

УГЛИСТЫЕ СЛАНЦЫ КАК ОДИН ИЗ ВОЗМОЖНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ

Доктор сельскохозяйственных наук Л. А. Христева

Основным сырьем для производства гуминовых кислот являются торф и бурый уголь. Однако эти виды сырья мало транспортабельны, поэтому в местах, где таких залежей нет, для производства гуминовых удобрений должны быть найдены другие местные сырьевые ресурсы. Есть основание полагать, что в районах, богатых каменноугольными месторождениями, таким источником смогут стать углистые сланцы, сопровождающие залежи каменного угля. Они извлекаются на дневную поверхность вместе с углем и, как правило, нигде не используются. Их добыча составляет в среднем 10% от добычи каменного угля, а расходы по ней ложатся накладными расходами на себестоимость угля.

Углистые сланцы можно использовать в качестве сырья для производства гуминовых удобрений. Вследствие этого общая сырьевая база для производства этих удобрений значительно увеличится, себестоимость каменного угля уменьшится, а продуктивность сельского хозяйства повысится.

Сланцы, входящие в состав каменноугольных месторождений, подразделяются на глинистые, песчано-глинистые и песчаные. Значительная часть их содержит органическое вещество и называется углистыми сланцами. Эти породы встречаются в почве и в кровле угольного пласта, а также и в прослойках между угольными пластами (смотри рис. 1).

Серия углистых пород, входящая в состав каменноугольных месторождений, с внешней стороны характеризуется следующими признаками: темный, иногда черный цвет, слоистость, плохие отпечатки растений, иногда остатки стигмариий и вообще корневых остатков растений (последние, главным образом, в породах почвы). В некоторых случаях эти породы представляют собой тесное прослаивание глинистого остатка с тонкими слоями блестящего угля. Об этих породах Жемчужник [1] говорит, что такая серия углистых пород, с переходом их в сланцы и

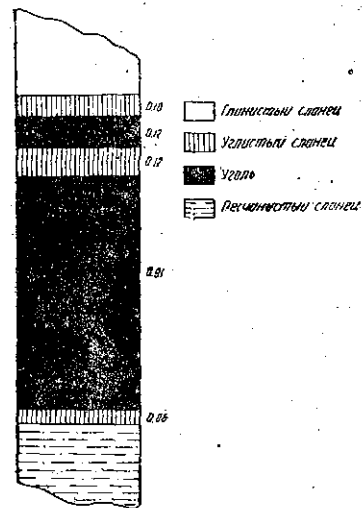


Рис. 1. Строение угольного пласта "Пласт Ливенский №10", шахта № 3/19, месторождение Буденновское.

песчаники, характеризует совместное накопление растительного материала и неорганического вещества, которое могло произойти в переходные стадии образования угля, а также под влиянием наводнений, сильных дождей и тому подобных явлений природы.

Изучение углистых пород Донецкого каменноугольного бассейна мы провели в Ворошиловградском сельскохозяйственном институте.

УГЛИСТЫЕ СЛАНЦЫ КАК ИСТОЧНИК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ

Основной задачей, которую мы ставили перед собой, было установить, могут ли углистые сланцы служить источником сырья для производства гуминовых удобрений. Поэтому прежде всего было необходимо выяснить, содержат ли они гуминовые кислоты.

Анализ 129 образцов углистых сланцев, проведенный до начала Великой Отечественной войны, показал, что гуминовые кислоты присутствовали только в пяти образцах, причем взятых из мелких кустарных шахт.

В 1944 году мы снова подвергли анализу ряд образцов, которые брались из шахт, объединенных комбинатом «Ворошиловградуголь», с учетом глубины залегания пробы. Результаты этих анализов показали (табл. 1), что углистые сланцы, сопровождающие один и тот же угольный пласт, например, «Толстый», K_5 , K_4^2 , независимо от марки угля содержат гуминовые кислоты, если находятся вблизи земной поверхности и не содержат таковых, если расположены на большой глубине. Эти данные показывают, что органическое вещество углистых сланцев под влиянием факторов выветривания в естественных условиях может превращаться в гуминовые кислоты. На это явление впервые указал русский ученый Б. Я. Мефорт [2] еще в 1910 году.

