

УДК 631.417.2:536.52

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПИРОЛИЗА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

ЧЕРНИКОВ В. А., КОНЧИЦ В. А.

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Дифференциально-термогравиметрический анализ дает возможность рассчитать такие важные характеристики реакций термической деструкции гуминовых кислот, как энергию активации и кинетические параметры. В настоящее время известно несколько методов расчета подобных характеристик [1, 7, 11—14].

Метод расчета энергии активации и кинетических параметров реакций пиролиза углей был предложен Ван Кревеленом с соавторами [14].

Теория кинетики пиролиза, предложенная Ван Кревеленом, была разработана Тарнером и Шнитцером [15] применительно к термической деструкции органического вещества почвы. При этом авторы основывались на допущении, что она также подчиняется кинетике реакций 1-го порядка. Существенным достоинством их работы, на наш взгляд, является разработка приемов расчета энергии активации и кинетических параметров деструкции органического вещества на основе экспериментально получаемой ДТГ-кривой.

В дальнейшем энергию активации и кинетические параметры определяли по методу Ван Кревелена с расчетом по Тарнеру и Шнитцеру при исследовании различных фракций гуминовых и фульвокислот [6, 8—10].

Другой метод расчета энергии активации и кинетических параметров был предложен Горовицем и Метцгером [12].

Возможность применения метода расчета энергии активации и кинетических параметров по Горовицу—Метцгеру при изучении процесса термодеструкции гумусовых веществ ограничивается двумя обстоятельствами. Во-первых, этот метод, как указывают и сами авторы, применим к веществам, термическая деструкция которых осуществляется в процессе одной реакции. При этом вводятся ограничения: все продукты деструкции должны быть газообразными, а общее число молей в процессе деструкции должно оставаться постоянным. У гумусовых же кислот, как известно, в интервале температур 20—1000° наблюдается несколько реакций термического разрушения. Во-вторых, расчет энергии активации и кинетических параметров авторы проводят по интегральной термогравиметрической кривой (ТГ). Подобное применение возможно только для веществ, деструкция которых происходит в процессе одной реакции, что отмечалось выше. Для гумусовых веществ использование интегральной кривой потери массы невозможно в силу ее малой чувствительности к единичным реакциям и наличия нескольких реакций термической деструкции в исследуемом диапазоне температур.

Для расчета энергии активации и кинетических параметров термической деструкции гуминовых кислот, выделенных различными методами, нами был применен метод Ван Кревелена, видоизмененный Тарнером и Шнитцером. Для еще большего упрощения расчетов были выпол-

нены некоторые преобразования расчетных формул, приведенных в работах [9, 15], в целях устранения переменных  $p$  и  $\epsilon$ . В результате были получены формулы, по которым непосредственно рассчитывали энергию активации и кинетические параметры с использованием таких экспериментальных данных, как  $a$  — скорость повышения температуры;  $T_m$  (°К) — температура, при которой скорость потери массы достигает максимального значения;  $\Delta T^\circ$  — ширина эффекта на кривой ДТГ, измеренная на 1/2 высоты эффекта;  $\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_m$  (мг/град) — максимальная скорость потери массы.

Расчетные формулы имеют следующий вид:

$$E = \frac{2,3RT_M^2}{\Delta T}, \quad (1)$$

где  $E$  — энергия активации, кал/моль;  $R$  — газовая постоянная ( $R = 1,987$  кал/моль·град);  $\Delta T$  — ширина эффекта термического разложения на кривой ДТГ (град), измеренная на 1/2 высоты эффекта;  $T_m$  — температура, при которой скорость термического разложения достигает максимальной величины, °К.

$$K_0 = \frac{2,3a}{\Delta T} e^{E/RT_M}, \quad (2)$$

где  $K_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $a$  — скорость поднятия температуры, град/мин.

$$K = \frac{2,3a}{\Delta T}, \quad (3)$$

где  $K$  — константа скорости реакции термического разложения.

$$F_M = e^{-\frac{2}{(RT_M/E+1)(RT_M/E+2)}}, \quad (4)$$

где  $F_M$  — доля вещества, прореагировавшая к моменту достижения максимальной скорости реакции термического разложения.

$$\omega_M = -\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_M \frac{\Delta T}{2,3}, \quad (5)$$

где  $\omega_M$  — количество вещества, прореагировавшее к моменту достижения максимальной скорости реакции;  $-\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_M$  — максимальная скорость реакции термического разрушения, мг/град.

$$\omega_0 = \frac{\omega_M}{F_M}, \quad (6)$$

где  $\omega_0$  — общее количество вещества, участвовавшее в данной реакции термического разрушения.

В результате проведенных преобразований величина энергии активации рассчитывается по одной формуле вместо двух; при определении  $K_0$  не используются параметры  $p$  и  $\epsilon$ ; показатель  $F_M$  рассчитывается более упрощенно; введен новый показатель — константа скорости термического разложения.

Схема получения препаратов и свойства гуминовых кислот описаны в наших предыдущих работах [3, 4, 5].

