

## ОБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

*Т. А. КУХАРЕНКО, доктор химических наук*

В каменных углях, как известно, не содержится гуминовых кислот, но они появляются в результате окисления этих углей при естественном залегании. Опытами Л. А. Христовой [1], а также полевыми испытаниями С. А. Шапиро в Тюменской области [2], В. А. Лариной в Восточной Сибири [3] и др. показана полная пригодность гуминовых кислот выветрившихся каменных углей и самих углей для повышения урожайности сельскохозяйственных культур как в виде твердого припосевного удобрения, так и в растворенном виде при поливе.

Сопоставление химического состава гуминовых кислот различного происхождения и эффективности их действия на развитие проростков ячменя, проведенное нами совместно с В. Г. Котлюба [4], показало, что, несмотря на известные различия в содержании активных кислых групп, характере ядра и в физических свойствах, гуминовые кислоты выветрившихся каменных углей так же эффективны, как и гуминовые кислоты торфов. По-видимому, вследствие того, что для физиологического действия эффективны очень малые концентрации этих кислот, общность их структуры, объединяющей гуминовые кислоты различного происхождения в одну группу веществ, имеет большее влияние, чем различия в них, определяемые их исходным материалом.

Возможность применения выветрившихся каменных углей, являющихся весьма распространенными, для повышения урожайности сельскохозяйственных культур расширяет сырьевые источники гуминовых кислот вообще. С другой стороны, в связи с увеличением в семилетнем плане добычи углей открытым способом увеличивается количество добываемых выветрившихся углей, которые имеют низкое качество и часто не имеют сбыта.

В связи с несомненно важной ролью, которую приобретают гуминовые кислоты выветрившихся каменных углей в сельском хозяйстве, представляет интерес изучение их свойств и выяснение механизма образования их из различных каменных углей.

Процесс выветривания каменных углей в пластах нельзя наблюдать непосредственно вследствие его длительности, а окисление в лабораторных условиях нельзя считать удовлетворительным моделированием этого процесса. Потому изучение изменений в составе каменных углей под влиянием окисления может быть основано на изучении изменения состава и свойств углей, отобранных на различной глубине пласта по мере проникновения в толщу угля кислорода воздуха. Такое исследование было проведено Б. Ф. Меффертом [5] и далее нами [6—8].

При увеличении интенсивности действия кислорода уголь становится все более раздробленным и часто у поверхности превращается

в сажу. Это видно на рис. 1, где представлено изменение микроструктуры жирных каменных углей Кузбасса (шахта Байдаевская).

Далее в углях происходит понижение содержания углерода и водорода, увеличение содержания кислорода, понижение теплоты сгорания, увеличение содержания кислородсодержащих групп, понижение



Рис. 1. Микроструктура каменного угля (шахта Байдаевская), отобранного на различных глубинах (увеличено в 30 раз).

и исчезновение спекаемости. На определенной стадии появляются гуминовые кислоты и выход их увеличивается, а затем с увеличением интенсивности окисления в большинстве случаев количество их уменьшается (рис. 2).

Образование максимума отмечается при выделении гуминовых кислот непосредственно раствором щелочи. Если же пробу угля предварительно обработать соляной кислотой (ГОСТ 9517), то выделяются и связанные с минеральной частью гуминовые кислоты, выход которых часто достигает очень высоких величин, особенно у высокометаморфизованных углей (80—90%) [8]. В этом случае максимум в выходе гуминовых кислот может и не наблюдаться. Явление изменения выхода гуминовых кислот через максимум было отмечено при изучении выветривания антрацитов Донбасса Б. Меффертом, который обрабатывал угли соляной кислотой и указал на две стадии окисления углей: образование гуминовых кислот и последующий их распад до более растворимых кислот. Однако доказать это экспериментальным путем не удалось. Растворимые кислоты выделены не были, а состав гуминовых кислот Меффертом не изучался.

