Fig. 2. TG/DTA curves of humic acids extracted from lignite Belchatow with 0.1 M NaOH

Wnioski

Analiza termiczna badanych próbek pozwala na zaobserwowanie charakterystycznych temperatur ich rozkładu, które przypisać można reakcjom chemicznym i przemianom fazowym, jakie zachodzą w czasie ogrzewania badanej substancji. Krzywe TG i DTG umożliwiają oszacowanie zmian masy badanej substancji podczas liniowego wzrostu temperatury. Krzywa DTA rejestruje różnicę temperatur między badaną próbką a próbką termicznie obojętną i w połączeniu z termogravimetrią pozwala na powiązanie poszczególnych efektów termicznych z odpowiednimi przemianami, reakcjami.

Pierwszy, endotermiczny pik występuje zarówno w próbce odczynnikowych kwasów huminowych (Aldrich), jak i tych otrzymanych z węgla brunatnego. Pik ten występuje w pobliżu 100°C i jest on związany z utratą wilgoci (dehydratacja). Niewielkie przesunięcia pików wynikają z faktu, że woda jest związana w różnym stopniu.

Powyżej tej temperatury następuje degradacja materii organicznej, której towarzyszy egzotermiczny efekt. Przemiany pomiędzy 200÷400°C są najprawdopodobniej wynikiem spalania polisacharydów, degradacji grup funkcyjnych i związków fenolowych. Przemiana ta jest wyraźnie widoczna na wykresie odczynnikowych kwasów huminowych (Aldrich), natomiast na wykresie kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego nie obserwuje się wyraźnej zmiany.

Kolejny egzotermiczny pik widoczny jest w zakresie 400÷600°C. Związany jest on z rozkładem (spaleniem) struktur aromatycznych (alkilowe związki aromatyczne), polifenoli i rozpadem wiązań C-C. W przypadku kwasów huminowych firmy Aldrich, temperaturze tej odpowiada największy ubytek masy - 47,67%. Oznacza to, że kwasy te zawierają w swojej budowie w większości związki stabilne termicznie. W przypadku kwasów huminowych ekstrahowanych NaOH brak jest wyraźnej granicy między przedziałami temperatur. Na termogramie widoczny jest tylko jeden duży pik egzotermiczny w zakresie temperatur 180÷620°C, któremu towarzyszy ubytek 61,78% masy. Efektu tego nie obserwuje się w przypadku kwasów firmy Aldrich.

Ostatni efekt egzotermiczny zachodzi w temperaturze powyżej 600°C i związany jest najprawdopodobniej z wysokotemperaturowymi przemianami związanymi z reakcjami polikondensacji, depolimeryzacji, pirolizy. Efekt ten jest obserwowany głównie dla kwasów huminowych ekstrahowanych NaOH.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana w ramach Działalności Statutowej ze środków na naukę Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach umowy S10095.

