

54
A 87

СММ

МИНИСТЕРСТВО УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

На правах рукописи

Н.П.КАРПЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ БУРОГО БИТУМИНОЗНОГО УГЛЯ БАБАЕВСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Специальность № 072 органическая химия
(химия твердого топлива)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

М О С К В А
1968

19

СК

54
А87

Работа выполнена в Институте горючих ископаемых.

Научный руководитель член-корр.АН СССР,
профессор Караваяв Н.М.

Общественные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Драгунов С.С.,
кандидат технических наук, старший научный сотрудник Матвеева И.И.

Будущее предприятие -

Калининский политехнический институт.

Автореферат разослан "16" √ 1968 г.

Защита диссертации состоится "18" √ 1968 г.

на заседании Химической секции Ученого совета Института горючих
ископаемых.

Ваши отзывы и замечания в двух экземплярах просим направлять
по адресу: Москва, В-71, Ленинский проспект, 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Ученый секретарь Совета
кандидат технических наук *Клейменова* И.А. Клейменова

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Казахской ССР

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов изучения химического состава бурых углей является метод разделения на общепринятые в углехимии компоненты: битумы, фульвокислоты, гуминовые кислоты и остаточный уголь, которые в свою очередь делятся различными растворителями на более мелкие фракции. Выход тех или иных компонентов в одном и том же угле резко колеблется в зависимости от условий их выделения.

В литературе неоднократно появлялись указания, что несмотря на исчерпывающее извлечение битумов они вновь обнаруживаются в гуминовых кислотах и остаточном угле, тогда как вещества по свойствам очень близкие гуминовым кислотам извлекаются вместе с битумами при применении таких растворителей, как спирто-бензол. Это говорит о том, как трудно провести четкую границу между отдельными компонентами, составляющими уголь. Поэтому немаловажное значение имеет решение вопроса о целесообразности применения тех или иных растворителей для выделения веществ с характерными признаками.

Данное исследование ставило своей задачей разработать схему разделения бурого угля, имеющего в своем составе значительное количество различных компонентов, на составляющие с более характерными признаками. Выявить и показать взаимосвязь и взаимозависимость отдельных компонентов в веществе угля, а также выяснить действие щелочных растворов на вещество угля.

Экспериментальная часть

Для исследования был взят бурый битуминозгий уголь Бабаевского месторождения Южноуральского бассейна. Для удаления мине-

ральных примесей уголь обрабатывался 4%-ной HF на холоду и 3%-ной HCl при нагревании на водяной бане при соотношении уголь-кислота I:7. В результате деминерализации зольность угля снизилась с 18,5% до 0,75% (табл. I).

Таблица I

Анализ угля

Название	W ^a	A ^c	S _{сг-в} ^c	C ^r	H ^r	N ^r	O ^r
Уголь исходный	8,1	18,50	2,6	68,3	6,3	0,5	22,3
Уголь деминерализованный	7,1	0,75	2,4	69,0	6,5	0,5	21,6

Исследование спирто-бензольного экстракта

Деминерализованный уголь исчерпывающе экстрагировался в аппарате Соколета смесью спирто-бензола I:I. Полученный спирто-бензольный экстракт в количестве 25,3% на уголь обрабатывался бензолом. Выход бензольного битума составил 15,5% на уголь. Бензольный битум разделялся на воск и смолу ацетоном. Смолы исчерпывающе экстрагировались низкокипящим (30-70°) петролевым эфиром. Растворимые в петролейном эфире смолы, в отличие от нерастворимых, имели более светлую окраску и обладали терпеновым запахом. Характеристика полученных продуктов приведена в табл. 2.

Смолы, растворимые в петролейном эфире, разделялись эвентной хроматографией на силикагеле АСК, разделение произошло достаточно четко (табл. 3). Эмпирическая формула II фракции C₃₀3H₅₀5O₂,5 близка формуле аллобетулина, выделенного из битумов северо-богемских, средне-германских и украинских бурых углей. Эмпирическая формула III фракции - C₄₁2H₆₅4O₄8. Для выяснения характера углеводородного скелета веществ III фракции кислород карбоксильной

Таблица 2

Характеристика спирто-бензольного экстракта, растворимого в бензоле

Наименование	Выход в % на сухой уголь	Выход в % на спирто-бенз. экстр.	Состав в %					
			C	H	N	S	O (разн)	C:H
Спирто-бензольный экстракт	25,3	100	72,0	8,7	0,2	1,7	17,4	1,45
Фракция, растворимая в бензоле	15,5	61,3	77,1	10,3	0,2	1,3	11,1	1,61
в т.ч.								
воски	4,5	17,6	78,7	12,6	0,2	0,9	7,6	1,97
смолы X) (общие)	11,0	43,7	76,5	9,7	0,2	1,3	12,3	1,51
"- растворимые в петролейном эфире	3,3	13,1	77,5	10,6	-	-	11,9	1,65
"- нерастворимые в петролейном эфире X)	7,7	30,6	76,3	9,2	0,2	1,4	12,9	1,45

X) Определялось по разности.