Нами при изучении выветрившихся каменных углей Кузбасса было замечено, что на определенной стадии выветривания с момента появления гуминовых кислот их элементарный состав и содержание активных кислотных групп, а также оптическая плотность и порог коагуляции 0,02-процентных щелочных растворов изменяются очень мало. После достижения максимума содержания гуминовых кислот изменяются более резко. В них уменьшается содержание углерода, понижается оптическая плотность, происходит изменение в соотношении карбоксильных групп и фенольных гидроксидов. Угли по некоторым свойствам, особенно по цвету, приближаются к бурым (рис. 3). Это изменение свойств гуминовых кислот, совпадающие с уменьшением

их выхода, указывает на распад их (предположительно конденсированного ароматического ядра).

Детальное изучение свойств гуминовых кислот выветрившихся каменных углей показало, что с увеличением интенсивности окисления в них появляются растворимые в спирте, ацетоне и диоксане фракции кислот. В кислом же фильтрате после осаждения гуминовых кислот появляются кислоты, сходные с фульвокислотами торфов и почв.

Содержание растворимых фракций гуминовых кислот в выветрившихся каменных углях увеличивается с окислением, а в некоторых случаях после достижения максимума уменьшается (рис. 4), содержание же фульвокислот несколько увеличивается (до 5%). Отсутствие или малое содержание растворимых кислот объясняется их вымыванием с момента образования при действии атмосферной влаги и пластовых вод. Но в зоне вечной мерзлоты, где нет движения грунтовых вод, в выветрившихся углях могут накапливаться большие количества низкомолекулярных кислот. О. Б. Максимовым в углях Аркагалинской свиты были выделены из выветрившихся углей кислоты: уксусная, пропионовая, щавелевая, фумаровая, малеиновая, янтарная, изофталевая и различные бензолкарбоновые кислоты, являющиеся продуктами сильного окислительного распада углей [9].

Предположение о выветривании каменных углей как об окислительном распаде их до гуминовых кислот, а последних до более низкомолекулярных кислот экспериментально подтвердилось выделением и характеристикой этих кислот. Однако нами выделяются три главные стадии процесса выветривания каменных углей, которые в свете наших представлений об их структуре могут быть охарактеризованы следующим образом: вначале происходит присоединение кислорода в виде активных групп, главным образом карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, а также в виде кислородных мостиков. При этом еще не происходит деструкции макромолекул углей и гуминовые кислоты не образуются. Но в углях появляется структура, предопределяющая их появление при дальнейшем окислении и гидролизе. Количество образующихся при дальнейших воздействиях на сла-

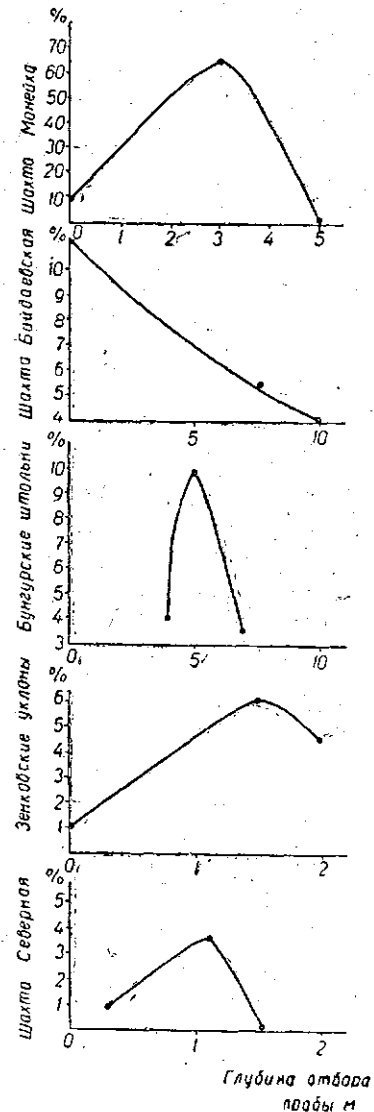


Рис. 2. Изменение выхода гуминовых кислот в процессе выветривания каменных углей при выделении щелочным раствором без обработки соляной кислотой.

