

Т. А. КУХАРЕНКО

РАЗДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ НА ДРОБНЫЕ ФРАКЦИИ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 4 VII 1949)

Гуминовые кислоты, входящие в состав торфов и бурых углей, а также образующиеся из каменных углей в процессе выветривания и искусственного окисления, представляют собой ароматические оксикарбоновые кислоты высокого молекулярного веса и чрезвычайно сложного состава. Состав гуминовых кислот различных источников колеблется в значительных пределах в зависимости от стадии углеобразования. Так, по нашим данным, гуминовые кислоты различных торфов содержат углерода от 55 до 61%, водорода от 5 до 6%, азота около 1,5%. Гуминовые кислоты землистых бурых углей содержат углерода от 61 до 68%, водорода около 4,5%, азота до 1,5% и серы от 0,3 до 4,5%, в зависимости от характера среды разложения и накопления углей. В блестящих бурых углях гуминовые кислоты содержат углерода от 67 до 72%, водорода около 4,5%, азот в тех же пределах, серу также в зависимости от характера среды разложения и накопления углей. Таким образом, по мере увеличения степени углеобразования усложняется углеродистый скелет гуминовых кислот и происходит обеднение водородом их молекулы. Азот и сера могут иметь первичное происхождение вследствие преобразования структуры исходных растительных веществ при их посмертном изменении в гумусовую, а также и вторичное вследствие замены кислорода цикла на серу и азот уже в процессе дальнейшего изменения гуминовых кислот. Что касается функциональных групп, то содержание метоксильных групп у гуминовых кислот торфов составляет 1 группу на молекулу при условном принятии молекулярного веса 1300. Гуминовые кислоты других стадий углеобразования содержат значительно меньше метоксильных групп, и число их закономерно уменьшается по мере перехода от молодых образований к более зрелым. Содержание фенольных гидроксильных (¹), определяемое по реакции с едким баритом, у торфов и землистых бурых углей составляет от 5 до 7 активных групп на молекулу, а содержание карбоксильных групп, найденное по реакции с уксуснокислым кальцием, от 2 до 4 групп. В блестящих бурых углях гуминовые кислоты содержат около 5 фенольных гидроксильных и 1—2, редко 3 карбоксила на молекулу.

Состав гуминовых кислот, полученных при выветривании и искусственном окислении ископаемых углей, колеблется в известных пределах, в зависимости от объекта и интенсивности окисления, но в окисленных образцах содержание водорода не превышает 3—3,5%.

В соответствии с ходом разложения растительного материала находится и выход гуминовых кислот, который в торфах колеблется от 9 до 40%, в зависимости от степени разложения, у землистых бурых углей от 40 до 70%, когда процесс гумификации растительных остатков завершается и содержание гуминовых кислот достигает максимума, и у блестящих бурых углей составляет 1—5%, редко доходя до 10—15%. Последнее находится в соответствии с представлением о ходе дальней-

шего углеобразования как о процессе изменения гуминовых кислот в результате восстановления их, декарбоксилирования, конденсации и др.

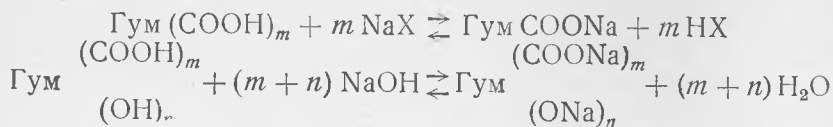
Содержание гуминовых кислот в выветрелых углях может быть различным в зависимости от продолжительности и интенсивности процесса окисления. Содержание и состав гуминовых кислот различных почв имеют свои особенности и здесь не рассматриваются.

Из изложенного совершенно ясно, что естественные гуминовые кислоты по своему составу и свойствам значительно отличаются друг от друга и не могут рассматриваться как индивидуальное соединение «гуминовая кислота», что часто отмечается в химической литературе.

Однако и гуминовые кислоты одного и того же источника не могут представлять одного и того же соединения ввиду высокого молекулярного веса и чрезвычайной сложности состава, которая не исчерпывается найденными метоксильными, карбоксильными и гидроксильными группами. Как все высокомолекулярные соединения, они должны представлять собой тесную смесь близких по молекулярному весу и составу ароматических оксикарбоновых кислот. Следовательно, пользуясь достаточно удовлетворительным методом, гуминовые кислоты можно разделить на дробные фракции, незначительно отличающиеся друг от друга.