### Гуминовые кислоты дерново-подзолистой почвы Коми АССР

Удаление адсорбционной воды. У исходного гумината, электродиализованной гуминовой кислоты, оставшейся в растворе (ГК-3), и гуминовой кислоты, отмытой 0,2н.  $H_2SO_4$  (ГК-7), энергии активации и константы скорости удаления адсорбционной воды практиче-

**Энергии активации и кинетические параметры реакций  
термической деструкции гуминовых кислот**

| Образец | $\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_m$ ,<br>мг/град | $T_m$ , °C | $\Delta T$ , °C | $E$ ,<br>ккал/моль | $K_0$ | $K$ | $\omega_0$ |
|---------|--------------------------------------------------|------------|-----------------|--------------------|-------|-----|------------|
|---------|--------------------------------------------------|------------|-----------------|--------------------|-------|-----|------------|

**Дерново-подзолистая почва Коми АССР**

1. Удаление адсорбционной воды

|       |       |     |    |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|----|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,020 | 100 | 52 | 12,4 | $3,83 \cdot 10^6$    | 0,195 | 1,11 |
| ГК-2  | 0,050 | 100 | 40 | 16,2 | $8,03 \cdot 10^4$    | 0,263 | 2,17 |
| ГК-3  | 0,040 | 100 | 50 | 12,9 | $6,48 \cdot 10^7$    | 0,212 | 2,14 |
| ГК-4  | 0,025 | 100 | 70 | 9,2  | $3,80 \cdot 10^4$    | 0,145 | 1,75 |
| ГК-5  | 0,085 | 100 | 72 | 9,0  | $2,69 \cdot 10^4$    | 0,147 | 7,98 |
| ГК-6  | 0,100 | 100 | 65 | 10,0 | $9,40 \cdot 10^4$    | 0,138 | 6,81 |
| ГК-7  | 0,035 | 90  | 50 | 12,3 | $5,04 \cdot 10^6$    | 0,209 | 1,87 |
| ГК-9  | 0,035 | 100 | 38 | 17,0 | $3,01 \cdot 10^9$    | 0,323 | 1,45 |
| ГК-10 | 0,035 | 80  | 43 | 13,2 | $3,58 \cdot 10^7$    | 0,245 | 1,52 |
| ГК-11 | 0,060 | 70  | 35 | 15,6 | $2,77 \cdot 10^5$    | 0,301 | 2,29 |
| ГК-11 | 0,055 | 130 | 25 | 30,2 | $1,01 \cdot 10^{16}$ | 0,421 | 1,53 |

2. Периферическая часть

а) менее термоустойчивый компонент

|       |       |     |      |      |                   |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|-------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,055 | 240 | 51,7 | 23,7 | $2,41 \cdot 10^9$ | 0,196 | 3,10 |
| ГК-3  | 0,065 | 260 | 87,6 | 15,1 | $1,86 \cdot 10^5$ | 0,121 | 5,99 |

б) более термоустойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                   |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|-------------------|-------|------|
| ГК-2  | 0,070 | 280 | 99,8  | 14,3 | $4,58 \cdot 10^4$ | 0,106 | 7,30 |
| ГК-4  | 0,070 | 310 | 159,2 | 9,9  | $4,25 \cdot 10^2$ | 0,064 | 11,1 |
| ГК-5  | 0,100 | 310 | 140,0 | 11,3 | $1,31 \cdot 10^3$ | 0,075 | 14,2 |
| ГК-6  | 0,100 | 305 | 111,5 | 13,9 | $1,50 \cdot 10^4$ | 0,080 | 11,6 |
| ГК-7  | 0,090 | 310 | 159,2 | 9,9  | $3,47 \cdot 10^2$ | 0,066 | 14,3 |
| ГК-9  | 0,075 | 290 | 122,0 | 12,1 | $6,24 \cdot 10^3$ | 0,101 | 9,4  |
| ГК-10 | 0,050 | 290 | 108,0 | 13,7 | $1,96 \cdot 10^4$ | 0,098 | 5,85 |
| ГК-11 | 0,080 | 280 | 69,4  | 20,5 | $1,92 \cdot 10^7$ | 0,152 | 5,97 |

3. Центральная часть

а) менее термоустойчивый компонент

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГК-2  | 0,120 | 380 | 86,7 | 22,9 | $5,56 \cdot 10^6$    | 0,122 | 11,2 |
| ГК-5  | 0,200 | 540 | 67,0 | 45,9 | $3,41 \cdot 10^{11}$ | 0,157 | 14,8 |
| ГК-10 | 0,055 | 400 | 90,0 | 23,4 | $9,32 \cdot 10^5$    | 0,120 | 5,30 |
| ГК-11 | 0,170 | 500 | 85,7 | 32,4 | $1,82 \cdot 10^8$    | 0,123 | 15,8 |

б) более термоустойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,145 | 450 | 120,0 | 20,3 | $8,97 \cdot 10^4$    | 0,084 | 18,3 |
| ГК-2  | 0,125 | 440 | 94,4  | 25,0 | $5,37 \cdot 10^6$    | 0,112 | 12,7 |
| ГК-3  | 0,155 | 480 | 143,0 | 18,4 | $1,68 \cdot 10^4$    | 0,074 | 23,0 |
| ГК-4  | 0,145 | 440 | 122,0 | 19,9 | $8,83 \cdot 10^4$    | 0,083 | 18,6 |
| ГК-5  | 0,140 | 580 | 48,8  | 69,4 | $1,27 \cdot 10^{17}$ | 0,216 | 7,68 |
| ГК-7  | 0,205 | 450 | 115,0 | 21,1 | $2,24 \cdot 10^5$    | 0,091 | 24,9 |
| ГК-9  | 0,160 | 500 | 114,0 | 24,4 | $8,45 \cdot 10^5$    | 0,108 | 19,4 |
| ГК-10 | 0,040 | 500 | 55,0  | 50,6 | $3,99 \cdot 10^{13}$ | 0,196 | 2,45 |
| ГК-11 | 0,165 | 560 | 72,6  | 44,5 | $6,72 \cdot 10^{10}$ | 0,145 | 13,2 |

