

УДК 552.57:66.094.3

Х.А.Исхаков, М.М.Колосова

## СОСТОЯНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В КАНСКО-АЧИНСКИХ УГЛЯХ

Органическая масса канского-ачинских углей характеризуется склонностью к самовозгоранию, что не позволяет перевозить эти угли на дальние расстояния, а также длительное время хранить на складах [4].

Другая особенность указанных углей, и вообще бурых углей, заключается в особенностях минералогического состава не-

бурых углях Канско-Ачинского бассейна содержание рабочей пластовой влаги, доходит до 43÷45%.

В этих условиях первоначальное количество минеральных компонентов, доставшееся торфам и бурым углам от растений, так называемая «материнская зола», может повыситься или понизиться в зависимо-

миновые образования в почвах, отмечает наличие в группе гумусовых веществ, углистых веществ, представляющих собой инертные включения, не принимающие непосредственного участия в почвенных процессах [6].

Очевидно, под «углистыми веществами» выступает допплерит – гумусовый коллоид,

Таблица

Максимальное содержание оксидов Ca и Mg в золе, A<sup>d</sup>,%

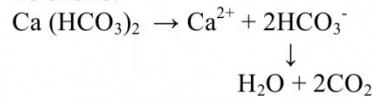
№ п/п	Материал	CaO	MgO	Сумма
1	Тополь[1]	66,5	8,2	74,7
2	Ель[1]	67,4	7,1	74,5
3	Торф[2]	55,7	4,97	60,14
4	Землистые бурые угли Днепровского бассейна [3]	35,4	8,2	43,6
5	Рурские бурые угли [2]	50,1	5,2	55,3
6	Восточно-Германские бурые угли [2]	40,0	6,0	46,0
7	Бурые угли Итатского месторождения Канско-Ачинского Бассейна [4]	31,8	3,4	35,2
8	Бурые угли Юропского месторождения Канско-Ачинского бассейна [4]	40,2	8,4	48,6
9	Каменные угли Ленинского месторождения Кузбасса [5]	7,8	2,9	10,7
10	Каменные угли Анжерского месторождения Кузбасса [5]	6,7	2,5	9,2

органической части, о чем косвенно можно судить по составу золы. Как видно из данных приведенной таблицы, в составе золы бурых углей около половины, а в некоторых случаях и более, приходится на оксиды кальция и магния; при этом на долю оксида кальция - от 73% до 93% от общего содержания, что объясняется большей растворимостью соединений кальция.

Так как «угли своим происхождением растениям соответствуют» (М. Ломоносов), то переход минеральных компонентов растений в торф и бурые угли - вполне естественный процесс в фазе так называемого диагенеза, когда углеобразательный материал представляет из себя довольно рыхлую коллоидную массу, находящуюся в водной среде. Даже в плотных

сти от водно-геологического режима залежи, состава дренируемой в ней воды.

В основном, количество минеральных компонентов повышается как за счет фильтрации тонких взвесей, так и путем сорбции и хемосорбции ионов электролитов. Например, растворимый в воде бикарбонат кальция может диссоциировать по схеме:



Ион кальция, взаимодействуя с карбоксильными и феноксильными группами гуминовых кислот, образует нерастворимые в воде соли – гуматы кальция вплоть до образования допплерита – твердого коллоида, содержащего в зольной части до 17% CaO [2].

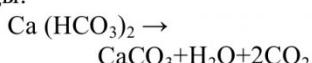
А.Возбуцкая, описывая гу-

функциональные группы которого заблокированы катионами кальция.

Однако, говорить, что допплерит не принимает участие в почвенных процессах будет ошибочно. В [7] допплерит рассматривается как гумусовый гель. В монографии [8] источники образования допплерита, гуминовые вещества, рассматриваются как коллоидные системы, следовательно, образования типа допплерита должны обладать одним из главных свойств коллоидов – способностями сорбентов, а это уже активность, при относительной химической устойчивости, что отмечалось Вернадским: «Гуминовые вещества – это очень устойчивые тела в природе, в биосфере, изменяющиеся химически лишь медленно и с большим трудом» [9].

