

**ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНЫХ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ
ИСКОПАЕМЫХ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ**

Доктор химических наук Т. А. Кухаренко

За последние годы гуминовые кислоты получают все большее применение в различных отраслях народного хозяйства. Благодаря особенностям состава и свойств они в ряде производств используются в качестве заменителей дорогостоящих и дефицитных синтетических реагентов. Так, они с успехом применяются для улучшения качества глинистых растворов при бурении нефтяных скважин, особенно в осложненных условиях [1]. В ряде работ в полужаводских и заводских условиях показана эффективность применения гуминовых кислот в качестве антинакипинов для смягчения воды в паровых котлах [2], в роли разжижителей в керамической [3] и цементной промышленности [4] и как средство для понижения водопроницаемости грунтов [5]. Добавка гуминовых кислот в натуральный каучук методом осаждения из щелочных растворов в значительной мере улучшает его механическую прочность [6].

Опытами, публикуемыми в настоящем сборнике, показана высокая эффективность использования гуминовых кислот для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Применение гуминовых кислот для нужд народного хозяйства часто в качестве заменителей дефицитных реагентов (таннин, стимуляторы роста растений) представляет большой практический интерес, благодаря широкому распространению на территории СССР их сырьевых источников в виде торфов и углей, а также сравнительной несложности технологии их изготовления. Широкое использование этих кислот в различных отраслях народного хозяйства, которое все увеличивается с расширением наших знаний об их своеобразной природе, ставит вопрос о целесообразности нового пути химической переработки твердых топлив для их производства. Как известно, для энергетического использования, коксования и получения искусственного жидкого топлива гуминовые кислоты в углях являются нежелательным компонентом, вследствие чего топлива с большим содержанием этих кислот считаются низкосортными и с трудом находят сбыт. Тем более ценным является использование их для нужд народного хозяйства в качестве сырьевых источников гуминовых кислот.

Советский Союз исключительно богат твердыми топливами, которые могут рассматриваться как сырьевые источники гуминовых кислот. Только в Европейской его части под торфяными залежами находятся сотни тысяч гектаров. Велики торфяные запасы Белоруссии, Литвы, Латвии, Казахстана и других республик. Значительны запасы бурых углей на

Украине, в Башкирии, Средней Азии, Подмосковье, на Дальнем Востоке и т. д.

В природе в огромных масштабах происходит процесс выветривания каменных углей, приводящий к образованию в них гуминовых кислот в качестве продуктов выветривания. Запасы этих углей не подсчитаны, но они имеются во всех угольных бассейнах и месторождениях СССР и часто могут добываться открытым способом.

Как сырьевые источники гуминовых кислот все эти твердые топлива неравноценны между собой. Пределы содержания гуминовых кислот в органической массе различных топлив представлены на рис. 1.

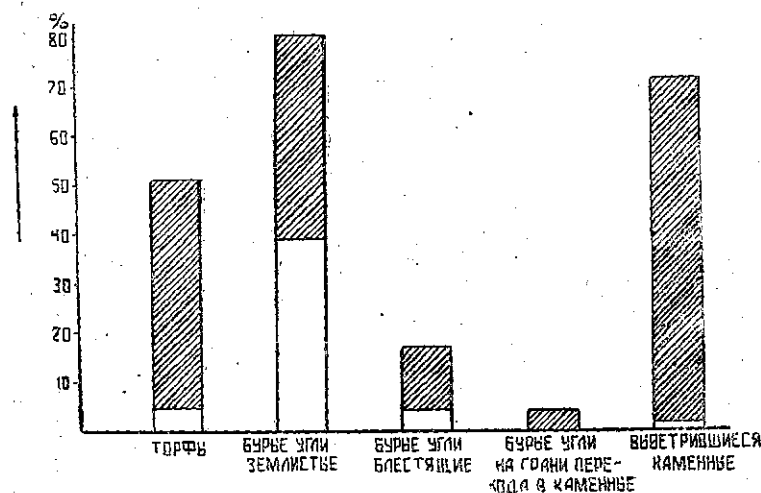


Рис. 1. Пределы колебания выхода гуминовых кислот твердых топлив различных стадий углеобразования.

Как видно, некоторые торфы содержат до 50% гуминовых кислот, землистые бурые угли и выветрившиеся каменные — до 70—80%. Эти твердые топлива необходимо использовать для изготовления гуминовых кислот, сочетая, если целесообразно, с получением экстрагируемых веществ, например, из землистых бурых углей монтанвоска.

