

УДК 665.775: 542.06. 662.8:535

## ГРУППОВОЙ СОСТАВ КИСЛОТ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО УГЛЯ

**Носкова Л.П.**

*ФГБУН «Институт геологии и природопользования» ДВО РАН,  
Благовещенск, e-mail: noskova@ascnet.ru*

Низкокалорийные угли – перспективное сырье для получения химических продуктов, в частности для извлечения кислот, широко представленных в их органическом веществе. Сведения о строении и индивидуальном составе содержащихся в углях органических кислот являются основой их технологического использования. В работе охарактеризован состав двух групп соединений: карбоновых кислот растворимой части угля и гуминовых кислот, выделенных из остатка угольного вещества, не содержащего битумов. Установлено, что групповой состав карбоновых кислот представлен свободными соединениями и кислотами, связанными в виде сложных эфиров и солей. Они содержат насыщенные монокарбоновые кислоты  $C_{10}-C_{28}$  с высоким коэффициентом четности, дикарбоновые кислоты от  $C_6$  до  $C_{18}$ ; ненасыщенные пальмитолеиновую, олеиновую и линолеиновую кислоты; ароматические и дитерпеновые кислоты. Установлено, что структура гуминовых кислот исследуемого угля соответствует общему типу строения ГК, содержащихся в твердых горючих ископаемых. Они имеют полифункциональный состав и обладают физиологической активностью, оценка которой дана методом количественной  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии.

**Ключевые слова:** низкокалорийный бурый уголь, химическая переработка, битумы, карбоновые кислоты, гуминовые кислоты, функциональный состав

## THE GROUPING COMPOSITION OF ACIDS IN LOW-CALORIC COAL

**Noskova L.P.**

*Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences,  
Blagoveschensk, e-mail: noskova@ascnet.ru*

Acids of different chemical nature are present in the organic matter of the Sergeevka brown coal deposit. The study of their composition is necessary for technological use of coal, and also represents scientific interest in terms of the presence of the relic carboxylic acids. The paper features the composition of two compound groups: the carboxylic acids of soluble part of coal and the humic acid separated from residual coal matter free from bitumens. It is established that the grouping composition of the carboxylic acids is presented by free compounds and acids bonded in the form of the combined ethers and salts. The separated fractions contain a similar set of components but they differ in quantitative distribution. They comprise the saturated monocarboxylic acids  $C_{10}-C_{28}$  with high even ratio, dicarboxylic acids from  $C_6$  to  $C_{18}$ , non-saturated palmitoleic acid, oleic and linoleic acids, aromatic and diterpene acids. It is established that the structure of the humic acids of the study coal corresponds to the general type of the HA structure contained in the hard combustible minerals. They have semi-functional composition and physiological activity which is estimated by the method of  $^{13}C$  NMR spectroscopy.

**Keywords:** low-caloric brown coal, chemical processing, bitumens, carboxylic acids, humic acids, functional composition

Выявление сырьевого потенциала твердых топлив и их технологическое использование базируется на знаниях о химической природе и структурных особенностях их органического материала. Слабометаморфизованные бурые угли, обедненные теплотворными свойствами, все чаще рассматриваются как источник химических продуктов [2, 3, 7, 8]. Кислоты, широко представленные в органическом веществе (ОВ) низкокалорийных топлив, могут найти разнообразные сферы применения [1, 4, 6], а изучение их состава может пополнить знания о происхождении и условиях формирования твердых топлив [13, 14].

**Цель работы** – разделение органических кислот бурого угля Сергеевского месторождения на группы соединений в зависимости от химической природы и характера связей; изучение их фрагментного и индивидуального состава.

## Материалы и методы исследований

Исследованию подвергали образец низкокалорийного угля Сергеевского месторождения со следующим элементным составом, % на ОВ: С 66,1; Н 5,5; N 0,7; S 0,4; О (по разности) 27,3; Н/С 1,0. Извлечение растворимых компонентов из угля, необходимых для выделения карбоновых кислот, проводили в аппарате Сокслета бензолом – стандартным растворителем для выделения битумов. Сначала извлекали свободные битумы Б-1, затем из остаточного угля, деминерализованного 10%-ным раствором соляной кислоты, – связанные битумы Б-2. Более глубокое обеззоливание угольного остатка не проводили ввиду сложного состава освобождаемых при этом продуктов, из которых не удается выделить кислоты, поддающиеся идентификации [9]. Из освобожденного от битумов угля пирофосфатным методом (ГОСТ 9517-76) извлекали гуминовые кислоты (ГК), из которых выделяли растворимые в этиловом спирте гиматомелановые кислоты (ГМК) и нерастворимый остаток.