**Мерзлотно-таежная почва Магаданской области**

1. Удаление адсорбционной воды

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,020 | 100 | 56,0 | 11,6 | $1,19 \cdot 10^6$    | 0,200 | 1,19 |
| ГК-2  | 0,040 | 90  | 35,0 | 17,5 | $1,08 \cdot 10^{10}$ | 0,309 | 1,53 |
| ГК-3  | 0,045 | 100 | 44,0 | 14,7 | $1,05 \cdot 10^4$    | 0,245 | 2,14 |
| ГК-4  | 0,025 | 80  | 53,0 | 10,9 | $1,03 \cdot 10^6$    | 0,175 | 1,41 |
| ГК-6  | 0,027 | 90  | 60,0 | 10,2 | $2,02 \cdot 10^5$    | 0,144 | 1,71 |
| ГК-7  | 0,025 | 100 | 32,0 | 20,2 | $2,24 \cdot 10^{11}$ | 0,316 | 0,88 |
| ГК-8  | 0,050 | 100 | 54,0 | 12,0 | $2,06 \cdot 10^6$    | 0,198 | 2,88 |
| ГК-9  | 0,050 | 60  | 30,0 | 17,2 | $5,94 \cdot 10^{10}$ | 0,307 | 1,65 |
| ГК-10 | 0,045 | 60  | 11,0 | 46,9 | $1,41 \cdot 10^{33}$ | 0,500 | 0,56 |
| ГК-11 | 0,055 | 80  | 52,0 | 11,1 | $1,52 \cdot 10^6$    | 0,190 | 3,04 |

| Образец | $\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_M$ ,<br>мг/град | $T_M$ , °C | $\Delta T$ , °C | $E$ ,<br>ккал/моль | $K_0$ | $K$ | $\omega_0$ |
|---------|--------------------------------------------------|------------|-----------------|--------------------|-------|-----|------------|
|---------|--------------------------------------------------|------------|-----------------|--------------------|-------|-----|------------|

## 2. Периферическая часть

## а) менее термоустойчивый компонент

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,040 | 220 | 51,7 | 21,9 | $1,08 \cdot 10^9$    | 0,217 | 2,25 |
| ГК-3  | 0,040 | 220 | 35,8 | 31,6 | $3,02 \cdot 10^{13}$ | 0,300 | 1,59 |
| ГК-8  | 0,065 | 220 | 69,4 | 16,3 | $2,57 \cdot 10^6$    | 0,154 | 4,82 |
| ГК-10 | 0,050 | 160 | 45,0 | 19,4 | $3,48 \cdot 10^9$    | 0,122 | 2,45 |

## б) более термоустойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,075 | 320 | 83,3  | 19,6 | $2,33 \cdot 10^6$    | 0,135 | 6,67 |
| ГК-2  | 0,080 | 320 | 165,0 | 9,9  | $2,98 \cdot 10^2$    | 0,066 | 13,0 |
| ГК-3  | 0,075 | 280 | 51,3  | 27,7 | $3,02 \cdot 10^{13}$ | 0,211 | 4,23 |
| ГК-4  | 0,075 | 290 | 96,3  | 15,3 | $8,45 \cdot 10^4$    | 0,096 | 7,58 |
| ГК-6  | 0,042 | 270 | 227,3 | 6,03 | $1,05 \cdot 10^1$    | 0,038 | 8,88 |
| ГК-7  | 0,075 | 300 | 69,4  | 22,0 | $3,62 \cdot 10^7$    | 0,146 | 5,62 |
| ГК-8  | 0,110 | 320 | 123,8 | 13,2 | $6,55 \cdot 10^3$    | 0,086 | 14,0 |
| ГК-9  | 0,100 | 280 | 115,0 | 12,4 | $6,22 \cdot 10^3$    | 0,080 | 11,8 |
| ГК-10 | 0,075 | 280 | 52,0  | 27,4 | $3,22 \cdot 10^{10}$ | 0,106 | 4,27 |
| ГК-11 | 0,100 | 300 | 141,5 | 10,8 | $9,15 \cdot 10^2$    | 0,070 | 14,3 |

## 3. Центральная часть

## а) менее термоустойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                   |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|-------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,120 | 390 | 106,2 | 19,3 | $2,35 \cdot 10^5$ | 0,106 | 13,5 |
| ГК-2  | 0,165 | 420 | 100,0 | 22,4 | $1,22 \cdot 10^6$ | 0,108 | 17,5 |
| ГК-3  | 0,140 | 410 | 128,0 | 17,0 | $2,25 \cdot 10^4$ | 0,084 | 18,7 |
| ГК-4  | 0,130 | 350 | 80,0  | 22,6 | $9,57 \cdot 10^6$ | 0,116 | 11,2 |
| ГК-7  | 0,185 | 420 | 90,0  | 24,8 | $7,58 \cdot 10^6$ | 0,112 | 17,9 |
| ГК-8  | 0,200 | 520 | 130,0 | 22,5 | $1,27 \cdot 10^6$ | 0,082 | 27,4 |
| ГК-9  | 0,205 | 520 | 115,0 | 25,4 | $8,23 \cdot 10^5$ | 0,080 | 25,1 |
| ГК-10 | 0,155 | 360 | 65,0  | 28,7 | $3,16 \cdot 10^9$ | 0,085 | 28,7 |
| ГК-11 | 0,175 | 500 | 122,0 | 22,8 | $2,24 \cdot 10^5$ | 0,081 | 22,6 |

