

Таблица 1

Обуглероживание гуминовых кислот и их солей

№ опы- тов	Пареванию подвергались	Время на- грева- ния в часах	Темпе- ратура, °С	Давле- ние в атм	Технический анализ			Количество гуминовых кислот на горючую массу	Элементарный анализ			Атомов		Отноше- ние по- ре- ванных атомов О : Н
					вла- гиль- ности, %	золь- ности, %	летучий на горю- чую массу, %		углерод, %	водо- род, %	кисло- род, азот и сера, %	Н 1000 ато- мов, С	О 1000 ато- мов, С	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Гуминовые кислоты														
Проба I														
1	Сухие в парах	6,н	—	—	10,4	4,0	67,0	100	58,37	5,12	36,51	1045	469	5,9
2	Воды (проба I)	10	170	9	—	—	—	—	62,41	4,81	32,79	915	395	5,9
3	То же	17	170	9	—	—	—	—	66,50	4,41	29,05	798	328	5,9
4	То же	63	170	9	—	—	—	—	69,35	4,15	26,48	711	284	5,9
5	То же	100	170	9	—	4,3	48,8	1,8	70,23	4,09	25,68	699	275	5,9
	То же	150	170	9	—	—	—	следы	71,20	4,00	24,80	674	261	5,9
	Проба II	5,н	—	—	8,6	3,0	66,2	100	59,50	5,39	35,00	1085	442	5,9
Сухие с отводом про- дуктов реакций														
6	То же	10	170	1	—	4,1	60,7	35,1	61,04	5,30	33,65	1040	416	5,9
7	То же	63	170	1	—	3,6	55,91	30,3	62,85	5,14	32,01	971	381	5,9
8	То же	10	200	1	—	3,9	—	—	64,03	5,43	30,54	1010	357	1:1
9	То же	17	200	1	—	4,1	—	—	64,29	5,22	30,49	968	355	3:4
10	То же	63	200	1	—	4,8	52,6	18,4	65,28	5,00	29,72	915	344	2:3
11	То же	10	300	1	—	4,4	—	следы	73,09	5,37	21,51	880	221	1:1
Набухшие в воде и под водой (проба II)														
12	То же	10	170	9	5,8	3,4	—	—	69,55	6,25	24,20	1070	260	12:1
13	То же	63	170	9	6,4	3,4	59,5	4,7	70,33	6,30	23,37	1069	248	12:1
15	То же	10	200	16,85	3,2	4,1	58,1	7,9	72,0	6,16	21,84	1018	227	3:1
16	То же	17	200	»	3,3	3,8	57,0	4,1	73,30	6,15	21,55	900	220	2,6:1
17	То же	63	200	»	4,6	4,0	57,1	—	74,43	6,17	19,30	987	194	2,5:1
18	То же	10	300	89	4,3	4,1	57,1	—	73,60	6,37	20,38	982	219	2:1
19	То же	17	300	»	4,6	4,0	57,1	6,3	73,41	6,05	20,54	970	213	2:1
20	То же	63	300—	»	1,9	3,0	44,2	нет	84,1	6,41	9,43	907	84	4,5:1
	Проба III	6/н	350	89—115	9,8	2,9	—	—	58,75	4,85	36,36	900	469	—
Соли гуминовых кислот														
Гуматы натрия														
21	(Проба II)	10	170	9	7,8	2,9	66,7	34,5	68,35	6,28	25,37	1082	279	56:1
22	То же	63	170	9	3,6	3,4	65,7	35,4	68,50	6,32	25,18	1082	273	56:1
23	То же	5	200	16,85	2,8	2,9	—	—	71,20	6,35	22,45	1065	237	10:1
24	То же	17	200	16,85	3,7	2,3	59,8	—	75,52	6,65	17,83	1048	177	7:1
25	То же	63	200	»	2,1	3,4	52,6	следы	77,55	6,85	15,50	1050	150	8:1
Гуматы калия														
26	(проба II)	10	250	41,55	1,8	7,4	47,7	—	76,50	6,55	16,90	1044	165	7:1
27	То же (проба III)	7	250	»	2,7	4,0	53,7	—	76,00	6,04	17,96	947	178	6,6:1
Гуматы натрия														
28	(проба III)	10	250	»	3,1	4,2	43,3	следы	77,88	6,20	15,92	947	157	7:1
29	Гуматы аммония	24	250	»	3,7	2,3	—	—	77,40	6,15	16,42	945	162	4,7:1
30	(проба III)	5	250	»	2,8	3,0	45,2	—	71,50	5,89	22,77	986	239	57:1

К ВОПРОСУ О РОЛИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ГЕНЕЗИСЕ УГЛЕЙ

К. К. СТРАМКОВСКАЯ

(Представлено проф. докт. техн. наук И. В. Геблером)

Несмотря на большое количество исследований в области генезиса твердых горючих ископаемых, до настоящего времени не дано исчерпывающего и убедительного ответа на вопрос о причине образования в природе углей различных технологических качеств. Большое значение в этом вопросе отводится гуминовым кислотам, однако о роли последних в генезисе углей в литературе приведены противоречивые положения [1 — 5].

