# СОДЕРЖАНИЕ

\_

=

# Номер 1, 2021

Кинетическое изучение стадийности термического разложения различных углей Монголии	
О. Ю. Фетисова, П. Н. Кузнецов, Б. Пуревсурен, Б. Авид	3
Квантовохимическое моделирование взаимодействия катионов металлов IIA-группы с гуминовыми кислотами	
Т. А. Яркова, А. М. Гюльмалиев	11
Особенности распределения сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях Павловского месторождения (участок "Спецугли")	
В. И. Вялов, А. В. Наставкин, Е. П. Шишов	17
Геохимия породообразующих элементов и РЗЭ в Каа-Хемском угольном месторождении	
Н. Н. Янчат, Л. Х. Тас-оол	29
Получение угольного пека на основе жидких отходов газификации угля	
М. Д. Исобаев, Ш. А. Мингбоев, С. И. Рустамзода, М. Д. Давлатназарова	40
Физико-химические и электрофизические свойства углеродных материалов на основе гуминовых кислот	
Б. Т. Ермагамбет, Б. К. Касенов, М. К. Казанкапова, Ж. М. Касенова, Е. Е. Куанышбеков, А. Т. Наурызбаева	44
Высокотемпературное гидрирование фенольной фракции каменноугольной смолы АО "Шубарколь комир" свободным и связанным водородом в присутствии MoO3	
М. Г. Мейрамов	51
Получение моторных фракций углеводородов из биомассы — лузги подсолнечника	
В. Б. Ильин, Г. Б. Нарочный, А. Ф. Зубенко, А. А. Савостьянов, Р. Е. Яковенко	58
Пиролиз кофейной шелухи и пергамента	
В. М. Зайченко, М. И. Князева, А. Ю. Крылова, А. Б. Куликов, Ю. М. Фалеева	67

## Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing: https://publish.sciencejournals.ru*. В редакцию по *e-mail: glin-na@mail.ru* отправляется папка с материалами, оформленная в соответствии с редакционными правилами.

По техническим вопросам, возникающим в ходе использования системы, Вы можете обращаться по адресу: *publishingsystem@sciencejournals.ru*.

Редакция

УДК 541.124

# КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТАДИЙНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕЙ МОНГОЛИИ

© 2021 г. О. Ю. Фетисова<sup>1,\*</sup>, П. Н. Кузнецов<sup>1,\*\*</sup>, Б. Пуревсурен<sup>2,\*\*\*</sup>, Б. Авид<sup>2,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия <sup>2</sup> Институт химии и химической технологии Монгольской Академии наук, 13330 Улан-Батор, Монголия

> \*e-mail: fetisova@icct.ru \*\*e-mail: kpn@akadem.ru \*\*\*e-mail: bpurevsuren.icct@gmail.com \*\*\*\*e-mail: avidmas@gmail.com Поступила в редакцию 02.06.2020 г. После доработки 05.06.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

С помощью методов термического анализа (ТГ/ДТГ) исследован процесс термолиза углей Монголии различной степени метаморфизма. Установлена стадийность терморазложения в условиях программируемого нагрева до 1000°С в атмосфере аргона. На основе термогравиметрического анализа определены кинетические параметры пиролиза с помощью модельного (Коутса–Редферна) и безмодельного (Озавы–Флинна–Уолла) методов расчета. Установлено изменение энергии активации с увеличением степени разложения органической массы углей различной стадии метаморфизма. Выявлен кинетический компенсационный эффект, вероятно обусловленный многокомпонентным составом углей.

Ключевые слова: уголь, термическое разложение, дифференциальная термогравиметрия, кинетика, энергия активации, компенсационный эффект

DOI: 10.31857/S0023117721010035

### введение

Монголия располагает значительными запасами углей разной стадии метаморфизма. Возможности их технологической переработки еще мало изучены. За последние годы все большее внимание уделяется проблеме создания способов технологической переработки с получением высококачественных и экологически безопасных энергоносителей и сырья для производства различных материалов.

Из угля можно получать широкий ассортимент продуктов, в том числе химические вещества, включая ароматические углеводороды, которые находят широкое применение при производстве углеродных, полимерных и пластиковых материалов и композитов. В настоящее время потребности этих отраслей в би- и полициклической ароматике обеспечиваются преимущественно компонентами коксохимической смолы побочного продукта производства металлургического кокса для нужд черной металлургии.

В последние годы в большинстве стран наблюдается устойчивая тенденция уменьшения производства каменноугольной смолы из-за сокращения удельного расхода дорогостоящего металлургического кокса. Вместе с тем потребности в каменноугольной смоле как источнике ароматических углеводородов, требования к качеству непрерывно возрастают. Альтернативными процессами для их получения являются полукоксование углей и термическое растворение, которые позволяют получать широкий ассортимент углехимических продуктов как топливного, так и химического назначения.

Органическая масса углей содержит мономерные, олигомерные и мультимерные ароматические и гетероциклические молекулы, ассоциированные различными валентными сшивками и межмолекулярными взаимодействиями в полимероподобное твердое тело гетерогенного состава и нерегулярного пространственного строения. Вследствие сложного состава для создания эффективных и селективных процессов переработки важны детальные сведения о кинетике разложения их органической массы под действием температуры. При изучении кинетики пиролиза органических материалов широко используется термогравиметрический метод анализа (ТГА) как в изотермическом, так и в динамическом режи-

Месторождение/	1d 0%	vdaf oz	Эле	ементный	і состав і	мас. % на	daf	Показатель отражения
шифр образца угля	А, ⁄о	V *, 70	С	Н	Ν	S	O*	витринита, <i>R<sub>o</sub>,%</i>
Багануур/В	5.1	44.7	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4	0.41
Шиве-Овоо/S	18.7	44.8	73.1	4.3	1.0	0.9	20.7	0.46
Нарийнсухайт/ <i>N</i>	6.8	35.7	82.1	4.7		13.2		0.74
Тавантолгой/Т	8.2	27.7	87.8	5.2	1.2	0.4	5.4	1.12

Таблица 1. Характеристики состава и свойств образцов углей

\*По разности.

мах [1-3]. Широкое распространение получил экспрессный метод динамической термогравиметрии. Предложенные способы определения кинетических параметров неизотермического пиролиза можно разделить на модельные (modelfitting) и безмодельные (model-free) или изоконверсионные. При применении модельного метода достаточно провести одно термоаналитическое измерение (метод Фримана-Кэррола [4], Коутса-Редферна [5]). В общем случае задача определения констант сводится к подбору и "подгонке" математической модели для скорости реакции под экспериментально полученную кинетическую кривую или ее отдельные участки. Безмодельные методы расчета кинетических параметров (метод Киссинджера [6], Киссинджера-Акахира–Суноз [7], Озавы–Флинн–Уолл [8, 9]) требуют построения кинетических кривых при разных скоростях нагрева. К несомненному их достоинству можно отнести возможность определения кинетических характеристик для каждого значения конверсии вещества, т.е. для разных этапов разложения.

Математические модели, используемые для определения кинетических характеристик деструкции полимеров, в приложении к пиролизу углей, вызывают определенные трудности из-за их сложного строения, многообразия типов химических связей и одновременно протекающих реакций [1–3, 10], поэтому выработка рекомендаций для выбора и разработки адекватной кинетической модели пиролиза и формирование унифицированного банка данных кинетических характеристик являются важной исследовательской задачей.

Цель работы — исследование углей Монголии различной степени метаморфизма методами термического анализа и определение кинетических показателей термолиза с применением модельных (Коутса–Редферна) и безмодельных (Озавы–Флинн–Уолла) математических методов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования на угольных месторождениях Монголии (Багануур, Шиве-Овоо, Нарийнсухайт и Тавантолгой) были отобраны два образца бурых углей и два образца каменных углей. В опытах использовали измельченные (размер частиц <0.2 мм) и высушенные в вакуумном шкафу пробы. Влажность, зольность, содержание летучих веществ и показатель отражения витринита определяли по стандартным методикам. Элементный анализ осуществляли на анализаторе *FlashEA*<sup>TM</sup>1112.

Термогравиметрическое исследование проводили с помощью прибора *STA* 449 *F1 Jupiter* (*NETZSCH*, Германия) в корундовых тиглях в интервале температур от 30 до 1000°С в потоке аргона (скорость потока защитного и продувочного газов 20 и 50 мл мин<sup>-1</sup> соответственно). Обработка результатов измерений выполнена с помощью пакета программ "*NETZSCH. ProteusThermalAnalysis.*5.1.0", поставляемого с прибором. Кинетические характеристики определяли на основе TГ– данных при трех разных скоростях нагрева 5, 10 и 20 град мин<sup>-1</sup>.

Кинетическую обработку результатов ТГ/ДТГ анализа осуществляли с использованием двух методов расчета кинетических параметров: модельного (Коутса–Редферна, сокращенно КР) и безмодельного (Озавы–Флинн–Уолла, сокращенно ОФУ). Ранее указанные методы расчета кинетических параметров использовали при исследовании кинетики терморазложения лигнинов [11] и бурых углей [12].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика углей. Показатели технического анализа и элементный состав использованных углей приведены в табл. 1.

Все угли характеризуются низким содержанием серы и азота. Содержание кислорода, в зависимости от типа угля, составляет от 22.4 до 5.4%, углерода от 70.9 до 87.8%, что указывает на разную степень их метаморфизма.

Все угли относятся к витринитовому типу с содержанием витринита более 80%. Коэффициенты отражения витринита составляют от 0.41 для угля *В* до 1.12% для угля *T*, что отражает увеличение со-



**Рис. 1.** ТГ/ДТГ – кривые термолиза углей. Скорость нагрева 10°С/мин.

держания полиароматических фрагментов в указанном ряду углей и степень их метаморфизма. Образцы углей B и S не спекаются, угли N и T обладают спекающими свойствами с толщиной пластического слоя 10 и 18 мм соответственно.

Данные ТГ/ДТГ. На рис. 1 приведены кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализа, показывающие зависимость убыли массы и скорости убыли массы от температуры. Из анализа кривых можно выделить три основных температурных этапа разложения углей, приведенных в табл. 2. 1) Первый этап термолиза углей B и S характеризуется удалением влаги и окклюдированных газов в диапазоне температур:  $30-239^{\circ}$ С и  $30-254^{\circ}$ С, соответственно, с потерей массы 6.9%. Каменные угли N и T в указанном температурном интервале сравнительно устойчивы.

2) Второй этап соответствует процессу активного разложения органической массы углей с высокой скоростью выделения летучих веществ. На данном этапе происходит основная потеря массы: от 18.4 (для угля *T*) до 31.4% (для угля *B*). С ростом углефикации температуры максимума ос-

Образец	Температурный интервал, °С	$T_{\rm max}$ , °C	<i>V</i> <sub>max</sub> , %/мин	Убыль массы, %	Убыль массы, мас. % на <i>daf</i>	Коксовый остаток при 1000°С, мас. % на <i>daf</i>
	30-239	110	-0.65	6.90	7.3	
В	239-655	440	-1.61	31.37	33.2	55.0
	655-1000	—	-	6.67	7.1	
	30-254	110	-0.66	6.86	8.4	
S	254-653	440	-1.29	27.23	33.5	59.9
	654-1000	—	—	6.13		
	30-335	_		2.6	2.8	
N	335-738	510	-3.00	27.37	29.4	67.1
	738-1000	—	—	2.91	3.1	
	30-385	_	—	3.20	3.5	
Т	385-700	527	-2.80	18.42	20.2	74.7
	700-1000	—	-	3.72	4.1	

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа образцов углей

*Примечание*. *Т*<sub>max</sub> – температура максимальной скорости потери массы, *V*<sub>max</sub> – максимальная скорость потери массы. Прочерк – экстремумы не наблюдаются.

новного разложения смещаются от 440°С для бурых углей до 527°С для угля T (т.е. на 87°С) (табл. 2), что указывает на значительное уменьшение реакционной способности углей в процессе термодеструкции в указанном ряду.

3) Третий этап термолиза характеризуется медленными процессами дальнейшего разложения органических веществ. Низкометаморфизованные некоксующиеся угли *B* и *S* претерпевают более глубокую деструкцию, чем каменные *N* и *T*, величина коксового остатка для угля *B* уменьшается до 55.0%, против 74.7% для угля *T*.

Кинетическое исследование. Данные термогравиметрического анализа были использованы для расчета кинетических параметров термического разложения. Расчет основных кинетических параметров процесса выделения летучих веществ проведен с использованием двух методов: модельного (model-fitting) – Коутса–Редферна (КР) и безмодельного (model-free) – Озавы–Флинн– Уолла (ОФУ). Реакционная способность вещества может быть охарактеризована величиной энергии активации. Использование разных кинетических подходов предполагает получение более обоснованных величин энергий активации и других кинетических показателей.

Определение величины энергии активации основывалось на обобщенном выражении (1) скорости твердофазной реакции при неизотермических условиях:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha), \qquad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель (c<sup>-1</sup>),  $\beta$  — скорость нагрева (град мин<sup>-1</sup>),  $E_a$  — энергия активации (Дж · моль<sup>-1</sup>), R — универсальная газовая постоянная (Дж · моль<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>), T — температура (K),  $f(\alpha)$  — математическая модель безразмерной кинетической функции, зависящая от типа и механизма реакции. Величина  $\alpha$  в уравнении (1) есть относительная степень превращения угля,

определяемая как  $\alpha = \frac{m_s - m}{m_s - m_f}$ , где  $m_s$  и  $m_f$  – исход-

ная и конечная масса вещества, *m* — масса вещества в точке измерения.

Метод Коутса-Редферна. Основное уравнение:

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT},$$
(2)

где  $g(\alpha)$  — интегральная форма функции  $f(\alpha)$  (см. уравнение (1)).

Графическое представление уравнения (2) для определения кинетических параметров термогравиметрических кривых реакции первого порядка использует следующее уравнение:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT},$$
 (3)

где величина  $\ln \left[ -\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$  находится в линейной зависимости от 1/T. Энергия активации определяется по тангенсу наклона полученных прямых. Применимость выбранной модели оценивается квадратом коэффициента корреляции.

Из приведенных в табл. 3 результатов расчетов видно, что для углей *В* и *S* значения энергии активации непрерывно растут с увеличением степени конверсии, соответственно, от 50 до 203 и от 75 до 210 кДж · моль<sup>-1</sup>.

Для каменных углей N и T, после достижения  $\alpha = 0.353$  (462°С) и 0.378 (479°С), соответственно, наблюдается уменьшение энергии активации. Температурный интервал, характеризующийся пониженной энергией активации, для угля N примерно в 2 раза меньше, чем для угля T.

*Метод Озавы*—Флинн—Уолла. В основе метода ОФУ лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении α зависит только от температуры. При анализе неизотермической кинетики используют следующее уравнение:

$$\ln \beta_i = \ln \left[ \frac{A_{\alpha} E_{a}}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_{a}}{RT_{\alpha,i}} .$$
 (4)

Отношение логарифма скорости нагрева (ln $\beta$ ) к обратной температуре (1/*T*) представляет прямую линию с наклоном, равным  $-1.052E_a/R$ .

Данные табл. 4 демонстрируют изменение  $E_a$  в диапазоне от 33 до 350 (для угля *B*), 30–386 (для *S*), 119–398 (для *N*), 126–475 (для *T*) кДж · моль<sup>-1</sup>, а частотный фактор (ln*A*) – в диапазоне от 0.8 до 37.8; 5.7 – 41.5; 17.7 – 48.1; 20.4 – 52.7 с<sup>-1</sup> соответственно.

Рассчитанные значения показывают высокий коэффициент корреляции ( $R^2 \ge 0.997$ ) и обеспечивают хорошую сходимость с экспериментальными данными. Значительные изменения энергии активации в ходе пиролиза свидетельствуют о смене лимитирующих стадий протекающих реакций, что обусловлено многокомпонентным и полифункциональным составом углей. Полученные величины попадают в интервал значений, приведенных в обзорной работе [13].