## б) более термоустойчивый компонент

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГК-2  | 0,025 | 500 | 41,5 | 67,1 | $2,34 \cdot 10^{18}$ | 0,261 | 1,40 |
| ГК-3  | 0,030 | 500 | 48,6 | 57,2 | $3,29 \cdot 10^{15}$ | 0,221 | 1,63 |
| ГК-7  | 0,005 | 600 | 38,0 | 93,3 | $6,06 \cdot 10^{22}$ | 0,266 | 0,21 |
| ГК-8  | 0,165 | 560 | 36,8 | 87,7 | $3,00 \cdot 10^{22}$ | 0,290 | 6,86 |
| ГК-11 | 0,160 | 560 | 55,0 | 58,7 | $4,50 \cdot 10^{14}$ | 0,180 | 9,81 |

## Краснозем Чаквы, ГССР

## 1. Удаление адсорбционной воды

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,030 | 80  | 33,0 | 17,6 | $2,40 \cdot 10^{10}$ | 0,319 | 1,09 |
| ГК-2  | 0,030 | 80  | 40,0 | 14,5 | $2,55 \cdot 10^8$    | 0,272 | 1,30 |
| ГК-4  | 0,020 | 80  | 58,0 | 10,0 | $2,56 \cdot 10^5$    | 0,166 | 1,22 |
| ГК-6  | 0,054 | 80  | 76,0 | 7,6  | $5,69 \cdot 10^3$    | 0,108 | 4,21 |
| ГК-9  | 0,040 | 100 | 46,0 | 14,1 | $4,08 \cdot 10^7$    | 0,233 | 1,98 |
| ГК-10 | 0,025 | 80  | 49,0 | 11,8 | $4,29 \cdot 10^6$    | 0,203 | 1,32 |
| ГК-11 | 0,060 | 100 | 64,0 | 10,1 | $1,39 \cdot 10^5$    | 0,165 | 4,03 |

## 2. Периферическая часть

## а) менее термоустойчивый компонент

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,030 | 200 | 30,0 | 34,7 | $3,76 \cdot 10^{15}$ | 0,351 | 1,00 |
| ГК-2  | 0,095 | 300 | 91,1 | 16,8 | $2,96 \cdot 10^5$    | 0,119 | 9,14 |

## б) более термоустойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                   |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|-------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,080 | 380 | 97,0  | 20,4 | $7,60 \cdot 10^5$ | 0,109 | 8,25 |
| ГК-2  | 0,110 | 380 | 67,5  | 29,4 | $1,10 \cdot 10^9$ | 0,161 | 8,10 |
| ГК-4  | 0,055 | 310 | 127,4 | 12,4 | $3,40 \cdot 10^3$ | 0,076 | 7,17 |
| ГК-6  | 0,060 | 275 | 69,4  | 20,1 | $1,26 \cdot 10^7$ | 0,118 | 4,48 |
| ГК-9  | 0,060 | 340 | 184,0 | 9,5  | $1,42 \cdot 10^2$ | 0,058 | 10,9 |
| ГК-10 | 0,050 | 300 | 127,4 | 12,0 | $2,92 \cdot 10^3$ | 0,078 | 6,51 |
| ГК-11 | 0,120 | 340 | 132,7 | 13,2 | $4,04 \cdot 10^3$ | 0,079 | 16,3 |

| Образец | $\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_M$ ,<br>мг/град | $T_M$ , °C | $\Delta T$ , °C | $E$ ,<br>ккал/моль | $K_0$ | $K$ | $\omega_0$ |
|---------|--------------------------------------------------|------------|-----------------|--------------------|-------|-----|------------|
|---------|--------------------------------------------------|------------|-----------------|--------------------|-------|-----|------------|

## 3. Центральная часть

## а) менее термостойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                   |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|-------------------|-------|------|
| ГК-4  | 0,055 | 400 | 135,1 | 15,6 | $8,27 \cdot 10^3$ | 0,071 | 7,68 |
| ГК-9  | 0,125 | 500 | 120,0 | 22,8 | $3,16 \cdot 10^5$ | 0,089 | 15,9 |
| ГК-11 | 0,040 | 400 | 128,8 | 16,4 | $1,59 \cdot 10^4$ | 0,077 | 5,35 |

## б) более термостойчивый компонент

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГNa-1 | 0,025 | 500 | 42,0 | 65,0 | $1,29 \cdot 10^{18}$ | 0,251 | 1,18 |
| ГК-2  | 0,040 | 500 | 90,1 | 30,3 | $6,37 \cdot 10^7$    | 0,121 | 3,90 |
| ГК-4  | 0,036 | 510 | 94,8 | 29,6 | $2,54 \cdot 10^7$    | 0,102 | 3,68 |
| ГК-6  | 0,021 | 510 | 55,7 | 50,3 | $1,56 \cdot 10^{13}$ | 0,145 | 1,32 |
| ГК-9  | 0,040 | 560 | 60,6 | 53,3 | $1,67 \cdot 10^{13}$ | 0,177 | 2,69 |
| ГК-10 | 0,025 | 510 | 86,8 | 32,3 | $1,70 \cdot 10^8$    | 0,115 | 2,36 |
| ГК-11 | 0,275 | 500 | 70,0 | 39,0 | $2,54 \cdot 10^{10}$ | 0,155 | 21,1 |

