

Т. А. КУХАРЕНКО и С. С. СУХАРЕВ

ВЯЗКОСТЬ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 25 V 1954)

В ряде работ (^{1, 2}) по исследованию гуминовых кислот твердых топлив различных стадий углеобразования (торфов, бурых и выветрившихся каменных углей) было показано, что они, обладая общими свойствами фенолокарбоновых кислот, существенно различаются. Эти различия определяются тем, что при переходе от образцов низших стадий углеобразования к образцам более высокой стадии в молекуле гуминовых кислот происходит в основном закономерное уменьшение содержания боковых цепей и функциональных групп, а также кислородных связей и увеличение степени конденсированности ароматических ядер. Молекула гуминовых кислот торфов, согласно представлениям, основанным на изучении свойств гуминовых кислот различных стадий углеобразования, является более разветвленной, более асимметричной, чем молекула гуминовых кислот углей, особенно высокоуглефицированных.

В химии высокомолекулярных органических соединений для суждения о форме молекулы имеет большое значение исследование характера вязкости растворов. Высокая вязкость и значительное увеличение ее с повышением концентрации указывают на линейное или разветвленное строение молекулы вещества. Низкая вязкость и незначительное ее возрастание с повышением концентрации указывают на шаровидную форму молекулы (³). Согласно этому, гуминовые кислоты торфов должны иметь наиболее вязкие растворы и в наибольшей степени увеличивать вязкость с увеличением концентрации, а гуминовые кислоты выветрившихся каменных углей должны обладать этими свойствами в наименьшей степени.

Для дальнейшего изучения свойств гуминовых кислот различных твердых топлив, представляющих собой, по нашим данным, высокомолекулярные органические кислоты, имеет большое значение исследование вязкости их щелочных растворов (в органических растворителях гуминовые кислоты нерастворимы или растворимы лишь частично). Характер вязкости растворов, подчиняющихся закону Гагена — Пуазейля, может дать известные основания для суждения о форме молекулы, что представит значительный интерес для развития представлений относительно изменений, претерпеваемых органическим веществом в углеобразовательном процессе. Это тем более важно, что гуминовые кислоты как аморфные вещества весьма сложной структуры, содержащие различные функциональные группы, трудно поддаются исследованию методами, обычно принятыми для установления строения индивидуальных органических соединений.

Большое значение исследование вязкости щелочных растворов гуминовых кислот имеет и для практических целей, поскольку гуминовые кислоты применяются в качестве торфо- и углещелочных реагентов для улучшения качества промысловых глинистых растворов при бурении скважин (⁴) и для других целей.

Таблица 1

Вязкость и удельный вес щелочных растворов гумусовых кислот торфов, бурых и выветрившихся каменных углей

Концентр. раствора, %	Уд. вес	Вязкость, сантипуаз	Концентр. раствора, %	Уд. вес	Вязкость, сантипуаз
Торф „Электропередача“			2	1,0118	1,16
0,5	1,0089	1,02	4	1,0655	1,34
1	1,0094	1,10	6	1,0132	1,61
2	1,0117	1,30	Землистый бурый уголь Пассековский		
4	1,0149	2,03	0,5	1,0080	1,00
6	1,0191	3,04	1	1,0089	1,04
Торф „Хохряковский“			2	1,0108	1,17
0,5	1,0057	1,11	4	1,0145	1,64
1	—	1,23	6	1,0189	1,99
2	—	1,46	Выветрившийся каменный уголь „Фан Ягноб“		
4	—	2,22	0,5	1,0084	1,98
6	—	3,27	1	1,0092	1,02
Торф „Галицкий мох“			2	1,0115	1,10
0,25	1,0028	1,02	4	1,1053	1,34
0,5	1,0032	1,04	6	1,0194	1,61
1	1,0039	1,11	Выветрившийся каменный уголь Байдаевский		
2	1,0054	1,38	0,5	1,0083	1,98
4	1,0080	2,13	1	1,0092	1,01
6	1,0107	4,79	2	1,0116	1,07
Землистый бурый уголь Александрийский			4	1,0157	1,22
0,5	1,0083	0,99	6	1,0195	1,47
1	1,0093	1,04			