Таблица 3

Характеристика фракций, полученных хроматографированием

№ фракций	Элемент	Выход в % на экстракт	C	H	O+N+S (по разн)	Молекулярный вес (криоскоп. в бензоле)	H/C
I	Петролейный эфир	11,2	81,0	12,0	7,00	-	1,85
II	Бензол	29,1	80,1	11,1	8,8	455	1,66
III	Ацетон	56,4	77,7	10,3	12,0	637	1,59
IV	Спирто-бензол	1,9	68,55	9,34	22,11	-	1,63
	Потери	1,4	-	-	-	-	-

группы (кетонные группы не обнаружены) заменяется на водород (по Н.М.Караваеву). Приведенный углеводород имеет формулу $C_{41}H_{68}$, что отвечает гомологическому ряду C_nH_{2n-14} , близкому к ряду политерпенов C_nH_{2n-16} . Основной состав петролейноэфирного экстракта смол представляет собой кислородсодержащие производные политерпенов. Характерно, что петролейный эфир извлек из смол все вещества, придающие им терпеновый запах. Таким образом, растворимая в бензоле часть спирто-бензольного экстракта состоит из восков и смол, имеющих в своем составе продукты терпенового характера, что присуще битумам многих бурых углей.

Остаток спирто-бензольного экстракта, нерастворимый в бензоле, по элементарному составу и свойствам очень отличался от бензольного битума (табл.4). Он был разделен параллельно этиловым спиртом (схема I) и 0,1 н раствором NaOH. По первой схеме были получены вещества, растворимые в спирте - по элементарному составу и ИК-спектрам близкие гиматомелановым кислотам и вещества, нерастворимые в спирте - остаток "а".

По схеме II кроме остатка "б", нерастворимого в щелочи, из щелочного экстракта были получены вещества типа гуминовых кислот (выпадающие при подкислении в осадок) и водорастворимые вещества - типа фульвокислот. Водорастворимые вещества - результат щелочной обработки, поскольку до обработки щелочью они не извлекались. Они легко растворимы в метилэтилкетоне, метиловом спирте, их эквивалентный вес - 256. Заслуживает внимания сопоставление данных по содержанию кислых групп во фракциях, полученных по I и II схемам. В исходном веществе и сумме фракций при их разделении спиртом общее количество кислых групп с учетом выхода фракций равно 170 и 170,7 мг-экв. причем преобладают фенольные гидросяли (табл.4).

Таблица 4

Характеристика спирто-бензольного экстракта, нерастворимого в бензоле

Схема разделения	Фракция	Выход % на сухой уголь	Выход % на спирто-бензольный экстракт	Выражено в %			мг-экв		Атомн. H:C
				C	H	O	COOH	OH	
I	Фракция битума, нерастворимая в бензоле	9,8	38,7	67,2	6,8	26,0	0,2	4,2	1,21
	Растворимые в спирте	3,15	12,4	66,2	6,9	26,9	0,3	4,1	1,25
	Нерастворимый остаток "а" X)	6,65	26,3	69,0	6,4	24,6	0,03	4,4	1,11
II	Растворимые в щелочи	7,6	30,0	66,2	6,4	27,4	3,00	2,5	1,16
	Растворимые в воде ("фульвокислоты")	0,76	3,0	47,4	4,1	48,5	3,9XX)	-	1,04
	Нерастворимый остаток "б" X)	1,44	5,7	71,0	7,1	21,9	0,2	1,3	1,2

X) определено по разности.

XX) содержание кислых групп определено потенциометрическим титрованием.

в случае обработки щелочью (схема II) общее количество кислотных групп во фракциях, с учетом их выхода, соответствует 185,5 мг-экв, но в этом случае преобладают карбоксильные группы. Следовательно, в результате щелочной обработки нерастворимого в бензоле спирто-бензольного экстракта, происходит как бы перераспределение кислотных групп, т.е. увеличивается содержание карбоксильных групп и уменьшается число фенольных гидроксиллов. Вряд ли можно объяснить это явление непосредственным переходом одних кислотных групп в другие. Более вероятно следующее предположение: если большая часть карбоксильных групп исследованных нами фракций (схема I) связана в виде лактонов или, возможно, ангидридов и сложных эфиров, то при действиях уксуснокислого кальция, при определении COOH групп, внутренние эфиры могут оставаться незатронутыми, в результате чего будет определено содержание только свободных карбоксильных групп. Однако при действии на те же фракции раствора барита, при определении суммы COOH+OH, эфирные лактонные или ангидридные связи могут гидролизаться (т.к. среда щелочная); в этом случае образованные за счет гидролиза карбоксильные группы будут учтены вместе с фенольными гидроксильными. Поскольку фенольные гидроксиллы определяются, как известно, по разности, то за счет вновь образованных в процессе гидролиза свободных карбоксильных групп, содержание определяемых фенольных гидроксиллов увеличивается. При щелочной обработке спирто-бензольного экстракта нерастворимого в бензоле (схема II) сразу происходит гидролиз эфирных связей и вновь образованные карбоксильные группы полностью определяются уксусно-кислым кальцием. Поэтому по II схеме обработки количество карбоксильных групп увеличивается и соответственно уменьшается количество фенольных

групп. Данное предположение указывает на еще один возможный источник погрешности метода при определении фенольных гидроксиллов. Из этого предположения также следует, что действие растворов щелочей способствует гидролизу эфирных, лактонных и ангидридных связей и, следовательно, вызывает разрушение той формы веществ, в которой они находятся в угле. Сравнение действия данных растворителей на одно и то же вещество показывает, что растворители не только способствуют избирательному разделению на фракции, но также активно влияют на вещество угля, изменяя его структуру.