## Дерново-подзолистая почва Каргополья и чернозем Тамбовской области

## 1. Удаление адсорбционной воды

|       |       |     |      |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|------|------|----------------------|-------|------|
| ГК-2  | 0,025 | 100 | 40,0 | 16,2 | $8,38 \cdot 10^8$    | 0,277 | 1,09 |
| ГК-4  | 0,030 | 80  | 52,0 | 11,1 | $1,52 \cdot 10^6$    | 0,190 | 1,66 |
| ГК-6  | 0,050 | 110 | 60,0 | 11,4 | $5,76 \cdot 10^5$    | 0,186 | 3,17 |
| ГК-7  | 0,025 | 100 | 30,0 | 21,6 | $1,56 \cdot 10^{12}$ | 0,357 | 0,83 |
| ЧГК-1 | 0,030 | 80  | 50,0 | 11,6 | $3,00 \cdot 10^6$    | 0,199 | 1,60 |
| ЧГК-2 | 0,025 | 80  | 55,0 | 10,5 | $6,39 \cdot 10^5$    | 0,190 | 1,46 |

## 2. Периферическая часть

## а) менее термостойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|----------------------|-------|------|
| ГК-2  | 0,075 | 280 | 87,6  | 16,2 | $3,31 \cdot 10^5$    | 0,126 | 6,94 |
| ГК-4  | 0,040 | 220 | 37,6  | 30,1 | $5,64 \cdot 10^{12}$ | 0,263 | 1,67 |
| ЧГК-2 | 0,060 | 310 | 142,0 | 11,1 | $1,10 \cdot 10^8$    | 0,074 | 8,62 |

## б) более термостойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                   |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|-------------------|-------|------|
| ГК-4  | 0,070 | 300 | 72,9  | 20,9 | $1,38 \cdot 10^7$ | 0,136 | 5,49 |
| ГК-6  | 0,100 | 340 | 123,8 | 14,1 | $9,77 \cdot 10^3$ | 0,090 | 12,8 |
| ГК-7  | 0,075 | 300 | 115,0 | 13,3 | $1,09 \cdot 10^4$ | 0,093 | 8,91 |
| ЧГК-1 | 0,060 | 300 | 123,8 | 12,3 | $4,09 \cdot 10^3$ | 0,080 | 7,79 |

## 3. Центральная часть

## а) менее термостойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|----------------------|-------|------|
| ГК-4  | 0,100 | 400 | 86,8  | 24,3 | $8,72 \cdot 10^6$    | 0,114 | 9,33 |
| ГК-2  | 0,165 | 460 | 118,0 | 21,2 | $1,94 \cdot 10^5$    | 0,093 | 20,6 |
| ГК-4  | 0,160 | 440 | 60,0  | 39,4 | $1,99 \cdot 10^{11}$ | 0,165 | 10,6 |
| ГК-6  | 0,150 | 440 | 53,3  | 44,4 | $8,36 \cdot 10^{12}$ | 0,210 | 8,87 |
| ГК-7  | 0,155 | 460 | 125,0 | 19,9 | $7,87 \cdot 10^4$    | 0,086 | 20,3 |
| ЧГК-1 | 0,200 | 450 | 85,0  | 28,6 | $5,21 \cdot 10^7$    | 0,117 | 18,4 |
| ЧГК-2 | 0,110 | 460 | 33,9  | 73,7 | $2,97 \cdot 10^{21}$ | 0,309 | 4,21 |

## б) более термостойчивый компонент

|       |       |     |       |      |                      |       |      |
|-------|-------|-----|-------|------|----------------------|-------|------|
| ГК-2  | 0,025 | 580 | 38,0  | 89,1 | $1,94 \cdot 10^{22}$ | 0,291 | 1,07 |
| ГК-4  | 0,015 | 540 | 48,0  | 64,1 | $3,44 \cdot 10^{16}$ | 0,206 | 0,81 |
| ГК-6  | 0,020 | 510 | 38,0  | 75,0 | $2,63 \cdot 10^{20}$ | 0,294 | 0,86 |
| ЧГК-1 | 0,015 | 560 | 84,4  | 38,2 | $1,27 \cdot 10^9$    | 0,118 | 1,38 |
| ЧГК-2 | 0,080 | 520 | 139,8 | 20,9 | $4,38 \cdot 10^4$    | 0,075 | 11,7 |

ски одинаковые (см. таблицу). Электродиализованная гуминовая кислота (ГК-4) характеризуется пониженными значениями указанных параметров. Такое же влияние на них оказывает обработка гумината натрия по Джексону, причем для гуминовой кислоты, оставшейся в центрифугате (ГК-5), энергия активации снижена в большей мере, чем для гуминовой кислоты, оставшейся в осадке (ГК-6). Гуминовые кислоты, прошедшие через полупроницаемую мембрану (ГК-2), полученные попеременной обработкой  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ГК-9) и не осаждаемые карбонатом аммония (ГК-11), отличаются повышенными значениями энергии активации и констант скорости.

**Периферическая часть.** Менее термоустойчивый компонент в составе периферической части молекул гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР присутствует только в исходном гуминате и ГК-3. В данном случае электродиализ способствует значительно снижению значений параметров реакции разрушения этого компонента. Также воздействуют на параметры реакции разрушения более термоустойчивого компонента периферической части гуминовых кислот электродиализ и отмывка 0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для ГК-6 значения параметров этой реакции несколько выше, чем для ГК-5. Применение карбоната аммония для выделения гуминовых кислот также вызывает определенную дифференциацию параметров рассматриваемой реакции. ГК-11 характеризуется максимальными значениями энергии активации и константы скорости (таблица).