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНЫХ ТВЕРДЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Исследования состава и свойств гуминовых кислот, проведенные нами на большом числе образцов различных твердых топлив, показали, что, кроме общих свойств, объединяющих данную группу, имеется и ряд различий, которые определяются природой исходного вещества. Последняя, в свою очередь, определяется природой материнского вещества и условиями углеобразовательного процесса.

Общим для гуминовых кислот различного происхождения является наличие ароматического ядра, карбоксильных групп, гидроксильных спиртового и фенольного характера, карбонильных групп. Предполагается наличие энольных групп, хиноидной структуры, ангидридных и лактонных связей, однако надежных методов для определения их содержания в молекуле гуминовых кислот не имеется. В составе гуминовых кислот торфов и землистых бурых углей имеются метоксильные группы.

Предполагается наличие в молекуле гуминовых кислот, углерода, кислорода, азота и, в некоторых случаях, серы, входящих как в ядро, так и в боковые цепи.

При сравнении свойств и состава гуминовых кислот, полученных из торфов, бурых и выветрившихся каменных углей, видны совершенно определенные закономерные изменения в них при переходе от образцов менее зрелых образований к более зрелым [6].

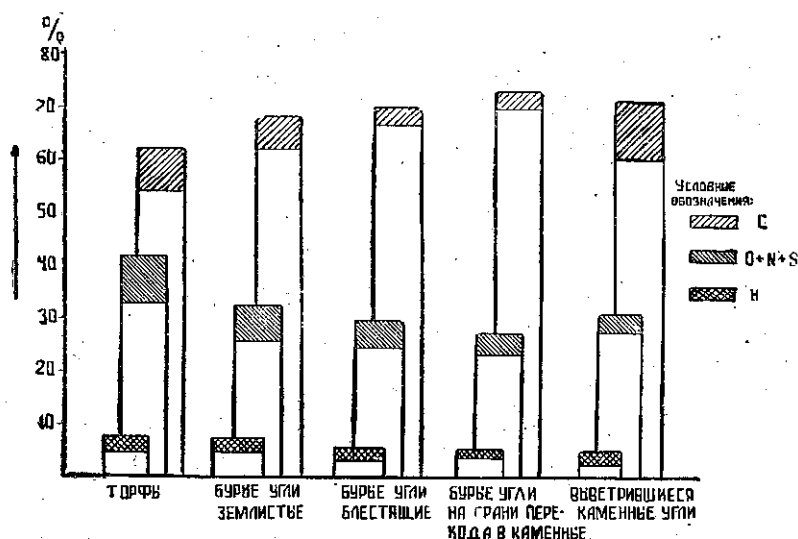


Рис. 2. Пределы колебания элементарного состава гуминовых кислот твердых топлив различных стадий углеобразования.

Пределы содержания углерода и водорода в гуминовых кислотах, как видно на рис. 2, повышаются в процессе углеобразования, суммарное содержание кислорода, азота и серы, наоборот, понижается. Состав гуминовых кислот в выветрившихся каменных углях определяется степенью окисленности исходных углей и их составом. В этих кислотах содержание водорода несколько пониженное, а углерода — колеблется в определенных пределах.

Общее содержание в гуминовых кислотах активных кислотных групп, особенно карбоксильных, в процессе углеобразования, как показывает рис. 3, также имеет тенденцию к понижению. В кислотах выветрившихся каменных углей наблюдается увеличение содержания карбоксильных групп и понижение содержания фенольных гидроксидов.

Содержание метоксильных групп резко понижается при переходе от торфов к землистым бурым углям и практически не содержится на других стадиях (состав гуминовых кислот лигнитов здесь не рассматривается).

Что касается содержания в гуминовых кислотах разного происхождения других групп, способных к реакции, то оно не может быть определено более или менее точно, поскольку, как было указано, еще не разработано надежных методов их определения.