Сопоставление ИК-спектров веществ, растворимых в щелочи (схема II), с исходными гуминовыми кислотами, а также веществ, растворимых в спирте, с гиматомелановыми кислотами говорит о сходстве тех и других между собой. Их отличие заключается только в интенсивности полос поглощения, характеризующих алифатические группы CH_3 и CH_2 , которые более ярко выражены в веществах спирто-бензольного экстракта, что вполне согласуется с данными элементарного состава (H:C).

Из вышеприведенного следует, что часть веществ спирто-бензольного экстракта, нерастворимых в бензоле, по элементарному составу, содержанию функциональных групп, а также способности растворяться в щелочи и спирте, очень похожи на спирто-растворимую фракцию гуминовых кислот, т.е. на гиматомелановые кислоты. Следовательно, для исследования битумов (смола и восков) бурого битуминозного угля использование спирто-бензольной смеси в качестве экстрагента нежелательно, поскольку этот растворитель извлекает из угля вещества, по свойствам и составу совершенно непохожие друг на друга.

После извлечения спирто-бензольного экстракта из энтобгуминированного угля извлекались $0,1$ и раствором NaOH гуминовые кислоты. Извлечение проводилось исчерпывающе на кипящей водяной бане до получения слабо окрашенного раствора. Для разделения гуминовых кислот и фульвокислот нами был разработан метод вымораживания, исключающий применение минеральных кислот. Известно, что охлаждение гидрозоль до полного их замораживания часто приводит к их коагуляции, которая, как правило, бывает тем более полной, чем ниже температура, до которой доводился золь при замораживании и, чем он дольше пребывал в замороженном состоянии. Поскольку гуминовые кислоты и их растворы - коллоидные системы, то они при замораживании должны были коагулировать и отделяться от фульвокислот.

Метод разделения гуминовых кислот и фульвокислот
вымораживанием

Для разработки этой методики были взяты различные пробы: торфа - низинные и верховые, угли - бурные, бурные земляные, окисленные каменные. Навески обрабатывались $0,1$ и NaOH на кипящей водяной бане. Разбавленные щелочные экстракты пропускались через катионит КУ-2 до полного удаления катионов Na^+ . Катионированные растворы были поделены на две равные части, одна из них подкислялась, другая часть растворов помещалась в фарфоровых или пластмассовых стаканах в холодильник и полностью замораживалась при $t^{\circ} - 3-5^{\circ}$. Параллельное осаждение катионированных растворов про-
водилось с целью сравнения степени полноты выделения гуминовых кислот при замораживании. Содержимое стаканов размораживали, при этом гуминовые кислоты выпадали в виде мелкоагрегированного по-

рошка в осадок и легко отфильтровывались на стеклянном или бумажном фильтре. Фильтрат был окрашен от соломенно-желтого до оранжевого, что характерно для фульвокислот. Он либо упаривался, либо концентрировался частичным вымораживанием, основанном на разнице температур, созданной в нижней утепленной части стаканов, наполненных раствором фульвокислот, где жидкость не успевает замерзнуть, и верхней, не утепляемой части стаканов, где образуется слой льда. Характерно, что в нижней утепленной части стаканов концентрируются фульвокислоты, в то время как в верхней части стаканов образуется чистый лед ($\text{pH} = 7$). Частичное вымораживание фульвокислот позволяет доводить их концентрацию до нужного pH .

Элементарный состав и выход гуминовых кислот, полученных осаждением и вымораживанием, колеблется в пределах допустимых ошибок опыта. Способ разделения вымораживанием имеет значительные преимущества по сравнению со способом разделения гуминовых кислот и фульвокислот методом осаждения. Этот метод позволяет получать водные растворы фульвокислот, следовательно отпадает необходимость проведения ряда операций, связанных с отделением фульвокислот от минеральных кислот. Получающиеся в виде мелкоагрегированного порошка гуминовые кислоты легко отфильтровываются на любом фильтре; влажность гуминовых кислот, выделенных вымораживанием, в два раза меньше, чем полученных осаждением, что почти втрое убыстряет время сушки гуминовых кислот. Кроме того было установлено, что осажденные гуминовые кислоты, промытые водой от Cl^- , при замораживании теряют до 43-45% воды, следовательно метод вымораживания можно применять для ускорения сушки осажденных гуминовых кислот. В данной работе для разделения гуминовых кислот и фульвокислот применялся только метод вымораживания.

Выход гуминовых кислот составил 59,6% на сухой уголь. Обычной экстракцией спиртом гуминовые кислоты были разделены на кислоты гумусовые и гиматомелановые. Выход гиматомелановых кислот был незначителен - 4% на сухой уголь, это, по-видимому, объясняется тем, что часть веществ, способных растворяться в спирте, перешла в спирто-бензольный экстракт при извлечении битума, о чем говорит близкий элементарный состав и общий характер ИК-спектров гиматомелановых кислот и спирто-растворимых веществ из спирто-бензольного экстракта.