При изучении группового состава карбоновых кислот, согласно схеме [12], сначала извлекали свободные кислоты, обрабатывая битумы раствором

NaHCO<sub>3</sub>, затем после обработки 6M HCl – соединения, связанные в виде солей; а после омыления битумов 5%-ным спиртовым раствором KOH извлекали кислоты из состава эфиров. Полученные кислоты переводили в более летучие метиловые эфиры этерификацией диазометаном.

Элементный состав определяли на элементном анализаторе EA 1110. Инфракрасные спектры снимали на приборе *Perkin-Elmer «Spectrum One»* в таблетках с бромидом калия. ХМС-анализ метиловых эфиров карбоновых кислот осуществляли на приборе *Agilent 6890N* в области 15–500 а.е.м. на капиллярной колонке HP-5MS (30×0,25мм×0,25 мкм), программируя температуру от 100°C (выдержка в течение 2 мин) со скоростью 9°C/мин до 280°C (выдержка 18 мин). Газ-носитель – гелий (1 мл/мин), энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Идентификацию индивидуального состава осуществляли по библиотеке масс-спектров NIST-2 с надежностью более 90%. Количественные спектры ЯМР <sup>13</sup>C гуминовых кислот снимали по методике IGD (Inverse Gate Decoupling) на спектрометре Varian-VXR500S с рабочей частотой 125,6 МГц в 1%-ном растворе NaOD.

### Результаты исследований и их обсуждение

В процессе исследований из угля Сергеевского месторождения выделены две представительные группы органических кислот. Первая – это карбоновые кислоты, содержащиеся в растворимой фракции угля (битумах). Вторая группа включает гуминовые кислоты, извлекаемые из остатка угольного вещества, нерастворимого в органических экстрагентах.

Согласно экспериментальным данным (табл. 1), ОВ сергеевского угля содержит 15,1% свободных битумов, представляющих подвижную фазу угля. Деминерализация твердого остатка, полученного после их извлечения, позволяет освободить дополнительно 18,7% связанных с минеральными компонентами угля продуктов.

По результатам фракционирования установлено, что карбоновые кислоты содержатся в битумах в свободной форме (простые липиды) и в виде гидролитически неустойчивых солей и сложных эфиров.

Кислоты, содержащиеся в угле в несвязанном виде, могут частично осаждаться с его минеральными веществами в процессе углеобразования. Снижение стерических затруднений при деструкции органоминеральных связей в процессе обеззоливания угля позволяет выделить такие кислоты из минеральной матрицы. В целом среди кислот преобладают связанные соединения (табл. 1), а доминирующее значение имеют кислоты, включенные в состав сложных эфиров, поскольку битумы исследуемого угля на 60–70% представлены восковыми веществами [7], главными компонентами которых являются сложноэфирные фракции [10]. Их извлечение из энтбитуминированного обеззоленного угля также облегчается вследствие деполимеризации угольного вещества.

Анализ группового состава свободных кислот (табл. 2) свидетельствует о преимущественном значении насыщенных соединений нормального строения, более 50% которых приходится на дикарбоновые структуры C<sub>6</sub>–C<sub>18</sub>. Среди них преобладают кислоты, содержащие четное число углеродных атомов (рис. 1), однако доминирующую роль играет нечетный гомолог C<sub>9</sub>. В малых количествах присутствуют дикарбоновые кислоты изо-строения, а ароматические соединения данной фракции представлены фталевыми кислотами.

Около 30% фракции свободных кислот – монокарбоновые кислоты (МКК) от C<sub>10</sub> до C<sub>28</sub> с высоким коэффициентом четности. Концентрационный максимум их распределения приходится на компоненты C<sub>14</sub>–C<sub>18</sub>, но следует отметить преобладание в высокомолекулярной области нечетной трикозановой кислоты (рис. 2). Менее 6% составляют мононенасыщенные пальмитолеиновая, олеиновая и полиненасыщенная линолевая кислоты. В составе сергеевского угля впервые идентифицированы дитерпеновые кислоты.