На рис. 2 рассчитанные величины  $E_a$  представлены в зависимости от степени термического разложения углей  $\alpha$ . Видно, что в случае бурых углей B и S начальные стадии терморазложения протекают с низкой энергией активации, что может быть обусловлено расщеплением в первую очередь

Образец	Стадия	Температурный интервал, °С	Энергия активации, кДж/моль	Степень конверсии
	Ι	157-287	50	0.099-0.188
В	II	297-487	161	0.197-0.620
	III	497-707	203	0.642-0.896
	Ι	142-302	75	0.097-0.206
S	II	312-490	146	0.216-0.627
	III	502-722	210	0.651-0.904
	Ι	372-412	76	0.097-0.136
λī	II	421-462	252	0.155-0.353
11	III	473-533	100	0.391-0.573
	IV	540-733	154	0.586-0.904
	Ι	348-407	75	0.100-0.152
T	II	417-479	264	0.166-0.378
1	III	490-628	156	0.388-0.765
	IV	638-758	164	0.780-0.906

Таблица 3. Результаты кинетического анализа пиролиза углей методом Коутса–Редферна (*R*<sup>2</sup> ≥ 0.889)

**Таблица 4.** Энергии активации пиролиза углей ( $R^2 \ge 0.997$ )

Относитель-	Багануу	уp	Шиве-Он	300	Нарийнсул	хайт	Тавантол	гой
ная степень конверсии, α	$E_{\rm a}$ , кДж/моль	$\ln A$ , $c^{-1}$	$E_{\rm a}$ , кДж/моль	$\ln A$ , $c^{-1}$	$E_{\rm a}$ , кДж/моль	$\ln A$ , $c^{-1}$	$E_{\rm a}$ , кДж/моль	$\ln A$ , $c^{-1}$
0.1	33	0.8	30	5.7	119	17.7	126	20.4
0.2	60	7.2	64	9.3	268	41.1	329	52.0
0.3	140	20.4	144	22.0	255	37.3	329	49.3
0.4	190	28.4	197	29.5	202	26.6	324	46.7
0.5	200	28.2	235	34.0	171	20.3	156	17.2
0.6	210	28.3	271	37.6	246	30.1	157	16.5
0.7	208	25.8	294	38.2	300	36.7	218	24.2
0.8	232	26.7	298	35.0	357	43.5	379	42.1
0.9	350	37.8	386	41.5	398	48.1	475	52.7

наиболее слабых кислородсодержащих связей в углях. Дальнейшее разложение органической массы с выделением летучих веществ при повышении температуры протекает со все более высокой энергией активации, т.е. в процесс деструкции вовлекаются термически все более устойчивые молекулярные фрагменты.

Терморазложение каменных углей (*N* и *T*) описывается более сложными кинетическими кривыми. Начальные стадии деструкции протекают с более высокой энергией активации, чем в случае бурых углей. Это может быть связано с тем, что каменные угли содержат значительно меньше кислорода, уже на начальном этапе происходит деструкция более прочных С–С алифатических связей. При повышении температуры деструкции подвергаются все более прочные связи, включая

мостиковые сшивки между ароматическими фрагментами. Последующий этап разложения протекает с пониженной энергией активации. При разложении угля T этот этап начинается после достижения  $\alpha = 0.4$ , в случае угля N он наступает уже после  $\alpha = 0.2$ .

Одно из объяснений кинетических особенностей термолиза каменных углей в сравнении с бурыми может быть связано с тем, что разложение органической массы каменных углей приводит к образованию значительного количества поликонденсированных ароматических молекул и олигомеров. Последние, в силу низкой летучести, вместе с расплавленными битумами, содержащимися в исходных каменных углях, образуют жидкоподвижную пластичную массу, в которой диспергируются твердые разлагающиеся угольные



**Рис. 2.** Зависимость энергии активации ( $E_a$ ) от степени конверсии ( $\alpha$ ) углей в процессе термолиза.

частицы. С переходом термолиза в жидкую фазу значительно интенсифицируются конкурирующие процессы поликонденсации с зарождением и развитием нового твердого продукта – полукокса. В каждый момент реакции в пластической массе угля сосуществуют разлагающийся уголь, претерпевающая изменения жидкая фаза и образующаяся новая твердая фаза. Если на начальном этапе терморазложения ОМУ преобладал процесс деструкции, протекающий с повышенной энергией активации, то по мере накопления пластической массы и перехода реакции в жидкую фазу значительно интенсифицировались конкурирующие процессы поликонденсации, которые обычно экзотермичны [13] и протекают с невысокими энергиями активации.

Температурный диапазон существования пластического состояния различен для углей разной стадии метаморфизма. Уголь Тавантолгой, по данным Федоровой и Исмагилова [14], начинает размягчаться при температуре 429°С, затвердевание пластической массы происходит при 499°С, что практически соответствует температурному интервалу стадии термолиза с пониженной энергией активации. Для менее метаморфизованного угля N, судя по динамике энергии активации, он почти в два раза меньше. После отверждения пластической массы угольные частицы оказываются спекшимися в образовавшейся полукоксовой структуре. Дальнейшие реакции термолиза при повышении температуры происходят в твердой фазе с возрастающими значениями энергии активации, как и в случае твердофазного разложения бурых углей.

Возможно также, что стадия терморазложения каменных углей в температурном интервале пластического состояния и зарождения новой твердой фазы с пониженной величиной энергии активации может быть обусловлена влиянием диффузии жидких поликонденсированных ароматических молекул из объема спекшихся угольных частиц на их выход в газовую фазу.

Следует отметить, что каждый из используемых методов определения энергии активации в отдельности не всегда дает полностью удовлетворительные результаты. Основная причина тому – применение различных приближений и допущений в стремлении упростить модель расчета основных кинетических параметров. В связи с этим использование нескольких подходов для определения энергии активации термолиза углей способствует получению более надежных количественных результатов. Сравнение результатов расчета значений энергии активации пиролиза углей, методами КР и ОФУ (табл. 3 и 4 соответственно) показывает, что при приблизительно одинаковых конверсиях величины энергии активации по КР оказались меньше величин, полученных методом ОФУ, на 20-30%, при этом меньше и квадрат коэффициента корреляции. Кроме того, в литературе имеется ряд работ, в которых отмечены неудовлетворительные кинетические решения при применении model-fitting приемов [15, 16]. Вместе с тем для спекающихся углей оба метода выявляют уменьшение наблюдаемых энергий активации в области средних температур. Высокая корреляция экспериментальных данных ( $R^2 \ge 0.997$ ), полученных методом ОФУ, позволяет говорить о применимости предложенных безмодельных методов оценки кинетики пиролиза углей в выбранных условиях.



**Рис. 3.** Багануур (а), Шиве–Овоо (b), Нарийнсухайт (c), Тавантолгой (d). Зависимость величины предэкспоненциального множителя от энергии активации термолиза углей.

Выявлена корреляционная связь между величиной энергии активации и предэкспоненциальным множителем, рассчитанными методом ОФУ. Из рис. 3 видно, что для всех углей эта зависимость описывается уравнением линейной регрессии вида:  $\ln A = a + bE$ , где *a* и *b* – экспериментальные константы. Численные значения констант *a* и *b*, полученные обработкой данных методом наименьших квадратов, и соответствующие коэффициенты корреляции приведены в табл. 5.

Выведенные соотношения с высокими коэффициентами корреляции отражают проявление кинетического компенсационного эффекта, который может быть связан с различным содержанием определенных молекулярных групп в углях и с разной энергией активации их терморазложения.

#### выводы

Получены данные о составе и термических свойствах образцов углей монгольских месторождений различной степени углефикации. Методом термического анализа в динамическом режиме при различных скоростях нагрева изучена динамика разложения органической массы.

Образен угля	Константа компенс	ационного эффекта	Коэффициент
Sopused yills	а	b	корреляции, <i>R</i> <sup>2</sup>

Таблица 5. Экспериментальные константы в уравнении компенсационного эффекта в процессе термолиза углей

oopused ynn	а	b	корреляции, <i>R</i> <sup>2</sup>
В	0.1172	1.4853	0.902
S	0.1081	5.0424	0.929
N	0.1140	4.1505	0.896
T	0.1210	2.1519	0.809

По данным ТГ/ДТГ-анализа проведена оценка основного кинетического параметра реакции пиролиза — наблюдаемой энергии активации с использованием методов безмодельной (Озавы— Флинн—Уолла) и модельной (Коутса—Редферна) кинетики. Высокая корреляция экспериментальных данных ( $R^2 \ge 0.997$ ), полученных методом Озавы—Флинна—Уолла, позволяет говорить о применимости предложенного безмодельного метода оценки кинетики пиролиза углей в выбранных условиях.

Для углей разной степени метаморфизма с помощью безмодельного метода Озавы—Флинн— Уолла определены особенности изменения энергии активации реакций терморазложения углей, протекающих на разных этапах разложения органической массы.

С помощью данных методов определены значения энергии активации пиролиза углей при различных степенях конверсии, что позволяет подробно интерпретировать данные термического анализа, выделяя стадии пиролиза.

Установлено наличие кинетического компенсационного эффекта, выведены уравнения линейной регрессии энергии активации и предэкспоненциального множителя.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310220-0) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-53-44001) и в Институте химии и химической технологии Академии наук Монголии при финансовой поддержке фонда науки и технологии Монголии (грант № ШУГХ/ОХУ/-2019/13).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sangcheol Shin, Soo IkIm, Nam Sun Nho, Ki Bong Lee // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. P. 933.
- Xu Y., Zhang Y., Wang Y., Zhang G., Chen L. // React. Kinet. Mech. Cat. 2013. V. 110. P. 225.
- 3. *Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Попова Е.И., Любов В.К.* // XTT. 2016. № 3. С. 30. [Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50, no. 3, p. 167–176. https://doi.org/10.3103/S0361521916030095]. https://doi.org/10.7868/S0023117716030099
- Freeman E.S., Carrol B. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 394.
- 5. Coats A.W., Redfern J.P. // Nature. 1964. V. 201. P. 68.
- Kissinger H.E. // Analyt. Chem. 1957. V. 29. I. 11. P. 1703.
- Kissinger H.E. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1956. V. 57. P. 217.
- Flynn J., Wall L. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1966. V. 4. P. 323.
- 9. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38. P. 1881.
- Du Z., Sarofim A.F., Longwell J.P. // Energy and Fuels. 1990. V. 4. P. 296.
- 11. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Чесноков Н.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 289. [Kinetics and Catalysis, 2019, vol. 60, no. 3, p. 273–280. https://doi.org/10.1134/S0023158419030054]. https://doi.org/10.1134/S0453881119030055
- 12. Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н., Чесноков Н.В. // Химия в инт. уст. развития. 2019. Т. 27. № 6. С. 677. https://doi.org/10.15372/KhUR2019190
- Solomon P.R., Serio M.A. and Suuberg E.M. // Coal pyrolysis: Experiments, Kinetic rates and Mechanisms. Progress in Energy and Combustion Science. 1992. V. 18. P. 133.
- 14. Фёдорова Н.И., Манина Т.С., Исмагилов З.Р., Авид Б. // ХТТ. 2015. № 3. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 3, p. 129–134. https://doi.org/10.3103/S0361521915030064].
- 15. Ashraf A., Sattar H., Munir S. // Fuel. 2019. V. 240. P. 326.
- Masnadi M.S., Habibi R., Kopyscinski J., Hill J.M., Bi X., Lim C.J., Ellis N., Grace J.R. // Fuel. 2014. V. 117. P. 1204.

УДК 662.73

# КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ IIA-ГРУППЫ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. Т. А. Яркова<sup>1,\*</sup>, А. М. Гюльмалиев<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, 117997 Москва, Россия <sup>2</sup> ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119071 Москва, Россия

\*e-mail: tat772003@list.ru \*\*e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru Поступила в редакцию 25.04.2020 г. После доработки 22.05.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

Квантовохимическим методом РМ6 выполнен расчет термодинамических характеристик реакций взаимодействия калиевых солей гуминовых кислот с катионами металлов IIA-группы. Выявлено, что термодинамически разрешенным является взаимодействие фенолят-анионов гуминовых кислот с катионами бария, бериллия и кальция из растворов их хлоридов. Даны рекомендации по использованию гуматов калия в качестве ионообменных агентов для уменьшения жесткости воды.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, жесткость воды, катионы металлов IIA-группы, квантовохимический расчет

DOI: 10.31857/S0023117721010102

Элементы IIА-группы периодической системы элементов в природе встречаются в виде минеральных солей: сульфатов, карбонатов, галогенидов ввиду их высокой реакционной способности, которые (гипс, известняк, доломиты, флюорит) проникают в природные водные бассейны. Помимо этого, микробиологические процессы, идущие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий могут служить причинами появления в воде ионов металлов IIА-группы. Ионы кальция (Ca<sup>2+</sup>), магния (Mg<sup>2+</sup>) и других металлов обуслов-ливают жесткость воды, величина которой в пресных природных водоемах не постоянна и меняется под действием внешних факторов (таяние снега, засушливое лето, дожди и др.), пределы изменения этой величины в среднем составляют от 100-200 до нескольких г-экв/л. Сульфаты, хлориды и нитраты магния и кальция, растворенные в воде, являются причиной образования постоянной или некарбонатной жесткости воды. Они выпадают в осадок исключительно при полном испарении воды. Временная жесткость характеризуется присутствием в воде наряду с катионами Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> гидрокарбонатных или бикарбонатных анионов (НСО<sub>3</sub>). При кипячении воды гидрокарбонаты разлагаются, образуя плохо растворимый карбонат кальция, углекислый газ и воду. На практике не учитывается незначительное влияние содержания бария (Ba<sup>2+</sup>) на показатель жесткости воды.

Устранение жесткости воды в настоящее время производится при помощи кипячения (термоумягчение), добавления химических реагентов, способных образовать в ходе реакций ионного обмена нерастворимые, выпадающие в осадок соли (реагентное умягчение), обратного осмоса, катионирования, электродиализа. Каждый из этих способов имеет как свои достоинства, так и ограничения использования. Для удаления катионов металлов IIА-группы, а также подавления болезнетворной микрофлоры, представляет интерес использование торфа, бурого угля, гуминовых кислот различного генезиса, а также препаратов на их основе в качестве ионообменников [1-3]. Основным параметром, определяющим ионообменные свойства материала, является сорбционная емкость, обусловленная содержанием способных к ионному обмену функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, аминогрупп), а также природой "улавливаемого" иона. Экспериментальные исследования сорбционной способности гуминовых кислот проводились ранее, но были направлены на извлечение катионов тяжелых металлов, поэтому не дают ответа на вопрос, какие структурные фрагменты природных соединений обеспечивают их пригодностьк практическому использованию в этой области. Выявлено, что прочность и природа связи соединений металлов с гуминовыми кислотами определяются преимущественно механизмом взаимодействия иона металла с функциональными группами природных полимеров, магнитными свойствами металла и зависят от содержания в гуминовых кислотах свободных центров, способных связать металл (прежде всего –СООНи –ОН-групп) [4].

Умягчение воды гуминовыми кислотами может осуществляться различными способами:

 – за счет образования комплексов металлов, в которых лигандами являются гуминовые кислоты или сорбции катионов металлов этими природными соединениями;

 – благодаря ионообменным свойствам гуматов – проведением замены катионов натрия или калия на катионы металлов IIA-группы.

