

Член-корреспондент АН СССР Н. М. КАРАВАЕВ, К. В. ГРИГОРЬЕВА

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Современные представления о процессе выветривания твердых горючих ископаемых основываются на результатах исследования проб углей, отобранных с различных глубин зоны выветривания (¹⁻⁵). Однако эти данные не позволяют получить полного представления о характере превращений, совершающихся на разных этапах развития окислительного процесса, так как растворимые в воде продукты окисления уносятся грунтовыми водами и таким образом ускользают от внимания исследователя.

В этой связи изучение углей, выветривание которых было осуществлено при отрицательных температурах, представляет собой интерес, так как при соблюдении природных геохимических условий окисления угольных пластов они содержат в своем составе весь комплекс продуктов окислительного распада угольного вещества (кроме газообразных). Такое выветривание угольных пластов довольно часто наблюдается в северных широтах и в пределах отдельных зон распространяется на значительные глубины. В этом случае окисление смерзшегося угля доказывается присутствием в нем водорастворимых минералов (⁶⁻⁸).

Неясным остается вопрос о механизме проникновения кислорода в скованный льдом массив. Был ряд попыток разъяснить этот процесс (^{9, 10}), однако однозначного решения пока нет.

Водорастворимые органические вещества выветрившихся углей в зоне вечной мерзлоты были впервые исследованы Максимовым (¹¹⁻¹³), установившим в водной вытяжке аркагалинского угля наличие одноосновных и двусосновных жирных кислот, а также бензолкарбоновых кислот от фталевой до меллитовой.

В дальнейшем (^{14, 15}) было установлено присутствие в водных экстрактах значительных количеств окси- и кетокислот. Таким образом, мы имеем в настоящее время некоторое представление о составе водных экстрактов из углей, выветрившихся при отрицательных температурах. Нерастворимая же в воде часть продуктов выветривания почти не исследована.

В данном сообщении излагаются результаты исследования продуктов окисления, растворимых в спиртобензоле из аркагалинского каменного угля, залегающего в зоне вечной мерзлоты.

Состав исследуемой пробы был следующим: А° 4,5; S_{св} 0,2; V° 43,0 вес.%, C° 51,2; H° 33,7; N° 0,6; O° 15,5 ат.%. Уголь, отмытый от компонентов, растворимых в горячей воде, после обработки 5% HCl экстрагировался в аппарате Сокслета спиртобензолом. Параллельно была проведена экстракция необработанного соляной кислотой образца. Табл. 1 показывает, что около 2/3 веществ, экстрагируемых спиртобензолом, находятся в связанном с минеральной частью состоянии.

Из анализа солянокислого раствора после деминерализации следует, что железо и отчасти алюминий являются основными солеобразующими элементами, которые были разрушены соляной кислотой.

Для выяснения химической природы соединений, обусловивших столь сильное солеобразование при низких температурах, препараты, экстрагируемые из угля спиртобензолом, делились на фракции экстракцией спиртом в аппарате Сокслета. Растворимая в спирте часть после удаления растворителя экстрагировалась серным эфиром. Содержание функциональных групп в препаратах определено хемосорбционным методом.

Характеристика фракций спиртобензольного экстракта

№ фракции	Фракции	Выход, % на г. м. * угля		Функциональные группы, мг-экв./г		Элементарный состав, ат. %				Н/С (атомн.)
		из исходного	из обраб. HCl	COOH	OH	C ^r	H ^r	N ^r	O ^r	
1	Растворимая в спирте	9,9	28,8	—	—	43,8	41,8	0,5	13,9	0,96
	Растворимая в серном эфире	5,1	20,2	1,7	4,9	43,8	42,5	0,5	13,3	1,12
	Нерастворимая в серном эфире	4,8	8,6	2,9	2,8	43,6	38,8	0,5	17,0	0,89
2	Нерастворимая в спирте	0,2	1,2	1,5	3,3	46,7	38,5	0,6	14,2	0,82

* Здесь и в табл. 2 г. м. — горючая масса угля.

Из табл. 1 следует, что процесс деминерализации угля сопровождается резким увеличением компонентов, растворимых в серном эфире, что свидетельствует об их связи с минеральной частью угля. Вероятно, эта связь осуществляется через образование солей, являющихся производными реакций взаимодействия между продуктами выветривания и минеральной частью угля.

Возможность реакций обмена между минералом и органической кислотой в условиях вечной мерзлоты, по-видимому, обусловлена некоторым повышением температуры в зоне выветривания угля, следствием которого может быть образование жидкой фазы в виде пленки на поверхности угля, которая, вероятно, и служит необходимой средой для указанных реакций. Это предположение находится в согласии с наблюдениями, проведенными Тютюновым (⁹). Вторым фактором, определяющим скорость указанных реакций, является химическая активность кислых продуктов, образующихся в процессе выветривания угля.