Исследование вязкости щелочных растворов гуминовых кислот торфа производилось С. С. Драгуновым, Г. А. Богдановым, Э. Е. Перрассе⁽⁵⁾, землистого бурого угля — В. Г. Беньковским и С. С. Сухаревым⁽⁶⁾. Авторы отмечают, что гуминовые кислоты, имеющие свойства лиофильных коллоидов, обладают в щелочных растворах истинной, а не структурной вязкостью. Сравнительного исследования вязкости щелочных растворов одинаковой концентрации гуминовых кислот углей различных стадий углеобразования в литературе не проводилось.

Нами были измерены удельный вес и вязкость щелочных растворов гуминовых кислот торфов, бурых и выветрившихся каменных углей при различных концентрациях их в растворе. Изученные образцы были извлечены из твердых топлив 0,1 н раствором едкого натра без применения мер предосторожности от влияния кислорода воздуха и представляли собой нерастворимую в спирте часть гуминовых кислот, относимую по классификации Одена к гумусовым кислотам. Плотность растворов определялась пикнометром емкостью около 2 мл. Вязкость (в сантипуазах) определялась при 25° с капиллярным вискозиметром Оствальда — Пинкевича, имеющим диаметр капилляра 0,6 мм. Константа вискозиметра была определена по дистиллированной воде (0,012). Термостатирование пикнометра и вискозиметра производилось в водном термостате на 10 л в течение 30 мин. Приготовление растворов производилось следующим образом. Навески гуминовых кислот по 1,8 г на органическое вещество* помещались в конические колбы и заливались 30 мл

* Применялись воздушно-сухие образцы.

1% раствора едкого натра. Полученные смеси взбалтывались, выдерживались около суток, перед определением перемешивались механической мешалкой в течение получаса, после чего определялась плотность и вязкость при концентрации гуминовых кислот 6%. Концентрации 4, 2, 1 и 0,1% готовились соответствующим разведением исходного раствора 1% раствором едкого натра. Полученные растворы не обладали структурной вязкостью. Для 1% раствора едкого натра плотность равна 1,00712 г/мл, вязкость 0,97 сантипуаз. Полученные нами данные приведены в табл. 1.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что в пределах точности опытов зависимость плотности от концентрации для всех изученных образцов практически одинакова. Вязкость щелочных растворов наиболее высока у гуминовых кислот торфов, причем наблюдается значительное увеличение ее с повышением концентрации. Что касается гуминовых кислот ископаемых углей, то, как и ожидалось, вязкость из растворов ниже и повышение ее с увеличением концентрации значительно меньше. Различия в величине вязкости гуминовых кислот бурых и каменных углей незначительны.

Таким образом, полученные результаты показывают значительные различия по величине вязкости щелочных растворов гуминовых кислот торфов, как первой стадии углеобразовательного процесса, от гуминовых кислот ископаемых углей, представляющих последующую более высокую стадию. Изменения в характере вязкости согласуются с данными других экспериментальных исследований гуминовых кислот, дающих основание предполагать, что молекула гуминовых кислот торфов имеет более разветвленную структуру и более асимметричную форму, чем молекула гуминовых углей (¹, ²). Это объясняется нами тем, что в процессе углеобразования в молекуле гуминовых кислот происходит образование конденсированных ядер за счет боковых цепей.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР и
Урало-Эмбенская научно-исследовательская база
Академии наук Каз.ССР

Поступило
24 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. А. Кухаренко, Природа, 5, 92 (1953). ² Т. А. Кухаренко, Автореферат докторской диссертации, 1951. ³ Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Л., 1935. ⁴ В. С. Баранов, З. П. Букс, Химическая обработка глинистых растворов при бурении нефтяных скважин, 1947. ⁵ С. С. Драгунов, Г. А. Богданов, Э. З. Перрасе, Колл. журн., 8, 397 (1946). ⁶ В. Г. Беньковский, С. С. Сухарев, Колл. журн., 15, 116 (1953).