Относительно части молекулы, связанной с кислородсодержащими активными группами, известно, что она имеет ароматический характер,

Последние данные показывают, что эти ароматические системы имеют разную степень конденсированности [7, 8]. Продукты исчерпывающей гидрогенизации различных гуминовых кислот, по данным кольцевого анализа, представляют смесь нафтеновых и парафиновых углеводородов среднего молекулярного веса (от 280 до 330). В средней молекуле углеводородов, полученных путем гидрогенизации гуминовых кислот, торфов содержится 32% циклических одноядерных и двухядерных структур. В средней молекуле углеводородов, полученных после гидрогенизации гуминовых кислот, бурых углей циклических структур с двумя и тремя ядрами 42%, а в средней молекуле углеводородов после гидрогенизации гуминовых кислот выветрившегося каменного угля — 65% циклических

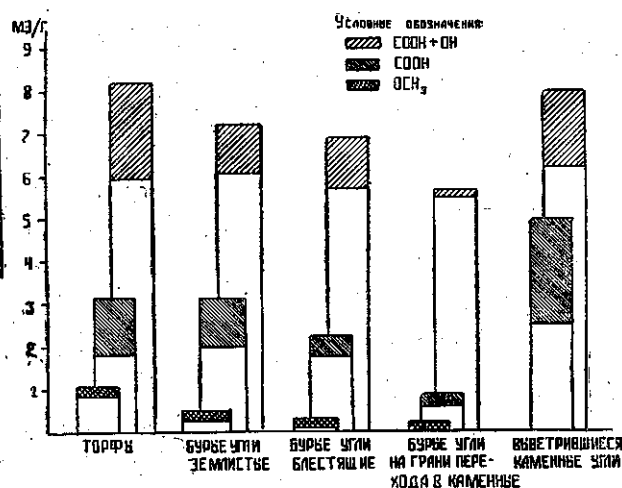


Рис. 3. Пределы колебания содержания функциональных групп в гуминовых кислотах твердых топлив различных стадий углеобразования.

структур с четырьмя ядрами. Отсюда можно сделать вывод, что в основе молекулы гуминовых кислот твердых топлив лежат ароматические конденсированные системы и присоединенные к ним боковые алифатические цепи. Активные, содержащие кислород группы расположены при ядре и боковых цепях. В процессе углеобразования возрастает как степень конденсированности ядер, так и относительное их содержание.

Реакция с металлическим натрием в жидком аммиаке показывает, что в молекуле гуминовых кислот имеются гидролизуемые кислородные связи [9]. Остаток, получающийся при расщеплении, при повторной обработке металлическим натрием вновь подвергается расщеплению, в результате чего все вещество гуминовых кислот можно расщепить до образования растворимых в эфире и воде низкомолекулярных продуктов. Следовательно, кислородные связи типа простых эфирных являются основными связями в молекуле гуминовых кислот. Это подтверждается и опытами гидрогенизации гуминовых кислот, поскольку при повторной гидрогенизации вновь происходит образование растворимых продуктов, в том числе и углеводородов.

Легкость расщепления гуминовых кислот, а также количество образующихся растворимых низкомолекулярных продуктов расщепления понижаются при переходе от кислот торфа к кислотам выветрившегося каменного угля. Это показывает, что относительное содержание простых

эфирных связей в гуминовых кислотах в процессе углеобразования понижается.

О молекулярном весе гуминовых кислот точных данных не имеется. Определение его весьма затруднительно, вследствие нерастворимости этих веществ в органических растворителях. Принимаемый, обычно, исследователями молекулярный вес 1200—1400 не может считаться вполне правильным, поскольку он был найден для нитрогуминовых кислот [10], представляющих собой продукты окислительного распада гуминовых кислот под действием азотной кислоты.

Средний молекулярный вес твердых продуктов неполной гидрогенизации гуминовых кислот, растворимых в диоксане, найден нами от 380 до 1530. Имеются данные, утверждающие значительно больший молекулярный вес гуминовых кислот, чем 1200—1400 — порядка десятков тысяч [11].

Вследствие недостаточности знаний в области молекулярного веса и деталей строения молекулы, формула гуминовых кислот не может быть предложена, хотя это представляется весьма заманчивым для объяснения полученных каждым исследователем данных. Можно говорить лишь о принципиальной схеме их строения. Гуминовые кислоты представляются нам как смесь высокомолекулярных органических кислот весьма близких по молекулярному весу и химическим свойствам. В основе их лежат ароматические системы с боковыми цепями и функциональными группами, связанные между собой в макромолекулу кислородными связями. В молекуле гуминовых кислот, даже одного и того же происхождения, имеются неоднородные структурные звенья. Различия в структуре гуминовых кислот, выделенных из разных твердых топлив, заключается, главным образом, в увеличении степени конденсированности их ароматических систем и относительного их содержания, уменьшении содержания боковых цепей, эфирных кислородных связей и функциональных групп.

