

Б. К. КЛИМОВ, Т. А. КУХАРЕНКО и К. И. ЧИБИСОВА

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 20 VIII 1953)

Ранее было показано, что гуминовые кислоты ископаемых углей различных стадий углеобразования представляют группу естественных ароматических кислот, имеющих один и тот же тип структуры молекулы, но различающихся между собой степенью сложности ароматического ядра, содержанием активных групп, боковых цепей и эфирных связей (¹⁻³). При этом в процессе углеобразования в молекуле гуминовых кислот прогрессивно увеличивается степень конденсированности ядер, содержание ядер по отношению к боковым цепям и уменьшается относительное содержание кислородных связей и активных групп. В результате исследования значительного количества образцов гуминовых кислот были получены данные, которые легли в основу предложенной генетической классификации гуминовых кислот ископаемых углей.

С целью пополнить наши знания относительно химической природы гуминовых кислот и изменения ее в процессе образования ископаемых углей было проведено термографическое исследование гуминовых кислот различных твердых топлив, а также искусственно приготовленных из фурфурола и сахара *. Методы их получения описаны ранее (^{1, 5}).

Навеска исследуемого вещества и эталон помещались в два тигля, которые устанавливались в металлической реторте с двумя гнездами, помещенной в печи с электрообогревом. Реторта и печь закрывались крышками с отверстиями для прохода термопар, которые помещались в тигли и были заключены в кварцевые чехлы. Гальванометр, включенный в цепь дифференциальной термопары, регистрировал разность двух термоэлектродвижущих сил. Запись термограмм производилась на пиromетре Курнакова. Для осуществления равномерного нагревания применялся программный регулятор.

1. Термограммы гуминовых кислот торфов

Как показывает рис. 1, термограммы гуминовых кислот верхового торфа СМ и двух низинных Бб и Э дали первый эндотермический эффект в интервале температур 150—165° с небольшой разницей в переходе от эндотермического эффекта к нулевому. Повидимому, этот эффект соответствует удалению воды и началу отщепления углекислоты из молекулы гуминовых кислот. Процесс термического изменения гуминовых кислот беден термическими эффектами, дифференциальная кривая идет параллельно нулевой линии или с ней совпадает. Намек на первый экзотермический эффект у гуминовых кислот низинных торфов наблюдается при 765°. У гуминовых кислот верхового торфа их два: при 740° и очень незначительный при 795°.

* Исследуемые образцы представляли собой нерастворимую в спирте часть гуминовых кислот, относимую по классификации Одена к гумусовым кислотам.

2. Термограммы гуминовых кислот бурых углей

Все термограммы гуминовых кислот бурых углей, как показывает рис. 2, повторяют, в основном, характер термического изменения гуминовых кислот торфов с повторением даже отдельных термических эффектов: эндотермического при $150-165^{\circ}$ и экзотермического в интервале $740-760$. В то же время заметна некоторая разница между гуминовыми кислотами землистого и блестящего бурых углей: в первом случае наблюдается намек на экзотермический эффект при 420° , чего нет в последнем.

3. Термограммы гуминовых кислот углей переходного типа от бурых к каменным и выветрелых каменных

Гуминовые кислоты угля Ч_2 , относимого нами к типу переходного от бурых к каменным, как показывает рис. 3, дают термограмму, сходную, с одной стороны, с термограммой гуминовых кислот бурого угля П, а с другой стороны, с термограммой гуминовых кислот выветрелого каменного угля ФЯ меньшей степени выветривания с разницей лишь в переходе к нулевой линии. Гуминовые кислоты выветрелого каменного угля в основном повторяют картину термического изменения описанных выше гуминовых кислот, но между образцами меньшей и большей степени выветривания имеется некоторая разница при температуре 380° .

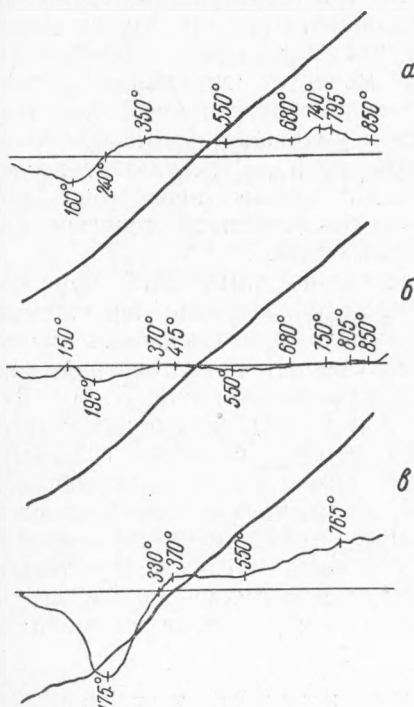


Рис. 1. Термограммы гуминовых кислот торфов. а — верхового торфа С. М., б — низинного торфа Б. б, в — низинного торфа Э