Таблица 1

Выход продуктов экстракции

Уголь	Зольность, %	Битумы, % на ОВ	Карбоновые кислоты, %					
			свободные		в составе эфиров		в составе солей	
			на битум	на ОВ	на битум	на ОВ	на битум	на ОВ
Исходный уголь	22,3	15,1	3,81	0,57	12,25	1,85	2,39	0,36
Уголь без Б-1	27,20	–	–	–	–	–	–	–
То же, после деминерализации	21,63	18,7	2,25	0,42	8,93	1,67	3,51	0,65

Таблица 2

Групповой состав кислот по данным ХМС, отн. %

Соединения	Свободные кислоты		Кислоты в составе эфиров		Кислоты в составе солей	
	Б-1	Б-2	Б-1	Б-2	Б-1	Б-2
<i>Монокарбоновые кислоты</i>						
Насыщенные:	29,09	30,85	79,60	80,59	56,85	56,07
нормальные C <sub>10</sub> -C <sub>28</sub>	28,59	29,74	79,60	80,59	54,86	55,16
изо-строения C <sub>14</sub> -C <sub>19</sub>	0,50	1,11	–	–	1,99	0,91
Ненасыщенные:	5,69	5,70	7,91	6,95	10,73	9,61
<i>цис</i> -9-гексадеценовая	1,31	1,62	1,64	1,39	1,85	2,41
<i>цис</i> -9-октадеценовая	3,38	3,04	4,38	3,91	7,10	5,60
9,12-октадекадиеновая	1,00	1,03	1,89	1,65	1,77	1,63
Бензолкарбоновые:	0,35	0,57	0,86	1,07	–	0,95
бензойная	–	–	0,86	0,69	–	0,42
4-метилбензойная	0,35	0,57	–	0,38	–	0,53
Дитерпеновые:	4,26	5,45	–	–	10,28	12,36
дегидроабетиновая	0,54	1,35	–	–	6,92	6,64
7-оксодегидроабетиновая	3,72	4,09	–	–	3,36	5,72
Гептадеценовый альдегид	6,55	4,29	0,85	1,50	2,63	2,69
Дикарбоновые кислоты						
Насыщенные:	51,94	50,42	9,39	8,35	17,62	16,03
нормальные C <sub>6</sub> -C <sub>18</sub>	50,32	49,04	9,39	8,35	17,62	16,03
изо-строения C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,62	1,38	–	–	–	–
Ароматические:	2,07	2,72	1,39	1,53	1,89	2,29
фталевая	0,81	1,30	0,54	0,52	0,74	1,05
терефталевая	1,26	1,42	1,09	1,01	1,15	1,23

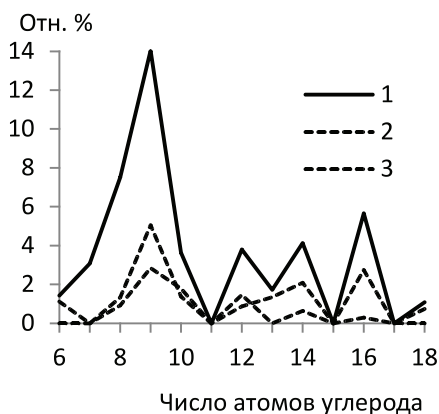


Рис. 1. Распределение дикарбоновых кислот: свободных (1), связанных в виде солей (2) и сложных эфиров (3) – по длине цепи

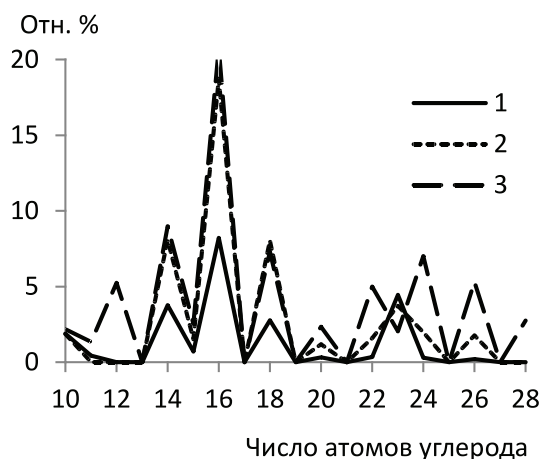


Рис. 2. Распределение монокарбоновых кислот: свободных (1), связанных в виде солей (2) и сложных эфиров (3) – по длине цепи