боокисленные угли гуминовых кислот на этой стадии тем больше, чем больше окислен уголь в природных условиях. Во вторую стадию происходит разрыв связей между основными структурными звеньями макромолекул каменных углей и образование гуминовых кислот. Количество

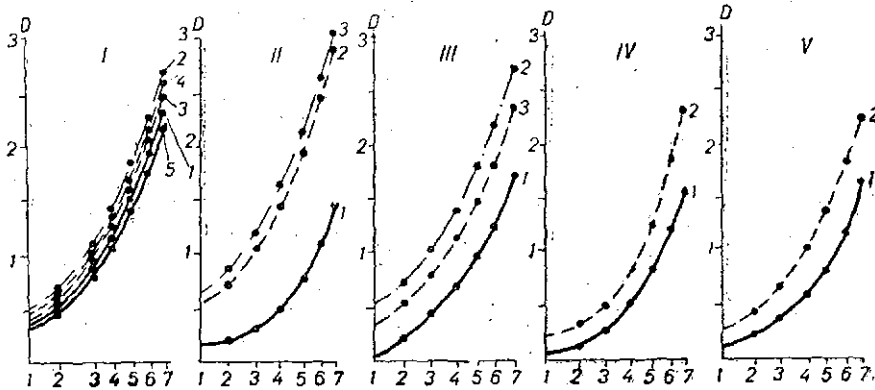


Рис. 3. Изменение оптической плотности каменных углей Кузбасса в зависимости от степени выветривания:

I. Шахта Байдаевская, пл. 14. ПЖ, 1—0,1 м от кровли, 2—2,7 м от кровли, 3—5,0 м от кровли, 4—7,5 м от кровли, 5—пл. 16. II. Шахта Манейха, пл. Горелый, ПЖ, 1—у кровли, 2—1,5 м от кровли, 3—3,0 м от кровли. III. Бунгурские штольни, пл. 2 Т, 1—4 м от кровли, 2—5 м от кровли, 3—7 м от кровли. IV. Шахта Северная, пл. 6 Т, 1—0,15 м от кровли, 2—1,0 м от кровли. V. Зенковские уклоны, пл. Горелый ПЖ, 1—у кровли, 2—1,5 м от кровли.

их увеличивается с интенсивностью выветривания, а свойства изменяются мало. На этой стадии выход гуминовых кислот в углях и некоторые их свойства, такие, например, как оптическая плотность и порог коагу-

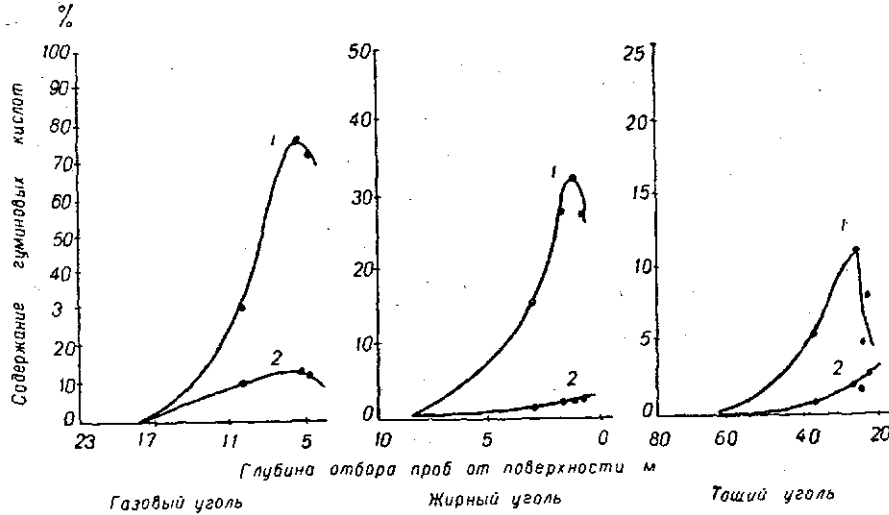


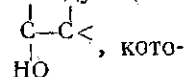
Рис. 4. Изменение выхода гуминовых и гематомелановых кислот в витринизированных каменных углях различных марок при выветривании:  
1—гуминовые кислоты, 2—гематомелановые кислоты.