Образование гуминовых кислот из каменного угля в естественных условиях происходит в процессе выветривания (3, 4, 5, 6). Часто целые угольные пласты, приближаясь к поверхности почвы, превращаются в аморфную массу гуминовых кислот. Такие выветрившиеся угли носят название «сажи». Они, как это видно из табл. 1, содержат гораздо больше органического вещества, чем углистые сланцы, так как в них сланцы находятся в смеси с каменным углем. Сажу как топливо не используют, так как очень мало калорийны. Их не разрабатывают и даже не регистрируют геологоразведкой, ибо считают, что они не имеют никакого народнохозяйственного значения. В то же время из приведенной выше таблицы видно, что они содержат массу гуминовых кислот и, следовательно, могут стать буквально неисчерпаемым источником гуминовых кислот.

Что же касается содержания в углистых сланцах других фракций органического вещества, то оказалось, что количество битумов в исследованных нами образцах колебалось от 1,9% до 3,38%, а фракция веществ, гидролизующаяся 80% H_2O_4 — от 0,7% до 0,8% на сухое вещество. Остальная часть органических веществ в этих растворителях не растворяется.

В значительно больших размерах колебалась зольность углистых сланцев, составляя в среднем 70%.

Основная масса зольных элементов представлена полуторными окислами, а также щелочно-земельными металлами. Содержание калия в наших образцах измерялось, примерно, двумя-четырьмя процентами, а фосфорной кислоты — десятками долями процента.

Таблица 1
Содержание гуминовых кислот в углистых сланцах в зависимости от глубины залегания пластов

Названия треста и шахты, откуда взята проба	Геологический символ пласта	Глубина взятия пробы в м	Марка угля	% органических веществ в образце	Содержание гуминовых кислот в % от органического вещества
„Сергоуголь“					
Богдановка № 2 . . .	h ₁₀	10	ПЖ	48,4	46,5
Васильевка № 3 . . .	h ₈	40	ПЖ	42,1	нет
Максимовка № 14 . . .	K ₆	40	ПЖ	38,2	нет
Толстый № 2	„Толстый“	20	—	30,3	4,6
„	„	с верхней пачки	—	68,7	65,0 („сажа“)
„Краснодон-уголь“					
Шахта № 21	K ₅	100	К	37,8	нет
„ № 21	K ₃	4	К	87,8	68,9 („сажа“)
„ № 21	K ₄ ²	100	ПЖ	44,1	нет
„ № 21	K ₄ ²	5	ПЖ	78,6	74,8 („сажа“)
„ № 39	K ₅	65	К	26,8	нет
„ № 39	K ₅	3,5	К	68,9	64,4 („сажа“)
„ Краснодонская	l ₃	100	ПС	39,1	нет
„ № 54	K ₄ ²	140	К	81,5	нет
„Ворошиловград уголь“					
Шахта 2 бис	l ₂	134	ПС	82,5	нет
„ № 30	l ₃	50	ПС	67,9	56,5
„ № 29	l ₂	165	ПС	26,8	нет
„ 3 Бебянского шахтоуправления	Нет данных	314	К	32,3	нет

Общее количество азота было найдено нами в пределах 0,29—0,62%, причем только 10—20% от этого количества гидролизовалась в 0,5n H₂SO₄.

Опыт, проведенный в песчаных культурах, показал, что азот углистых сланцев совсем не усваивается растениями, фосфор усваивается слабо, а калий довольно хорошо. Это положение наглядно видно на рисунке 2.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ УГЛИСТЫХ СЛАНЦЕВ

Выше мы показали, что угольные пласты при выходе на поверхность выветриваются и превращаются в так называемые „сажи“.

Однако не везде есть такие выходы, и поскольку они не раз-

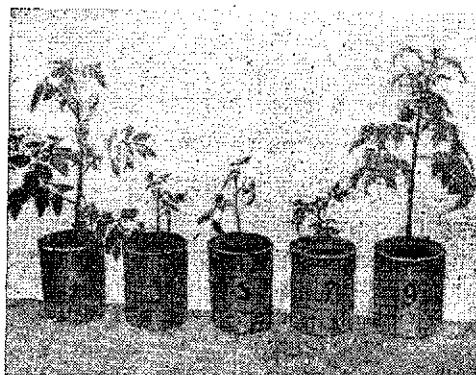


Рис. 2. Углистый сланец как источник питания растений (опыт 1936 г.):

1 — полная смесь Прянишникова; 3 — углистый сланец; 5 — смесь Прянишникова без азота + углистый сланец; 7 — смесь Прянишникова без фосфора + углистый сланец; 9 — смесь Прянишникова без калия + углистый сланец.