**Центральная часть.** Наибольшими энергией активации и константой скорости разрушения менее термоустойчивого компонента центральной части отличается ГК-5. ГК-2 и ГК-10 по величине энергии активации практически не различаются. В данном случае для ГК-10 и ГК-11 наблюдается такое же соотношение параметров этой реакции, как и для реакции разрушения периферической части. Несмотря на то, что у обеих гуминовых кислот константа скорости практически одинаковая, энергия активации значительно выше у ГК-11.

Реакция разрушения более термоустойчивого компонента характеризуется большим разбросом значений энергии активации и констант скорости (таблица). Электродиализ, как и в случае разрушения периферической части, способствует снижению значений параметров этой реакции для ГК-3, в то время как для ГК-4 они практически такие же, как и для исходного гумината. В значительной мере увеличилась энергия активации и константа скорости рассматриваемой реакции для ГК-2 и ГК-9. Подобным же образом воздействует на параметры реакции и обработка по Джексону. Энергия активации и константа скорости этой реакции максимальны для ГК-5. Для ГК-10 и ГК-11 энергия активации и константа скорости разрушения этого компонента центральной части значительно выше, чем для исходного гумината, но у ГК-11 они ниже, чем у ГК-10.

На основе рассмотренных выше данных можно сделать вывод, что все методы выделения влияют на параметры реакций термической деструкции гуминовых кислот. ГК-2 имеет более высокие значения энергии активации и константы скорости реакций разрушения периферической и центральной частей, а также удаления адсорбционной воды, чем ГК-3, ГК-4 и исходный гуминат. Сравнение электродиализованных гуминовых кислот показало, что у ГК-3 значения энергии активации и константы скорости удаления адсорбционной воды выше, чем у ГК-4. Обработка по Джексону (ГК-5 и ГК-6) способствует снижению значений указанных выше параметров, а также скорости разрушения периферической части, что наиболее характерно для ГК-5. Однако энергия активации разрушения менее и более термоустойчивых компонентов центральной части значительно выше в случае ГК-5, чем ГК-6. При отмывке гумината натрия 0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  так же, как и при электродиализе,

параметры реакций термической деструкции изменяются менее значительно, чем в исходном гуминате.

Применение карбоната аммония также приводит к заметным изменениям параметров реакций термической деструкции гуминовых кислот. ГК-11 отличается более высокими энергией активации и константой скорости, чем ГК-10 и исходный гуминат, в случае удаления адсорбционной воды, разрушения периферической части и менее термоустойчивого компонента центральной части. Однако реакция разрушения более термоустойчивого компонента центральной части имеет более высокие значения параметров для ГК-10.

#### **Гуминовые кислоты мерзлотно-таежной почвы Магаданской области**

**Удаление адсорбционной воды.** Значения энергии активации и константы скорости при удалении адсорбционной воды у исходного гумината практически такие же, как и у ГК-8 и ГК-11. Электродиализ (ГК-4) и обработка по Джексону (ГК-6) заметно уменьшают значения указанных параметров, все остальные методы выделения способствуют более или менее значительному их увеличению. Энергия активации и константа скорости удаления адсорбционной воды наиболее существенно возросли в ГК-10. ГК-2 и ГК-9 характеризуются равными значениями этих параметров.

**Периферическая часть.** Электродиализ (ГК-3) по сравнению с исходным гуминатом вызывает значительное увеличение энергии активации и константы скорости реакции разрушения менее термоустойчивого компонента периферической части. У ГК-8 и ГК-10 более низкие значения данных параметров, чем у исходного гумината.

Гуминовые кислоты мерзлотно-таежной почвы характеризуются большим разбросом значений энергии активации и константы скорости разрушения более термоустойчивого компонента периферической части, чем дерново-подзолистой почвы Коми АССР. Для ГК-3, ГК-7 и ГК-10 по сравнению с гуминатом натрия значения указанных параметров повышены. Все остальные методы выделения в той или иной мере снижают их; в наименьшей мере — электродиализ (ГК-4), в наибольшей — обработка гумината натрия по Джексону (ГК-6).

**Центральная часть.** Электродиализ (ГК-3) вызывает незначительное снижение энергии активации и константы скорости разрушения менее термоустойчивого компонента центральной части. При всех остальных методах выделения энергия активации этой реакции разрушения в той или иной мере повышается. Для ГК-2, ГК-4, ГК-8 и ГК-11 она практически одинаковая (таблица).

Разрушение более термоустойчивого компонента центральной части характеризуется наиболее высокими значениями энергии активации (58,7—93,3 ккал/моль).

Таким образом, для гуминовых кислот мерзлотно-таежной почвы, полученных с помощью диализа и последующего электродиализа, можно отметить следующее: ГК-2 имеет более высокую энергию активации, чем исходный гуминат, ГК-3 и ГК-4, при удалении адсорбционной воды и разрушении обоих компонентов центральной части. При разрушении более термоустойчивого компонента периферической части значение энергии активации у ГК-2 минимальное. Для ГК-3 энергия активации удаления адсорбционной воды и разрушения периферической части выше, чем для ГК-4. Для реакции разрушения менее термоустойчивого компонента центральной части соотношение энергий активации обратное.

Обработка по Джексону (ГК-6) вызывает наиболее значительное снижение энергии активации удаления адсорбционной воды и разрушения периферической части, т. е. действие ее такое же, как и в случае дерново-подзолистой почвы Коми АССР.