В составе связанных кислот присутствуют соединения тех же классов, что и среди свободных, но в других пропорциях. Так, в алифатической фракции доминирующее значение приобретают монокарбоновые кислоты, сохраняющие преобладание четных гомологов и тенденции распределения

по длине цепи (рис. 2). Кроме того, возрастает концентрация соединений C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> в основном за счет прироста доли пальмитиновой кислоты. По сравнению со свободными, фракции связанных кислот содержат больше непредельных алифатических структур. Кислоты, выделенные из состава солей,

отличаются значительным содержанием дегидроабетиновых соединений, количество которых возрастает в деминерализованном угле. Связанные в форме сложных эфиров кислоты представлены преимущественно МКК, состав которых обогащается высокомолекулярной фракцией  $C_{22}-C_{28}$ , но возможно присутствие кислот, содержащих до 36 атомов углерода, идентифицированных в работе [11].

**Таблица 3**  
Характеристика гуминовых кислот  
и их фракций

Показатель	ГК	ГМК	ГК без ГМК
Выход, % на ОВ	74,6	16,2	58,4
<i>Элементный состав, % на daf</i>			
C	58,29	63,84	54,38
H	5,11	6,71	4,94
N	0,95	0,43	1,27
O + S (по разности)	35,65	29,02	39,41
<i>Атомные отношения:</i>			
H/C	1,05	1,26	1,09
O/C	0,46	0,34	0,54
<i>Фрагментный состав по данным ЯМР <math>^{13}C</math></i>			
C = O	3,91	1,72	1,95
C <sub>хин</sub>	1,44	1,90	2,06
COO	5,03	4,28	4,95
C <sub>ар</sub> O	5,85	6,09	7,84
C <sub>ар</sub> + CH <sub>ар</sub>	27,78	20,36	23,80
C <sub>алк</sub> O	8,56	6,61	4,39
CH <sub>3</sub> O	2,92	3,18	0,63
C <sub>алк</sub>	44,51	54,85	49,37
Степень ароматичности, $f_a$	33,64	26,45	31,64
Физиологическая активность, $\Phi_1$	0,27	0,23	0,23

Гуминовые кислоты, выделенные из дебитуминированного угля, характеризуются высоким выходом (табл. 3), а их ЯМР спектры отличает наличие в диапазоне 160–220 ppm хорошо разрешенных сигналов алифатических альдегидов и кетонов, которым принадлежит около 4% содержания углерода. Всего различным кислородсодержащим группам принадлежит около 30% углерода, что указывает на полифункциональный состав ГК. Анализ данных показывает, что в составе ГК высока доля ароматических фрагментов (показатель  $f_a$ ), но преобладают насыщенные структуры. Показатель  $\Phi_1$ , рассчитанный по отношению

суммы активных функциональных групп и алкоксифрагментов к содержанию углеродзамещенных ароматических компонентов [5], свидетельствует о физиологической активности ГК сергеевского угля. Гиматомелановые кислоты являются более восстановленными продуктами по сравнению с ГК и их нерастворимой фракцией (высокий показатель H/C, большее содержание водорода и углерода, но меньшее – гетероэлементов). Они отличаются пониженной ароматичностью и содержат меньше функциональных групп, кроме метоксильных.

### Заключение

Разделение карбоновых кислот по видам связи позволило выделить три группы веществ: свободные кислоты; кислоты, связанные органоминеральными связями в составе солей; кислоты, включенные в ОВ угля в виде сложных эфиров. Выделенные фракции кислот, отличаясь источниками извлечения, содержат близкий набор индивидуальных соединений, что указывает на однородность построения органического материала исследуемого угля. Преобладание высших монокарбоновых кислот и присутствие дитерпеновых соединений является признаком формирования угля из высших растений. Доминирование четных жирных кислот позволяет предположить, что процесс углефикации протекал без воздействия высоких давлений и температур. О возможном влиянии бактерий на формирование угольного материала говорит присутствие нечетной трикозановой кислоты, а значительное присутствие дикарбоновых кислот, вероятно, связано с микробальным окислением МКК и углеводородов. Сведения о полифункциональном составе гуминовых кислот и прогноз их физиологической активности указывают на потенциал угля Сергеевского месторождения как источника гуминовых удобрений.