При обработке гуминовых кислот смесью спирто-бензола 1:1 извлекается экстракт с выходом 9,1% на сухой уголь. Из этого экстракта бензолом извлекается 2% бензольного битума по элементарному составу очень близкого смолам исходного битума. Появление в гуминовых кислотах значительного количества веществ, растворимых в спирто-бензоле, следует отнести за счет действия щелочи при извлечении из угля гуминовых кислот.

Поскольку действие щелочей при довольно мягких условиях способствует появлению веществ, растворимых в спирте, спирто-бензоле и бензоле, то обработка гуминовых кислот и остаточного угля щелочными растворами в более жестких условиях представляет несомненный интерес для познания механизма этого процесса.

Обработка гуминовых кислот раствором щелочи в автоклаве

Гуминовые кислоты обрабатывались 2 н раствором NaOH в стальном автоклаве при соотношении навеска:щелочь = 1:10. Чтобы исключить присутствие кислорода воздуха, автоклав доверху заполнялся раствором щелочи и герметично закрывался. Нагревание автоклава проводилось при 200° в течение 6 часов. Из автоклава (после ох-

лаждения) отбиралась проба для определения CO₂. в результате автоклавной обработки гуминовых кислот образовались вещества, нерастворимые в щелочи, которые отличались от гуминовых кислот элементарным составом, ИК-спектром, своей нерастворимостью ни в одном из применяемых в исследовании растворителей. Гуминовые кислоты после автоклавной обработки разделялись от фульвокислот вымораживанием. Затем часть гуминовых кислот вторично обрабатывалась в автоклаве при тех же условиях. После второй ступени обработки гуминовых кислот выход продуктов распада - CO₂, фульвокислот и твердого остатка - значительно падал.

Гуминовые кислоты, полученные после второй ступени обработки, обрабатывались в автоклаве третий раз. После третьей ступени обработки твердый остаток не образовывался.

Условия обработки на всех ступенях были одинаковы. Гуминовые кислоты всех трех ступеней обработки исследовались подробно исходным гуминовым кислотам, т.е. обрабатывались параллельно спиртом и смесью спирто-бензола. На табл.5 приведены выходы и элементарный состав гуминовых кислот и их составляющих. Наибольшее изменение в элементарном составе гуминовых кислот произошло после первой автоклавной обработки, при последующих обработках происходили незначительные изменения. В результате автоклавных опытов изменился не только элементарный, но и компонентный состав гуминовых кислот: содержание гиматомелановых кислот возросло вчетверо; вдвое уменьшился выход гумусовых кислот; вдвое возросло содержание веществ, растворимых в спирто-бензоле, а также увеличился выход бензольного битума.

Сравнение результатов разделения гуминовых кислот спиртом с одной стороны, и смесью спирто-бензола с другой, показало, что выход спирто-бензольного экстракта во всех случаях выше выхода

Таблица 5
Характеристика гуминовых кислот исходных и обработанных щелочными растворами в автоклаве

	Исходные			I ступень обработки			II ступень обработки			III ступень обработки							
	Выход в % на 100 г исходных гуминовых кислот	C	H	O (по разн.)	Выход в % на исходные гуминовые кислоты	C	H	O (по разн.)	Выход в % на исходные гуминовые кислоты	C	H	O (по разн.)					
Гуминовые кислоты	100	65,3	4,6	30,1	73,2	71,0	4,8	24,2	0,81	61,5	71,8	4,8	23,4	54,0	71,8	4,9	23,3
Глиатомелановые кислоты X	7	62,9	5,5	31,6	27,8	67,0	5,7	27,3	1,02	20,3	67,9	5,8	26,8	17,0	69,5	6,0	24,5
Гуминовые кислоты X)	93	66,0	4,5	29,5	45,4	73,4	4,9	21,7	0,80	41,2	72,8	4,8	22,4	37,0	72,2	4,6	23,1
растворимые в спирто-бензоле	15,2	67,2	6,3	26,5	32,5	68,4	6,1	25,5	1,07	25,3	69,4	6,3	24,3	22,4	70,5	6,5	23,0
в п.ч. растворимые в бензоле	3,3	76,4	11	12,5	4,6	-	-	-	1,72	2,6	75,7	10,1	14,2	не определены	-	-	-
нерастворимые в спирто-бензоле	84,8	65,2	4,4	30,4	40,7	70,9	4,6	24,5	0,79	36,2	71,0	4,6	24,4	31,6	72,8	4,6	22,6
Растворимые в воде (указано кислот X)	-	41,5	5,7	52,8	8,8	43,3	5,8	50,9	1,61	4,6	43,5	5,1	51,4	3,6	40,7	5,0	54,3
Остаток, нерастворимый в щелочи	-	-	-	-	4,3	73,7	5,2	21,1	0,84	0,70	82,3	6,4	11,3	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	7,7	27,5	-	72,7	-	4,4	27,3	-	72,7	2,8	27,3	-	72,7
Потери	-	-	-	-	6,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-	1,1	-	-	-

x) спроводилась по разности; xx) кислотность в мэкв для обработок: I-9,1; II-8,3; III-10,5.