Для оценки возможности использования гуминовых вешеств в качестве катионообменников для умягчения воды требуется проведение расчетов по установлению зависимости энергии Гиббса  $\Delta G$  и энтальпии  $\Delta H$  реакций их ионного обмена с катионами металлов ПА-группы на модельных структурах гуматов с помощью квантовохимического метода. Метод РМ6 – один из последних вариантов полуэмпирических методов для расчета электронной структуры объемных молекулярных систем (в том числе природных полимеров нерегулярного строения), входит в перечень программ пакета "GAUSSIAN". Отметим, что за последние 150 лет исследователями были предложены различные структурные модели, отражающие строение гуминовых кислот, некоторые из них, отчасти, умозрительные. Считаем, что в отношении этих природных соединений достоверно можно говорить только о наличии отдельных функциональных групп, подтвержденных физико-химическими методами исследования. Ранее [5] на основании расчетов была предложена среднестатистическая структурная иллюстративная модель гуминовых кислот торфяного происхождения, тождественная элементарному фрагменту структуры гуминовых кислот, где минимизацией полной энергии структурной модели, варьированием валентных углов и межатомных расстояний квантовохимическим методом РМ6 была рассчитана электронная структура гуминовых кислот. В данной работе эта модель, с небольшими изменениями, использована для оценки эффективности реакции обмена калиевых солей гуминовых кислот (Г) по карбоксильным – СООН и фенольным группам – ОН на катионы металлов IIА-группы Be<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>. Очевидно, что диссоциация гуматов калия в водном растворе протекает по следующим схемам:

$$\label{eq:GCOOK} \begin{split} \Gamma \text{COOK} &\to \Gamma \text{COO}^- + \text{K}^+, \\ \Gamma \text{COK} &\to \Gamma \text{CO}^- + \text{K}^+. \end{split}$$

Для построения моделей реакций, протекающих между гуматами калия и солями металлов IIA-группы, в качестве анионов были выбраны хлорид-ионы, обусловливающие растворимость рассматриваемых соединений в воде:

$$2\Gamma COOK + MCl_2 \rightarrow M(\Gamma COO)_2 + 2KCl_2$$

$$2\Gamma COK + MCl_2 \rightarrow M(\Gamma CO)_2 + KCl_1$$

где  $M = Be^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ .

Проводимое исследование направлено на получение результатов, позволяющих:

 установить приоритет захвата катионов металлов IIА-группы из растворов их солей гуминовыми кислотами;

 выяснить природу функциональных групп, связывающих ионы металла.

Квантовохимические расчеты выполнялись методом РМ6 для получения оптимизированных структурных моделей гуминовых кислот и их соединений с металлами, энтальпии *H* и энергии Гиббса *G* каждого компонента, определенных по формулам:

термическая внутренняя энергия

$$E_{\text{терм}} = E_0 + E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{колеб}}, \tag{1}$$

- термическая энтальпия

$$H_{\rm repM} = E_{\rm repM} + pV, \tag{2}$$

- энергия Гиббса

$$G_{\rm Tepm} = H_{\rm Tepm} - TS, \tag{3}$$

где  $E_0$  — энергия нулевых колебаний,  $E_{\text{пост}}$ ,  $E_{\text{вращ}}$ ,  $E_{\text{колеб}}$  — энергии поступательного, вращательного и колебательного движений молекулы соответственно, p — атмосферное давление, T — температура при стандартных условиях (298 K), V — объем, S — энтропия.

Далее, по первому следствию из закона Гесса, энтальпия реакции  $\Delta H_{\rm p}$  может быть вычислена как разность между суммой теплот образования из простых веществ продуктов реакции и исходных компонентов:

$$\Delta H_p = \sum_i H_{\text{продук}} - \sum_i H_{\text{исходн}}.$$
 (4)

Энергия Гиббса  $\Delta G_{\rm p}$  химической реакции, являясь изменением термодинамической функции состояния системы, рассчитывается по разности:

$$\Delta G_p = \sum_i G_{\text{продук}} - \sum_i G_{\text{исходн}}.$$
 (5)

По значениям энергий Гиббса реакций ( $\Delta G_p$ ) можно вычислить константы равновесия  $K_p$ :

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_p}{RT}\right).$$
 (6)

Результаты расчетов по формулам (1)–(5) приведены в табл. 1–3. Получены теоретические ИК-спектры солей металлов с гуминовыми кислотами.



**Таблица 1.** Результаты квантовохимических расчетов молекул ГСООК и ГОК методом *РМ*6 (данные по энтальпии *H* и свободной энергии Гиббса *G* приведены в ккал/моль)

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование реакций связывания щелочноземельных элементов гуминовыми кислотами проводили на модельных реакциях. В качестве структуры гуминовой кислоты приняли фрагмент структуры, предложенной в работе [5]. Для проведения расчетов выбрали вариант строения макромолекул, содержащий реакционноспособные функциональные группы, связывающие катионы металлов, у ароматических колец (табл. 1). Результаты расчетов энергии Гиббса и энтальпии модельных реакций связывания металлов IIАгруппы щелочными соединениями гуминовых кислот через карбоксильные и фенольные функциональные группы, представлены в табл. 1–5.

В табл. 1 приведен теоретический ИК-спектр исходной модельной структуры гуминовых кислот с расшифровкой частот поглощения -C-H-и  $-C-OH_{ap}$ -, -C-COOH-связей, наличие которых является решающим для взаимодействия с рассматриваемыми металлами. Стоит заметить, что полученный спектр типичен встречающимся в литературных источниках [6, 7]. По изменению ИК-спектров можно судить об изменении интенсивности частот поглощения при связывании катионов металлов. В табл. 1 также приведены оптимизированные структуры, энергии Гиббса (G = -126.5 ккал/моль) и энтальпии (H = -64.9 ккал/моль) модели гуминовой кисло-

ты с анионом калия, связанным карбоксильной (ГСООК) и фенольной (ГСОК) группами.

В табл. 2 и 3 приведены оптимизированные структуры, энергии и ИК-спектры продуктов взаимодействия гуминовых кислот с катионами металлов IIA-группы посредством карбоксильных  $M(\Gamma COO)_2$  и фенольных  $M(\Gamma CO)_2$  групп соответственно. Для количественной оценки константы равновесия реакций связывания катионов металлов гуминовыми кислотами рассмотрена природа аниона водорастворимой соли.

В табл. 4 приведены расчетные значения энтальпии и энергии Гиббса хлоридов металлов IIА-группы, вычисленные при оптимизации геометрии молекул солей, что позволило определить *K*<sub>p</sub> (табл. 5) реакций связывания этих металлов из водных растворов их хлоридов гуматами калия. В табл. 5 также приведены энергии Гиббса и энтальпии суммарных реакций, которые позволяют провести сравнительный анализ эффективности их протекания. Следует отметить, что значения энергии Гиббса и энтальпии для каждой молекулы вычислены при стандартных условиях. Анализ данных табл. 5. показывает, что отрицательная величина энергии Гиббса характерна для процессов взаимодействия фенолятов калия с хлоридами бериллия, кальция и бария, следовательно, именно эти реакции будут протекать самопроизвольно. Изменение энтальпии в реакциях фенольных гидроксилов гуминовых кислот с катионами



Таблица 2. Результаты расчетов электронной структуры соединений металлов Be, Ba, Ca, Mg, Sr с гуминовыми кислотами через карбоксильную группу, ккал/моль

*Примечание*. На всех спектрах абсцисса – волновое число, см<sup>-1</sup>, ордината – интенсивность, км/моль.

Таблица 3. Результаты расчетов электронной структуры соединений металлов Be, Ba, Ca, Mg, Sr с гуминовыми кислотами через фенольную группу, ккал/моль



Примечание. На всех спектрах абсцисса – волновое число, см<sup>-1</sup>, ордината – интенсивность, км/моль.

Формула хлорида	Н	G
KCl	-50.6	-67.7
BeCl <sub>2</sub>	-84.0	-102.0
MgCl <sub>2</sub>	-85.0	-104.3
CaCl <sub>2</sub>	-99.1	-119.3
SrCl <sub>2</sub>	-110.6	-132.3
BaCl <sub>2</sub>	-114.8	-137.8

Таблица 4. Расчетные значении энтальпии Н и энергии Гиббса С хлоридов металлов ПА-группы, ккал/моль

**Таблица 5.** Значения энергии Гиббса  $\Delta G_p$ , константы равновесия  $K_p$  и энтальпии  $\Delta H_p$  модельных реакций связывания металлов IIA-группы гуматами калия посредством карбоксильных и фенольных групп

Реакция	$\Delta G_{p}$ , ккал/моль	$K_p$	$\Delta H_p$ , ккал/моль
$2\Gamma COOK + BeCl_2 \rightarrow Be(\Gamma COO)_2 + 2KCl$	156.5	$1.78 \cdot 10^{-115}$	144.9
$2\Gamma \text{COOK} + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\Gamma \text{COO})_2 + 2\text{KCl}$	149.5	$2.41 \cdot 10^{-110}$	147.0
$2\Gamma COOK + CaCl_2 \rightarrow Ca(\Gamma COO)_2 + 2KCl$	115.2	$3.40 \cdot 10^{-85}$	112.4
$2\Gamma COOK + SrCl_2 \rightarrow Sr(\Gamma COO)_2 + 2KCl$	128.2	$1.00\cdot10^{-94}$	3.0
$2\Gamma COOK + BaCl_2 \rightarrow Ba(\Gamma COO)_2 + 2KCl$	43.0	$2.96 \cdot 10^{-32}$	-118.1
$2\Gamma COK + BeCl_2 \rightarrow Be(\Gamma CO)_2 + 2KCl$	-12.4	$1.24 \cdot 10^9$	-6.9
$2\Gamma COK + MgCl_2 \rightarrow Mg(\Gamma CO)_2 + 2KCl$	16.6	$6.74 \cdot 10^{-13}$	15.3
$2\Gamma COK + CaCl_2 \rightarrow Ca(\Gamma CO)_2 + 2KCl$	-55.3	$3.53\cdot10^{40}$	8.3
$2\Gamma COK + SrCl_2 \rightarrow Sr(\Gamma CO)_2 + 2KCl$	17.5	$1.47 \cdot 10^{-13}$	21.5
$2\Gamma COK + BaCl_2 \rightarrow Ba(\Gamma CO)_2 + 2KCl$	-145.5	$4.84\cdot10^{106}$	-151.9

бериллия и бария также отрицательное, в случае с катионом кальция — незначительно больше нуля, что вкупе с отрицательной энергией Гиббса этого процесса делает протекание реакции термодинамически возможным без дополнительного сообщения энергии системе. Таким образом, ряд извлечения катионов металлов из раствора будет иметь следующий вид:  $Ba^{2+} > Be^{2+} > Ca^{2+}$ .

#### выводы

1. Гуминовые кислоты могут быть рекомендованы для уменьшения жесткости воды как ионообменные материалы, они могут работать как Кобменные катиониты. Рекомендуемая область использования гуматов — очистка природных вод от катионов бария, бериллия и кальция, обычно превалирующих в водных бассейнах.

2. Исследование термодинамической вероятности взаимодействия катионов металлов IIА-группы с карбоксильными группами гуминовых кислот показывает, что энергии Гиббса  $\Delta G_p$  и энтальпии  $\Delta H_p$ , всех реакций, кроме реакции образования Ba(ГСОО)<sub>2</sub> ( $\Delta H_p = -118.1$  ккал/моль), имеют положительные значения, следовательно, не могут протекать самопроизвольно.

3. Взаимодействие фенольных гидроксилов с катионами бериллия, кальция и особенно бария

возможно с точки зрения рассчитанных термодинамических функций.

Таким образом, согласно результатам расчета  $\Delta G_p$ ,  $K_p$  и  $\Delta H_p$ , гуминовые кислоты могут выступать в роли катионитов благодаря наличию гидроксильных групп, расположенных у ароматических фрагментов (фенольных гидроксилов).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Яркова Т.А.* // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 3 (83). С. 46.
- Яркова Т.А. Химическая модификация структуры торфяных гуминовых кислот с целью повышения их биологической и сорбционной активности: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ, 2007. 138 с.
- 3. *Геблер И.В., Страмковская К.К. //* Изв. Томск. политехн. ин-та. 1956. Т. 83. С. 240.
- Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Монич Г.С., Стригуцкий В.П., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. // Вестн. БГУ. Сер. 2: Химия. Биология. География. 2012. № 2. С. 12.
- Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2012. № 5. С. 3. [SolidFuelChemistry, 2012, vol. 46, no. 5, p. 278. https://doi.org/10.3103/S0361521912050138].
- Мартыненко С.В., Стекольников К.Е., Котов В.В., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. № 2. С. 199.
- Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // XTT. 2011. № 4. C. 49. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, no. 4, p. 261. https://doi.org/10.3103/S0361521911040136].

УДК 553.96:553.493:552.57

# ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ГЕРМАНИЮ ПРОМЫШЛЕННО ЦЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ ПАВЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УЧАСТОК "СПЕЦУГЛИ")

© 2021 г. В. И. Вялов<sup>1,2,3,\*</sup>, А. В. Наставкин<sup>3,\*\*</sup>, Е. П. Шишов<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, 199106 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", 344006 Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: vladimir\_vyalov@vsegei.ru \*\*e-mail: nastavkin@sfedu.ru \*\*\*e-mail: e-shishov@mail.ru Поступила в редакцию 04.06.2020 г. После доработки 28.06.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

С применением методов масс-спектрометрии и лазерного микроанализа изучены содержание и распределение сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях участка "Спецугли" Павловского буроугольного месторождения в Приморье. Установлены содержания целого ряда металлов на уровне минимально промышленных в традиционных типах руд. Выделены геохимические ассоциации промышленно ценных металлов и других элементов-примесей. Максимальные концентрации многих микроэлементов отмечены в малозольных углях. Изучено распределение ряда элементов-примесей в угольном веществе и мацералах углей и сделаны выводы о генезисе микроэлементов.

Ключевые слова: промышленно, потенциально ценные микроэлементы, элементы-примеси, концентрация, масс-спектрометрия, лазерный микроанализ

DOI: 10.31857/S0023117721010084

### **ВВЕДЕНИЕ**

Особенности распределения германия в углях Павловского месторождения на участке "Спецугли" описаны ранее [1]. Однако металлоносность углей данного месторождения не ограничивается только германием. В работах [2-4 и др.] отмечалось, что в этих углях развито комплексное оруденение. Аналогично германию содержания ряда элементов-примесей в углях изучались на протяжении нескольких десятков лет [5-11 и др.]. Многие металлы в углях рассматривались в качестве ценных или потенциально ценных элементовпримесей [8, 10-14]. Разработаны технологии, патенты и методы по извлечению U, Au, Y, Sc, Ga, W. Мо и ряда других металлов из углей. угольной золы и дымовых газов [10, 15-19]. Предложены даже нанотехнологические решения по экстракции ценных элементов из углей [20]. Во всем мире уголь стал рассматриваться как перспективный источник стратегических элементов (Ge, Ga, U, V, Se, лантаноиды, Y, Sc, Nb, Au, Ag), имеющий экономическое значение [21]. Производилась геолого-экономическая оценка буроугольных месторождений Дальневосточного федерального округа России и ресурсов заключенных в них редких и других ценных металлов [22]. Она показала реальное наличие в углях нетрадиционной минерально-сырьевой базы ряда металлов, которая в будущем может дополнить Государственный баланс [23]. Концентрации ряда ценных металлов в углях могут достигать уровней минимальных промышленных содержаний в традиционных типах руд, близких по минеральной матрице к неорганической части твердых горючих ископаемых, или в россыпных рудах (для благородных металлов, Sc, REE, W, Hf, U) [24]. Это определяет актуальность детального рассмотрения ряда элементов-примесей в углях Павловского месторождения наряду с изучением в них германия [1].

Угли Павловского месторождения гумусовые, относятся к марке Б, группе 2Б, подгруппе 2БВ (ГОСТ 25543-2013) [1, 25].

На участке "Спецугли" были опробованы дифференциальным способом (штуфные пробы

примерно по 5 см) три пласта бурых углей (расположенных снизу вверх по стратиграфическому разрезу): пласт IIн мощностью 0.65 м, пласт IIв (0.6 м) и пласт IIIн (0.45 м), породы кровли и почвы этих пластов. Из пласта IIн отобрано 13 проб, включая пробы почвы и кровли пласта, сложенные углистым алевролитом, из пласта IIв – 12 проб, включая пробу почвы пласта (аргиллит), из пласта IIIн – девять проб углей, включая пробы почвы и кровли пласта, сложенные углистым аргиллитом. Всего было отобрано 34 пробы.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Аналитические определения концентраций германия (и ряда других микроэлементов) проводились в ЦЛ ФГБУ ВСЕГЕИ методами массспектрометрии *ISP AES* (в золе углей), а также *ISP MS* с кислотным растворением пробы углей по специальной методике [26], чтобы избежать потерь содержаний химических элементов. Таким образом, каждая исходная проба углей анализировалась дважды, а пробы пород кровли, почвы и высокозольных прослоев в пластах — только методом *ISP AES*. Всего было выполнено 60 анализов. Отметим, что пробы углистых пород почвы, кровли, прослоев пластов озолялись и анализировались методом *ICP AES*.