Физические свойства гуминовых кислот также подтверждают представление об увеличении степени конденсированности ароматических ядер при переходе от торфа к выветрившимся каменным углям. Так, например, оптическая плотность щелочных растворов гуминовых кислот равной концентрации при одной и той же толщине просматриваемого слоя при переходе от торфа к углям увеличивается. Рентгеноструктурный анализ подтверждает данные химических исследований относительно наличия в гуминовых кислотах конденсированных ароматических систем, увеличения степени конденсированности кислот на различных стадиях углеобразования и относительного содержания ароматики. Однако по этим данным конденсированность ароматических ядер должна быть значительно большей, чем следует из данных химического исследования, в частности, гидрогенизации и гидролиза гуминовых кислот.

В процессе углеобразования наряду с увеличением степени конденсированности наблюдается и усложнение величины частичек гуминовых кислот, получаемых при диспергировании (так называемой структуры второго порядка). Электронномикроскопические снимки различных гуминовых кислот показывают, что форма их частиц, полученных при диспергировании, одинакова. Во всех образцах при увеличении в 12000 раз видны сферические частицы, соединенные в цепочки, образующие в массе сплошную сетку. Они различаются по величине, возрастающей при переходе к более зрелым образцам.

Соответственно этому для гуминовых кислот характерна устойчивость к коагулирующему действию электролитов в щелочном растворе, которая определяется степенью их дисперсности. Как показывает рис. 4, порог коагуляции гуминовых кислот торфа хлористым барием является наиболее высоким, а кислот выветрившихся каменных углей — наиболее низким, обратно величине степени агрегации их частиц.

Все гуминовые кислоты имеют высокую сорбционную способность. Теплота смачивания гуминовых кислот по метиловому спирту достигает $20-38 \text{ кал/г}$ и значительно выше, чем исходных углей. Закономерного изменения в величине внутренней поверхности твердого топлива в зависимости от стадии углеобразования отмечено не было.

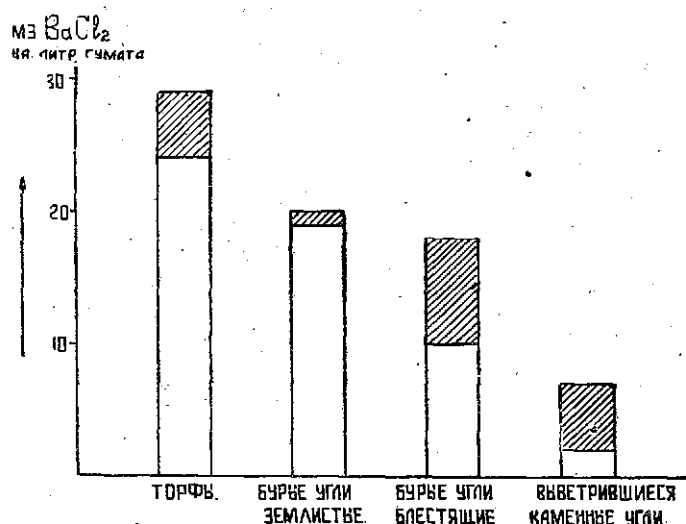


Рис. 4. Пределы колебания порога коагуляции гуминовых кислот твердых топлив различных стадий углеобразования.

Группа гуминовых кислот твердых топлив имеет значительное сходство с гуминовыми кислотами почв. Для тех и других характерно наличие одинаковых основных функциональных групп и ароматических ядер в различных, безусловно, соотношениях. Гуминовые кислоты почв образовались значительно позже и к тому же в условиях большого доступа кислорода, что оказало соответствующее влияние на их состав и свойства. Этой группе кислот присуще меньшее, чем у гуминовых кислот углей, содержание углерода и водорода и большее — активных кислых групп, особенно карбоксильных. От гуминовых кислот торфов они отличаются меньшим содержанием водорода и большим содержанием кислородных групп.