ляции щелочных растворов, характеризуют структуру исходного угля. Так, у углей длиннопламенного и газового наблюдается при действии

щелочного раствора высокий выход гуминовых кислот, низкая оптическая плотность и высокий порог коагуляции щелочных растворов, в то время как для углей высокой стадии метаморфизма — слабоспекающегося и тощего — характерны низкий выход гуминовых кислот, высокая оптическая плотность и низкий порог коагуляции. Угли средней стадии метаморфизма — жирный и коксовый — располагаются в середине между двумя крайними. В третью стадию выветривания каменных углей происходит распад ароматического ядра гуминовых кислот, выход их понижается, состав изменяется, в частности в них появляются растворимые фракции, понижается оптическая плотность щелочных растворов. На этой стадии состав гуминовых кислот уже не отражает исходную структуру выветрившегося каменного угля. Поэтому довольно часто свойства гуминовых кислот, выделенных из выветрившихся каменных углей, не могут характеризовать исходный уголь.

Указанные три основные стадии характеризуют общее направление процесса выветривания каменных углей, представляющего собой весьма сложный физико-химический процесс с большим числом промежуточных продуктов. На выход и характер образующихся промежуточных продуктов большое влияние оказывает помимо структуры исходного угля интенсивность окисления, а также наличие влаги, характер среды и т. д.

Пытаясь объяснить особенности выветривания различных каменных углей, особенно причины различного выхода гуминовых кислот, мы обратили внимание на то, что окисление их в природных условиях всегда происходит в присутствии воды, которая, будучи в небольших количествах, ускоряет процесс окисления. Поэтому процесс выветривания каменных углей следует рассматривать не только как их окислительную деструкцию, а как деструкцию окислительно-гидролитическую. Теория окислительно-гидролитического расщепления органических соединений разработана М. М. Шемякиным и Л. А. Щукиной [10]. Ими показано, что окислители во многих случаях не могут расщепить углерод-углеродные связи, но они обуславливают их последующее гидролитическое расщепление. Так, если у группировки



рая имеется в составе каменных углей и, в частности, в ароматическом ядре гуминовых кислот, присутствуют кислородсодержащие группы, то при соответствующей температуре и катализирующем влиянии среды, после перегруппировки в хинон, углерод-углеродные связи оказываются поляризованными и легко подвергаются гидролизу. Таким образом, при действии кислорода на угли гидролизуемые связи появляются не только при присоединении его в виде мостиков между основными структурными звеньями макромолекул углей, но и в результате присоединения кислородсодержащих групп, ослабляющих углерод-углеродные связи.

На начальных стадиях окисления в каменных углях появляются активные кислородные группы и увеличивается их содержание. Значительная часть их может быть определена аналитическими методами, главным образом в виде карбоксильных, гидроксильных и карбонильных. Если сопоставить содержание кислорода, связанного в виде этих групп, с общим содержанием кислорода в углях, то оказывается, что большая часть его связана в инертной, не выявленной форме связи. Это кислород мостика и гетероциклов. У низкометаморфизованных

углей содержится наибольшее количество кислорода в различных формах. В процессе метаморфизма, т. е. при переходе в ряду углей от марки Д к маркам Г, Ж, К, СС и Т, содержание кислорода в различных формах уменьшается. При выветривании каменных углей, как показано на рисунке 5, увеличивается содержание активных групп и кислорода в невыявленной форме связи. Увеличению содержания кислорода в углях сопутствует увеличение их способности гидролизываться и вообще расщепляться. Расщепляемые связи в каменных углях представляют собой не только кислородные связи, образующиеся при выветривании, но и углерод-углеродные, ослабленные наличием при них кислородсодержащих групп, присоединенных в предыдущую стадию выветривания.