Обработка полученной аналитической информации проводилась при помощи корреляционного анализа (ранговой корреляции) между содержаниями элементов, при объеме выборки n = 26. Критический (значимый) коэффициент корреляции равен 0.38. Визуализация геохимических ассоциаций элементов-примесей на основе анализа корреляционной матрицы выполнена с помощью программы *BioLayout Express3D*.

Из образцов углей были изготовлены шлифы (2), которые изучались по методике [27].

Для выяснения распределения микроэлементов в мацералах углей проводился анализ по методике [28]. Для проведения экспериментов использовали масс-спектрометр с ИСП "*ELAN DRCe*" (*Perkin Elmer*, США) с системой лазерного пробоотбора (лазерной абляцией) *LSX*200 (*Cetac Technologies*, США), длина волны излучения лазера – 266 нм. Проводилось зондирование мацералов углей непосредственно в прозрачно-полированных шлифах. Было проанализировано девять участков угольных мацералов и двух – минерального вещества. Диаметр лазерного луча составлял не более 300 мкм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты масс-спектрометрических анализов проб углей и пород трех угольных пластов на германий и сопутствующие металлы участка "Спецугли" Павловского буроугольного месторождения приведены в табл. 1 (по данным атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой (*ISP AES*), в золе углей и углистых пород).

В табл. 2 представлены результаты по концентрациям ряда элементов, полученные методом анализа масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (*ISP MS*) с полным кислотным разложением в угле; внесены содержания Hg непосредственно в углях и породах, полученные атомно-адсорбционным методом "холодного пара"; внесены пересчитанные на уголь концентрации суммы редкоземельных элементов вместе с иттрием (REE+Y), а также отдельно Y, Zr, Nb, пересчитанные из золы с учетом зольности проб углей.

Результаты анализа пробы углистых пород почвы, кровли, прослоев пластов также включены в табл. 1 и 2 ( пересчитаны на породу). Отметим, что содержания микроэлементов в породах оказались значительно ниже по сравнению с золами углей или их концентрацией в углях (для Ge, W, Sb, Mo).

Проведено, с учетом зольности углей, сравнение полученных данных табл. 1-2 с уровнями содержаний промышленно ценных микроэлементов в углях, г/т, представленных в работе [24]. Содержания элементов с промышленными концентрациями выделены в табл. 1-2 жирным шрифтом, как и обозначения химических элементов. Таким образом, установлено наличие в углях ряда промышленно ценных микроэлементов. Это, кроме Ge (описан в [1]), In (как в угле, так и в углистых породах), Be,  $\Sigma REE+Y$ , W, Sb (в угле), в 50-60% случаев – Zn, Cu, Ag (в угле), в 40% – Cs, Sr (в угле), около 30% случаев – Sc, Rb (также в угле) и около четверти проб углей – с "промышленным" Мо. Отмечаются, на уровне минимальных промышленных, содержания Ga и даже Tl в трех случаях (в 10%), Hg – в двух, V – в одном (все - в угле).

Следует отметить, что повышенные или аномальные содержания ряда микроэлементов были описаны ранее:  $\Sigma$ REE+Y [29–32], Be, W, Sb, Zn, Cu, Cs, Mo [33], Ag [30, 32, 33].

Наиболее значительные превышения над минимальными промышленными концентрациями [24] характерны в изученных углях для Sb (до 200 раз и более), W (до 100 раз и больше), Be (до 12 раз), Cs (до шести раз); в золе: REE+Y (более трех раз), In (до 10 раз). Ад обнаруживается лишь в угле (в золе элемент не установлен, видимо, содержится в концентрации ниже предела чувствительности аналитического метода). Возможно, Ад связано с органическим веществом (OB) углей и при озолении теряется. Поскольку в угле Ад обнаруживает содержания на уровне минимальной промышленной концентрации в золе (от 0.2 г/т, ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ГЕРМАНИЮ

	REE+Y	238	404	658	360	976	419	204	393	213	535	895	469	544	866	1153	782	180	972	641	583	163	138	<b>767</b>	271	352	421	268	428	806	444	733	460	840	692	302	224	575		
	Lu	0	1	7	7	5	7	0	1	0		5	7	7	S	9	Э	0	9	7	ŝ	0	0		0	1	7	Η	7	5	7	4	7	4	З	-	0			
	Yb	3	12	18	4	36	13	S	10	4		33	15	18	34	44	25	ŝ	40	18	25	4	ŝ		Э	11	4	×	15	32	15	27	14	30	25	6	ŝ			0.05
- /	Tm	0	1	2	2	5	2	0	1	0		5	2	З	5	9	З	0	9	7	ŝ	0	0		0	1	2	1	2	5	7	4	7	5	4	1	0			0.1
1 (NIN	E	Э	13	18	14	39	13	S	11	4		38	16	20	36	48	27	З	43	19	26	4	0		e	11	14	×	15	35	16	32	16	36	28	10	З			0.005
	Ηo	1	4	9	4	13	4	1	3	1		12	5	9	12	15	6	1	14	9	8	μ	0		1	3	4	7	5	11	5	10	5	12	6	3	1			0.01
odor	Dy	9	19	26	21	57	21	7	17	9		53	23	27	50	65	39	5	58	28	33	Ś	4		9	16	19	11	21	47	24	45	24	52	41	15	5		T/T	0.005
	Tb	1	7	Э	7	7	7	1	7	1		7	Э	З	9	6	5	0	7	4	4	0	0		-	7	2	-	7	9	ε	9	З	7	S	2	0		rob, i	0.01 (
	Gd	7	15	24	15	42	17	9	15	9		36	16	19	34	45	28	5	39	22	23	4	З		7	12	15	6	14	31	17	31	17	35	28	10	5		емент	0.005
	Eu	1	2	Э	2	9	2	1	2	1		5	2	2	4	9	4	0	5	З	ŝ	0	0		1	1	2	μ	7	4	2	4	7	5	4	1	0		це виј	0.01
	Sm	9	11	19	11	31	13	5	11	6		25	12	13	23	33	22	5	28	17	16	4	3		7	6	11	7	10	20	11	19	12	23	19	8	6		ружен	0.005
	Nd	35	45	80	40	104	49	26	49	29		79	46	52	77	105	78	25	85	72	54	19	18		39	39	45	30	41	64	41	62	45	76	66	33	31		обнај	0.005
Trant	Pr	6	Π	20	6	22	11	7	12	8		17	11	12	17	22	17	9	18	17	12	S	S		11	6	10	7	10	15	6	13	10	17	15	×	8		едел	0.01 (
	Ce	84	90	154	71	154	88	60	98	71		133	91	104	129	171	144	60	135	153	102	47	48		104	82	94	67	93	134	81	109	89	136	122	72	87		ий пр	0.01
	La	42	42	81	32	64	40	30	47	35		69	47	53	66	84	75	31	67	77	48	26	27		51	43	47	33	49	71	41	59	47	70	57	34	41		ижн	0.01
5	ln	12	2	16	90	21	21	12	15	10	16	.29	0	0	14	20	11	10	39	12	.27	.11	60.	.18	.13	0.13	.17	.14	.02	.12	.05	:33	12	25	20	2	60	.15	Ħ	.01
		0.	0.	0	0.		0	0	0	0	<b>o</b>	Ö	0	0	0	0	0	о.	Ö	o.	0	$\circ$	0	0	0	$\mathbf{u}$	$\mathbf{u}$	0	$\circ$	0	0	Ö	0	0	0	0	0	0		0
-	qN	15 0.	20 0.1	29 0.	29 0.0	23 0.3	17 0.	20 <b>0</b> .	25 <b>0</b> .	21 0.	0	25 0.	23 0.	28 0.	18 0.	26 0.	32 0.	19 <b>0</b> .	21 0.	30 <b>0</b> .	29 0	26 0	18	0	17 0	25 0	33 (	37 0	45 0	14 0	13 0	14	6 <mark>0</mark> .	11 <b>0</b> .	14 0.	18 0.3	23 0.	0	-	0.01 0
	Zr Nb	208 15 <b>0</b> .	193 20 <b>0.</b> 1	282 29 0.	194 29 <b>0.</b>	251 23 <b>0</b> .3	179 17 0.	245 20 <b>0</b> .	274 25 <b>0</b> .	236 21 0.	229 0.	296 25 0	321 23 <b>0</b> .	303 28 <b>0</b> .	192 18 <b>0</b> .	254 26 <b>0</b> .	397 32 <b>0</b> .	245 19 <b>0</b> .	377 21 0.	354 30 <b>0</b> .	333 29 0	295 26 0	227 18 0	314 0	217 17 0	349 25 (	314 33 (	238 37 0	199 45 0	162 14 0	140 13 0	172 14 0.	104 6 <b>0</b> .	201 11 <b>0</b> .	193 14 0.	275 18 <b>0.</b> 3	263 23 <b>0</b> .	213 0		0.1 0.01 0
nutoni ( Hodoii	Y Zr Nb	40 208 15 <b>0</b> .	136 193 20 <b>0.</b> 1	202 282 29 0.	151 194 29 <b>0.</b>	391 251 23 0.3	142 179 17 0.	50 245 20 <b>0</b> .	114 274 25 0.	41 236 21 0.	229 0.	378 296 25 0	178 321 23 <b>0</b> .	210 303 28 0.	368 192 18 <b>0</b> .	494 254 26 0.	303 397 32 0.	36 245 19 <b>0</b> .	421 377 21 0.	201 354 30 0.	223 333 29 0	40 295 26 0	27 227 18 0	314 0	37 217 17 0	112 349 25 0	140 314 33 0	82 238 37 0	147 199 45 0	320 162 14 0	175 140 13 0	304 172 14 0	172 104 6 0.	332 201 11 <b>0</b> .	266 193 14 0.	95 275 18 0.3	34 263 23 <b>0</b> .	213 0	-	2 0.1 0.01 0
Juive a nerved fraction	<sup>30JIb-</sup> locTb, % Y Zr Nb	85.0 40 208 15 0.	34.9 136 193 20 <b>0.</b>	31.1 202 282 29 0.	10.8 151 194 29 0.	10.7 391 251 23 0.3	26.3 142 179 17 <b>0</b> .	62.0 50 245 20 <b>0</b> .	35.4 114 274 25 <b>0</b> .	79.0 41 236 21 0.	24.9 229 0.	8.6 378 296 25 0	17.8 178 321 23 <b>0</b> .	14.8 210 303 28 <b>0</b> .	8.4 368 192 18 0.	6.2 494 254 26 <b>0</b> .	14.1 303 397 32 0.	78.0 36 245 19 <b>0</b> .	6.8 421 377 21 <b>0</b>	22.1 201 354 30 0.	10.4 223 333 29 0	78.0 40 295 26 0	94.0 27 227 18 0	12.1 314 0	87.0 37 217 17 0	36.6 112 349 25 0	31.8 140 314 33 0	42.1 82 238 37 0	12.9 147 199 45 0	8.1 320 162 14 0	19.2 175 140 13 <b>0</b>	12.0 304 172 14 0	13.6 172 104 6 <b>0</b> .	11.9 332 201 11 <b>0</b> .	12.3 266 193 14 <b>0</b> .	40.2 95 275 18 0.3	86.0 34 263 23 0.	21.9 213 0	-	0.1 2 0.1 0.01 0
oodepmanne munipositementer a serie juisti i noped juisti	Материал пробы $\frac{30ль}{Hocrb}$ , $\frac{3}{2r}$ Nb	Углистый аргиллит, кровля пласта 85.0 40 208 15 0.	YroJib 34.9 136 193 20 0.1	-"- 31.1 202 282 29 0.	-"- 10.8 151 194 29 0.0	-"- 10.7 391 251 23 0.	-"- 26.3 142 179 17 0.3	Углистый аргиллит, прослой 62.0 50 245 20 <b>0</b> .	Уголь 35.4 114 274 25 <b>0</b> .	Углистый аргиллит, почва пласта 79.0 41 236 21 <b>0</b> .	реднее в угле по пласту IIIн 24.9 229 0.	Vrollb 8.6 378 296 25 0	-"- 17.8 178 321 23 0.	-"- 14.8 210 303 28 0.	-"- 8.4 368 192 18 0.	-"- 6.2 494 254 26 0.	-"- 14.1 303 397 32 0.	Углистый аргиллит, прослой 78.0 36 245 19 <b>0</b> .	YroJib 6.8 421 377 21 0.	Уголь 22.1 201 354 30 0.	-"- 10.4 223 333 29 0	Углистый аргиллит 78.0 40 295 26 <b>0</b>	-"-, почва пласта 94.0 27 227 18 <b>0</b>	Среднее в угле по пласту IIв 12.1 314 0	Углистый алевролит, кровля пласта 87.0 37 217 17 0	Yrollb 36.6 112 349 25 0	-"- 31.8 140 314 33 0	-"- 42.1 82 238 37 0	-"- 12.9 147 199 45 0	-"- 8.1 320 162 14 0	-"- 19.2 175 140 13 0	-"- 12.0 304 172 14 0	-"- 13.6 172 104 6 0.	-"- 11.9 332 201 11 0.	-"- 12.3 266 193 14 0.	-"- 40.2 95 275 18 0.3	Углистый алевролит, почва пласта 86.0 34 263 23 <b>0</b> .	реднее в угле по пласту IIн 21.9 213 0	010	

Таблина 1. Содержание микроэлементов в золе углей и пород участка "Спецугли". Павловского буроугольного месторождения. г/т