Вследствие значительного разнообразия свойств гуминовых кислот, общих для различных источников, действие их в качестве фактора, улучшающего плодородие почв, может быть очень разнообразным. Будучи в растворимом состоянии под влиянием щелочной среды, эти кислоты принимают, по предположениям Л. А. Христовой, непосредственное участие в окислительно-восстановительных реакциях растений. В твердом состоянии они могут сорбировать минеральные вещества, благодаря чему смягчается осмотическое давление почвенного раствора и задерживается чрезмерно быстрое поступление этих веществ через проницаемые пере-

понки молодого растения (П. А. Власюк). Обладая агглютинирующими свойствами, гуминовые кислоты способствуют комковатости почв, а благодаря пермутитным — регулированию минерального питания растений и так далее.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ

Как видно из изложенного выше, гуминовые кислоты обладают разнообразными свойствами. Какие же из них важны для эффективного использования этих кислот в сельском хозяйстве? Как характеризовать качество различных сырьевых источников гуминовых кислот в будущем производстве гуминовых удобрений?

Если основываться на гипотезе Л. А. Христовой о механизме биохимического действия гуминовых кислот, то весьма важными являются следующие свойства гуминовых кислот:

1. Способность переходить в растворимое состояние, то есть степень их дисперсности. Здесь нужно напомнить, что гуминовые кислоты торфов более устойчивы по отношению к действию электролитов. Они более тонкодисперсны, легче растворяются в водных растворах щелочей. Близки к ним по этим свойствам гуминовые кислоты землистых бурых углей. Наименее дисперсными являются кислоты выветрившихся каменных углей. Они являются так же и более конденсированными по структуре ароматического ядра.

2. Содержание фенольных гидроксиллов, за счет которых гуминовые кислоты принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях. Наибольшее содержание фенольных гидроксиллов характерно для кислот торфов, затем землистых бурых углей и наименьшее для гуминовых кислот выветрившихся каменных углей.

Судя по этим данным следует ожидать, что наиболее активными являются гуминовые кислоты торфов, а наименее активными — гуминовые кислоты выветрившихся каменных углей.

Для того, чтобы получить хотя бы небольшой экспериментальный материал по этому вопросу, нами были направлены в Херсонский сельскохозяйственный институт несколько типичных образцов гуминовых кислот различного происхождения для определения их физиологической активности. Все образцы были выделены путем извлечения их децинормальным раствором щелочи с последующим осаждением кислотой и отмыванием от следов осаждающей кислоты.

Для всех образцов гуминовых кислот был определен элементарный состав, содержание активных кислых групп хемосорбционным методом, содержание метоксильных групп и порог коагуляции их хлористым барием. Полученные данные приведены в табл. II, там же представлен и выход гуминовых кислот.

Для того, чтобы установить физиологическую активность гуминовых кислот, готовились растворы гумата натрия, которые затем вносились в дистиллированную воду. Для приготовления раствора брали 100 мг сухих гуминовых кислот, которые затем растирали в ступке с 1 мл 0,1 N NaOH, после чего смывали дистиллированной водой в колбочку емкостью 100 мм и доливали водой до метки. В качестве стандарта для сравнения в опыт включали отдиализованный гумат натрия из торфа Кардашинского месторождения.

Таблица 1

Характеристика гуминовых кислот бурых, выветрившихся и каменных углей

Название углей и месторождение образца	Выход гуминовых кислот в %	Элементарный состав в %		Функциональные группы в МЭ/Г			Порог коагуляции МЭ BaCl ₂
		С	Н	карбоксильные	фенольные гидроксильные	метоксильные	
Землистые бурые угли							
Александрийского "Украина" . . .	37,6	67,6	—	2,00	4,20	0,87	19,6
Бабаевского м. р. (Южн. Урал) . . .	44,5	65,7	0,55	3,00	4,50	0,68	19,2
Блестящие бурые угли							
Челябинского уг. басс.	0,35	69,5	1,24	1,71	4,81	0,19	10,6
Черемховского "	2,5	68,6	1,41	0,72	5,17	0,06	—
Бурые угли							
Подмосковного уг. басс.	13,5	67,4	1,48	2,80	5,06	0,22	18,4
Кизыл-Кия (Средняя Азия)	1,77	69,9	0,54	2,98	3,50	—	—
Ангрен (Средняя Азия)	—	66,5	0,50	2,66	2,90	—	—
Выветрившиеся каменные угли							
Байдаевского м. р. (Кузбасс) . . .	25,2	64,8	—	4,62	2,73	—	6,8
Фан-Ягноб. (Средняя Азия)	60,0	70,6	1,20	3,85	3,98	—	6,4
Горная порода, прилегающая к нефтяным месторождениям							
Социанце-Хеви	1,73	58,0	нет	3,35	2,45	нет	—

В связи с тем, что испытуемые образцы гуминовых кислот растворялись по-разному, их пришлось внести по колориметрическому принципу, то есть выравнять по цвету со стандартом (отдигализованный из торфа 0,0005% раствор гумата натрия). Для этого полученные растворы гуминовых кислот вносили в количестве от 0,5 мл до 6 мл на 500 мл воды.