Это положение подтверждают и современные исследователи [10]: «Гуминовые кислоты, как из почвы, так и из бурого угля, оказались весьма устойчивыми к трансформации почвенными микроорганизмами, связывание гуминовых кислот в органоминеральные глобулы, по-видимому, происходит за счет образования кальциевых (магниевых) мостиков».

Таким образом, надо полагать, что в бурых углях кальций находится как в составе карбонатов, так и в составе гуматов. Бикарбонат кальция разлагается уже при температуре кипения воды:



Это реакция образования накипи. Однако, разложение бикарбоната происходило и при температурах значительно ниже 100°C, здесь решающую роль играло время (миллионы лет) и процессы сорбции.

Сколько же в бурых углях связано кальция в виде гуматов? Однозначного ответа, естественно, быть не может. Кухаренко [11] для бурого угля Бородинского месторождения при выходе гуминовых кислот, равном 35,7%, после обработки соляной кислотой получила дополнительный выход гуминовых кислот равный 6,5% от массы остаточного угля. В работе [12] для рейнского бурого угля количество связанных гуминовых кислот найдено равным 53,9%, а свободных лишь 12,6%.

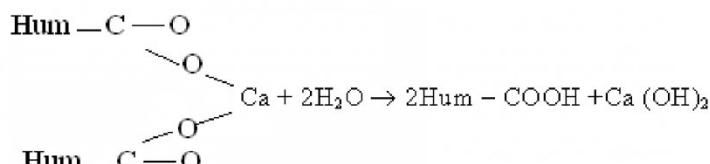
Только ли валентными связями обусловлено образование гуматов? Гринберг [13], останавливаясь на способности щелочноzemельных элементов к комплексообразованию, особо отмечает координационные соединения кальция, в которых лигандами являются органиче-

ские соединения ацетатного типа. Такая способность не исключается для гуминовых кислот, в первую очередь для фульвокислот, наиболее активных и растворимых в воде.

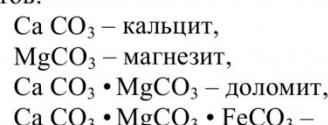
Итак, бурые угли Канско-Ачинского бассейна, в частности, Итатского месторождения в своем составе имеют как свободные гуминовые кислоты, так и связанные [11]. Какова же роль тех и других в почве, осо-

бенно в почвенных растениях и образования гумуса.

Что касается природных минеральных компонентов в составе бурого угля, они не могут оставаться инертными, будут взаимодействовать с почвенным раствором субстрата; в первую очередь произойдет реализация функциональных групп гуминовых соединений. Не исключен также гидролиз гуматов (рисунок), что ведет к деполимеризации гумусовых



бенно в предлагаемом нами зольно-угольном субстрате [14,15]? В золе углей кальций и магний находятся в виде оксидов и частично сульфатов. Что касается отвальной золы, подвергшейся гидратации уже начиная с гидрозолоудаления и при длительном нахождении в золоотвале, оксиды на конечной стадии будут в виде карбонатов и в меньшей мере в виде сульфатов:



анкерит,  
 $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс.

Щелочные оксиды дадут ряд растворимых соединений, которые будут усваиваться растениями, в том числе в виде фульватов калия и натрия, а могут уходить в подсубстратный слой и входить, как например ион калия, в состав гидрослюд (иллитов).

В любом случае минералы новообразований золы будут взаимодействовать с органической массой предлагаемого субстрата (зола + бурый уголь), в дальнейшем являясь основой для развития корневой системы

соединений, за исключением допплерита – весьма устойчивого соединения, в котором полимеризация зашла слишком далеко и подобно каменным углем, образовался гель необратимого характера.

#### Выводы

1. В отличие от каменных углей большинство бурых углей, как землистых, так и плотных, в минеральной части содержат большое количество соединений щелочно-земельных элементов, о чем говорит высокое содержание в золе оксидов кальция и магния.

2. Значительная часть ионов кальция связана в углях с органической массой в виде солей – гуматов кальция.

3. Полимеризация гуматов за счет валентных и координационных связей в конечном итоге ведет к образованию устойчивого углеподобного соединения – допплерита, образующегося как в почвах, так и в бурых углях.