гуматомелановых кислот. Наряду с этим, фракция гуминовых кислот, растворимые в спирто-бензоле, более обогащены водородом, это различие становится более четким при выражении элементарного состава фракций в атомных процентах. Фракция гуминовых кислот, растворимые в спирте и спирто-бензоле, содержат, в основном, гидроксильные группы. Отношение $\frac{OH}{COOH}$ групп во фракциях гуминовых кислот, растворимых в спирто-бензоле, значительно больше, чем во фракциях, растворимых в спирте. Это говорит о способности спирто-бензольной смеси выделять из гуминовых кислот вещества более обогащенные фенольными гидроксидями. В гуминовых кислотах с каждой обработкой содержание карбоксильных групп увеличивается, а гидроксильных падает, в связи с чем содержание общих кислотных групп уменьшается (табл.6). Дополнительно к характеристике кислотных групп был введен показатель, соответствующий количеству мг-ат кислорода, приходящегося на 1 г вещества. Этот показатель отражает общее содержание кислорода в кислотных группах и указывает на характер изменений, происходящих в содержании кислотных групп, связанных либо с изменением количества кислотных групп, либо с их перераспределением.

Несмотря на изменения в содержании фенольных и карбоксильных групп в гуминовых кислотах, количество кислорода в группах на всех ступенях обработки остается постоянным, равным $8,3 \frac{мг-ат}{г}$. Постоянство в содержании кислорода позволяет предположить перераспределение кислорода кислотных групп, происходящее в результате щелочных обработок, в противном случае, количество кислорода в группах должно было бы изменяться.

Общее содержание кислотных групп в гуминовых кислотах до их разделения на фракции и общее содержание кислотных групп в гуминовых кислотах, вычисленное по балансу (учитывался выход фракций и со-

Таблица 6

Функциональный состав гуминовых кислот и их составных

Название	Исходные			I обработка			II обработка			III обработка					
	МГ-ЭКВ г			МГ-ЭГ г			МГ-ЭКВ г			МГ-ЭГ г					
	Сумма	COOH	OH	Сумма	COOH	OH	Сумма	COOH	OH	Сумма	COOH	OH			
Гуминовые кислоты	6,0	2,3	3,7	8,3	2,5	3,3	8,3	5,4	2,9	2,5	8,3	5,5	3,0	2,5	8,5
гидратомелановые к-ты	5,0	1,0	4,0	6,0	0,6	6,2	7,4	6,4	1,0	5,4	7,4	6,5	0,9	5,6	7,4
гумусовые кислоты	6,0	1,7	4,3	7,7	6,9	1,9	8,8	6,5	2,2	4,3	8,7	6,4	2,2	4,2	8,6
гидратомелановые+ гумусовые (сумма по балансу)	5,9	1,7	4,2	7,6	6,9	1,4	8,3	6,5	1,8	4,7	8,2	6,5	1,8	4,7	8,3
растворимые в спирито-бензоле	4,0	0,6	3,4	4,6	5,7	0,5	6,4	5,1	0,6	4,5	5,7	4,8	1,2	3,6	6,0
нерастворимые в спирито-бензоле	6,4	2,1	4,3	8,5	6,5	2,2	8,7	6,1	2,6	3,5	8,7	6,0	2,4	3,6	8,4
растворимые+ нерастворимые (сумма по балансу)	5,9	1,9	4,0	7,8	6,3	1,5	7,8	5,7	1,8	3,9	7,5	5,5	1,9	3,6	7,4

16

держание в них кислых групп) совпадает только для исходных гуминовых кислот. После обработок в автоклаве сумма кислых групп по балансу увеличивается на $I \frac{\text{МГ-ЭКВ}}{\text{г}}$, однако кислородный показатель остается постоянным. Характер функциональных групп меняется - в кислых группах по балансу (при разделении гуминовых кислот спиртом исчезает одна карбоксильная группа и появляются две фенольные, что и увеличивает общее число кислых групп на $I \frac{\text{МГ-ЭКВ}}{\text{г}}$, тем не менее содержание кислорода остается постоянным. Такое перераспределение кислорода кислых групп остается пока необъяснимым. Возможно это связано с несовершенством методики определения кислых групп, а возможно с влиянием растворителя при разделении гуминовых кислот на фракции. Следует отметить, что разделение спирто-бензолом в меньшей степени искажает общее содержание кислых групп по балансу в гуминовых кислотах, но характер кислых групп у исходных гуминовых кислот и полученных из балансового расчета также не совпадает.