Опыт проводили с проростками ячменя ОД-14. Семена на сетку высажены 4/VI—1954 г., пересажены в банки емкостью 0,5 литра 11/VI—54 г. Обмен опытных растений был произведен 22/VI—54 г.

Результаты опыта приведены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что физиологически активными являются все испытанные образцы гуминовых кислот торфов, бурых и выветривших каменных углей, независимо от происхождения. Очень возможно, что вследствие их неодинаковой растворимости и трудности определения концентрации в сильно разбавленных растворах, образцы исследовались в неодинаковых условиях. Но весьма вероятно, что поскольку для стимулирующего действия требуются очень низкие концентрации гуминовых кислот, то в данном случае различия в природе кислот несущественны. Этот вопрос должен быть изучен в специальном исследовании.

Таким образом, при решении вопроса о возможности использования различных сырьевых источников для производства гуминовых удобрений

Таблица 2

Влияние гуминовых кислот бурых и выветрившихся каменных углей на рост проростков ячменя ОД-14

Название углей и месторождение образца	Средняя длина корней I порядка в мм	Максимальная длина корней I порядка в мм	Число корней II порядка	Средняя длина корней II порядка в мм	Средняя высота надземной части в мм
Землистые бурые угли					
Александрийского м. р. (Украина)	173	400	151	24	264
Бабаевского м. р. (Южный Урал)	130	300	85	53	241
Блестящие бурые угли					
Челябинского м. р.	119	360	116	90	243
Черемховского „ „	135	310	63	77	212
Бурые угли					
Подмосковного м. р.	125	305	49	37	225
Кизыл-Кия (Средняя Азия)	175	370	121	75	243
Ангрен (Средняя Азия)	163	365	86	40	285
Выветрившие каменные угли					
Байдаевского м. р. (Кузбасс)	162	340	96	45	242
Фан-Ягноб (Средняя Азия)	167	300	62	61	227
Горная порода, прилегающая к нефтяным месторождениям					
Социанце-Хеви	140	390	44	31	240
Контроль					
Дистиллированная вода	58	160	1	1,0	178
Гумат натрия торфа 0,0065%	170	400	284	50	265

Примечание: Этот опыт проведен на кафедре агрохимии и физиологии растений Херсонского сельхозинститута В. Г. Котлюба.

самым важным критерием является их содержание в этом сырье. Оно должно быть определено аналитическим путем.

Методы определения гуминовых кислот в твердых топливах изложены нами в специальной статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Баранов. Гуминовые растворы для бурения скважин в осложненных условиях, Гостоптехиздат, 1955.
2. И. В. Геблер. «Известия» Томского политехнического института им. С. М. Кирова, 64, 307, 1948.
3. Г. В. Куколев и И. Я. Пивень. «Коллоидный журнал», 17, 357, 1955.
4. Г. В. Куколев и Л. Г. Мельниченко. Прикладная химия, 24, 231, 1951.

5. Сб. под ред. А. В. Думанского. «Борьба с фильтрацией воды в лесовых грунтах». Изд-во АН УССР, Киев, 1954.
6. Tieberham Z. Grace ws und Eng. Chem. 46, 842 (1954).
7. Т. А. Кухаренко. Докторская диссертация 1951—54. Труды ИГИ АН СССР 5/11 1955.
8. Т. А. Кухаренко и А. С. Савельев. АН СССР, 76, 77 (1954), 86, 729 (1952).
9. Т. А. Кухаренко, Т. Е. Введенская и В. А. Бельгова. ДАН СССР, 86, 601 (1952) 1956.
10. Т. А. Кухаренко. Химия и технология топлива, 32, 1956.
11. w. Fuchs. Die Chemie der Kohle, Berlin.
12. w. Sheele Koll. Zhsehr 46, 386 (1937).
13. И. В. Тюрин. Органическое вещество, Сельхозиздат, 1937.

Институт горючих ископаемых АН СССР