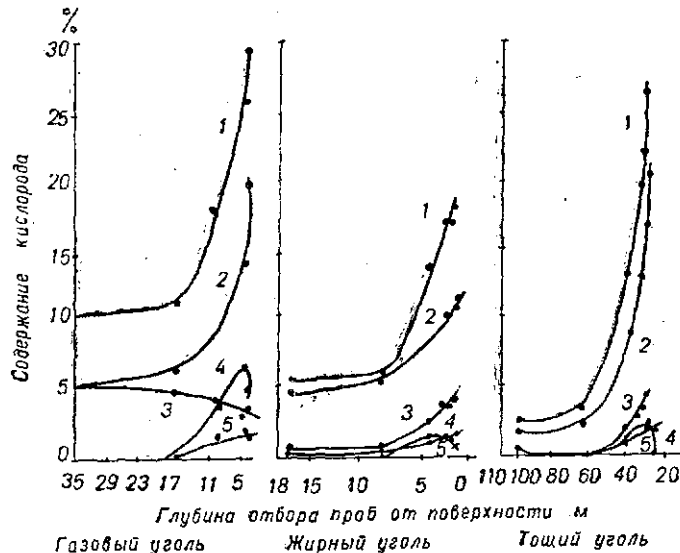


Рис. 5. Изменение содержания различных форм связи кислорода в процессе выветривания каменных углей Кузбасса:

1 — общий кислород в угле, 2 — невыявленные формы связи кислорода, 3 — гидроксильная форма связи, 4 — карбоксильная форма связи, 5 — карбонильная форма связи.

У углей различных стадий метаморфизма присоединение кислорода происходит по-разному. На рисунке 6 ясно видно, что присоединение одного и того же количества кислорода приводит к образованию различного количества гуминовых кислот: низкого у высокометаморфизованных углей, высокого — у низкометаморфизованных. Кислый фильтрат, остающийся после осаждения гуминовых кислот из щелочного экстракта выветрившихся каменных углей, всегда является окрашенным, что указывает на наличие в нем растворимых кислот. Как правило, более интенсивно окрашенным он является у высокометаморфизованных углей. Если сопоставить между собой оптические плотности щелочных экстрактов выветрившихся каменных углей одинаковой условной концентрации, которая получается при уравнивании всех растворимых в щелочи веществ по содержанию углерода к гуминовым кислотам, то оказывается, что, чем более метаморфизован уголь, тем ниже оптическая плотность такого суммарного экстракта. Чем более метаморфизован уголь, тем относительно большее количество низкомолекулярных кислот появляется при его окислении наряду с гуминовыми

кислотами. Следовательно, у высокометаморфизованных углей, имеющих более сложную конденсированную ароматическую структуру, присоединение кислорода происходит сначала, главным образом, по периферии ядер в виде кислородных групп. В последующую стадию происходит разрыв углерод-углеродных связей этих периферийных ядер. При этом образуются малые количества гуминовых кислот наряду с низкомолекулярными кислотами и газами. У низкометаморфизованных углей, имеющих менее конденсированные ароматические ядра, кислород наряду с активными группами присоединяется в виде мостиков. При последующем окислении происходит разрыв кислородных связей, что приводит к образованию большого количества гуминовых кислот, являющихся первыми высокомолекулярными продуктами окисления углей, растворимыми в щелочи.

Механизм выветривания каменных углей, как их окислительно-гидролитическая деструкция, протекающая по стадиям с образованием промежуточных продуктов, вытекает также из исследования продуктов выветривания каменных углей [8, 14, 15]. Из выветрившихся витринизированных углей Кузбасса нами были выделены вещества, которых не было в исходных углях:

1) не растворимые в щелочных растворах продукты окисления, так называемые остаточные угли, отличающиеся от исходных углей высоким содержанием кислорода;

2) гумусовые кислоты — высокомолекулярные кислоты, не растворимые в органических растворителях;

3) растворимые в спирте, ацетоне и диоксане кислоты, подобные гиматомелановым кислотам торфов и почв;

4) амфорные светлоокрашенные кислоты, подобные фульвокислотам торфов и почв;

5) кислоты фильтрата, растворимые в эфире.

Состав их представлен в таблице 1, где для сравнения приведен и состав неокисленных углей.