рабатываются, для добычи „сажи“ необходимы специальные расходы. Возникла мысль, не будет ли экономически более рациональным искусственно превратить в гуминовые кислоты органические вещества углистых сланцев, которые являются отходами каменноугольной промышленности и никаких расходов для добычи не требуют.

Для того, чтобы подойти к решению этого вопроса, нужно было прежде всего установить, возможно ли такое превращение органического вещества углистых сланцев в гуминовые кислоты.

Искусственное получение гуминовых кислот из каменных солей известно. Их удается получать в результате воздействия на уголь различных окислителей. Наиболее дешевым окислителем является воздух.

Ряд исследователей — Кройлен [7], Крым [8], Франсис и Уэлер [9], Стадников [10] и другие показали, что при окислении каменного угля и его ингредиентов кислородом воздуха при температуре от 60 до 225° действительно образуются гуминовые кислоты. Ими же установлено, что в зависимости от температуры окисления и свойств угля отдельные его разновидности окисляются различно.

Переносить механически эти данные на углистый сланец нельзя, так как условия образования углистых сланцев не идентичны условиям образования каменного угля, а поэтому в программу своих исследований мы включили изучение окисляемости различных углистых сланцев в зависимости от температуры, времени окисления и влажности.

Методика работы: 10 г углистого сланца (размолото до 1 мм) помещались в алюминиевый бокс, который затем выдерживался в сушильном шкафу при определенной температуре разное количество часов. Часть образцов увлажнялась дистиллированной водой, другая — не увлажнялась. Из окисленных таким образом проб углистого сланца гуминовые кислоты извлекались при кипячении с 2% раствором щелочи. Углерод в этих вытяжках определялся по Кубель-Тиману.

Для экспериментов был взят образец углистого сланца из шахты «Сутоган», Ворошиловградского района. Он имел следующую характеристику: потери от прокаливания 29,35%, углерода — 87% от органического вещества, гуминовых кислот не было.

Данные, характеризующие выход гуминовых кислот в зависимости от температуры, приведены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что с повышением температуры до 210° и с увеличением времени нагрева выход гуминовых кислот возрастает. Увлажнение сильно повышает образование гуминовых кислот только при температуре нагрева ниже 250°, причем, это увеличение выхода гуминовых кислот особенно резко тогда, когда вода подается через 6 часов после нагрева без увлажнения.

Представлялось важным установить, все ли углистые сланцы, сопровождающие угли различных марок и пластов, могут служить источником получения искусственных гуминовых кислот. При помощи главного геолога комбината «Ворошиловградуголь» В. С. Попова удалось отобрать ряд нужных образцов и с ними в 1945 г. был проведен эксперимент. Он показал, что для получения гуминовых кислот могут быть использованы углистые сланцы, сопровождающие угли всех марок за исключением «А». Выход кислот в процентах от органического вещества в зависимости от происхождения углистых сланцев был таков: сопровождающие уголь марки «ПЖ» пласт Н₃ — 54, К₆ — 23, К₄ — 39, Т₈ — 42; уголь марки «К» пласт К₅ — 42, К₄² — 24; уголь марки «ПС» пласт j₂ — 24; j₂ — 29; уголь марки «Т» пласт К₇ — 14, антрацит (Марка «А») — 0,0.