Таким образом в результате действия раствора щелочи при 200° происходит глубокое изменение гуминовых кислот с образованием продуктов их распада: углекислоты, твердого остатка и веществ, растворимых в воде. Образование CO_2 указывает на то, что в данных условиях происходит декарбоксилирование. Расчет показал, что вновь образованных карбоксильных групп в продуктах, полученных на каждой ступени обработки, значительно больше, чем потерянных. Так после первой автоклавной обработки в гуминовых кислотах потеряно 20,3% карбоксильных групп, а дополнительно образовалось 76,2% за счет CO_2 (в пересчете на карбоксил) и 34,8% за счет водорастворимых веществ. Образование дополнительного количества COOH групп могло идти за счет гидролитического разложения сложных эфиров,

17

перехода лактонов и ангидридов в кислоты. Избыток карбоксильных групп указывает насколько сильна деструкция вещества угля при его обработке щелочными растворами, а также свидетельствует о большом числе углерод-кислородных связей в структуре гуминовых кислот. Возможно некоторая часть CO_2 могла образоваться в результате процесса конденсации при образовании твердого остатка. Образование продуктов распада (CO_2 и водорастворимых веществ) при автоклавных обработках гуминовых кислот свидетельствует о гидролизующем действии щелочных растворов.

Посредством автоклавных обработок гуминовых кислот удалось установить, что при действии щелочи гумусовые кислоты (т.к. их было 93% в составе исходных гуминовых кислот) способны распадаться на фракции, растворимые в спирте - гиматомелановые кислоты, на битумы, растворимые в бензоле, вещества, растворимые в спирто-бензоле, а также водорастворимые вещества - фульвокислоты. С каждой последующей ступенью обработки процесс распада гуминовых кислот идет на убыль, количество продуктов разложения заметно уменьшается, и гуминовые кислоты, в данных условиях опыта, приобретают определенную стабильность.

Обработка остаточного угля раствором щелочи в автоклаве

Остаточный уголь, полученный после извлечения из энтобитуминированного угля гуминовых кислот, составил 14% на сухой уголь. Он представлял бурую землистую массу, нерастворимую в щелочи, спирте, спирто-бензоле, бензоле как на холоду, так и при нагревании. После автоклавной обработки остаточного угля 2 н раствором $NaOH$ в течение 6 часов при 250° были получены вещества, похожие

Таблица 7
Характеристика веществ, полученных из остаточного угля при его щелочной обработке в автоклаве

Компоненты	Выход в % на уголь исходный остаточный	С	Н	O (по разн.)	МЛ-ЭКВ		H C
					COOH	OH	
Остаточный уголь	14,3	71,0	7,1	21,9	1,35	2,85	1,20
Вещества, растворимые в щелочи	7,4	71,2	6,7	22,1	1,6	3,6	1,13
в том числе:							
растворимые в спирте	5,2	71,5	7,1	21,4	0	4,0	1,19
нерастворимые в спирте x)	2,2	66,5	5,9	23,6	1,15	4,0	1,03
Остаток I	2,7	79,5	9,9	10,6	0	0	1,49
в том числе:							
растворимые в бензоле	1,6	78,8	10,9	10,3	-	-	1,66
остаток II x)	1,2	77,5	8,0	15,5	0	0	1,24
Водорастворимые вещества	1,3	55,2	5,8	39,0	5,6	-	1,26
CO_2	0,7	5,0	-	72,7	-	-	-
Потери	1,1	15,2	-	-	-	-	-

x) определялось по разности.

по своим свойствам на продукты гидролиза гуминовых кислот, т.е. растворимые в щелочи, спирте, бензоле, воде и нерастворимый остаток. В таблице 7 приведен выход и элементарный состав продуктов гидролиза остаточного угля. В отличие от продуктов гидролиза гуминовых кислот, здесь значительно больше веществ, растворимых в спирте и бензоле. Из веществ, растворимых в щелочи, спирт извлекает вещества, содержащие фенольные гидроксилы, следовательно, щелочнорастворимые вещества остаточного угля почти на 2/3 состоят из веществ фенольного типа. Выражение элементарных составов продуктов гидролиза гуминовых кислот и остаточного угля в атомных процентах способствует выявлению отличия продуктов гидролиза остаточного угля, заключающегося в более высоком содержании водорода и значительно меньшем содержании углерода. Сравнительное изучение водорастворимых веществ, полученных при гидролизе гуминовых кислот и остаточного угля, показало их различие. Только растворимые в бензоле вещества по элементарному составу и по ИК-спектрам похожи на бензольные битумы из гуминовых кислот, а также и на смолы исходного спирто-бензольного экстракта.

Таким образом, сопоставление продуктов щелочного гидролиза гуминовых кислот и остаточного угля показало их резкое отличие друг от друга, исключением являются вещества, растворимые в бензоле. Эти данные говорят в пользу того, что остаточный уголь не может представлять собой коллоидно-изменившиеся кислоты. Вероятнее всего остаточный уголь в битуминозном угле самостоятельное образование, формирующееся наряду с гуминовыми кислотами из остатков растительного материала. Повышенное содержание водорода позволяет предположить, что их образование шло в восстановительных условиях.

Исследование водорастворимых веществ

Водорастворимые вещества из спирто-бензольного экстракта, исходные фульвокислоты, а также водорастворимые вещества, полученные при щелочном гидролизе гуминовых кислот и остаточного угля, по свойствам и внешнему виду были похожи друг на друга, но отличались по элементарному составу (табл.8).