Имеющиеся работы по искусственному воспроизведению процесса метаморфизма путем нагревания растительного материала [4], доплерита [6], торфа и бурого угля [7] (и другие работы) не отражают влияние многих факторов на дальнейшие превращения гуминовых кислот.

Целью настоящей работы является выяснение условий избирательно-го отщепления от гуминовых кислот воды и углекислоты и возможности образования при этом продуктов, подобных каменным углям.

В работе испытано влияние на процесс декарбоксилирования и дегидратации гуминовых кислот температуры (от 170 до 300°), давления (от 9 — 90 ата), времени нагревания (от 5 до 150 ч), физического состояния гуминовых кислот и кислотности среды.

Объектом исследования являлись гуминовые кислоты низинного торфа Таганского болота, Томской области. Испытывались сухие гуминовые кислоты, гуминовые кислоты в виде водного геля, а также растворимые и нерастворимые соли гуминовых кислот (гуматы натрия, аммония, кальция, бария). Так как известно, что соли органических кислот легче отдают углекислоту при их нагревании, а присутствие воды и высокое давление затрудняют реакции дегидратации, то возможно, что такие условия будут способствовать избирательному отщеплению углекислоты от молекулы гуминовых кислот.

Выделенные обычным путем гуминовые кислоты торфа нагревались при различных температурах: сухие — в открытых пробирках и в автоклаве (в парах воды) и обводненные — в специальных герметически закрывающихся стальных трубках. В последних гуминовые кислоты нагревались в присутствии воды или слабых (1 — 2%) растворов щелочей. Продукты декарбоксилирования промывались водой, а в опытах, где нагреванию подвергались соли гуминовых кислот, они еще обрабатывались слабой соляной кислотой и промывались водой, а затем производился их анализ. Полученные данные элементарного анализа обрабатывались в атомных соотношениях по методике Григорьева С. М. [4]. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Из полученных данных следует, что физическое состояние гуминовых кислот сильно влияет на дальнейший ход реакций. Так, сухие гуминовые кислоты (проба 1), подвергнутые нагреванию при температуре 170°, в течение 150 часов в парах воды дали продукт, почти не содержащий кислых веществ. В этом образце содержание углерода на горючую массу увеличилось с 58,37 до 71,20%, а содержание водорода уменьшилось с 5,12 до 4,0%. При нагревании в этих условиях на тысячу атомов углерода теря-

лось, примерно, пять атомов кислорода и девять атомов водорода, т. е. происходила главным образом дегидратация гуминовых кислот. Полученный продукт не спекался и дал выход летучих на горючую массу 44%. При нагревании сухих гуминовых кислот при атмосферном давлении и с отводом продуктов реакции также проходили преимущественно реакции дегидратации. Скорость процесса обуглероживания падает с продолжительностью нагревания.

Серия опытов с набухшими в воде гуминовыми кислотами показала несколько иную картину. При нагревании их в присутствии воды проходили преимущественно реакции декарбоксилирования. Так при температуре 170° и давлении 9 ата гуминовые кислоты теряли преимущественно кислород (12 атомов кислорода на один атом водорода в расчете на тысячу атомов углерода) и, кроме того, реакции имели большую скорость. При нагревании (проба II) в течение первых десяти часов при температуре 170° получен продукт, содержащий в расчете на горючую массу: углерода—69,55%, в то время, как для обуглероживания сухих гуминовых кислот до такого же содержания углерода при той же температуре потребовалось нагревание в течение 63 часов для пробы I и значительно больше для пробы II. При температуре 300° в течение 63 часов нагревания получен продукт с содержанием углерода 84,10%, водорода—6,41% и кислорода—9,45%. Гуминовые кислоты в этом продукте уже полностью отсутствовали. Образец получен в виде плотного кусочка и имел блестящую поверхность в месте излома. Выход летучих на горючую массу—44,2%, коксовый остаток—слипшийся. По количеству водорода этому продукту соответствует аналог в природе. Это так называемые сверхжирные каменные угли, которые содержат от 77,6 до 85% углерода и водорода от 5,3 до 6,4% [4], но полученный продукт обладал ничтожной спекаемостью, хотя исходные гуминовые кислоты, пока они находятся в виде геля, дают спекшийся плотный тигельный остаток.