Т а б л и ц а 2
Влияние различных температур и увлажнения на образование гуминовых кислот из углистого сланца
(Выражено в % углерода гуминовых кислот от общего его содержания в породе)

Условия окисления сланцев	Время-окисления в часах	Температура			
		175°	210°	230°	310°
Окисление сухих образцов	12	3,38	3,65	8,71	0 (горит)
Окисление сухих образцов	24	5,79	7,14	—	0
Окисление сухих образцов	36	9,27	8,06	2,8	0
Окисление при увлажнении водой через каждые 2 часа	12	3,56	9,30	—	0
Окисление при увлажнении водой через каждые 2 часа	24	6,68	10,10	—	0
Окисление при увлажнении водой через каждые 2 часа	36	13,44	18,32	2,12	0
Окисление при увлажнении водой после 6 часов нагрева сухих образцов	12	—	13,48	—	0
Окисление при увлажнении водой после 6 часов нагрева сухих образцов	24	11,08	42,00	—	0
Окисление при увлажнении водой после 6 часов нагрева сухих образцов	36	15,65	48,01	1,93	0

Нам ни разу не пришлось с целью получения гуминовых кислот подвергнуть окислению углистые сланцы, сопровождающие угли марок «Д» и «Г», но поскольку они представляют собой группу каменных углей, приближающихся к бурым, есть все основания полагать, что их органическое вещество может быть превращено в гуминовые кислоты.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ УГЛИСТЫХ СЛАНЦЕВ

Для того, чтобы сопоставить свойства гуминовых кислот углистых сланцев со свойствами гуминовых кислот торфа, специально изготовленные образцы их были подвергнуты анализу по нескольким показателям. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Из этой таблицы видно, что гуминовые кислоты, полученные путем окисления углистых сланцев в искусственных условиях, по своим химическим свойствам довольно близко подходят к гуминовым кислотам, образовавшимся в процессе естественного выветривания каменноугольных пластов. Они отличаются большей устойчивостью к окислению и коагуляции, более высоким содержанием углерода и меньшей емкостью поглощения.

Таблица 3
Химическая характеристика гуминовых кислот углистых сланцев

Происхождение гуминовой кислоты	Количество золы в %	„С“ от условной органической массы	Окисляемость (в %) органического вещества после окисления при темп. 210°	Порог коагуляции	Емкость поглощения в мг. экв. на 100 г гуминовых кислот
				Концентрация	
Искусственно полученная путем окисления	3,44—3,95	68,0	106,0	0,1-н. 1,0-н.	310
Естественно образованная в процессе выветривания	11,9—88,0	62,8	78—90,0	0,01-н. 0,01-н.	420

Примечание. Емкость поглощения определялась по методу Т. А. Кухаренко [12] путем обработки раствором уксуснокислого кальция.

Для технологических целей и для прогноза эффективности гуминовых удобрений на различных почвах огромное значение имеет процесс превращения гуминовой кислоты из одного физико-химического состояния в другое.

Для изучения процесса коагуляции гуминовых кислот различного происхождения они извлекались 2% раствором КОН на водяной бане в течение 30 минут из таких источников: порода из шахты им. Кирова, содержащая естественные гуминовые кислоты, порода из шахты «Суртоген», Ворошиловградского района, окисленная при температуре 210° в течение 36 часов, южный чернозем и торф. Полученные таким образом вытяжки подвергались диализу до полного исчезновения щелочи.

Коагуляция производилась разными электролитами по методике, разработанной для почвенных гуминовых кислот [12]. Изучалась предельная концентрация различных электролитов, при которой происходит немедленная коагуляция (результаты приведены в таблице 4) и значение концентрации гуминовых кислот при коагуляции их одним и тем же электролитом (табл. 5 и 6).

Таблица 4
Предельная концентрация электролита, при которой происходит коагуляция гуминовых кислот

Наименование электролита	Источник, из которого получены гуминовые кислоты			
	почва	торф	углистые сланцы, содержащие естественные гуминовые кислоты	окисленные углистые сланцы
H ₂ SO ₄	0,001	0,01	0,01	0,1
HCl	0,001	0,01	0,01	0,1
H ₃ PO ₄	0,1	0,01	0,01	1,0
CaCl ₂	0,01	0,10	0,001	0,01
KCl	нет	нет	0,1	наблюдается через сутки

Наиболее сильными коагуляторами оказались H₂SO₄, HCl и CaCl₂, причем порог коагуляции под влиянием одного и того же электролита у

различных гуминовых кислот неодинаков. Наиболее устойчивыми к коагуляции были гуминовые кислоты, полученные искусственно, т. е. путем окисления углистых сланцев.