С целью выделить указанные фракции, для извлечения гуминовых кислот была подобрана серия 0,1 *N* растворов натриевых солей и щелочей, отличающихся друг от друга концентрацией водородных ионов: щавелевокислый натрий, фтористый натрий, углекислый натрий, аммиак и едкий натрий. Соли были взяты химически чистые без дополнительной очистки. В качестве объектов для изучения были взяты землистый бурый уголь Бабаевского месторождения и два блестящих: челябинский и подмосковный бурый угли (прослойки). Из землистого угля производилось исчерпывающее извлечение гуминовых кислот при комнатной температуре, а из блестящих — на водяной бане. Водный раствор гуматов отфильтровывался и из него, при подкислении отфильтрованного раствора 10% серной кислотой, выделялись свободные гуминовые кислоты, которые тщательно промывались и сушились. Извлечение производилось в токе азота для предотвращения возможного окисления. Из углей, из которых были извлечены гуминовые кислоты при помощи растворов солей, далее извлекались дополнительные количества гуминовых кислот при помощи раствора едкого натра. В полученных фракциях гуминовых кислот было определено содержание углерода, водорода, азота и серы, а также содержание метоксильных групп, фенольных гидроксидов и карбоксильных групп, найденное по реакциям с едким баритом и ацетатом кальция в водном растворе. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

При рассмотрении цифр табл. 1 и кривых рис. 1 отчетливо видно, что с увеличением рН начального раствора выход гуминовых кислот закономерно увеличивается как в случае землистых, так и блестящих бурых углей. У последних только раствор щелочи извлекает заметные количества гуминовых кислот, в то время как соли или вообще не извлекают их (NaF) или извлекают только следы (Na₂CO₃). Таким образом, при извлечении гуминовых кислот в виде растворимых щелочных гуматов выход их находится в определенной зависимости от степени диссоциации соли или щелочи, которые участвуют в реакциях обмена:



Что касается состава гуминовых кислот в зависимости от рН начального извлекающего раствора, то на основании данных элементарного

Таблица 1

Зависимость выхода и состава гуминовых кислот углей от концентрации водородных ионов растворов щелочей и солей

Средство извлечения, 0,1 N раствор	рН начального раствора	Выход гуминовых кислот в %	Элементарный состав в % на органич. вещество						Содержание функциональ- ных групп	
			Cорг	Hорг	Nорг	Sорг	О по раз- ности	метоксильные группы	суммарное содержание	карбоксиль- ные группы
Бабаевский землистый уголь										
Щавелевокислый на- трий	6,6	5,6	61,76	3,77	0,77	—	33,70	0,69	9,31	3,77
Фтористый натрий . . .	7,0	10,0	64,20	3,57	0,64	—	31,59	0,65	8,74	3,72
Углекислый натрий . . .	10,5	15,43	64,54	4,07	0,53	1,62	31,36	0,72	8,69	3,64
Аммиак	11,1	18,0	62,54	3,99	1,26	1,54	32,21	—	8,44	3,50
Едкий натрий	13,0	27,8	65,42	4,22	0,55	1,69	29,81	0,68	7,76	3,36
Едкий натрий после соды	13,0	12,0	65,84	4,96	0,51	—	O+S 28,69	0,79	7,46	2,85
Едкий натрий после фтористого натрия . .	13,0	16,8	65,02	4,52	0,55	0,71	29,91	0,73	7,80	2,50
Челябинский блестящий уголь										
Фтористый натрий . . .	7,0	не извлекает								
Углекислый натрий . . .	10,5	0,03	60,28	3,04	—	—	O+S 36,68	—	8,03	4,12
Едкий натрий	13,0	13,36	67,28	3,47	1,07	0,26	29,25	—	7,63	3,36
Подмосковный блестящий уголь										
Фтористый натрий . . .	7,0	не извлекает								
Углекислый натрий . . .	10,5	следы								
Едкий натрий	13,0	12,1	69,20	3,65	1,48	2,36	25,67	—	7,86	2,52