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1

2021

19

Таблица 2. Резул	ьтаты анализа угл	тей учас	тка "Сп	ецугли	' Павло.	BCKOFO M	tecropor	кления	ботэм	ом масс-сп	ектромет	рии с и	ндукти	IBHO-CB	язанно	і плазм	ой, г/т
Шифр пробы	Зольность, %	Hg	Be	Sc	>	C	Co	ïŻ	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Υ	Ag
IIIH-9	85.0	0.41	6.7	10.5	51	Ι	I	I	I	I	31	6	Ι	Ι	Ι	34.0	<0.1
IIIH-8	34.9	0.14	18.5	9.5	27	19	13	13	13	70	9.3	205	12.3	33.9	80.7	47.5	0.19
IIIH-7	31.1	0.19	20.0	15.3	23	18	16	35	29	104	7.9	129	25.8	25.5	77.3	68.2	0.18
IIIH-6	10.8	0.06	7.6	1.5	17	14	5	10	15	98	3.5	429	21.6	6.1	45.3	16.3	0.15
IIIH-5	10.7	0.21	19.0	2.6	22	16	18	25	13	95	4.8	413	26.8	6.7	59.0	41.8	0.11
IIIH-4	26.3	0.37	19.7	7.3	45	27	19	23	16	67	8.7	211	34.1	28.0	66.6	37.3	0.16
IIIH-3	62.0	0.38	15.5	8.1	61	Ι	I	I	Ι	I	19.0	32	Ι	Ι	Ι	31.0	<0.1
IIIH-2	35.4	0.08	12.7	6.6	42	46	6	22	19	128	9.7	130	10.3	37.8	77.6	40.4	0.24
IIIH-1	79.0	0.36	12.9	9.7	76	I	I	I	I	I	30.0	<2	I	I	I	32.4	<0.1
Среднее в угл.	ях пласта Шн	0.18	16.3							94	7.3	253	26.4		67.8		
IIB-12	8.6	0.03	23.5	1.4	15	15	9	8	12	88	2.1	149	9.2	1.4	78.7	32.4	<0.1
IIB-11	17.8	0.03	22.3	11.0	15	15	7	10	11	84	4.2	167	12.2	10.4	80.4	31.7	0.14
IIB-10	14.8	0.04	22.3	6.3	12	17	9	11	15	75	3.2	203	11.8	2.9	77.5	31.1	0.11
IIB-9	8.4	0.03	25.9	2.0	11	15	8	6	7	76	2.7	211	11.1	2.6	83.1	31.0	<0.1
IIB-8	6.2	0.03	24.0	1.5	10	13	7	6	11	71	2.3	202	10.5	1.6	84.0	30.4	< 0.1
IIB-7	14.1	0.04	30.3	2.2	13	18	9	8	15	96	2.2	111	13.3	2.8	89.2	42.7	0.11
IIB-6	78.0	0.07	10.7	7.0	37	I	I	I	I	I	I	15	Ι	I	I	28.2	<0.1
IIB-5	6.8	0.03	20.9	1.2	16	12	7	5	10	44	2.7	216	8.4	1.9	83.9	28.7	< 0.1
IIB-4	22.1	0.05	25.4	3.8	18	18	4	×	14	102	4.4	117	12.5	15.5	84.8	44.4	0.17
IIB-3	10.4	0.04	14.5	2.7	30	17	4	5	12	100	4.7	517	10.1	7.2	77.4	23.2	< 0.1
IIB-2	78.0	0.04	11.3	9.4	73	I	I	I	I	I	23.9	19	Ι	I	I	31.8	<0.1
IIB-1	94.0	0.27	4.1	9.0	51	I	I	I	I		26.9	16	I	I	Ι	25.7	< 0.1
Среднее в угл	іях пласта Пв	0.04	23.2							82	3.2	210	11.0		82.1		
IIH-13	87.0	0.25	13.2	11.5	60	I	I	I	I	1	31.6	36	I	I	I	32.5	< 0.1
IIH-12	36.6	0.32	27.4	5.8	39	26.0	33.1	50.6	18.5	121	11.2	626	52.6	22.3	106.0	41.0	0.25
Шн-11	31.8	0.25	35.3	4.3	26	20.3	9.1	16.0	10.2	72	9.9	652	25.8	18.6	105.0	44.5	0.23
IIH-10	42.1	0.71	26.6	9.8	22	20.0	11.9	19.4	14.2	125	10.4	701	59.8	33.6	92.5	34.5	0.34
IIH-9	12.9	0.41	14.1	1.0	10	19.6	23.3	44.4	11.6	34	5.3	2050	159.0	2.0	65.5	19.0	< 0.1
IIH-8	8.1	0.09	32.5	1.7	12	13.9	5.6	15.5	12.2	<u> 66</u>	5.6	1540	49.2	2.0	83.8	25.8	< 0.1
IIH-7	19.2	0.13	41.7	4.3	16	15.4	8.3	14.6	9.2	97	6.0	964	96.2	9.1	95.3	33.6	0.12
IIH-6	12.0	0.16	49.5	2.8	22	18.5	5.4	8.0	18.6	103	5.9	1090	17.1	4.4	105.0	36.5	0.13
IIH-5	13.6	0.15	26.8	1.8	11	56.4	7.1	52.2	15.9	1340	3.8	622	12.8	3.4	63.8	23.4	< 0.1
IIH-4	11.9	0.11	53.6	2.8	18	17.9	4.4	8.3	13.3	46	6.4	1120	14.8	2.7	104.0	39.5	< 0.1
IIH-3	12.3	0.32	53.6	4.4	21	16.3	4.9	5.9	16.6	578	5.8	1290	18.0	1.7	101.0	32.7	<0.1
IIH-2	40.2	0.39	31.5	6.8	47	27.2	4.5	8.6	14.0	79	9.9	644	20.3	29.4	96.7	38.4	0.21
IIH-1	86.0	0.72	10.0	11.0	70	I	I	I	I		27.8	39	I	I	I	29.8	<0.1
Среднее в угл	цях пласта IIн	0.24	35.7							238	7.3	1027	47.8		92.6		
Точность	0.102						Нижн	ий пред	(ел об	наружения	элемент	OB					
анализа	0.1.0	0.01	0.01	0.2		-	-		-	10	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1
Шифр пробы	Зольность, %	Zr	qΝ	Mo	Cd	Sn	Sb	CS	Ba	REE+Y	M	Ē	Ъb	Bi	Тh		
IIIH-9	85.0	179	13.5	<0.5			3.3			202.3	2.9				10.2	3.	4

20

ВЯЛОВ и др.

Таблица 2. Окончание																
IIIH-8	34.9	67	7.2	3.2	0.8	2.7	15.3	15.8	151	141.0	141.0	<0.5	23.0	0.2	10.4	2.8
IIIH-7	31.1	88	9.1	4.3	0.3	2.0	10.1	10.5	159	204.6	85.2	1.5	22.0	0.2	11.1	2.8
IIIH-6	10.8	21	3.2	2.7	0.4	1.7	25.5	1.0	60	38.9	229.0	<0.5	21.0	0.2	3.6	0.7
IIIH-5	10.7	27	2.5	4.5	0.4	0.8	25.7	3.4	95	104.4	224.0	0.7	11.0	0.2	6.2	1.6
IIIH-4	26.3	47	4.6	4.7	0.3	1.7	18.1	12.5	125	110.2	143.0	0.9	14.0	0.2	11.3	3.0
IIIH-3	62.0	152	12.4	2.5			16.1			126.5	6.8				10.5	3.1
IIIH-2	35.4	97	9.2	4.0	0.3	1.8	10.0	15.3	155	133.6	96.7	<0.5	18.0	0.2	10.4	2.7
IIIH-1	79.0	186	16.9	2.3			5.5			168.3	3.6				11.1	4.0
Среднее в углях пласт	'a III H	58		3.9			17.5	9.8		122.1	153.2		18.2			
IIB-12	8.6	25	2.2	7.2	0.5	0.8	3.8	0.4	151	76.7	185.0	<0.5	9.0	< 0.1	1.6	6.0
IIB-11	17.8	57	4.3	7.2	0.8	1.1	13.2	1.8	121	83.5	269.0	<0.5	9.0	0.2	3.5	1.0
IIB-10	14.8	45	4.2	7.4	0.9	1.4	6.2	0.9	87	80.5	243.0	<0.5	10.0	<0.1	2.7	0.9
IIB-9	8.4	16	1.5	7.6	0.7	1.1	6.6	0.7	124	72.9	268.0	<0.5	8.0	< 0.1	1.7	0.6
IIB-8	6.2	16	1.6	4.7	0.5	0.4	2.4	0.5	114	70.9	307.0	<0.5	7.0	< 0.1	1.9	0.7
IIB-7	14.1	56	4.6	3.9	1.0	2.3	9.7	0.9	127	110.3	137.0	<0.5	9.0	0.1	3.2	1.2
IIB-6	78.0	191	15.5	2.1			2.1			140.4	5.4				7.0	3.1
IIB-5	6.8	26	1.5	9.3	0.5	1.4	3.7	0.6	115	66.2	257.0	<0.5	10.0	< 0.1	1.9	0.8
IIB-4	22.1	78	6.8	4.6	0.4	1.2	4.1	5.0	152	141.7	138.0	<0.5	13.0	0.1	5.0	1.4
IIB-3	10.4	35	3.1	8.9	0.3	2.4	11.7	2.0	132	60.6	427.0	<0.5	10.0	< 0.1	2.9	1.2
IIB-2	78.0	230	21.0	2.1			0.1			127.1	7.3				8.6	3.9
IIB-1	94.0	213	17.8	<0.5			12.7			129.7	2.8				9.4	3.7
Среднее в углях пласт	a IIB	39		6.8			6.8	1.4		84.5	247.9		9.4			
IIH-13	87.0	189	14.8	2.1			47.2			235.8	6.6				12.2	3.5
ІІн-12	36.6	128	9.5	10.9	0.5	2.5	242.0	9.6	162	128.8	193.0	0.8	20.9	0.3	11.2	3.8
II <sub>H</sub> -11	31.8	100	10.7	9.4	0.4	2.6	277.0	7.4	150	133.9	201.0	0.5	18.0	0.1	8.4	3.0
IIH-10	42.1	100	15.9	8.7	0.5	3.1	293.0	11.2	192	112.8	205.0	1.9	20.1	0.2	11.7	3.4
IIн-9	12.9	26	5.8	7.3	0.2	0.5	731.0	1.2	101	55.2	452.0	2.0	11.5	<0.1	2.3	1.1
IIH-8	8.1	13	1.2	9.8	0.4	0.7	628.0	1.1	113	65.0	376.0	1.1	10.0	< 0.1	2.7	1.0
II <sub>H</sub> -7	19.2	27	2.6	10.8	0.4	1.0	451.0	2.8	144	85.2	249.0	3.5	13.9	<0.1	3.9	1.7
Пн-6	12.0	21	1.8	19.8	0.5	1.0	493.0	1.4	150	88.0	298.0	<0.5	10.7	0.2	2.9	17.0
IIH-5	13.6	14	0.8	14.6	0.8	2.4	270.0	0.8	165	62.6	156.0	<0.5	37.5	0.2	1.7	2.0
IIH-4	11.9	24	1.4	17.0	0.5	1.3	495.0	1.1	134	100.0	271.0	<0.5	11.4	0.1	3.1	1.5
IIH-3	12.3	24	1.8	18.9	0.4	0.6	573.0	1.0	147	85.1	295.0	<0.5	15.3	0.1	4.1	1.5
IIH-2	40.2	111	7.4	16.4	0.6	2.0	314.0	11.5	154	121.4	167.0	0.6	18.3	0.2	12.5	4.0
IIH-1	86.0	226	19.8	3.9			7.3			192.6	8.1				10.3	4.3
Среднее в углях пл	аста Шн	54		11.6			433.4	4.5		83.3	260.3		17.1			
Точность			Ī				H	ижний і	предел	т обнаруже	ния элем	ICHTOB				
анализа	0.1%	2	0.1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	e n	0.005-0.01, Y - 0.1	0.15	0.5	1	0.1	0.01	0.1
Примечание. По углям – включены пересчитаннь	- метод ISP М де на уголь из	1S с пол золы да	ным ки нные по	CJOTHEIM Y. Zr. N	разлож b, REE+	ением, с Ү. а такя	содержан ке пересч	ние в угл	le, г/т; е из зол	На – метод лы на порол	атомной v ланные i	a6cop61	ии, сод там почн	ержание ы. кров	е в угле, ли, прос	г/т (в таблицу глоев пластов).
<i>Примечание</i> . По углям – включены пересчитаннь	- метод ISP N. че на уголь из	1S с пол золы да	ным ки нные пс	CJOTHBIM Y, Zr, N	разлож b, REE+	ением, с Ү, а такא	содержан ке пересч	ние в угл нитанны	іе, г/т; е из зо.	Нg – метод лы на пород	атомной у данные 1	абсорбі по пород	ции, с цам п	DUE OTE	содержани( очвы, кров	содержание в угле, очвы, кровли, прос

# ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ГЕРМАНИЮ

21



Рис. 1. Геохимические ассоциации микроэлементов в углях (по данным табл. 2).

по [24]), имеются основания считать Ад промышленно ценным.

Таким образом, налицо наличие в углях Павловского месторождения, участка "Спецугли", сопутствующего германию оруденения нескольких "типов": редких рассеянных элементов (In, Cs, Sc, Rb, Ga, Tl), щелочно-земельных редких (Be, Sr), редкоземельных (REE+Y), цветных (Sb, Zn, Cu), легирующих (W, Mo), благородных (Ag) металлов.

Наиболее промышленно ценные микроэлементы, сопутствующие Ge, судя по их уровню содержаний, это W, Sb, REE+Y.

Как эти "типы" оруденения связаны между собой в угле и в золе углей? Выделенные геохимические ассоциации элементов-примесей на основе корреляционного анализа (ранговой корреляции) показаны на рис. 1 (для микроэлементов в угле) и на рис. 2, 3 (для микроэлементов в золе). На рис. 1 прямыми линиями отображены значимые положительные корреляционные связи, причем наиболее толстые линии соответствуют наиболее сильным связям. На рис. 2, 3 прямыми линиями отображены в том числе слабые (0.1-0.3) положительные корреляционные связи. Из рис. 1 следует, что непосредственно сопутствующие Ge микроэлементы – W, Sb, Mo, а также Hg и As, промышленно ценные содержания которых редки (Hg) или их не достигают (As). Ве и Sr – щелочно-земельные редкие металлы - сопутствуют Ge опосредствованно – через связь с Мо. Ga сопутствует Ge не напрямую, а через Sb, а Ni – через As. REE, образуя свою отдельную ассоциацию,

никак не связаны с Ge, W, Mo, Sb, коррелируют со Sc и многими другими микроэлементами, видимо, из-за общей их связи с зольностью. На рис. 1 можно выделить ассоциацию цветных металлов, и в ней – отдельные "группировки": Ni–Co, Pb–Cu–Cr–Sn; ассоциацию радиоактивных элементов (U–Th), ассоциацию Ba–Zn; Zr– Nb–Ag и др. Отметим, что существует общая, "зольная" ассоциация микроэлементов, имеющих положительную значимую корреляцию с зольностью больше критического значения 0.38: Hg, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb, Ag, Sn, Cs, Ba, REE, Pb, Th, U. Слабая связь с зольностью отмечается у Sr, Zn, Sb.

Связь с зольностью показывает, что многие микроэлементы были "доставлены" в древний торфяник путем привноса минерального вещества аквагенным путем. Нет связи с зольностью у В, у Ge, Мо – очень слабая отрицательная, у W – значимая отрицательная (-0.63), что свидетельствует о преобладающем вхождении данных металлов в OB углей.

Ассоциация Ge c Mo, Sb, Hg оказалась устойчивой, поскольку "перешла" и в золу углей (рис. 2). Интересен распад "зольной" ассоциации микроэлементов: положительные устойчивые корреляционные связи с золой сохранили только Cs и Rb, а связи Zr—Nb с зольностью упали ниже критического значения.

Редкоземельные элементы имеют тесную корреляцию, очень "дружны" между собой, при определении их в золе "отказались" от положительной корреляционной связи с зольностью (рис. 3). При-



**Рис. 2.** Геохимические ассоциации микроэлементов в золе углей (по данным табл. 2 с пересчетом на содержания в золе; кроме Y, Zr, Nb, REE – по данным табл. 1).



Рис. 3. Геохимические ассоциации редкоземельных и других элементов в золе углей (по данным табл. 1).

чина кроется в особенностях распределения этих элементов, показанных на рис. 4, если сгруппировать редкоземельные элементы на легкие (LREE), средние (MREE) и тяжелые (HREE), а Y – отдельно.

Рисунок 4 иллюстрирует очень важный вывод: максимальные концентрации всех групп REE и Y находятся в золе малозольных углей, что соотносится с результатами, представленными в [34]. В [35] было установлено, что на ранних стадиях углеобразовательного процесса в бурых углях основная масса редкоземельных элементов связана с OB.



Рис. 4. Распределение содержаний легких, средних и тяжелых REE и Y в угольной золе в зависимости от зольности.



Рис. 5. Относительное распределение концентраций легких, средних и тяжелых REE.

На рис. 5 показано относительное соотношение суммарных концентраций групп REE (легких, средних, тяжелых), причем наиболее ценные тяжелые (HREE) составляют заметную часть (13%).

Распределение ценных металлов по пластам имеет следующие особенности. Максимальная концентрация REE+Y в золе углей отмечается в среднем пласте (IIв) с наименьшей средней зольностью, хотя в углях содержания больше в верхнем пласте (с зольностью в два раза большей). Для Sb зафиксирован уникальный факт ураганного обогащения углей нижнего пласта (IIн) в среднем в десятки раз по сравнению с выше залегающими угольными пластами. Концентрации W аномально высоки в углях всех пластов, хотя в верхнем меньше примерно в 1.6–1.7 раза по сравнению со средним-нижним пластами. В нижнем пласте зафиксированы ураганные концентрации Zn (табл. 2). Отмечено, что нижний пласт характеризуется не только максимальной концентрацией германия и Sb: в нем наибольшие содержания Be, Mo, а также некоторых других элементов (табл. 2).

Особенности петрографического состава углей Павловского месторождения, в частности, участка "Спецугли", отмечались в [1, 3, 25, 27, 36]) и учитывались при выборе конкретных мацералов органического вещества углей (витринит, аттрито-витринит) и минеральных примесей (глины) для микрозондирования. На рис. 6–7 показаны объекты и места микрозондирования, а в табл. 3 представлены результаты анализа методом массспектрометрии с лазерной абляцией (лазерным пробоотбором) по ряду микроэлементов.