Literatura

- [1] Roga B, Tomków K. Chemiczna technologia węgla. Warszawa: Wyd Nauk Techn; 1971.
- [2] Kalembasa S, Tengler S. Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu. Siedlce: WSPR; 1992.
- [3] Bielowicz B. Fuel. 2012;96:497-510. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.066.
- [4] Chassapis K, Roulia M. Int J Coal Geol. 2008;75:185-188. DOI: 10.1016/j.coal.2008.04.006.
- [5] Giannouli A, Kalaitzidis S, Siavalas G, Chatziapostolou A, Christanis K, Papazisimou S, Papanicolaou C, Foscolos A. Int J Coal Geol. 2009;77:383-393. DOI: 10.1016/j.coal.2008.07.008.
- [6] Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. Przem Chem. 2010;89(4):396-399.
- [7] Hoffmann K, Popławski D, Huculak-Mączka M, Hoffmann J. Proc ECOpole. 2010;4(2):377-381.
- [8] Yunju L, Kahrl F, Jianjun P, Roland-Holst D, Yufang S, Wilkes A, Jianchu X. Agr Syst. 2012;110:78-89. DOI: 10.1016/j.agsy.2012.03.011.
- [9] Hoffmann K, Hoffmann J. Przem Chem. 2003;82(8/9):837-939.
- [10] Skiba T, Hoffmann-Stochmiałek J, Hoffmann K. Metoda analizy LCA z wykorzystaniem programu GaBi na przykładzie produkcji SSP. VII Konferencja Naukowa Studentów Człowiek - cywilizacja - przyszłość. Wrocław, 18-20 maja 2009: referaty. T. 2. Wrocław: Ofic Wyd Polit Wrocław; 2009:209-214.
- [11] Hoffmann K, Hoffmann J. Amer J Biol Sci. 2007;2(4):254-259. DOI: 10.3844/ajabssp.2007.254.259.
- [12] Zhang J, Hu F, Li H, Gao X, Song X, Ke X, Wang L. Appl Soil Ecol. 2011;51:1-8. DOI: 10.1016/j.apsoil.2011.08.004.
- [13] Marinari S, Masciandaro G, Ceccanti B, Grego S. Bioresource Technology. 2000;72:9-17. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00094-2.
- [14] Chassapis K, Roulia M, Tsigioti D. Int J Coal Geol. 2009;78:288-295. DOI: 10.1016/j.coal.2009.03.004.
- [15] Kwiatkowska J, Provenzano M.R, Senesi N. Geoderma. 2008;148:200-205. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.10.001.
- [16] Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2009;537:145-151.
- [17] Hoffmann K, Huculak-Mączka M. Przem Chem. 2011;90(5):792-795.

- [18] Hoffmann K. Sozologiczne właściwości węgla brunatnego jako komponentu w nawozach mineralno-organicznych, VII Konferencja Technologie bezodpadowe i zagospodarowywanie odpadów w przemyśle chemicznym i rolnictwie: 15-18 czerwca 2010, Międzyzdroje. Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego; 2010:83-86.
- [19] Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Skut J, Hoffmann J. Proc ECOpole. 2010;4(2):383-387.
- [20] Borowiec M, Hoffmann K, Hoffmann J. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2009;541:55-60.
- [21] Augustyn D, Martyniuk H, Urbaniak H, Dzik H. Koks Smoła Gaz. 1989;1:12-17.
- [22] Chen Y, Senesi M, Schnitzer M. Geoderma. 1978;20(2):87-104.
- [23] Maciejewska A. Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb. Warszawa: Ofic Wyd Polit Warsaw; 1998.
- [24] Zhang Y, Du J, Zhang F, Yu Y, Zhang J. Estuar Coast Shelf S. 2011;93:220-227. DOI: 10.1016/j.ecss.2010.12.025.
- [25] Francioso O, Montecchio D, Gioacchini P, Cavani L, Ciavatta C, Trubetskoy O, Trubetskaya O. Geoderma. 2009;152:264-268. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.06.011.
- [26] Ptak W, Gołębiowska D, Wegner K. Zesz Probl Post Nauk Roln. 1993;411:221-228.
- [27] Sirbu C, Cioroianu T, Rotaru P. Physics AUC. 2010;20:120-126.
- [28] Francioso O, Montecchio D, Gioacchini P, Ciavatta C. Appl Geochem. 2005;20:537-544. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.10.003.
- [29] Szombathová N, Dębska B, Lacko-Bartošová M, Zaujec A, Gonet S.S. Acta Sci Pol Agricult. 2004;3(2):37-45.
- [30] Plante A, Fernández J, Leifeld J. Geoderma. 2009;153:1-10. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.08.016.

THE APPLICATION OF THE METHOD OF THERMAL ANALYSIS IN THE STUDY OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM THE POLISH LIGNITE DEPOSIT

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: The aim of this study was to evaluate the humic acids extracted from the Polish lignite deposits, using 0.1 M NaOH. Obtained humic acids were subjected to thermal analysis (TG/DTA). This method uses the change of the energy of the sample under the influence of increasing temperature, and the results are visible on the thermogram in the form of endo and exothermic peaks. The intensity of the peak depends on the origin of humic acids (the origin of lignite deposit) and to a large extent on the type of extractant. This method allows not only to observe the effects of energy, but also mass changes of the test substances and the identification of their composition.

Keywords: humic acids, alkaline extraction, thermal analysis