### Список литературы

1. Аронов С.Г., Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б. Получение из углей карбоновых кислот // Комплексная химико-технологическая переработка углей. – Киев: Техника, 1968. – 100 с.
2. Велопольски А.А. Перспективы производства бензолкарбоновых кислот из углей и родственных им веществ // Химия твердого топлива. – 1977. – № 5. – С. 44–48.
3. Гуминовые вещества в биосфере / под ред. Орлова Д.С. – М.: Наука, 1993. – 237 с.
4. Итоги и перспективы применения гуминовых препаратов в продуктивном животноводстве, коневодстве и птицеводстве // Сб. докладов; под ред. к.э.н., член-корр. РАЕН А.М. Берковича. – М., 21 декабря 2006.
5. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки // Химия. – М., 2000. – 408 с.

6. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 205 с.

7. Носкова Л.П., Рохин А.В., Сорокин А.П. Получение восков и гуминовых кислот из бурого угля Сергеевского месторождения // Химия твердого топлива. – 2007. – № 3. – С. 9–15.

8. Носкова Л.П. Экстракционная переработка низкокалорийного угля // Вестник ИрГТУ. – 2012. – Т. 68. – № 9. – С. 195–201.

9. Носкова Л.П. Ступенчатая экстракция бурого угля Сергеевского месторождения // Химия твердого топлива. – 2014. – № 4. – С. 12–17.

10. Носкова Л.П. Компонентный состав обессмоленного воска // Химия твердого топлива. – 2008. – № 5. – С. 70–75.

11. Носкова Л.П. Газохроматографический анализ алифатических фракций буроугольного воска // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 35–39.

12. Развигорова М., Ангелова Г. О составе и структуре органического вещества горючих сланцев месторождения Красава // Горючие сланцы. – 1984. – Т. 1. – № 2. – С. 119–125.

13. Черкасова Л.С., Мережинский М.Ф. Обмен жиров и липидов. – Минск: Изд-во министерства образования БССР, 1961. – 402 с.

14. Kvenvolden K.A. Normal fatty acids in sediments // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1967. – Vol. 44. – P. 628–636.

### References

1. Aronov S.G., Skljär M.G., Tjutjunnikov Ju.B. Poluchenie iz uglej karbonovyh kislot. V kn.: Kompleksnaja himiko-tehnologicheskaja pererabotka uglej. Kiev: Tehnika, 1968. 100 p.

2. Velopolski A.A. *Himija tverdogo topliva*, 1977, no. 5, pp. 44–48.

3. Guminovye veshhestva v biosfere / Pod red. Orlova D.S. M.: Nauka, 1993. 237 p.

4. Itogi i perspektivy primeneniya guminovyh preparatov v produktivnom zhivotnovodstve, konevodstve i pticevodstve // Sb. dokladov pod red. k.je.n., chlen-korr. RAEN Berkovicha A.M. M. 21 dekabrya 2006 g.

5. Kalabin G.A., Kanickaja L.V., Kushnarev D.F. Kolichestvennaja spektroskopija JaMR prirodnogo organicheskogo syrja i produktov ego pererabotki. M.: Himija, 2000. 408 p.

6. Kuharenko T.A. Okislennye v plastah burye i kamennye ugli. M.: Nedra, 1972. 205 p.

7. Noskova L.P., Rohin A.V., Sorokin A.P. *Himija tverdogo topliva*, 2007, no. 3, pp. 9–15.

8. Noskova L.P. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2012, T. 68, no. 9, pp. 195–201.

9. Noskova L.P. *Himija tverdogo topliva*, 2014, no. 4, pp. 12–17.

10. Noskova L.P. *Himija tverdogo topliva*, 2008, no. 5, pp. 70–75.

11. Noskova L.P. *Himija tverdogo topliva*, 2010, no. 5, pp. 35–39.

12. Razvigorova M., Angelova G. *Gorjuchie slancy*. 1984, T. 1, no. 2, pp. 119–125.

13. Cherkasova L.S., Merezhinskij M.F. *Obmen zhirov i lipidov*. Minsk: Izd-vo ministerstva obrazovanija BSSR, 1961. 402 p.

14. Kvenvolden K.A. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1967, Vol. 44, pp. 628–636.

### Рецензенты:

Иванов А.В., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией, ФГБУН «Институт геологии и природопользования» Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Благовещенск;

Егорова И.В., д.х.н., заведующая кафедрой химии, ФГБОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет», г. Благовещенск.