Рис. 6. Прослой витринита (в центре). Проходящий свет. Цепь точек анализа методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором. Образец № 3 угля пласта IIн.

В аттрито-витрините, по сравнению с витринитом, несколько больше содержания Be, Sc, Co, Sr, Zr, Ag, Sn, Cs,  $Y + \sum REE$  (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Y, Th, U. ATTрито-витринит формировался из привнесенных мелких обрывков растительных тканей, преимущественно в аллохтонных условиях, с соответственно более активным гидрогенным минеральным привносом (в т.ч. микроэлементов) по сравнению с более спокойными условиями застойной гелификации (с большим разложением растительных остатков), приведшими в конечном итоге углефикации к образованию витринита. В витрините, при большем разложении ОВ и поэтому соответственно большем количестве гуминовых и фульвокислот (особенно в малозольных палеоторфах вследствие большего количества ОВ), связывалось и накапливалось больше Ge, W, Sb, несколько больше Mo, As – элементов, сопутствующих германию, а также некоторых других (Nb, Ba, Tl. Bi).

Концентрации микроэлементов в минеральной примеси, представленной глинистым веществом, как правило, значительно меньшие, чем в угле (за исключением As, иногда In, Tl), и явно не могли внести основной или какой-то значимый вклад в общую концентрацию в угле (или в золе).

Неизбежен вопрос: почему кроме Ge в углях Павловского месторождения был образован именно такой тип оруденения: REE–W–Sb–Mo? Объяснения по генезису Ge были приведены в [1].

Участок "Спецугли" Павловского буроугольного месторождения расположен, по [37], как внутри Павловского угольного узла (обозначаемый по [37] как "0.0.16 УБ" эоцен-миоценового возраста), так и в Вознесенском Zn-редкометалльно-Sn-флюоритовом рудном районе (относящемся к Уссурийско-Вознесенской Mn—Feредкометалльно-флюоритовой минерагенической зоне, Ханкайской минерагенической субпровинции, Ханкайско-Буреинской металлогенической провинции. В Павловском узле имеются прояв-



Рис. 7. Аттрито-витринит. Проходящий свет. Цепь точек анализа методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ниже трещины, в центре). Образец № 3 угля пласта IIн.

ления W, Pb, Fe, редких элементов, Ta, Nb, флюорита, а в Вознесенском рудном районе - U, Au, Ті [37]. В объяснительной записке к ГГК-1000 приводится, что с ордовикскими биотитовыми гранитами связаны оловорудная и вольфрамовая минерализации. Наиболее продуктивна на Sn и W мел-палеоценовая эпоха рудообразования, как и на полиметаллы, Au-Ag, B, Cu-Mo, Hg-Sb. C раннемеловыми коллизионными гранитами связаны уникальные скарново-грейзеновые месторождения вольфрама и проявления оловянновольфрамовой минерализации. Формированию позднемеловых габбро-гранитных ассоциаций обязаны своим происхождением основные месторождения и проявления олова и олова-полиметаллов с серебром, а также золотосеребряные проявления. Редкометалльно-флюоритовая и оловоцинковая минерализация Ханкайской субпровинции связана со становлением литий-фтористых гранитов вознесенского комплекса и талькмагнезитовой минерализацией, и проявилась в раннепалеозойскую (кембрий-ордовик) рудогенную эпоху. Отметим, что вольфрамовая минерализация, проявления которой связаны с этапом гранит-мигматитовых преобразований метагабброидных комплексов, проявилась еще в протерозойскую рудогенную эпоху. Рудопроявления этой эпохи выделяются только в древних структурах Ханкайской субпровинции [37].

Таким образом, имелись все предпосылки для формирования геохимической специализации углей Павловского месторождения на указанные металлы. При разрушении и выветривании рудопроявлений они попадали в древние торфяники и локализовались в торфяном (и затем — угольном) веществе. Кроме того, реальный источник германия, урана и, возможно, также ряда сопутствую-