анализа можно заметить тенденцию к увеличению содержания углерода и особенно водорода с увеличением pH раствора. В содержании серы и азота закономерных изменений не наблюдается. Также не наблюдается закономерных изменений в содержании метоксильных групп, число которых у землистого угля не достигает одной активной группы на молекулу, если полагать, как и выше, молекулярный вес 1300. Содержание же активных функциональных групп в выделенных фракциях незначительно, но очень закономерно падает с увеличением pH первоначального раствора обратно пропорционально выходу, как показывают цифры табл. 1 и кривые рис. 1 и 2. Закономерное изменение наблюдается в равной степени как в содержании карбоксилов, так и фенольных гидроксидов, вычисляемых по разности между данными реакций гуминовых кислот с едким баритом и уксуснокислым кальцием. Небольшое исключение составляют гуминовые кислоты, выделенные щавелевокислым натрием, у которых содержание активных групп более резко увеличивается, а содержание углерода более резко падает. При сравнении кривых, изображенных на рис. 1 и 2, бросается в глаза, что кривая выхода дробных фракций гуминовых кислот является почти зеркальным изображением кривой содержания функциональных групп в них как в случае землистого угля, так и блестящего.

Таким образом, совершенно очевидно, что натриевые соли более слабых кислот извлекают из смеси фракцию гуминовых кислот, более богатую функциональными группами, чем соли кислот более сильных. После извлечения гуминовых кислот солями едкий натр извлекает дополнительные количества гуминовых кислот, но уже с меньшим содержанием активных групп, как это показывают данные табл. 1.

Особое место среди извлекающих средств занимает водный раствор аммиака, который обогащает гуминовые кислоты азотом и изменяет, следовательно, их природу, вследствие чего следует избегать его применения для извлечения гуминовых кислот.

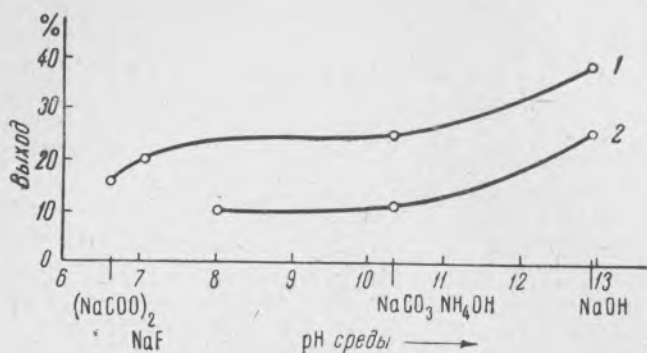


Рис. 1. Выход гуминовых кислот в зависимости от pH начального раствора. 1 — бабаевский землистый бурый уголь, 2 — подмосковный блестящий уголь

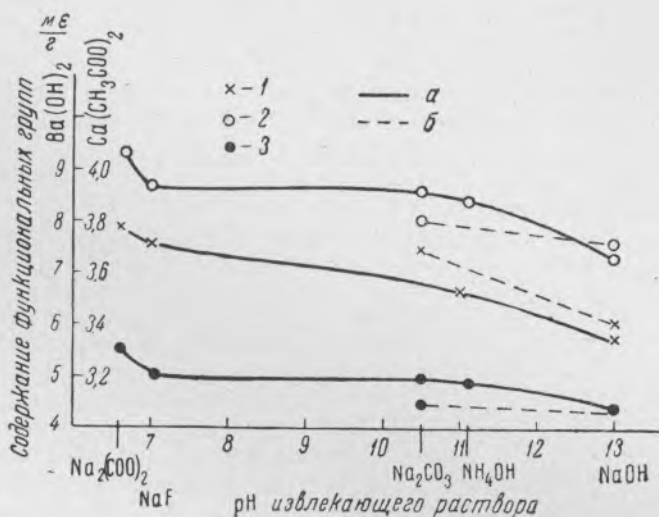


Рис. 2. Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах в зависимости от pH извлекающего раствора. 1 — содержание карбоксильных групп, 2 — суммарное содержание активных групп, 3 — содержание фенольных гидроксидов; а — бабаевские г. к., б — челябинские г. к.

Из изложенного ясно, что в действительности гуминовые кислоты даже одного источника как высокомолекулярные кислые представляют собой смесь близких по химической природе и, вероятно, молекулярному весу веществ, которую можно разделить при помощи натриевых солей различных кислот и едкого натра на дробные фракции, незначительно, но четко между собой различающиеся. Поэтому принятый некоторыми исследователями термин «гуминовая кислота» не соответствует смеси этих веществ.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
16 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. И. Сысков и Т. А. Кухаренко, Зав. лабор., № 4, 25 (1947),