Обращаясь к табл. 1, можно сказать, что особенности состава препаратов, растворимых в серном эфире, могут служить причиной их повышенной химической активности.

Для более детального изучения эти вещества были обработаны последовательно водой при 20 и при 95—100°. Вещества, растворимые в холодной воде, отсутствовали, в горячий же водный экстракт перешло 20% веществ (их характеристика дана в табл. 2). Это светло-коричневые аморфные соединения с отношением Н/С выше 1. Они содержат карбоксильные группы и фенольные гидроксилы, а также проявляют способность к образованию 2,4-динитрофенилгидразонов, растворимых в щелочи.

Из сказанного следует, что препараты, растворимые в горячей воде, представляют собой соединения, построенные по типу окиси и кетокислот, которые, вероятно, находились в угле не в свободном, а в связанном с минеральной частью состоянии, вследствие чего не были извлечены из угля водой перед деминерализацией соляной кислотой. Далее нерастворимый в воде остаток, который представлял собой плавкую красно-коричневую массу, был обработан 10% раствором NaHCO₃ при комнатной температуре; бикарбонатный экстракт подкисляли разбавленной HCl (10—12%), — выпавший осадок составил фр. 2. Не осаждаемые соляной кислотой компоненты были извлечены метилэтилкетонем при высаливании поваренной солью — фр. 3. Нерастворимый в бикарбонате остаток обозначен фр. 4 (см. табл. 2).

Для определения функциональных групп кроме хемосорбционного метода использованы методы исчерпывающего метилирования диметилсульфатом и метанолом, а также оксимирование для карбонильных групп (¹⁶).

№ фракции	Фракции	Выход, % на г. м. угля	Функциональные группы, мг-экв/г					Элементарный состав, ат. %					Н/С (атомн.)
			хемосорбционный метод		метилирование		окисление СО	Сг	Нг	Nг	(S + O)г (по разности)		
			COOH	ОН	COOH (метанолом)	ОН (диметилсульфатом)							
1	Растворимая в горячей воде	4	2,2	5,5	—	—	—	39,5	44,0	0,5	16,0	1,12	
2	Осаждаемая из бикарбонатного раствора HCl	10	2,6	4,5	2,5	4,0	2,7	46,0	38,8	0,5	14,4	0,84	
3	Экстрагируемая МЭК * из кислого раствора	1,0	—	—	0,6	2,9	2,8	41,8	42,4	0,6	15,2	1,02	
4	Нерастворимые в NaHCO ₃	4,5	0,6	4,9	0,5	3,8	2,3	41,2	47,5	0,5	10,8	1,15	

* Метилэтилкетон.

Согласно табл. 2, фр. 2 можно рассматривать как смесь соединений, построенных по типу окси- и кетокислот, что подтверждается ее способностью к образованию 2,4-динитрофенилгидразонов, растворимых в щелочи.

Характерной особенностью нерастворимой в бикарбонате фракции (4) является ничтожно малое содержание карбоксильных групп, вследствие чего кислые ее свойства должны определяться главным образом фенольной формой гидроксила или энольной формой карбонила. Доказательством последнего может служить несоответствие содержания гидроксильных групп, определенных различными методами, а также окраска спиртового раствора фракции в присутствии FeCl₃ в красно-фиолетовый цвет. По той же причине, вероятно, исчезает полоса поглощения при 1700 см⁻¹ в и.-к. спектре фракций, обработанных Ba(OH)₂, так как наличие карбонильных соединений убедительно доказывается химическими методами. Спектральное исследование препаратов, метилированных метанолом и диметилсульфатом, показало наличие водородных связей типа $\text{>CO} \cdots \text{HO}$ в обеих фракциях, что является характерным признаком оксикарбонильных соединений. Препарат, экстрагируемый метилэтилкетон из кислого раствора фр. 3 и представляющий собой плавкую темную массу, содержал карбонильные и гидроксильные группы, но практически был лишен карбоксиллов.

Из сказанного следует, что особенности химической природы компонентов, составляющих серноэфирный экстракт, позволяют говорить о них как о соединениях с высокой химической активностью, способных вступать в реакции обмена с минеральными компонентами в условиях низких температур.

В проведенном нами ранее исследовании (17) было высказано мнение, что окси- и кетокислоты различной степени сложности являются промежуточными продуктами при образовании водорастворимых продуктов выветривания угля. Для проверки этого предположения часть фракции, растворимой в серном эфире, была оставлена на длительное окисление кислородом воздуха при комнатной температуре.

Исследование ее после истечения 4 лет показало, что она нацело растворилась в холодной воде и имела следующий состав (ат. %): С 37,9; Н 41,0; N 0,3; O 20,8; Н/С 1,08. Этот препарат давал положительную реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином и содержал 3 мг-экв/г карбоксиллов и 7,5 мг-экв/г гидроксиллов.