$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	п/п	Мацерал или минеральная примесь	Be	Sc	V	Co	ïZ	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Zr	qN	Mo	
$ \begin{array}{c} \mbox{Therron-numbrative} & 237 (3.8) (3.3) (3.2) (3.1) (3.2) (3.3) (3$			303	16 20	614	17 50	10 30	215	08.3	18.8	3660	357	5 08	130	30 5	1 66	37	, ,
Brrpurur (прослой) $\vec{v}_1$ $\vec{v}_1$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_1$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_1$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_1$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_1$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_1$ $\vec{v}_1$ $\vec{v}_2$ $\vec{v}_1$ </td <td></td> <td>тицидтид-отидтту- - ,,-</td> <td>CUC 727</td> <td>13 80</td> <td>50 5</td> <td>0C./1</td> <td>14 90</td> <td>36.4</td> <td>118.0</td> <td>17.3</td> <td>00000</td> <td>348</td> <td>00.0</td> <td>010</td> <td>28.7</td> <td>1.85</td> <td>.77 27</td> <td>1 4</td>		тицидтид-отидтту- - ,,-	CUC 727	13 80	50 5	0C./1	14 90	36.4	118.0	17.3	00000	348	00.0	010	28.7	1.85	.77 27	1 4
$ \begin{array}{c} \mbox{Tr} \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$		 Витринит (простой)	167	10.70	C.2C	6. / J	14.20 25 10	+.00 C L C	117.0	15.7	7730	413	О. Ц	1612	700./ 14.5	2 10 2 10		+ 0
Arrparto-arrpantur         273         120         673         91         121         273         121         123         233         651         130         651         133         651         133         651         133         651         133         651         133         651         133         651         133         651         133         651         133         651         133         651         133         651         651         133         651         651         133         651			<i>τ</i> υ τις	12 10	5.07	8 51	11 20	38.7	83.8	16.8	6880	474	. О н	173	555	CL C	.00 00	о <b>с</b>
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Аттрито-витринит	278	12.30	47.5	9.81	13.40	40.6	91.0	12.7	2370	380	7.72	140	25.1	1.45	65.	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Глинистое вещество	42	7.35	20.3	2.43	5.86	21.3	49.7	2.5	338	471	Н.О.	31	3.8	0.22	13.	0
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Аттрито-витринит	164	8.34	46.3	9.11	7.05	66.3	126.0	13.9	4390	369	н.о.	147	17.1	1.53	104.	0
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Глинистое вещество	91	5.66	19.3	3.66	3.50	7.2	54.0	3.8	375	587	н.о.	48	4.1	0.31	27.	2
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Витринит (прослой)	63	5.65	51.5	3.75	5.33	51.0	64.5	13.2	6910	458	н.о.	145	10.2	2.83	87.	7
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		- <sub>22</sub> -	111	5.30	44.0	3.86	3.21	23.6	58.2	12.3	5790	440	н.о.	111	12.3	2.38	72.	2
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Аттрито-витринит	175	8.34	33.5	9.24	6.82	13.1	60.8	11.6	1720	405	н.о.	184	19.9	1.08	73.	4
	Н	е пределы обнаружения элементов	1	0.1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
ATTPATTO-BRITPHITIE         4.41         4.84         1.37         5.75         1.32         5.01         5.00         5.01         1.74         4.93         6.74         1.63 $-^{-}$ $-^{-}$ 3.98         1.73         1.04         5.95         1.05         5.99         5.01         1.74         4.94         1.63         6.74         1.63           ATTPUTO-BITPUTUT         0.28         5.38         1.96         0.47         7.96         4.93         6.71         4.93         6.74         1.29           ATTPUTO-BITPUTUT         0.24         1.58         1.03         5.36         1.93         5.35         1.94         4.84         1.13         6.95         5.23         2.23         2.23         2.23         2.64         1.43           ATTPUTO-BITPUTUT         0.24         1.58         5.90         1.12         1.17         6.74         4.93         6.74         1.29           ATTPUTO-BITPUTUT         0.24         1.58         5.56         7.95         1.57         1.63         1.29           ATTPUTO-BITPUTUT         0.24         1.58         5.53         1.12         1.74         0.26         1.59           ATTPUTO-BITT		Мацерал или минеральная примесь	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba	M	Π	Р	0	B		H	- <u>-</u>	D	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Аттрито-витринит	4.41	4.84	1.37	576	1.35	72.1	320	5.01	0.0	92	3.5	91	·9	74	1.59	6
BITPUINT         (прослой)         0.24         1.58         1.64         400         0.59         570         1.34         4.94         1.80         0.62           -"         -"         0.11         1.67         0.36         1.38         1.34         1.36         0.55         1.97         1.16         0.26           ATTPUTO-BITPUNET         0.22         3.58         1.36         0.35         8.50         0.35         8.51         7.96         1.95         1.97         1.16         0.26           ATTPUTO-BITPUNET         0.22         4.82         5.56         7.95         0.55         85.2         385         0.30         3.22         0.16         3.64         1.43         1.29           ATTPUTO-BITPUNET         0.22         1.86         1.29         0.77         66         5.14         0.73         3.64         1.43         1.29            5.76         1.93         1.05         0.13         1.04         0.23         1.04         0.26         3.64         1.43         1.09            5.76         1.38         1.29         0.15         0.16         0.26         5.74         1.09           Mattrepolicion		- 52	3.98	4.73	1.04	485	1.61	199.0	281	2.91	÷	74	4	98	0	77	1.6	ŝ
-".         0.18         5.39         1.12         1170         0.56         173         840         2.34         2.34         2.34         1.35         1		Витринит (прослой)	0.24	1.58	1.64	1400	0.59	120.0	599	9.70	-	34	4	94	1.8	30	0.6	2
Аттрито-витринит         0.26         3.58         1.84         4.8         1.13         69.5         229         4.53         2.81         7.96         1.95         0.36         0.36         1.97         1.16         0.36         0.36         0.36         1.97         1.16         0.36         0.36         0.36         0.36         0.37         0.16         0.36         0.37         0.16         0.36         0.37         0.16         0.36         0.37         0.16         0.36         0.36         0.37         0.16         0.36         0.36         0.37         0.16         0.36 <th0.36< th="">         0.36         0.36</th0.36<>		- <sub>55</sub> -	0.18	5.39	1.12	1170	0.56	178.0	549	8.80	2	34	.6	36	4	4	1.29	6
Плинистое вещество         0.11         167         0.47         74         0.56         7.3         41         0.30         0.75         1.97         1.16         0.26           Аттрито-витринит         0.22         4.82         5.56         795         0.55         85.2         355         0.30         3.22         0.16         3.64         1.43           Витринит (прослой)         0.16         0.50         1.57         6.50         3.52         385         0.30         3.22         0.16         1.93         1.65           Аттрито-витринит         5.76         6.95         3.82         1080         0.60         147.0         400         0.19         1.12         2.66         5.74         1.69         0.73           Аттрито-витринит         6.27         1.86         1.25         1.01         0.1         0.1         0.1         1.12         2.66         5.74         1.69           Аттрито-витринит         6.27         1.86         1.26         3.71         1.91         0.11         0.73         1.16         0.73         1.16         0.73           Аттрито-витринит         84.6         1.23         1.29         1.48         1.24         1.79         1.16 </td <td></td> <td>Аттрито-витринит</td> <td>0.26</td> <td>3.58</td> <td>1.84</td> <td>448</td> <td>1.13</td> <td>69.5</td> <td>229</td> <td>4.53</td> <td>5</td> <td>23</td> <td>2.5</td> <td>81</td> <td>7.9</td> <td>96</td> <td>1.9</td> <td>0</td>		Аттрито-витринит	0.26	3.58	1.84	448	1.13	69.5	229	4.53	5	23	2.5	81	7.9	96	1.9	0
Аттрито-витринит         (12)         4.82         5.56         795         85.2         385         0.33         0.32         0.16         3.64         1.43           Пинистое вещество         3.36         1.58         1.590         116         0.20         270         66         5.14         0.73         2.10         1.93         0.59           Витринит (прослой)         0.16         2.60         1.52         1290         0.77         61.0         665         0.13         1.155         8.92         1.41         0.73           Аттрито-витринит         6.01         0.01         0.1		Глинистое вещество	0.11	1.67	0.47	74	0.56	17.3	41	0.30	0	75	1.9	76	Ξ	9	0.20	9
Глинистое вещество         3.36         1.58         15.90         116         0.27         610         63.14         0.73         2.10         1.93         0.59           -"-         -"-         -"-         0.16         2.60         1.52         1290         0.77         610         605         0.13         1.55         8.92         1.11         0.54         0.57           -w-         -w-         5.76         6.95         3.82         1080         0.60         170         6.13         1.55         8.92         1.47         0.54           Mauepau uun winepan.mawrtrob         0.01 <th< td=""><td></td><td>Аттрито-витринит</td><td>0.22</td><td>4.82</td><td>5.56</td><td>795</td><td>0.55</td><td>85.2</td><td>385</td><td>0.30</td><td>3</td><td>22</td><td>0.</td><td>16</td><td>Э.</td><td>54</td><td>1.4</td><td>~</td></th<>		Аттрито-витринит	0.22	4.82	5.56	795	0.55	85.2	385	0.30	3	22	0.	16	Э.	54	1.4	~
Витринит (прослой)         0.16         2.60         1.52         120         0.17         6.05         0.13         1.55         8.92         1.11         0.54           -"-         5.76         6.95         3.82         1080         0.60         147.0         492         0.13         1.55         8.92         1.47         0.73           Аттрито-витринит         6.27         1.86         12.50         391         1.09         95.7         239         5.43         1.12         2.66         5.74         1.69           Аттрито-витринит         6.27         1.86         12.50         301         0.0         9.53         1.12         2.66         5.74         1.69         0.73           Аттрито-витринит         0.01         0.01         0.12         0.1         0.1         0.1         0.1         1.03         9.53         1.12         2.74         9.40         1.69         1.69         1.69         1.69         1.66         1.67         0.73         1.10         9.71         1.24         1.69         1.73         1.35         7.88         1.39         106.46         8.63         1.73         1.35         7.88         1.39         106.46         1.66         1.63 <td></td> <td>Глинистое вещество</td> <td>3.36</td> <td>1.58</td> <td>15.90</td> <td>116</td> <td>0.20</td> <td>27.0</td> <td>99</td> <td>5.14</td> <td>0</td> <td>73</td> <td>6</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>93</td> <td>0.59</td> <td>6</td>		Глинистое вещество	3.36	1.58	15.90	116	0.20	27.0	99	5.14	0	73	6	10	1	93	0.59	6
-"-         -"-         -"-         -"-         5.76         6.95         3.82         1080         0.61         470         492         0.13         1.55         8.92         1.47         0.73           ний предел обнаружения элементов         0.01         0.01         0.2         0.1		Витринит (прослой)	0.16	2.60	1.52	1290	0.77	61.0	605	0.12	4	00	0.	19		1	$0.5^{\circ}$	4
Аттрито-витринит $6.27$ $1.86$ $1.26$ $3.74$ $1.69$ $3.74$ $1.69$ $3.74$ $1.69$ ний прелел обнаружения элементов $0.01$ $0.2$ $0.1$ <th< td=""><td></td><td>- ,;-</td><td>5.76</td><td>6.95</td><td>3.82</td><td>1080</td><td>0.60</td><td>147.0</td><td>492</td><td>0.13</td><td>1.</td><td>55</td><td>8</td><td>92</td><td>1.</td><td>47</td><td>0.7</td><td>ŝ</td></th<>		- ,;-	5.76	6.95	3.82	1080	0.60	147.0	492	0.13	1.	55	8	92	1.	47	0.7	ŝ
ний предел обнаружения элементов 0.01 0.01 0.01 0.01 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1		Аттрито-витринит	6.27	1.86	12.50	391	1.09	95.7	239	5.43	Ξ	2	2.0	<u>56</u>	5.	74	1.69	6
Мацерал или минеральная примесь         Y         La         Ce         Pr         Nd         Sm         Eu         Gd         Tb         Dy         Ho         Er         Tm         Yb         Lu         ZREE           -"-         -"-         84.6         12.20         19.10         2.73         12.90         4.52         0.85         8.53         1.48         12.40         2.77         7.73         1.35         7.88         1.39         106.46           -"-         84.9         14.20         2.510         3.05         14.70         4.14         1.03         9.28         1.64         2.77         7.73         1.35         7.88         106.46           -"-         84.9         14.20         5.63         0.80         3.75         1.13         0.27         2.94         0.89         5.95         13.70         112.64         12.40         2.75         0.42         2.94         0.58         2.95         112.64         112.64         12.64         0.89         5.92         10.54         0.53         13.76         112.64         12.40         0.72         1.95         13.72         112.64         12.40         0.71         4.69         0.59         5.92         6.72 <td>Ξ</td> <td>ий предел обнаружения элементов</td> <td>0.01</td> <td>0.01</td> <td>0.2</td> <td>0.1</td> <td>0.1</td> <td>0.1</td> <td>0.15</td> <td>0.1</td> <td>0.</td> <td>3</td> <td>0.</td> <td>1</td> <td>0.</td> <td>_</td> <td>0.1</td> <td></td>	Ξ	ий предел обнаружения элементов	0.01	0.01	0.2	0.1	0.1	0.1	0.15	0.1	0.	3	0.	1	0.	_	0.1	
Аттрито-витринит         84.6         12.20         19.10         2.73         12.90         4.52         0.85         8.53         1.48         12.40         2.74         9.40         1.69         9.46         1.71         99.71           -"-         84.9         14.20         25.10         3.05         14.70         4.14         1.03         9.28         1.64         12.40         2.73         1.35         7.88         1.39         106.46           -"         84.9         14.20         25.10         3.05         14.70         4.14         1.03         9.28         1.64         12.40         2.77         7.3         1.35         7.88         1.99         16.46           -"         63.0         7.23         11.70         1.66         8.45         2.97         0.61         6.33         1.71         5.46         0.89         5.31         172         112.64           Arrpuro-Burpuhur         86.6         12.40         0.49         2.93         1.18         0.18         2.04         0.53         2.05         2.05         2.05         2.05         2.05         2.05         2.05         2.05         2.05         2.06         2.05         2.06         2.05	<u> </u>	Мацерал или минеральная примесь	Υ	La	Ce	Pr	ΡN	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Ēr	Tm	Yb	Lu D	REE
-"-         84.9         14.20         25.10         3.05         14.7         1.03         9.28         1.64         12.40         2.57         7.73         1.35         7.88         1.39         106.46           Витринит (прослой)         28.9         3.29         5.63         0.80         3.75         1.13         0.27         2.94         0.49         3.92         0.76         2.75         0.42         2.94         0.58         29.67           -"         63.0         7.23         11.70         1.66         8.45         2.97         0.61         6.33         1.71         5.46         0.89         5.92         1.73         63.73           -"         63.0         7.23         11.70         1.66         8.45         2.97         0.61         6.33         1.71         5.46         0.89         5.92         1.72         1.12.64           Arrpuro-burpuntur         46.8         5.58         0.49         5.58         0.51         4.49         0.49         5.37         1.71         5.46         0.89         5.91         1.72         105.46           Arrpuro-burpuntur         15.4         2.58         8.49         1.81         0.18         0.16         0.32 <td> </td> <td>Аттрито-витринит</td> <td>84.6</td> <td>12.20</td> <td>19.10</td> <td>2.73</td> <td>12.90</td> <td>4.52</td> <td>0.85</td> <td>8.53</td> <td>1.48</td> <td>12.40</td> <td>2.74</td> <td>9.40</td> <td>1.69</td> <td>9.46</td> <td>.71 9</td> <td>17.6</td>		Аттрито-витринит	84.6	12.20	19.10	2.73	12.90	4.52	0.85	8.53	1.48	12.40	2.74	9.40	1.69	9.46	.71 9	17.6
Витринит (прослой)28.93.295.630.803.751.130.272.940.493.920.762.750.422.940.5829.67-"63.07.2311.701.668.452.970.616.331.048.531.715.460.895.921.72112.64-"86.612.4026.302.8415.805.580.969.891.8112.802.758.901.360.231.72112.64Аттрито-витринит86.612.4026.302.8415.805.580.969.891.8112.802.758.901.360.2420.59Аттрито-витринит15.42.614.490.492.931.180.182.040.322.610.714.690.7951.46Аттрито-витринит46.85.588.821.236.692.370.514.950.957.811.460.7951.46Витринит (прослой)19.81.953.080.462.170.822.710.553.540.732.061.730.4027.48Витринит (прослой)19.81.953.080.462.170.822.320.432.730.732.061.730.402.74Синистов2.442.740.593.360.793.360.792.760.732.742.76Витринит (прослой)19.81.953.36<		- ,;-	84.9	14.20	25.10	3.05	14.70	4.14	1.03	9.28	1.64	12.40	2.57	7.73	1.35	7.88	.39 10	6.46
-"-         63.0         7.23         11.70         1.66         8.45         2.97         0.61         6.33         1.04         8.53         1.71         5.46         0.89         5.92         1.23         63.73           Аттрито-витринит         86.6         12.40         26.30         2.84         15.80         5.58         0.96         9.89         1.81         12.80         5.76         9.53         1.72         112.64           Аттрито-витринит         86.6         12.40         26.30         2.84         15.80         5.58         0.96         9.89         1.81         12.40         0.23         1.71         8.66         9.53         1.75         8.90         1.36         9.53         1.76         112.64           Аттрито-витринит         46.8         5.58         8.82         1.23         6.69         2.37         0.51         4.95         0.73         1.36         0.74         20.59           Аттрито-витринит         19.8         1.95         3.08         0.46         2.17         0.56         2.71         0.55         3.54         0.73         2.04         0.73         2.06         7.48           Витринит (прослой)         19.8         1.95         3.0		Витринит (прослой)	28.9	3.29	5.63	0.80	3.75	1.13	0.27	2.94	0.49	3.92	0.76	2.75	0.42	2.94 (	.58 2	9.67
Аттрито-витринит86.612.4026.302.8415.805.580.969.891.8112.802.758.901.369.531.72112.64Глинистое вещество15.42.614.490.492.931.180.182.040.322.610.511.400.231.360.2420.59Аттрито-витринит46.85.588.821.236.692.370.514.950.957.811.400.231.790.7420.59Витринит (прослой)19.81.953.080.462.170.820.181.510.553.540.732.200.301.730.4027.48-"-22.42.722.470.593.361.062.710.553.540.732.200.301.730.4027.48-"-22.42.722.470.593.361.060.252.710.553.540.732.042.031.79-"-22.42.722.470.593.361.060.252.710.553.540.792.042.031.79-""-22.42.722.470.593.361.062.710.502.740.732.042.031.09-""-22.42.722.470.593.361.062.710.500.641.700.291.690.762.18-"<		- <sub>55</sub> -	63.0	7.23	11.70	1.66	8.45	2.97	0.61	6.33	1.04	8.53	1.71	5.46	0.89	5.92	.23 6	3.73
Глинистое вещество         15.4         2.61         4.49         0.49         2.93         1.18         0.18         2.04         0.32         2.61         0.31         1.36         0.23         1.36         0.24         20.59           Аттрито-витринит         46.8         5.58         8.82         1.23         6.69         2.37         0.51         4.95         0.95         7.81         1.45         4.91         0.71         4.69         0.79         51.46           Аттрито-випринит (прослой)         19.8         1.95         5.38         0.82         4.34         1.23         0.26         2.71         0.55         3.54         0.71         4.69         0.73         1.73         0.40         27.48           Витринит (прослой)         19.8         1.95         3.08         0.46         2.17         0.82         3.54         0.73         2.20         0.30         1.73         0.40         27.48            22.4         2.72         2.47         0.59         3.36         1.06         2.23         0.43         3.27         0.64         1.79         0.73         2.03         0.40         2.78            22.4         1.10         18.90		Аттрито-витринит	86.6	12.40	26.30	2.84	15.80	5.58	0.96	9.89	1.81	12.80	2.75	8.90	1.36	9.53	.72 11	2.64
Аттрито-витринит       46.8       5.58       8.82       1.23       6.69       2.37       0.51       4.95       0.95       7.81       1.45       4.91       0.71       4.69       0.79       51.46         Глинистое вещество       23.4       3.29       5.38       0.82       4.34       1.23       0.26       2.71       0.55       3.54       0.70       1.73       0.40       27.48         Витринит (прослой)       19.8       1.95       3.08       0.46       2.17       0.82       0.73       2.71       0.73       2.20       0.30       1.73       0.40       27.48         Витринит (прослой)       19.8       1.95       3.08       0.46       2.17       0.82       2.71       0.75       0.74       1.70       0.20       1.79       0.70       1.79       0.40       27.48          22.4       2.72       2.47       0.59       3.36       1.06       0.25       2.32       0.43       3.27       0.64       1.79       0.26       2.03       0.40       2.18          22.4       2.72       2.47       0.59       3.36       1.09       2.21       1.100       3.327       0.60       2.04 <td< td=""><td></td><td>Глинистое вещество</td><td>15.4</td><td>2.61</td><td>4.49</td><td>0.49</td><td>2.93</td><td>1.18</td><td>0.18</td><td>2.04</td><td>0.32</td><td>2.61</td><td>0.51</td><td>1.40</td><td>0.23</td><td>1.36 (</td><td>.24 2</td><td>0.59</td></td<>		Глинистое вещество	15.4	2.61	4.49	0.49	2.93	1.18	0.18	2.04	0.32	2.61	0.51	1.40	0.23	1.36 (	.24 2	0.59
Глинистое вещество         23.4         3.29         5.38         0.82         4.34         1.23         0.26         2.71         0.55         3.54         0.73         2.20         0.30         1.73         0.40         27.48           Витринит (прослой)         19.8         1.95         3.08         0.46         2.17         0.82         0.18         1.51         0.39         2.75         0.64         1.70         0.29         1.69         0.36           -"-         22.4         2.72         2.47         0.59         3.36         1.06         0.25         2.32         0.43         3.27         0.60         2.04         2.03         0.40         21.89           -"-         22.4         2.72         2.47         0.59         3.36         1.06         0.25         2.31         0.43         3.27         0.60         2.04         0.79         2.03         0.40         21.88           -"-         71.4         11.10         18.90         2.21         11.00         3.98         0.82         7.91         1.39         10.10         2.01         0.34         2.03         0.40         21.88            71.4         11.10         18.90         2.		Аттрито-витринит	46.8	5.58	8.82	1.23	6.69	2.37	0.51	4.95	0.95	7.81	1.45	4.91	0.71	4.69 (	5 62.0	51.46
Витринит (прослой)       19.8       1.95       3.08       0.46       2.17       0.82       0.18       1.51       0.39       2.75       0.64       1.70       0.29       1.69       0.36       17.99         -"-       22.4       2.72       2.47       0.59       3.36       1.06       0.25       2.32       0.43       3.27       0.60       2.04       0.34       20.3       0.40       21.88         -"-       71.4       11.10       18.90       2.21       11.00       3.98       0.82       7.91       1.39       10.10       2.21       21.88         Аттрито-витринит       71.4       11.10       18.90       2.21       11.00       3.98       0.82       7.91       1.39       10.10       2.21       1.23       84.77         ний предел обнаружения элементов       0.1       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.005       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.005       0.01       0.01 </td <td></td> <td>Глинистое вещество</td> <td>23.4</td> <td>3.29</td> <td>5.38</td> <td>0.82</td> <td>4.34</td> <td>1.23</td> <td>0.26</td> <td>2.71</td> <td>0.55</td> <td>3.54</td> <td>0.73</td> <td>2.20</td> <td>0.30</td> <td>1.73</td> <td>.40 2</td> <td>27.48</td>		Глинистое вещество	23.4	3.29	5.38	0.82	4.34	1.23	0.26	2.71	0.55	3.54	0.73	2.20	0.30	1.73	.40 2	27.48
-"-       22.4       2.72       2.47       0.59       3.36       1.06       0.25       2.32       0.43       3.27       0.60       2.04       0.34       2.03       0.40       21.88         Аттрито-витринит       71.4       11.10       18.90       2.21       11.00       3.98       0.82       7.91       1.39       10.10       2.21       6.61       1.04       6.27       1.23       84.77         ний предел обнаружения элементов       0.1       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.005       0.01       0.005       0.01       0.005       0.01       0.005       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005       0.01       0.01       0.005		Витринит (прослой)	19.8	1.95	3.08	0.46	2.17	0.82	0.18	1.51	0.39	2.75	0.64	1.70	0.29	1.69 (	.36 ]	17.99
Аттрито-витринит         71.4         11.10         18.90         2.21         11.00         3.98         0.82         7.91         1.39         10.10         2.21         6.61         1.04         6.27         1.23         84.77           ний предел обнаружения элементов         0.1         0.01         0.01         0.005         0.005         0.01         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01         0.01         0.005         0.01         0.005         0.01		- <sub>55</sub> -	22.4	2.72	2.47	0.59	3.36	1.06	0.25	2.32	0.43	3.27	0.60	2.04	0.34	2.03	.40	21.88
ний предел обнаружения элементов 0.1 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.005 0.005 0.001 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005		Аттрито-витринит	71.4	11.10	18.90	2.21	11.00	3.98	0.82	7.91	1.39	10.10	2.21	6.61	1.04	6.27	.23 8	4.77
	Ξ	ий предел обнаружения элементов	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	

пазерной аблянией) г/т Ċ TDIATA AMOUTVAND Таблина 3. Результаты микпоанализа (масс-

26

ВЯЛОВ и др.

<sup>2021</sup> 

щих им металлов в углях — это граниты фундамента Павловского месторождения, существовавшие во время формирования угленосной формации в виде (в форме) выступов позднепалеозойских магматических кислых пород внутри или на бортах наложенных кайнозойских впадин. Их возраст составляет около 250 млн лет (гранитоиды рязановского комплекса ( $\gamma P_3 r_3$ ), они широко распространены в пределах Павловского месторождения и участка "Спецугли". На гранитном фундаменте обнаружена мощная (до 70 м) кора выветривания каолинового профиля [37], таким образом из гранитов неизбежно выносились различные микроэлементы — не только германий, но и другие ценные металлы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлены следующие особенности распределения элементов и генетические аспекты их накопления в углях:

– потенциально промышленная металлоносность углей Павловского месторождения, участка "Спецугли", не ограничивается только германием. Имеется наличие целого ряда промышленно ценных микроэлементов. Значительные превышения над минимальными промышленными концентрациями [24] в изученных углях характерны для Sb (до 200 раз и более), W (до 100 раз и больше), Be (до 12 раз), Cs (до 6 раз); в золе: REE+Y (более 3 раз), In (до 10 раз). Наиболее промышленно ценные микроэлементы, сопутствующие Ge – W, Sb, REE+Y;

– в углях развито сопутствующее германию оруденение нескольких "типов": редких рассеянных элементов (In, Cs, Sc, Rb, Ga, Tl), щелочноземельных редких (Be, Sr), редкоземельных (ΣREE+Y), цветных (Sb, Zn, Cu), легирующих (W, Mo), благородных (Ag) металлов. На основании наличия потенциально промышленных концентраций и рудных ассоциаций металлов налицо новая парадигма для изучения металлоносных угольных месторождений: в них могут быть заключены комплексные руды ценных металлов разных типов;

– основная роль в концентрации не только германия [1], но и многих сопутствующих ему микроэлементов принадлежит OB. Концентрации микроэлементов в глинистом минеральном веществе не оказывают заметного влияния на общую концентрацию в углях (исключения – As, возможно, In, Tl;

 непосредственно в угольных пластах более высокие концентрации не только Ge [1], но и Be,
 W, Mo, Sb приурочены к малозольным зонам внутри пластов. В древнем торфянике с меньшим количеством минеральных примесей было больше OB, которое активно взаимодействовало с Be,
 W, Sb, Mo и способствовало их накоплению; – в витрините, по сравнению с аттрито-витринитом, установлено больше W, Sb, несколько больше Mo, As – элементов, сопутствующих германию, а также некоторых других – из-за большего разложения OB (будущего витринита), большего количества гуминовых и фульвокислот, с которыми связывалось и накапливалось большее количество металлов;

– концентрации Sb, W, Be, Mo, Zn вслед за Ge [1] являются наибольшими в нижнем угольном пласте IIн, который непосредственно залегает на мощной (до 70 м) коре выветривания палеозойских гранитоидов фундамента, каолинового профиля. Пласт IIн наиболее обогащен элементами, поскольку торфонакопление данного пласта происходило непосредственно на коре выветривания;

– на основании тесной корреляционной связи многих элементов с зольностью можно считать, что они поступали в древний торфяник из области сноса, богатой рудопроявлениями металлов (REE, W, Sb, Zn, Sr), затем оказавшихся характерными и для углей. Высокие концентрации Sb и Zn в углях нижнего пласта явно вызваны их привносом из близко расположенных разрушающихся рудных объектов этих металлов. Налицо влияние металлогении региона на особенности металлоносности углей в результате процесса т.н. "гидрогенного" рудогенеза.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00004).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вялов В.И., Олейникова Г.А., Наставкин А.В. // XTT. 2020. № 3. С. 42. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 163. https://doi.org/10.3103/S0361521920030118]. https://doi.org/10.31857/S0023117720030111
- Середин В.В. // Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. М.: ООО "Геоинформмарк", 2004. С. 471. ISBN 5-900357-13-9, ISBN 5-900357-15-5.
- 3. Вялов В.И., Ларичев А.И., Кузеванова Е.В., Богомолов А.Х., Гамов М.И. // Региональная геология и металлогения. 2012. № 51. С. 96.
- 4. Подгаецкий А.В., Воробьева И.М., Петренко Д.Б., Самойлова Е.К. // Отечественная геология. 2016. № 3. С. 13.
- Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы / Под общей ред. Ф.Я. Сапрыкина и В.В. Богданова. М.: Недра, 1967. С. 36.
- Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с. ISBN 5-87872-182-1.