что ископаемые угли в зависимости от стадии углеобразования и химической природы дают совершенно различные термические эффекты, указывающие довольно точно на принадлежность их к тому или другому типу. Термограммы же гуминовых кислот твердых топлив различных стадий углеобразования отличаются незначительными термическими эффектами по сравнению с углями и значительным сходством между собой. Сходство полученных термограмм, очевидно, указывает на значительное сходство химической структуры молекулы гуминовых кислот, определяющей термические эффекты, не исключая искусственно полученных гуминовых кислот.

4. Термограммы искусственно полученных гуминовых кислот

Рис. 4 показывает, что гуминовые кислоты, полученные из искусственно гумифицированных сахара и фурфурола повторяют, в основном, картину термического изменения гуминовых кислот твердых топлив. Однако между ними также наблюдается некоторая разница. Гуминовые кислоты гумифицированного фурфурола дают характерный эндотермический эффект при 396° , незамеченный в такой мере у других гуминовых кислот, в том числе у полученных из гумифицированного сахара.

Таким образом, для всех гуминовых кислот наблюдается первый максимум в области $396-426^{\circ}$ и второй максимум в области $725-735^{\circ}$.

Б. К. Климовым (6) было указано,

Из работы Г. Л. Стадника, К. И. Сысова и А. А. Ушаковой (7) следует, что разложение гуминовых кислот начинается при 125°, значительное выделение углекислоты происходит при 220° и достигает максимума при 300°, после чего замедляется, отщепление карбоксильных групп практически заканчивается при 375°, отщепление фенольных гидроксидов происходит равномерно и при этой температуре до конца не доходит. Полученные термограммы гуминовых кислот отражают отщепление карбоксильных групп в интервале температур 125—370°. Первый максимум соответствует, следовательно, интенсивному отщеплению карбоксильных групп, а второй, повидимому, интенсивному отщеплению других активных групп, боковых цепей и слабо удерживаемых циклов.

При сухой перегонке гуминовых кислот твердых топлив различных стадий углеобразования образуется твердый остаток (полукокс) и летучие продукты (вода разложения, первичный деготь и газ). При переходе от образцов нижней стадии углеобразования к высшей выход полукокса закономерно увеличивается, а выход летучих продуктов уменьшается. При этом выход воды разложения закономерно понижается, а выход первичного дегтя колеблется в значительных пределах (от 0,6 до 12%), независимо от стадии углеобразования исходного материала; соответственно этому колеблется выход первичного газа (8).

В состав первичного дегтя гуминовых кислот входят асфальтены, карбены, фенолы, основания, парафин, нейтральные масла, т. е. типичные компоненты низкотемпературного дегтя торфов и углей. В составе первичного дегтя гуминовых кислот; так же, как в его выходе, не наблюдается закономерных изменений в зависимости от стадии углеобразования исходного твердого топлива. Наоборот, элементарный состав полукокса изменяется закономерно: при переходе от образцов нижней стадии углеобразования к высшей в нем повышается содержание углерода и возрастает отношение С : Н.

Отсутствие закономерного изменения выхода первичного дегтя и его состава при полукоковании гуминовых кислот твердых топлив различных стадий углеобразования в противоположность закономерному изменению ряда других свойств, наблюдаемому нами при исследовании гуминовых кислот, может найти следующее объяснение. При переходе от гуминовых кислот нижней стадии углеобразования к гуминовым кислотам высшей стадии в их молекуле происходит уменьшение содержания боковых цепей по отношению к содержанию ядер. В зависимости от природы исходного материала гуминовых кислот одно и то же соотношение между