Таблица 8

Характеристика водорастворимых веществ

Водорастворимые вещества	Выход на сухой уголь, %	A	C	H	O+S+V	N	MG-ЭКВ	
							COOH	OH
Исходные	0,8	12,2	41,5	5,5	53,0	1,60	7,0	3,0
I обработки	5,2	12,0	43,3	5,8	50,9	1,61	9,1	-
II обработки	2,8	11,0	43,5	5,1	51,4	1,40	8,7	1,6
III обработки	2,1	9,0	40,7	5,0	54,3	1,48	10,5	-
остаточного угля	1,3	8,6	55,2	5,8	39,0	1,26	5,6	3,8
спирто-бензольного битума	0,8	11,2	47,4	4,1	48,5	1,04	3,9	-

Водорастворимые вещества из остаточного угля и гуминовых кислот исследовались более подробно.

Разделение водорастворимых веществ серным эфиром позволило отделить вещества, содержащие фенольные и карбоксильные группы, от веществ более обогащенных карбоксильными группами. Данное разделение было подтверждено бумажной хроматографией. Последующее хроматографирование эфирных экстрактов на силикагеле делит их на фракции, отличающиеся друг от друга по элементарному составу, со-

держанию кислотных групп, а также на вещества, имеющие в своем составе карбонильные группы. Обработка этих фракций водным раствором NaHCO_3 позволяет более четко разделить на вещества типа карбоновых кислот и фенолов и вещества, не имеющие в своем составе карбоксильных групп. Сравнительное изучение водорастворимых веществ из гуминовых кислот и остаточного угля показало, что в последних почти 90% веществ, имеющих в своем составе карбонильные группы.

Водорастворимые вещества, нерастворимые в эфире, состояли преимущественно из веществ, содержащих карбоксильные группы - $8,4 \frac{\text{мг-экв}}{\text{г}}$, обладающих неопределенностью (иодное число $16,2 \frac{\text{мг-экв}}{\text{г}}$) с незначительным содержанием гидроксильных групп (около $1,6 \frac{\text{мг-экв}}{\text{г}}$) и небольшим эквивалентным весом. Водорастворимые вещества, нерастворимые в эфире, делились на аниониты. Анионит позволил выделить ряд фракций, отличающихся по кислотности и элементарному составу, но с большими потерями вещества (до 40%).

ИК-спектры полученных фракций из водорастворимых веществ имеют интенсивные полосы поглощения, соответствующие карбонильным группам $1720-1700 \text{ см}^{-1}$, основные различия ИК-спектров приходятся на область поглощения $1350-900 \text{ см}^{-1}$, так называемую "область дактилоскопических отпечатков". На основании исследования можно сказать, что водорастворимые вещества на $2/3$ состоят из веществ фенольного характера, со значительным содержанием карбоксильных и карбонильных групп и представляют собой гидролитические осколки сложных веществ, составляющих уголь. Нельзя говорить об идентичности водорастворимых веществ, полученных из различных составляющих угля, но вполне ясно, что они представлены веществами, имеющими общие свойства и в основном принадлежат к классу оксикислот и кетокислот. Вещества, полученные из угля, были распределены на

диаграмме (по Н.М. Караваяеву) рис. I согласно их отношениям $\frac{\text{H}}{\text{C}}$, атомным процентам углерода и суммой атомных процентов углерода и водорода. Из диаграммы видно обособленное положение всех битуминозных веществ, полученных из различных составляющих угля. Такое близкое расположение битумов друг к другу независимо от источника их выделения позволяет считать, что битуминозные вещества имеют единое происхождение (речь идет о смоляистой части, а не о восках) и в зависимости от условий образования они находятся в угле в различных формах связи и способны извлекаться из угля как при действии только органических растворителей, так и в результате щелочного гидролиза гуминовых кислот и остаточного угля.

Гуминовые вещества угля располагаются на диаграмме в двух областях, четко отделяющихся друг от друга. Это вещества, растворимые в спирте и нерастворимые в нем. На границе со спирто-растворимыми веществами располагаются вещества спирто-бензольного экстракта из угля, нерастворимые в бензоле, т.е. та часть веществ, которая попадает в битум при его извлечении спирто-бензолом. Из диаграммы видно, что эта часть спирто-бензольного экстракта располагается значительно ближе к гимномелановым кислотам и спирто-растворимым веществам из остаточного угля, чем к битумам. Это также говорит о том, что битумы из бурого битуминозного угля следует извлекать бензолом, а не смесью спирто-бензола.

Гумусовые кислоты, расположены в правом верхнем углу диаграммы. В верхней части диаграммы расположены те же вещества по сумме $\text{C}+\text{H}$, указывающей степень обогащения веществ кислородом.

Из рисунка видно, насколько тесно переплетается между собой вещества, выделенные из различных компонентов в различных условиях. Фактически весь битуминозный уголь распадается на фрагменты, ко-

ми свойствами в зависимости от применяемых растворителей. Например, в спирто-бензольном экстракте исходного угля при действии щелочного раствора появляются вещества подобные веществам, выделяемым из гуминовых кислот и остаточного угля. В результате щелочных обработок компонентов угля вместо 4% веществ, растворимых в спирте, мы имеем 22,8%, вместо 15,5% веществ, растворимых в бензоле - 19,8%, водорастворимых веществ увеличилось в 9 раз, зато значительно упало количество гумусовых кислот и нерастворимого остатка.