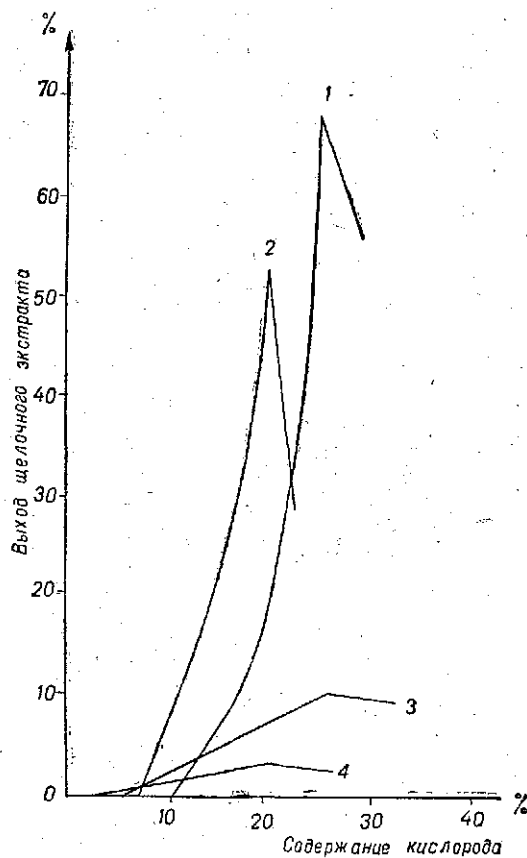


Рис. 6. Изменение выхода (однократное извлечение) гуминовых кислот в каменных углях Кузбасса в зависимости от количества присоединенного кислорода: 1 — газовый уголь, 2 — жирный уголь, 3 — коксовый уголь, 4 — тощий уголь.

Таблица 1

Характеристика продуктов выветривания различных витринизированных углей Кузбасса

Марка угля и место отбора	Глубина отбора пробы, м	Элементарный состав в % о. м.				Содержание активных кислотных групп по сорбционному методу (мг-экв/г о. м.)		
		C	H	N	O + S	суммарное содержание	COOH	OH
<b>Газовый, Ленинское</b> месторождение, невыветрившийся уголь	35,0	81,23	5,70	2,71	10,36	отсутствует		
После выветривания:								
остаточный уголь	4,0	73,49	4,30	2,38	19,69	4,53	1,85	2,68
гумусовые кислоты	4,0	66,80	4,54	2,02	26,64	5,05	2,16	2,89
гиматомелановые кислоты	4,0	55,68	5,92	1,44	36,99	6,52	4,39	2,13
<b>Жирный, Карагайлинское</b> месторождение, невыветрившийся уголь	16,8	85,77	5,43	2,72	6,08	отсутствует		
После выветривания:								
остаточный уголь	0,9	76,26	3,94	2,59	16,83	3,93	1,56	2,37
гумусовые кислоты	0,9	61,30	3,44	1,90	33,36	4,96	3,30	1,66
гиматомелановые кислоты	0,9	60,26	4,44	1,42	33,88	6,53	4,44	2,09
фульвокислоты	0,9	49,36	4,27	1,36	45,01	9,36	—	—
растворимые в эфире кислоты	0,9	54,06	5,64	—	40,30	7,79	3,75	4,04
<b>Тошый, Бунгуродиственское</b> месторождение, невыветрившийся уголь	105,0	90,58	3,98	2,56	2,88	отсутствует		
После выветривания:								
остаточный уголь	22,8	69,13	2,88	2,73	25,28	6,13	3,87	2,26
гумусовые кислоты	22,8	66,70	3,46	1,78	28,06	5,29	3,08	2,21
гиматомелановые кислоты	22,8	62,83	5,11	1,21	30,85	6,16	3,10	3,06
фульвокислоты	22,8	51,19	4,04	1,73	43,04	9,80	—	—
растворимые в эфире кислоты	22,8	55,44	5,64	—	38,92	7,62	3,69	3,93

Первые не растворимые в щелочи продукты окисления отличаются от исходных углей более низким содержанием углерода и водорода. В них содержатся активные кислотные группы, но количество их слишком мало, чтобы обусловить растворимость в щелочном растворе большой молекулы, в которой гидролизуемые связи еще не разорваны.