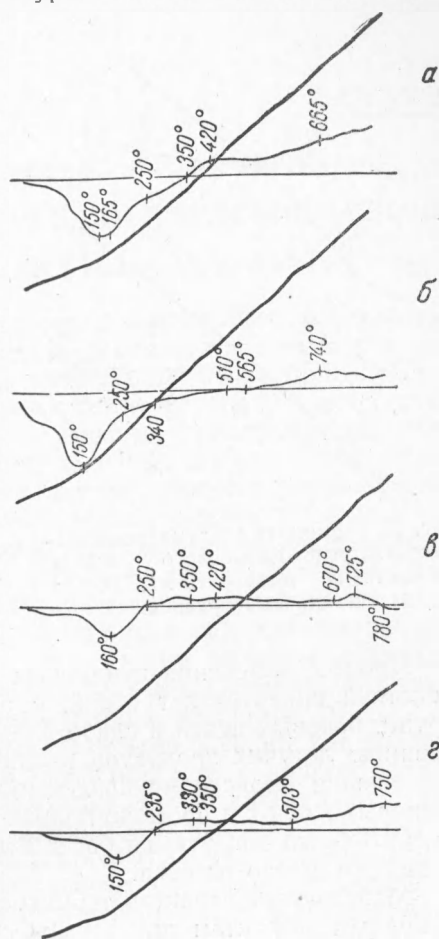


Рис. 2. Термограммы гуминовых кислот бурых углей. а — землистого бурого угля Б, б — блестящего бурого угля Ч₁, в — угля, находящегося на грани перехода в каменный, г — бурого угля П

ядрами и боковыми цепями может иметь различный качественный характер. Например, одному и тому же количественному соотношению тех и других могут соответствовать много коротких боковых цепей или мало сравнительно длинных. Тогда при одном и том же количестве летучих продуктов полукоксования в этих двух случаях будет различное содержание первичного дегтя и газа.

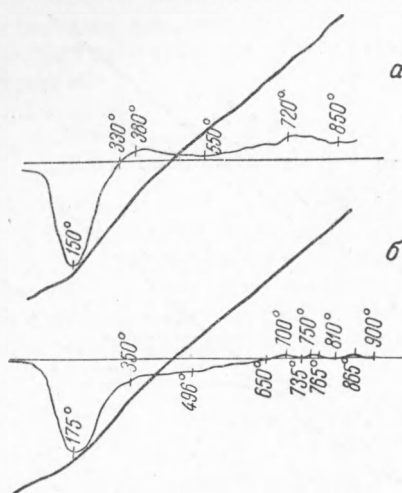


Рис. 3. Термограммы гумусовых кислот выветрелого каменного угля Ф. Я. а — I стадия выветривания, б — II стадия выветривания

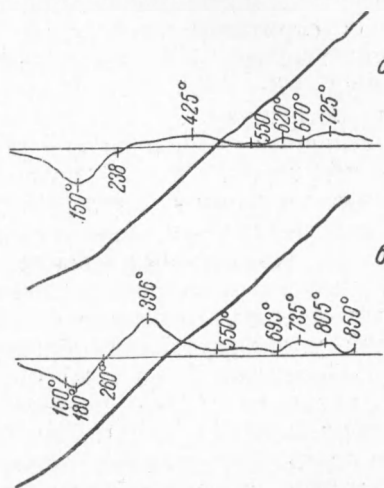


Рис. 4. Термограммы искусственно полученных гумусовых кислот. а — из сахара, б — из фурфурола

Процесс изменения гуминовых кислот под влиянием термических воздействий представляет собой, с одной стороны, отщепление активных групп, боковых цепей и слабо удерживаемых циклов, приводящее к образованию летучих продуктов различного состава. С другой стороны, при нагревании происходит конденсация ароматических ядер исходных гуминовых кислот и промежуточных продуктов распада их молекулы, в результате чего образуются более конденсированные ароматические системы в виде твердого остатка.

Монотонный характер термограмм гуминовых кислот показывает, что основным эффектом при термическом изменении гуминовых кислот является конденсация ядер и промежуточных продуктов распада, на который накладывается более слабый эффект отщепления активных групп и боковых цепей. Вследствие этого характер термограмм гуминовых кислот твердых топлив не имеет закономерных изменений при переходе от нижней стадии углеобразования к высшей в противоположность многим другим свойствам, имеющим закономерные изменения, таких как химический состав и дисперсное состояние.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
27 V 1953.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Кухаренко, Тр. ИГИ АН СССР, 2, 208 (1950). ² В. И. Касаточкин, Т. А. Кухаренко, Э. Ю. Золотаревская, Л. Л. Разумова, ДАН, 74, 775 (1950). ³ Т. А. Кухаренко, А. С. Савельев, ДАН, 86, 729 (1952). ⁴ Т. А. Кухаренко, Т. Е. Введенская, В. А. Бельгова, ДАН, 86, 601 (1952). ⁵ Т. А. Кухаренко, ДАН, 62, 907 (1950). ⁶ Б. К. Климов, Тр. 1-го Всесоюз. совещ. по химии твердых горючих ископаемых, 1953. ⁷ Г. Л. Стадников, К. И. Сысков, А. А. Ушакова, Врсп. Chem., 17, 381 (1936). ⁸ Т. А. Кухаренко, Автореферат докторской диссертации, 1951.