Результаты, приведенные в таблице, показывают насколько агрессивно действие щелочи, способной разрушать уголь на различные фрагменты, которые несомненно являются вторичными продуктами. Это показывает как осторожно следует подходить к представлению о строго компонентном составе угля, последние не имеют четких границ и их появление обуславливается условиями обработки.

На основании вышеприведенного материала по исследованию битуминозного бурого угля можно сказать, что использование щелочного гидролиза в относительно мягких условиях позволяет разделить уголь на вещества, растворимые в бензоле (битумы), гидроксилсодержащие продукты, растворимые в спирте или смеси спирто-бензола, высокомолекулярные кислые вещества, растворимые в щелочи, и низкомолекулярные водорастворимые вещества кислого характера. Исследование этих веществ позволит ближе подойти к изучению структуры угля.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При исследовании спирто-бензольного экстракта установлены в его составе воск, смолы, углеводороды, терпенового характера, а также вещества, нерастворимые в бензоле, гидролизующие водной щелочью,

щелочью, содержащие в своем составе кислые функциональные группы. Щелочной гидролиз этих веществ, сопровождается перераспределением кислых групп и образованием водорастворимых веществ, очень близких по составу и свойствам фульвокислотам.

2. Для отделения фульвокислот и гуминовых кислот разработан новый метод вымораживания без применения минеральных кислот. Показано преимущество нового метода и возможность его широкого использования.

3. Показано гидролитическое действие щелочных растворов, при извлечении гуминовых кислот водной щелочью при атмосферном давлении, способствующее образованию дополнительного количества веществ, растворимых в бензоле и спирто-бензоле.

4. Установлено, что в результате действия водных растворов щелочей при повышенной температуре (200°) и давления происходит деструкция гумусовых кислот с образованием твердого остатка, нерастворимого в щелочи, веществ, растворимых в бензоле, спирте, спирто-бензоле, кислых водорастворимых веществ и углекислоты. Процесс деструкции в основном происходит на первой ступени обработки гуминовых кислот. При последующих ступенях обработки в тех же условиях выход продуктов распада резко сокращается и процесс деструкции гуминовых кислот идет на убыль.

5. Отмечено, что бензольный битум, полученный при гидролизе гуминовых кислот, а также остаточного угля, весьма схож по составу со смоляной частью битума, извлекаемой из исходного угля.

6. Расчетные данные по содержанию карбоксильных групп в продуктах щелочного гидролиза гуминовых кислот (в расчет входили карбоксильные группы гуминовых кислот, фульвокислот и CO_2), позволяет считать, что в структуре гуминовых кислот значительное место занимают эфирные, лактонные или ангидридные группировки.

7. Показано, что смесь спирто-бензола делит гуминовые кислоты на фракции значительно лучше спирта. Это подтверждается не только большим выходом, но также и более высоким содержанием водорода и фенольных гидроксидов во фракциях, растворимых в спирто-бензоле по сравнению со спирто-растворимыми фракциями.

8. Подробно изучены водорастворимые вещества, полученные в результате щелочного гидролиза гуминовых кислот и остаточного угля, предложена схема их разделения. Показано, что в состав этих веществ входят сложные кислоты, содержащие карбонильные и гидроксильные группы.

9. Сравнение экспериментальных данных по продуктам щелочного гидролиза гуминовых кислот и остаточного угля позволило предположить, что остаточный уголь в буром битуминозном угле - самостоятельное образование, формирующееся наряду с гуминовыми кислотами, и не может представлять собой коллоидно-изменившиеся гуминовые кислоты.

10. На основании проведенного исследования рекомендуется следующая схема деления бурых углей на характерные компоненты:

- а) деминерализация угля с целью удаления минеральных примесей;
- б) обработка деминерализованного угля бензолом для извлечения восков и смол;
- в) извлечение гуминовых кислот 0,1 и раствором NaOH с последующим отделением их от фульвокислот методом вымораживания;
- г) разделение гуминовых кислот на фракции смесью спирто-бензола.

Целесообразность деления углей по предложенной схеме показана на классификационной диаграмме, предложенной Караваевым Н.М.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Н.П.Карпенко, Н.М.Караваев. Метод выделения гуминовых кислот замораживанием. Почвоведение, № 10, 1966.
2. Н.П.Карпенко, Н.М.Караваев. Новый метод разделения фульвокислот и гуминовых кислот. Тезисы докладов научной сессии, посвященной 20-летию Института химии АН Тадж.ССР.
3. Н.П.Карпенко, Н.М.Караваев, Р.А.Зенер. Исследование спирто-бензольного битума Дабавского бурого угля. Химия твердого топлива № 6, 1967.
4. Н.М.Караваев, Н.П.Карпенко. Исследование гуминовых кислот и остаточного угля Дабавского месторождения. Химия твердого топлива № 2, 1968.

Тираж 160 экз. Л 53366 Заказ 78
Объем 1,8 печ.л. Подписано к печати 13-V- 1966г.

Ротапринт Института горючих ископаемых