Отмывка гумината натрия 0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ГК-7) приводит к повышению энергии активации всех реакций и удаления адсорбционной воды, т. е. в случае гуминовых кислот мерзлотно-таежной почвы она оказывает более сильное воздействие, чем в случае дерново-подзолистой почвы Коми АССР.

В результате попеременной обработки  $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$  (ГК-8) и  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$  (ГК-9) увеличивается энергия активации удаления адсорбционной воды и реакции разрушения менее термоустойчивого компонента центральной части, а также снижается энергия активации разрушения обоих компонентов периферической части, причем во всех случаях попеременная обработка  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$  оказывает более сильное воздействие.

Для ГК-10 и ГК-11 соотношение энергий активации всех реакций разрушения обратное отмеченному для этих гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР. У ГК-10 более высокие энергии активации удаления адсорбционной воды, разрушения более термоустойчивого компонента периферической части и менее термоустойчивого компонента центральной части, чем у ГК-11 и исходного гумината.

Следует отметить, что в случае мерзлотно-таежной почвы метод выделения меньше всего влияет на параметры реакций разрушения менее термоустойчивого компонента центральной части гуминовых кислот.

### Гуминовые кислоты краснозема Чаквы ГССР

**Удаление адсорбционной воды.** Исходный гуминат имеет наиболее высокие параметры удаления адсорбционной воды, что отличает его от гуминатов рассмотренных выше почв. Как и для гуминовых кислот других почв, наибольшее снижение энергии активации и константы скорости отмечены при обработке по Джексону. Для ГК-6 характерны наименьшие значения энергии активации и константы скорости этой реакции. В значительной мере снижены значения данных параметров и для ГК-4 и ГК-11. В меньшей мере это проявляется для ГК-2 и ГК-9. Значения энергии активации при удалении адсорбционной воды в случае ГК-10 выше, чем в ГК-11, что отмечалось и для гуминовых кислот мерзлотно-таежной почвы.

**Периферическая часть.** Разрушение менее термоустойчивого компонента периферической части в гуминате натрия характеризуется более высокими значениями энергии активации и константы скорости, чем в ГК-2. В результате обработки гумината натрия по Джексону параметры реакции разрушения более термоустойчивого компонента периферической части гуминовых кислот краснозема практически не изменяются, что существенно отличает их от гуминовых кислот рассмотренных выше почв. Параметры этой реакции разрушения наиболее значительно снижены в ГК-9. Такие методы выделения, как электролиз (ГК-4) и применение карбоната аммония (ГК-10 и ГК-11), также приводят к уменьшению параметров реакции разрушения более термоустойчивого компонента периферической части, но в меньшей степени, чем попеременная обработка  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ . ГК-10 имеет несколько меньшие значения параметров, чем ГК-11. Для этих кислот отмечается такое же соотношение параметров реакции, как и для дерново-подзолистой почвы Коми АССР. Лишь в случае ГК-2 значения энергии активации и константы скорости реакции разрушения более термоустойчивого компонента периферической части выше, чем для исходного гумината.

**Центральная часть.** Значения рассматриваемых параметров реакции разрушения менее термоустойчивого компонента центральной части для ГК-9 выше, чем для ГК-4 и ГК-10.



В исходном гуминате параметры реакции разрушения более термоустойчивого компонента центральной части гуминовых кислот краснозема, как и в случае удаления адсорбционной воды, наиболее высокие. Электролиз в наибольшей мере снижает значения параметров данной реакции. Менее всего они уменьшаются в ГК-9. При использовании для выделения гуминовых кислот карбоната аммония отмечается такое же соотношение параметров этой реакции, как и в случае разрушения более термоустойчивого компонента периферической части, т. е. ГК-10 имеет меньшие значения энергии активации и константы скорости, чем ГК-11.

Таким образом, все методы выделения гуминовых кислот краснозема способствуют уменьшению энергии активации и константы скорости удаления адсорбционной воды, реакции разрушения обоих компонентов периферической части и более термоустойчивого компонента центральной части по сравнению с соответствующими параметрами у исходного гумината. Исключение составляет ГК-2, у которой значения параметров разрушения более термоустойчивого компонента периферической части выше.

Обработка по Джексону оказывает такое же воздействие на удаление адсорбционной воды в гуминовой кислоте, как и для гуминовых кислот рассматриваемых ранее почв, при этом в наибольшей мере снижаются энергия активации и константа скорости. Электролиз, как отмечалось, также способствует снижению энергии активации и константы скорости всех реакций разрушения и удаления адсорбционной воды. При использовании для выделения гуминовых кислот карбоната аммония энергия активации и константа скорости реакции разрушения более термоустойчивых компонентов периферической и центральной частей имеют более высокое значение у ГК-11, чем у ГК-10 (подобное соотношение отмечено и на дерново-подзолистой почве Коми АССР).

### Гуминовые кислоты дерново-подзолистой почвы Каргополя и чернозема Тамбовской области

Удаление адсорбционной воды. Действие электролиза (ГК-4) и обработки по Джексону (ГК-6) на рассматриваемые параметры оказалось здесь таким же, как в случае других ранее рассмотренных почв. У ГК-2 и ГК-7, как и у соответствующих гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной почвы, значения энергии активации и константы скорости при удалении адсорбционной воды были более высокими, чем у ГК-4 и ГК-6.

У высокомолекулярной (ЧГК-1) и низкомолекулярной (ЧГК-2) фракций гуминовой кислоты чернозема значения этих параметров сходные.

Периферическая часть. Менее термоустойчивый компонент периферической части гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Каргополя разрушается с большей энергией активации и константой скорости у ГК-4. У ЧГК-2 они ниже, чем у гуминовых кислот всех других рассматриваемых почв.