4. В искусственном почвенном субстрате предполагается интенсивное взаимодействие компонентов угольной золы и бурого угля.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жемчужников Ю.А. Общая геология ископаемых углей. М.: Углехимиздат, 1948. 491с.
2. Lissner A., Thau A. Die Chemie der Braunkohle. B.I. Halle: WEB Wilhelm Knapp Verlag. DDR, 1956. 304S.

3. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т.1. М.: Углехимиздат, 1963. – 1210с.
4. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т.8. М.: Недра, 1964. 790с.
5. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т.7. М.: Недра, 1969. – 912с.
6. *Возбуцкая А.Е.* Химия почвы. М.: ВШ, 1968. 427с.
7. Геологический словарь. Т.1. М.: Недра, 1973. 486с.
8. *Славинская Г.В., Селеменев В.Ф.* Фульвокислоты природных вод. Воронеж: Воронежский ун-т, 2001. 165с.
9. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. М.: ВШ, 1998. 414с.
10. *Пуцикян Ю.Т., Шаповалов А.А., Степанов А.Л.* Гуминовые кислоты, как особый тип органоминеральных полимеров / Мат-лы XVII Международного съезда по общей и прикладной химии. 2003.
11. *Кухаренко Т.А.* Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 215с.
12. *Зиммербах О., Шнайдер Г.* Основы химии кокса. Харьков – Киев: Кокс и химия, 1933. 368с.
13. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. Л-М.: Госхимиздат, 1951. 464с.
14. *Христева Л.А., Ярчук И.И.* Использование торфа, выветрившихся каменных углей и углистых сланцев для получения гуминовых удобрений / Сб. Новые методы рационального использования местных топлив. – Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1959. С.167-173.
15. *Исхаков Х.А. и др.* Предпосылки для создания почвенного субстрата при рекультивации нарушенных земель / Сб. мат-в научно-пр. конференции. – Кемерово: АгроСибирь, 2005. – С.93-95.

□ Авторы статьи:

<b>Исхаков</b> Хамза Ахметович - докт. техн. наук, проф. , ведущий научный сотрудник Института угля и углехимии СО РАН	<b>Колосова</b> Марина Михайловна - канд. техн. наук, доц., зав. каф. химии Кемеровского Государственного сельскохозяйственного института
--	--

**УДК 54-386:[546.763+546.562+546.48+546.47]:547.298.1.  
Е.А. Герасимова, Т.Г. Черкасова**

## КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНАТОДИАММИНХРОМАТОВ (III) МЕДИ (II), КАДМИЯ (II), ЦИНКА (II) С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Одним из наиболее универсальных реагентов, применяемого в аналитической химии, является тетраизотиоцианатодиамминхромат (III) аммония (соль Рейнеке).

Это координационное соединение применяется для выделения аминов, аминокислот, комплексных катионов металлогорганических основа-

ний, давая с ними трудорастворимые, большей частью, хорошо кристаллизующиеся соли.

Соль Рейнеке используется также для количественного определения различных катионов металлов и органических аминов [1-4].

Данная работа является продолжением исследования координационных соединений, содержа-

Результаты химического анализа

Соединение	Вычислено, %			Найдено, %		
	Cr	NCS	Me	Cr	NCS	Me
[Cu(ДМФА) <sub>6</sub> ][Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	9,14	40,77	5,62	9,00	40,70	5,58
[Cd(ДМФА) <sub>6</sub> ][Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	8,77	39,12	9,44	8,68	38,05	9,41
[Zn(ДМФА) <sub>4</sub> ][Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	10,47	46,71	6,54	10,37	46,65	6,50

Таблица 1

### Характеристические полосы ИК спектра

Соединения	Частоты полос поглощения, см <sup>-1</sup>				
	v(CN)	v(CS)	δ(NCS)	v(NH <sub>3</sub> )	v(CO)
[Cd(ДМФА) <sub>6</sub> ][Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	2065	735	530	3265	1655
[Cd(ДМФА) <sub>6</sub> ][Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	2080	800	530	3255	1640
[Zn(ДМФА) <sub>4</sub> ][Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	2087	867	537	3293	1660

Таблица 2