Из сравнения приведенных результатов и данных табл. 1 следует, что в обоих случаях растворимые в серном эфире вещества имеют весьма близкие отношения Н/С и резкие различия в содержании кислорода. Это обстоятельство указывает на то, что в процессе хранения этих препаратов произошло окисление, которое сопровождалось главным образом присоединением кислорода с образованием новых количеств карбоксильных и гидроксильных групп. При этом наиболее интенсивно процесс присоединения кислорода шел в поверхностном слое, о чем свидетельствуют данные его элементарного состава (ат. %): С 34,3; Н 36,4; О 29,3 (по разности); Н/С 1,06.

Исследование средней пробы описанных выше препаратов на газовом хроматографе ХВ-1 и хроматографе «Цвет-1» при использовании в качестве стандартов 3% антрахинона и 3% дифенила показало, что, кроме растворимых в воде кето- и оксикислот, в продуктах окисления серноэфирного экстракта содержится 2,5% бензолкарбоновых кислот и 5% алифатических дикарбоновых кислот. Идентификация показала следующий состав бензолкарбоновых кислот (%): трикарбоновая 0,4; тетракарбоновая 0,7; пиромеллитовая 0,9; пентакарбоновая 0,9.

Среди алифатических дикарбоновых кислот присутствовали первые четыре представителя ряда (%): щавелевая 1,7, янтарная 1,5, глутаровая 0,9, адипиновая 0,9.

Из приведенных данных следует, что водорастворимые продукты окисления серноэфирного экстракта содержат в своем составе, наряду с кето- и оксикислотами различной степени сложности, также водорастворимые бензолкарбоновые и дикарбоновые кислоты, которые были определены в составе водного экстракта (14).

Суммируя сказанное, можно сделать заключение, что нерастворимые в воде производные выветривания угля при дальнейшем окислении превращаются в водорастворимые кето- и оксикислоты различной степени сложности, которые, в свою очередь, окисляются до водорастворимых карбоновых кислот.

Таким образом, подтверждается справедливость высказанного нами ранее (17) предположения о возможном превращении кето- и оксикислот, нерастворимых в воде, в водорастворимые кислоты различной степени сложности. Это обстоятельство может служить также доказательством стадийности процесса окисления твердого топлива в природных условиях, предполагаемого многими исследователями (1-5). Кроме того, показано, что среди нерастворимых в воде продуктов окисления угля есть большое количество соединений, способных вступать в реакции обмена с минеральной частью топлива и образовывать минеральные соли, а возможно и органо-минеральные комплексы.

Институт горючих ископаемых
Москва

Поступило
2 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Ф. Мефферт, Тр. Геол. комит., в. 60, 1910. ² Н. М. Караваев, И. Б. Раппопорт, В. А. Холлер, Хим. тверд. топлива, 4, № 3, 215 (1933). ³ Т. А. Кухаренко, З. А. Рыжова, Тр. Инст. горюч. ископ. АН СССР, 14, 44 (1960). ⁴ Т. А. Кухаренко С. Л. Любимова, Изв. АН СССР. ОТН, Металлургия и топливо, № 6, 154 (1961). ⁵ Т. А. Кухаренко, Л. Н. Екаторина, Тр. Инст. горюч. ископ. АН СССР, 14, 58 (1960). ⁶ Ю. А. Жемчужников, А. И. Гинзбург, Основы петрологии углей, Изд. АН СССР, 1960. ⁷ Е. С. Корженевская, Литологическая характеристика пород и состав углей Ленского бассейна, 1960. ⁸ Е. С. Корженевская, Тр. И.-и. инст. геол. Арктики, 112, 137 (1960). ⁹ И. А. Тютюнов, Процессы изменения и преобразования почв и горных пород при отрицательной температуре, Изд. АН СССР, 1960. ¹⁰ В. П. Тебенков, Тр. Н.-и. инст. геол. Арктики, 121, 124 (1962). ¹¹ О. Б. Максимов, Бюлл. Колыма, 28, № 2-3 (1948). ¹² О. Б. Максимов, Матер. по геол. Северо-Востока, № 6 (1949). ¹³ О. Б. Максимов, Матер. по геол. Северо-Востока, № 14 (1960). ¹⁴ Н. М. Караваев, В. А. Венер, К. В. Григорьева, ДАН, 161, № 5 (1965). ¹⁵ О. Б. Максимов, ДАН, № 2 (1965). ¹⁶ W. Blom, E. H. Edelhause, D. W. van Krevelen, Fuel, 36, № 2, 135 (1957). ¹⁷ К. В. Григорьева, Н. М. Караваев, Р. А. Венер, Хим. тверд. топлива, № 6 (1968).