Гумусовые кислоты, как было уже указано, в своем составе и свойствах отражают характер исходного угля в период нарастания их выхода. Особенно четко это заметно по оптической плотности их щелочных растворов (рис. 7), а также по порогу коагуляции, который для углей марок Д и Г составляет 9—7; Ж, КЖ, К — 6—4; СС, Т — 3—1 мг-экв  $\text{BaCl}_2$  на 1 л гумата. Отличительным от гумусовых кислот бурых углей является пониженное содержание водорода, а также более высокое соотношение  $\text{COOH}:\text{OH}$  [11—13].

Растворимые в спирте и диоксане фракции гуминовых кислот подобны гиматомелановым кислотам торфов и почв. Их оптическая плот-



ность, как видно на рисунке 7, более низкая, чем гумусовых, при той же концентрации. Увеличением содержания растворимой фракции в гуминовых кислотах по мере увеличения интенсивности выветривания объясняется понижение оптической плотности гуминовых кислот и приближение их по этому свойству к гуминовым кислотам бурых углей. Молекулярный вес этих кислот, определенный криоскопически в диоксане, колеблется от 150 до 314. Они содержат те же активные группы, что и гумусовые кислоты. Характерно, что в составе этих кислот больше водорода, чем в гумусовых кислотах тех же углей.

Кислоты кислого фильтрата после выделения их на активированном угле и катионите разделяются на растворимые и не растворимые в эфире. Не растворимые в эфире представляют собой аморфные светлоокрашенные кислоты типа фульвокислот торфов и почв. Они имеют

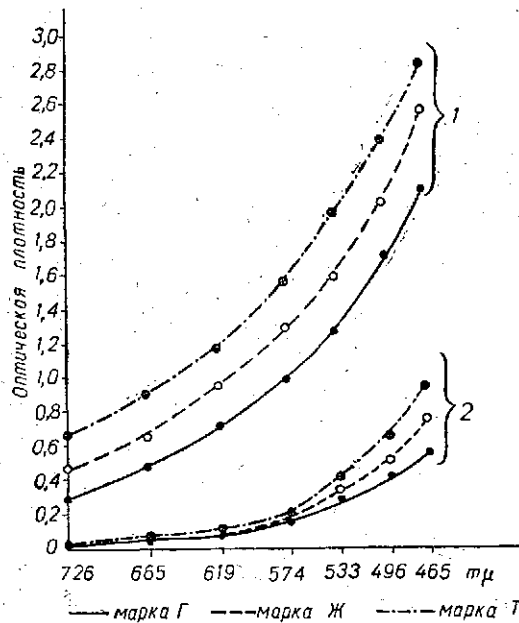


Рис. 7. Оптическая плотность гумусовых и гематомелановых кислот, выветрившихся витринизированных углей Кузбасса различных марок:  
1 — гумусовые кислоты, 2 — гематомелановые кислоты.

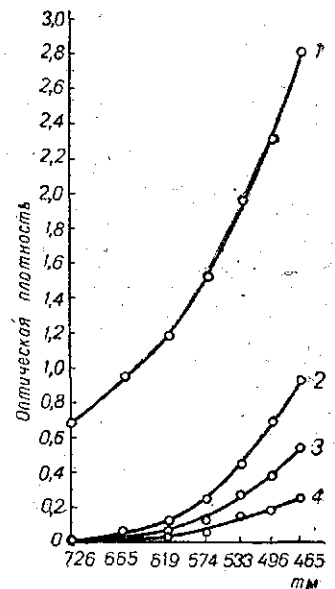


Рис. 8. Оптическая плотность 0,02-процентных растворов кислот выветрившегося тощего угля:  
1 — гумусовые кислоты, 2 — гематомелановые кислоты, 3 — фульвокислоты, 4 — растворимые в воде и эфире кислоты.

весьма низкое содержание углерода и низкую оптическую плотность в щелочных растворах. Молекулярный вес их, по данным криоскопического определения, в феноле и воде колеблется от 170 до 211. Кислоты содержат метоксильные группы. Растворимые в эфире кислоты имеют более высокое содержание углерода, оптическая плотность их еще более низкая (рис. 8), молекулярный вес при криоскопическом определении в диоксане колеблется от 105 до 132.