Исследование влияния концентрации гуминовой кислоты на порог коагуляции были проведены с гуминовой кислотой «сажи». Кислоты, полученные по описанной выше методике, разводились дистиллированной водой до определенной концентрации и вносились в пробирки по 8 мл. Затем в эти пробирки добавляли по 2 мл HCl разной концентрации и проводили наблюдения простым глазом, через 2 и 24 часа после начала опыта.

Таблица 5

Влияние концентрации гуминовой кислоты на ее способность коагулироваться соляной кислотой

Концентрация HCl	Концентрация гуминовых кислот	через 2 часа от начала опыта (в процентах)				через 24 часа от начала опыта (в процентах)			
		2	0,2	0,02	0,002	2	0,2	0,02	0,002
0,1 N		есть	есть	есть	нет	есть	есть	есть	есть
0,01 N		нет	есть	есть	нет	нет	нет	есть	есть
0,001 N		нет	не полная*	нет	нет	нет	нет	нет	нет

Из таблицы 5 видно, что 0,1 N HCl немедленно коагулирует только более концентрированные растворы гуминовых кислот. Разведенные растворы гуминовых кислот (0,002%) требуют для своего осаждения больше времени. Таким образом, гуминовые кислоты в меньшей концентрации оказались более устойчивыми к коагулирующему действию 0,1 N HCl. Следует указать, что К. К. Апушкин (13) в своей работе тоже заметил, что коагуляция гуминовых кислот наступает быстрее в концентрированных растворах.

Несколько иная картина получается при коагуляции 0,001-н. растворами. Соляная кислота в этой концентрации не коагулирует 2%-х растворов гуминовых кислот углистых сланцев и неустойчиво коагулирует 0,2% растворы. Наблюдения через 2 часа показали, что в верхней части пробирки под влиянием коагулятора произошло осветление, но затем через 24 часа оно исчезло, следовательно, коагуляция была неустойчивой и произошла обратная пептизация. Чрезвычайно важно отметить, что при коагуляции более слабыми растворами соляной кислоты, гуминовые кислоты имеют optimum коагуляции при среднем разведении. Наиболее устойчивыми к осаждению в этом случае оказались 2%, 0,002% и ниже растворы гуминовых кислот.

Такая же картина получается, если в качестве коагулятора взять водопроводную воду. Этот опыт производили так: брали 1 мл гуминовой кислоты разной концентрации, помещали в пробирки и добавляли водопроводную воду в количестве 9 мл, а затем через 2 и 24 часа производили наблюдения над образованием осадка.

* Над осадком окрашенный раствор.

Таблица 6
Влияние концентрации гуминовых кислот
на их способность коагулироваться
водопроводной водой

Концентрация гуминовых ки- слот	Коагуляция через 2 часа после начала опыта	Коагуляция через 24 часа после начала опыта
0,2	нет	нет
0,02	полная	полная
0,002	нет	полная
0,0002	нет	нет

Подчеркнем еще раз, что вопрос растворения и осаждения гуминовых кислот имеет опромное агрономическое значение, так как физиологически активным свойством обладают только растворенные гуматы, а сорбционными — осажденные.

О ВОЗМОЖНЫХ ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛИСТЫХ СЛАНЦЕВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ

Углистые сланцы в больших количествах скопляются на шахтах, обогатительных фабриках и даже на коксохимических заводах. Во всех случаях отбор этой породы производится потому, что необходимо получить уголь соответствующего качества. Образующиеся таким образом углистые сланцы для получения гуминовых кислот следует в первую очередь подвергать окислению. С наименьшими затратами, по-видимому, этот процесс может быть осуществлен на коксохимических заводах, так как там почти всегда имеются неиспользованные топливные ресурсы, например, отходящие теплые коксовые газы.

Есть все основания полагать, что именно там, на базе утилизации отходов промышленности, в том числе и аммиака коксовых газов, возможна наиболее рациональная организация производства гуминовых удобрений.

Весь приведенный в этой статье экспериментальный материал был получен в Донбассе. Возникает вопрос: в какой мере можно интерполировать данные о пригодности углистых сланцев, полученные в Донбассе, для получения гуминовых кислот из углей других месторождений?

Ответить на него в категорической форме без специального исследования нельзя. Все же, исходя из концепции академика Б. И. Чернышева [17] о близости условий образования углистых сланцев, которые он назвал фацией «Carbonicola», во всем мире с известной долей вероятности можно предположить, что в качестве сырья для получения гуминовых кислот могут быть использованы углистые сланцы и других каменноугольных месторождений.