Значения параметров реакции разрушения более термоустойчивого компонента периферической части гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Каргополя наименьшие у ГК-7, а у ГК-4 они наиболее высокие. Для черноземной почвы указанные значения наименьшие у ЧГК-1.

Центральная часть. Наиболее высокие значения параметров разрушения менее термоустойчивого компонента центральной части гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Каргополя свойственны ГК-6, а наименьшие — ГК-7.

Интересно отметить, что в ЧГК-2 разрушение менее термоустойчивого компонента центральной части характеризуется очень высокими энергией активации и константой скорости, в то время как в ЧГК-1 энергия активации в 2,6 раза меньше.

Особенностью разрушения более термоустойчивого компонента центральной части гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Каргополья являются повышенные значения энергии активации и констант скорости. Для гуминовых кислот чернозема значения параметров этой реакции разрушения в 2—3 раза ниже, чем для гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Каргополья и мерзлотно-таежной почвы. У ЧГК-1 они более высокие, чем у ЧГК-2.

### Заключение

На основании данных об изменении величин энергии активации реакций термической деструкции гуминовых кислот, полученных различными методами, можно сделать следующие заключения.

Наименьшей энергией активации характеризуются удаление адсорбционной воды и разрушение периферической части гуминовых кислот, наибольшей — разрушение более термоустойчивого компонента центральной части.

У гуминовых кислот дерново-подзолистых почв наибольшему изменению в ходе выделения подвергается их центральная часть, о чем свидетельствует больший разброс значений энергии активации в реакциях термодеструкции, особенно у более термоустойчивого компонента. В гуминовых кислотах мерзлотно-таежной почвы и краснозема наименьшим изменениям в ходе выделения подвергается менее термоустойчивый компонент центральной части.

Для исследованных гуминовых кислот максимальная энергия активации реакции термодеструкции равна 93,3 ккал/моль, т. е. она в 2 раза меньше, чем для конденсированных ароматических структур. На основании этих данных и исходя из того, что термическая устойчивость центральной части гуминовых кислот в заметной степени обусловлена методом выделения, можно сделать вывод — конденсированные ароматические структуры либо не входят в состав центральной части гуминовых кислот исследованных почв, либо входят в незначительном количестве.

Все методы выделения в определенной мере изменяют энергию активации и кинетические параметры реакций термодеструкции как периферической, так и центральной частей гуминовых кислот. Наиболее однозначны эти изменения для гуминовых кислот, полученных с помощью диализа и последующего электродиализа. Электродиализованная гуминовая кислота дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной почвы и гуминовые кислоты, полученные отмывкой 0,2 н.  $H_2SO_4$ , ближе к исходному гуминату по значениям энергии активации и кинетическим параметрам реакций термодеструкции. Наибольшие изменения в свойствах получаемых гуминовых кислот вызывают такие методы выделения, как обработка по Джексоу и применение карбоната аммония.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Глущенко И. М. Термический анализ твердых топлив. М., «Металлургия», 1968. — 2. Дубин В. Н. Термовесовая характеристика и кинетические параметры термодеструкции гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. «Почвоведение», 1970, № 9, с. 70—87. — 3. Кончиц В. А., Черников

В. А. Элементный состав гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы, выделенных различными методами. «Изв. ТСХА», 1976, вып. 5, с. 107—116. — 4. Кончиц В. А., Черников В. А. Влияние приемов препаративного выделения гуминовых кислот на их элементный состав. «Изв. ТСХА». 1972, вып. 1,

с. 99—116. — 5. Кончиц В. А., Черников В. А. Дифференциально-термогравиметрический анализ гуминовых кислот, выделенных различными методами. «Изв. ТСХА», вып. 2, с. 88—98, 1977. — 6. Наниташвили А. П., Кончиц В. А., Черников В. А. Термографическая характеристика гумусовых кислот коричневых почв Грузии. «Изв. ТСХА», 1975, вып. 6, с. 113—126. — 7. Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964. — 8. Черников В. А. Почвенный гумус и его физико-химическая характеристика. Автореф. канд. дис. М., 1971. — 9. Черников В. А., Кончиц В. А. Кинетика пиролиза фульвосоединений некоторых типов почв. «Изв. ТСХА», 1973, вып. 1, с.

101—113. — 10. Черников В. А., Касатиков В. А. Исследование природы гуминовых кислот почв солонцового комплекса дериватографическим методом. «Почвоведение», 1977, № 3, с. 35—40. — 11. Berkowits N. "Fuel", 1960, vol. 39, N 1, 47—58. — 12. Horowitz H. H., Metzger G. "Anal. Chem.", 1963, vol. 35, N 10, p. 1464—1468. — 13. Kodama H., Schnitzer M. "Soil Sci.", 1970, vol. 109, N 5, p. 265—271. — 14. Krewelen D. W. van, Herden C. van, Huntjens F. J. "Fuel", 1951, vol. 30, N 11, p. 253. — 15. Turner R. C., Schnitzer M. "Soil. Sci.", 1962, vol. 93, N 4, p. 225—232.

*Статья поступила 1 июля 1977 г.*

#### SUMMARY

The dependence of activation energy and kinetic parameters of thermal destruction reactions on the methods of isolating humic acids from different types of soils has been studied. All methods of isolation have been found to change the activation energy and the kinetic parameters of the reactions of humic acids thermal destruction to some extent. The removal of the adsorbed water and the destruction of the peripheral portion of humic acids are characterized by the lowest activation energy.