Состав изученных кислот выветрившихся каменных углей показывает, что в каждой фракции имеются смеси кислот, которые могут быть

разделены далее. Сопоставление состава и свойств этих кислот, особенно соотношения С : Н, молекулярного веса и оптической плотности щелочных растворов показывает, что с увеличением интенсивности выветривания в каменных углях все в большей мере происходит образование кислот меньшего молекулярного веса и менее интенсивно окрашенных. Но в содержании углерода и водорода при переходе к более низкомолекулярным кислотам не наблюдается тех изменений, которые ожидаются на основании только одной реакции окисления. Выделенные кислоты являются более и менее окисленными по отношению друг к другу. Именно такое изменение состава можно ожидать на основании гидролиза, сопутствующего окислению каменных углей.

Таким образом, исследование продуктов выветривания каменных углей дает основание для принятия окислительно-гидролитической гипотезы окисления углей в природных условиях. В процессе окислительно-гидролитического распада углей выделяются те же три стадии: стадия, приводящая к образованию структуры, предшествующей образованию гуминовых кислот; стадия образования гуминовых кислот и стадия их распада по ароматическому ядру. Гипотеза окислительно-гидролитического распада углей, удовлетворительно объясняющая распад ядер углей и гуминовых кислот и образование кислот различного состава, совсем не исключает перекисного механизма окисления углей на начальной стадии, предшествующей образованию кислородсодержащих групп.

Процесс выветривания каменных углей представляет собой сложную физико-химическую реакцию с последовательно параллельными стадиями с образованием большого числа промежуточных продуктов. При одинаковом, общем для всех углей и условий направления процессе, приводящем к образованию одних и тех же конечных продуктов распада — окислов углерода и воды, — выход и свойства промежуточных продуктов различны в каждом конкретном случае. То и другое определяется не только структурой угля, которая в свою очередь определяется его происхождением и фиксируется в виде стадии метаморфизма угля и его петрографического состава, но и другими причинами. В частности, большое значение имеет интенсивность окисления, так как было замечено, что интенсивное окисление в начальный период приводит к большому числу низкомолекулярных продуктов окисления угля, а слабое окисление — к высокому выходу гуминовых кислот.

Выход гуминовых кислот при выветривании каменных углей определяется равновесием между скоростью распада угля до гуминовых кислот и скоростью распада последних.

Однако в присутствии минеральных веществ, образующих нерастворимые гуматы, распад гуминовых кислот замедляется и последние накапливаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Христева. Сб. «Гуминовые удобрения, теория и практика их применения», Изд. Харьковского государственного университета, Харьков, 1957.
2. С. А. Шапиро. Сб. работ по аккумуляторам. Центральное бюро технической информации электропромышленности. М., 1958.
3. В. А. Ларина. Сб. «Вопросы химической переработки топлив Восточной Сибири». АН СССР, 1958.
4. Т. А. Кухаренко. Сб. «Гуминовые удобрения, теория и практика их применения», Харьков, 1957.

5. Б. Ф. Мефферт. Труды геологического конгресса. Нов. сер. вып. 60, 1; 1910.
6. Т. А. Кухаренко, З. А. Рыжова. Химия и технология топлива, 4, 20; 1956.
7. Т. А. Кухаренко, З. А. Рыжова. Труды лаборатории геологии углей. 6, 183; 1956.
8. Т. А. Кухаренко, С. Л. Любимова. Известия АН СССР, ОТН, № 5, 1959 и № 5, 1961.
9. О. Б. Максимов. Материалы по геологии Северо-Востока СССР, вып. 6, 81; 1949.
10. М. М. Шемякин, Л. А. Шукина. Успехи химии, 26, 528; 1957.
11. Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти. АН СССР, М., 1937.
12. Н. М. Караваев, И. Б. Рапопорт, В. А. Холлер. Химия твердого топлива, 5, 510; 1934.
13. Успенский и О. А. Радченко. Труды ВНИГРИ нов. сер. 83, 188; 1955.
14. Т. А. Кухаренко, Л. Н. Екатерина. Почвоведение, № 12, 64, 1960.
15. Т. А. Кухаренко, Т. Е. Введенская. Почвоведение, № 12, 51; 1959.

*Институт горючих ископаемых АН СССР.*