Академиком Степановым [15] высказывалось мнение, что основные узлы и пояса угленакпления в СССР (районы, где следует искать залежи) расположены так:

- а) линия Боровичи (Северный Урал) Селижарово, до нижнего крыла Подмосквонного бассейна;
- б) между Подмосквонным бассейном и Донбассом (проблема «Большого Донбасса»);
- в) вдоль западного склона Урала;

г) к северу от известных Казахских месторождений, а также между Донбассом и северным склоном Кавказа и в пределах южной Украинской депрессии.

Все это говорит, что геологические запасы углистых сланцев как источника сырья для получения гуминовых кислот буквально неисчерпаемы, а производство гуминовых удобрений может из этого вида сырья быть организовано в самых разнообразных районах нашей великой Родины.

ВЫВОДЫ

1. Органическое вещество углистых сланцев, сопровождающих каменные угли Донбасса, находится в малоподвижном состоянии.

Гуминовые кислоты встречаются только в тех углистых сланцах, которые залегают недалеко от дневной поверхности.

2. Неисчерпаемым источником гуминовых кислот в Донбассе могут стать так называемые «сажи», то есть выветрившиеся пласты угля и углистых сланцев, из которых путем их окисления кислородом воздуха могут быть искусственно получены гуминовые кислоты. Наибольший выход кислот получается при окислении углистых сланцев при температуре 175—210°C в течение 36 часов при увлажнении, после 6 часов нагрева сухих образцов. Для этой цели могут быть использованы углистые сланцы, сопровождающие каменные угли всех марок за исключением антрацитов. Переработку углистых сланцев с минимальными затратами можно организовать на коксохимических заводах.

Другим местом переработки могут стать обогатительные фабрики, которые, согласно пятилетнему плану, должны быть построены вокруг металлургических заводов Юга УССР.

3. Полученные данные о пригодности углистых сланцев Донбасса служить источником сырья для производства гуминовых кислот, с известной долей вероятности могут быть интерполированы на сланцах других районов каменноугольных месторождений.

Следовательно, организация производства гуминовых удобрений на базе отходов каменноугольной промышленности возможна во всех районах страны, где имеются залежи каменного угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Жемчужников. Общая геология каустибиолитов. Изд. ОНТИ НКТП СССР, 1935 г.
2. Б. Я. Меффорд. Труды геологического конгресса. Новая серия. Вып. 60, 1910 г.
3. Е. В. Войтова. К вопросу о природе гуминовых кислот выветрившихся каменных углей. «Химия твердого топлива», т. VIII, вып. 7, 1937.
4. В. С. Крым. «Химия твердого топлива», изд. 2-е. 1936.
5. Н. А. Орлов. «Очерки по химии угля», 1934.
6. Е. В. Раковский и О. И. Егорова. К вопросу об изучении гуминовых кислот из сажистых углей. «Химия твердого топлива», т. III, вып. I, 1934.
7. Кройлен (Kreulen) — Рев. в ж. «Brennstoffchemie», 8, 62, 1926.
8. В. С. Крым. «Химия твердого топлива», 8, 461, 1937.
9. Франсисс и Уэллер. (Fransiss and Wheeler). J. chem. Soc 197, 112, 2958, 1925.
10. Г. Н. Стадников. «Химия угля», 1932.

11. Т. А. Кухаренко. Реакция гуминовых кислот с нейтральными солями. «Химия твердого топлива», вып. 9, стр. 803—813, вып. 12, стр. 1064—72, 1937.
12. Филиппович, Ильменьев, Бакшеев. Лабораторные занятия по почвоведению, земледелию и удобрению. Сельхозгиз, 1934.
13. К. К. Апушкин. Изучение коагуляции аммиачно-гуминовой вытяжки. Сборник работ НИИУИФ «Органо-минеральные удобрения», вып. 127, 1936.
14. Б. И. Чернышев. «Саргопосола» Донецкого бассейна, 1929.
15. П. И. Степанов. Теория поясов и узлов угленакопления. Юбил. сборник, по священной XXX годовщине Великой Октябрьской социалистической революции, АН СССР, 1947.