При нагревании в герметически закрытых стальных трубках при температуре 170° в присутствии воды растворимые и нерастворимые соли гуминовых кислот торфа ведут себя одинаково: во всех случаях выделяется исключительно углекислота. Повышение температуры и в этом случае увеличивает скорость реакций, но, наряду с ускорением реакций декарбоксилирования, приобретают некоторое значение и реакции дегидратации. Так при температурах нагревания 200 и 250° терялось, примерно, 7—8 атомов кислорода на один атом водорода в расчете на тысячу атомов углерода. Полученный при этом продукт (проба II) содержал следы гуминовых кислот и имел следующий элементарный состав: углерода—77,55%, водорода—6,85%, кислорода—15,5%, т. е. был сильно обогащен водородом; выход летучих из него составлял—52,6%, коксовый остаток—слипшийся. По элементарному составу этому продукту аналогичны сапропеле-торфяные угли Иркутского бассейна, в которых количество углерода колеблется от 85 до 76,1%, а количество водорода от 5,9 до 7,8% [4].

Полученные данные показывают, что нагревание обводенных гуминовых кислот и их солей в области температур 170—300° и соответствующих этим температурам давлений водяных паров приводит к преимущественному декарбоксилированию их. Конечный продукт попадает по диаграмме С. М. Григорьева в область каменных углей с высоким содержанием водорода.

При испытании влияния кислотности среды на процесс декарбоксилирования и дегидратации гуминовых кислот выяснено, что при обуглероживании гуминовых кислот при температуре 200° и соответствующем давлении водяных паров в присутствии соляной кислоты были получены такие же результаты как и в опытах 15—17 приведенной таблицы, где кислая

среда создавалась собственно гуминовыми кислотами, т. е. была слабо-кислая. При переходе среды от кислой к щелочной реакции декарбоксилирования начинают преобладать над реакциями дегидратации.

Выводы

1. Избирательное отщепление углекислоты и воды от гуминовых кислот в процессе метаморфизма возможно, по-видимому, и без участия микроорганизмов.

2. Физическое состояние гуминовых кислот и обводненность среды оказывают огромное значение на дальнейший ход реакций в углеобразовательном процессе.

3. Сильно обводненная среда и присутствие гуминовых кислот в виде солей в торфянике способствуют избирательному декарбоксилированию в процессе метаморфизма и получению горючих ископаемых богатых водородом.

4. Сухие гуминовые кислоты в ходе метаморфизма подвергаются преимущественно дегидратации и, по-видимому, дают горючие ископаемые с малым содержанием водорода.

5. Один из главных факторов метаморфизма — температура оказывает огромное влияние на процесс обуглероживания гуминовых кислот. Чем выше температура, тем большее значение начинают приобретать реакции дегидратации, тем беднее полученный продукт водородом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. Издательство АН СССР, стр. 476, 474, 485, 1937.
2. Хрисанфова А. И. Труды ИГи ПН СССР, т. II, 278, 1950.
3. Титов Н. Г. Труды лаборатории геологии угля, Изд. АН СССР 6, 71, 1956.
4. Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых. Изд. АН СССР, 1955.
5. Григорьев С. М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. Изд. АН СССР, 1954.
6. Крейлен Д., Крейлен-Ван-Сельмс Ф. Химия и химическая технология. Переводы из иностранной литературы № 2, 119, 1957.
7. Забрамный Д. Т. Труды лаборатории геологии угля, Изд. АН СССР, 6, 83, 1956.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 стр.	электроноакцепторные	электронодонорные
21	11 стр.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 стр.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 стр.	азотприсводимых	азотприсводимых
33	7 стр.	акильных	алкильных
37	3 стр.	п-ацетаминобензальдегиду	п-ацетаминобензальдегида
38	23 стр.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 стр.	интенсивные	интенсивно
48	16 стр.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 стр.	анилину, уксусная	анилин + уксусная кислота
79	6 стр.	хлорный	ановый
93	2 стр.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 стр.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 стр.	Сульфат	Сульфит
118	11 стр.	ПН	АН
126	15 стр.	20—30	20—23
127	1 стр.	углем	угля
127	6 стр.	приведенных	приведенных
129	16 стр.	при температурах	при различных температурах
132	12 стр.	разделенный	раздельный
164	4 стр.	летучие горючие	летучие на горючую массу
169	9 стр.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 стр.	исходящую	нисходящую