- 7. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементыпримеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО PAH, 2005. 650 c. ISBN 5-7691-1521-1.
- 8. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с. ISBN 5-7691-1698-6.
- 9. Арбузов С.И. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2007. T. 311. № 1. C. 77.
- 10. Шпирт М.Я. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2012. № 1 (9). С. 42.
- 11. Шпирт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. 384 с. (серия "Библиотека горного инженера". Т. 5. Кн. 4). ISBN 978-5-9950-0091-4.
- 12. Сорокин А.П., Чантурия В.А., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М. // ДАН. 2012. Т. 446. № 6. C. 672. [Doklady Earth Sciences, 2012, vol. 446, no. 2, p. 1215.
  - https://doi.org/10.1134/S1028334X12100182].
- 13. Сорокин А.П., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Митькин В.Н. // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 7. С. 876. [Russian Geology and Geophysics, 2013, vol. 54, no. 7, p. 671. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.06.003].
- 14. Вялов В.И., Богомолов А.Х., Наставкин А.В., Кузеванова Е.В., Шишов Е.П., Чернышев А.А. // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 2. С. 53. https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.53-62
- 15. Труфанов А.В., Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рыбин И.В., Рылов В.Г. Способ извлечения элементов-примесей из минерального сырья. Пат. 2542202 РФ // Б.И. 2015. № 5. 17 с.
- 16. Алексейко Л.Н., Таскин А.В., Черепанов А.А., Юдаков А.А. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2016. № 1 (17). С. 22.
- 17. Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Борисов В.Н., Чурсина Л.А. Устройство для извлечения золота из дымовых газов при сгорании природных углей. Пат. 155764 РФ // Б.И. 2015. № 29. 7 с.
- 18. Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А. Способ извлечения золота из золошлаковых отходов. Пат. 2607112 РФ // Б.И. 2017. № 1. 5 с.
- 19. Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А., Борисов В.Н. Способ извлечения золота из бурых и каменных углей. Пат. 2634835 РФ // Б.И. 2017. № 31. 8 с.
- 20. Олейникова Г.А., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2019. № 3. C. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 3, p. 175. https://doi.org/10.3103/S03615219190300781. https://doi.org/10.1134/S0023117719030083
- 21. Dai S., Finkelman R.B. // Intern. J. Coal Geology. 2018. V. 186. P. 155.
  - https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005
- 22. Неженский И.А., Вялов В.И., Мирхалевская Н.В., Чернышев А.А. // Региональная геология и металлогения. 2013. № 54. С. 99.
- 23. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. На 01.01.2019 г. Вып. 28. Рассеянные элементы. М.: ФГБУ Российский федеральный геологический фонд, 2019. С. 9.
- 24. Вялов В.И., Наставкин А.В. // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 5, p. 314. https://doi.org/10.3103/S0361521919050112]. https://doi.org/10.1134/S0023117719050116

- 25. Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская АО). М.: ЗАО "Геоинформмарк", 1997. 371 c. ISBN 5-900357-15-5.
- 26. Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // XTT. 2015. № 2. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 2, p. 109. https://doi.org/10.3103/S0361521915020093]. https://doi.org/10.7868/S0023117715020097
- 27. Вялов В.И., Волкова И.Б., Беленицкая Г.А., Петров О.В., Волков В.Н., Волкова Г.М., Голицын М.В., Гуревич А.Б., Богомазов В.М., Гинзбург А.И., Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Золотов А.П., Игнатьев Г.А., Косинский В.А., Коломенская В.Г., Молозина Т.Н., Парпарова Г.М., Пронина Н.В., Соколова Г.В., Щербакова С.В. Петрологический атлас ископаемого органического вещества. С.-Пб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 604 c. ISBN 5-93761-089-X.
- 28 Олейникова Г.А., Шишлов В.А., Фадин Я.Ю. // XTT. 2015. № 4. C. 58. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 4, p. 254. https://doi.org/10.3103/S0361521915040084]. https://doi.org/10.7868/S0023117715040088
- 29. Середин В.В., Кременеикий А.А., Трач Г.Н., Коваленко С.В., Семенов Е.Ф. // Разведка и охрана недр. 2006. № 9–10. C. 37.
- 30. Середин В.В., Томсон И.Н. // ДАН. 2008. Т. 420. № 6. C. 799. [Doklady Earth Sciences, 2008, vol. 421, no. 5, p. 745. https://doi.org/10.1134/S1028334X08050073].
- 31. Seredin V.V., Dai S. // Intern. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 67.

https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001

- 32. Dai S., Chekryzhov I.Yu., Seredin V.V., Nechaev V.P., Graham I.T., Hower J.C., Ward C.R., Ren D., Wang X. // Gondwana Research. 2016. V. 29. No. 1. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.gr.2015.07.001
- 33. Seredin V.V., Finkelman R.B. // Intern. J. Coal Geology. 2008. V. 76. No. 4. P. 253. https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016
- 34. Крапивенцева В.В., Вялов В.И., Наставкин А.В., Чернышев А.А., Шарова Т.В. Состав и распределение редкоземельных элементов в углях и углистых глинах Ушумунского буроугольного месторождения в Бирофельдском грабене Среднеамурского осадочного бассейна и оценка их промышленного потенциала // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: IX Косыгинские чтения: материалы Всероссийской конференции, 13-15 сентября 2016. Хабаровск: ИТиГ им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, 2016. С. 301. ISBN 978-5-7442-1575-0.
- 35. Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенок С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г. // ХТТ. 2019. № 1. C. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 1, p. 1. https://doi.org/10.3103/S0361521919010026]. https://doi.org/10.1134/S002311771901002X
- 36. Гамов М.И., Наставкин А.В., Труфанов А.В., Шарова Т.В. // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Ест. науки. 2012. № 4. C. 93.
- 37. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Лист L-(52), 53; (К-52, 53) – оз. Ханка. Объяснительная записка. СПб.: Картограф. ф-ка ВСЕГЕИ, 2011. 684 с.

28

УДК 553.94:550.4

# ГЕОХИМИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И РЗЭ В КАА-ХЕМСКОМ УГОЛЬНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

© 2021 г. Н. Н. Янчат<sup>1,\*</sup>, Л. Х. Тас-оол<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, 667007 Кызыл, Россия \*e-mail: janchat62@mail.ru

> \*\**e-mail: tasool51@mail.ru* Поступила в редакцию 12.02.2020 г. После доработки 29.07.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

Рассмотрено распределение золообразующих элементов и РЗЭ в угольном пласте 2.2-Улуг и в углевмещающих породах Каа-Хемского месторождения. Установлено, что в неокисленных и полуокисленных углях зола железисто-кальциево-кремнистая и гидролизатная, ГМ<sub>ср</sub> = 1.40, в окисленных углях – глиноземисто-кремнистая, сиаллитная, ГМ<sub>ср</sub> = 0.49. Выявлен карбонатный состав внутрипластового породного прослоя угля. Показано, что источником сноса обломочного материала угленосной толщи явились интрузивные ассоциации Каахемского гранитоидного батолита.

Ключевые слова: уголь, Каа-Хемское месторождение, золообразующие элементы, карбонатный партинг

DOI: 10.31857/S0023117721010096

### введение

Каа-Хемское месторождение каменных углей расположено в восточной окраине Улуг-Хемского угольного бассейна. Площадь месторождения ~180 км<sup>2</sup>, детально разведана ~45 км<sup>2</sup>. Угленосность месторождения связана с отложениями эрбекской ( $J_2er$ ) и салдамской ( $J_{2-3}sl$ ) свит, содержащих до 19 угольных пластов, пропластков и линз угля мощностью от 0.05 до 11.2 м.

Эрбекская свита подразделена на нижнюю и верхнюю подсвиты. Нижнеэрбекская подсвита  $(J_2 er_1)$  мощностью 90-160 м залегает на породах элегесткой свиты  $(J_1 el)$  или на палеозойских отложениях, представлена она преимушественно разнозернистыми песчаниками, гравелитами, мелкогалечными конгломератами, алевролитами и завершается основным и выдержанным угольным пластом 2.2-Улуг (М 1.7-11.2 м). Этот пласт перекрывают отложения верхнеэрбекской подсвиты  $(J_2 er_2)$  мощностью ~360 м, сложенные разнозернистыми песчаниками, алевролитами, релкими прослоями гравелитов. К верхней подсвите приурочено до 18 невыдержанных угольных пластов, пропластков и линз угля (М 0.05-2.65 м), распространенных на очень ограниченных и разрозненных по площади участках. В западной части месторождения распространены отложения салдамской свиты, представленной переслаиванием песчаников мелкозернистых, алевролитов и пропластков угля [1].

С северной, северо-восточной и восточной сторон месторождение обрамляет один из крупных магматических образований в Алтае-Саянской складчатой области – Каахемский полихронный гранитоидный батолит венд-раннепалеозойского возраста, его площадь в современном эрозионном срезе более 30 тыс. км<sup>2</sup> [2–4].

В целом на площади бассейна угольный пласт 2.2-Улуг имеет простое строение с одним-двумя породными прослоями алевролитов или аргиллитов (мощностью <0.1-0.4 м), появляющихся в отлельных пластопересечениях в краевых частях [1]. Средний состав золы рядовых углей, мас. %: SiO<sub>2</sub> 27.8; CaO 22.4; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.3; MgO 3.1; K<sub>2</sub>O 0.8; Na<sub>2</sub>O 1.6; TiO<sub>2</sub> 0.7; SO<sub>3</sub> 8.2 [1]. B cootветствии с отчетами геологоразведочных работ (Н.А. Пичугин, 1964 г., Р.Т. Уссар, 1985 г.) каахемские угли подразделяются на неокисленные, полуокисленные, окисленные (табл. 1). Изменение органического вещества каахемского угля при гипергенном окислении проявляется в уменьшении доли углерода  $C^{daf}$ , водорода  $H^{daf}$ , серы  $S_t^d$  и азота N<sup>daf</sup> за счет роста количества кислорода O<sup>daf</sup>. У окисленного угля, в сравнении с неокисленным, теплота сгорания снижена на 28% при существенном росте влажности (в ~10 раз) и зольности (в ~7 раз). Выход летучих веществ окисленного

Показатель %	Уголь*											
	неокисленный	полуокисленный	окисленный									
W <sup>a</sup>	0.9	2.2	8.6									
$A^d$	6.1	10.6	40.7									
$S_t^d$	0.3	0.2	0.2									
V <sup>daf</sup>	46.3	48.4	44.3									
$Q_{s}^{daf}$ , МДж/кг	35.2	33.6	25.6									
C <sup>daf</sup>	83.7	81.4	65.7									
$\mathrm{H}^{daf}$	6.2	5.9	5.5									
N <sup>daf</sup>	1.5	1.3	1.0									
$\mathbf{O}^{daf}$	8.5	11.4	27.6									

**Таблица 1.** Основные показатели технического анализа и химического состава каахемских углей разной окисленности

\* Данные из фонда геологической информации по РТ: Н.А. Пичугин, 1964 г., Р.Т. Уссар, 1985 г.

угля (44%) ниже, чем у полуокисленного (48%) и неокисленного (46%).

Окисленные угли, используемые в республике в качестве топлива, распространены в восточной части месторождения в полосе шириной 125– 250 м вдоль линии выхода пласта 2.2-Улуг на дневную поверхность (~10 км). Полуокисленные угли, являющиеся хорошим энергетическим топливом, распространены вдоль северо-восточной границы месторождения на поле шириной 600– 1400 м. Западная граница участка полуокисленных углей, проведенная по линии предельного коэффициента вскрыши 1:10, является восточной границей зоны коксующихся неокисленных углей. Открытые работы ведутся в зонах залегания окисленных и полуокисленных углей.

В настоящей работе представлены первые результаты собственных исследований о распределениях породообразующих элементов в золе угля пласта 2.2-Улуг, партинге и вмещающих породах Каа-Хемского месторождения. Проведена обработка данных из материалов Территориального фонда геологической информации по Республике Тыва, на основе чего построен табличный свод петрохимических модулей золы угля разной окисленности. Проанализировано распределение естественных ассоциаций РЗЭ в породах обрамления, углях и вмещающих их породах.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опробованы два обнажения на удалении 6 км друг от друга на разрабатываемых участках "Север" и "Юг" разреза "Каа-Хемский". На каждом обнажении отобраны пробы угля, партинга, пород подошвы и кровли по схеме (рис. 1). Проведен анализ содержаний золообразующих элементов в отобранных образцах угля (n = 4), партинга (n = 2) и углевмещающих породах (n = 4) с привлечением данных по образцам полуокисленных (n = 52), окисленных (n = 11) и неокисленных (n = 3) углей, полученных исследователями в период геологоразведочных работ (Н.А. Пичугин, 1964 г., Р.Т. Уссар, 1985 г.).

Зольность угля определена в соответствии с ГОСТом 11022-95 (ИСО 1171-97) при (815 ± 10)°С. Содержания золообразующих элементов, Sr и Ba определены на рентгенофлуоресцентном анализаторе *CPM-25*. Общая сера определена методом полуколичественного анализа на спектрометре *Bruker S4 Pioneer*, пробы угля и пород с большим содержанием сульфатной серы (SO<sub>3</sub> > 1%), не поддающиеся гомогенизации при сплавлении образцов с тетраборатом лития, проанализированы методом гравиметрии. Содержание РЗЭ определено на масс-спектрометре *ISP-MS* в ИГХ СО РАН имени А.П. Виноградова.

Для изучения углевмещающих пород и партинга были изготовлены шлифы, петрографическое описание шлифов выполнено инженеромгеологом Е.К. Дружковой на поляризационном микроскопе ПОЛАМ Л-213М. Обломки пород описаны в соответствии с гранулометрической классификацией Л.Б. Рухина [5], мм: песчаные частицы гравийные (>2–10), грубозернистые (1–2), крупнозернистые (0.5–1.0), среднезернистые (0.25–0.5), мелкозернистые (0.1–0.25), тонкозернистые (0.05–0.1); кристаллы кальцита крупнозернистые (>0.5), среднезернистые (0.1–0.5), мелкозернистые (0.05–0.1).

Хемотипы золы угля и вмещающих пород изучены по значениям петрохимических модулей: гидролизатного  $\Gamma M = (TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Fe_2O_3 + Fe_2O_3)$ 



Рис. 1. Схема опробования горных пород на Каа-Хемском месторождении: I – песчаник; II – уголь; III – кальцит углистый; IV – алевролит.

+ FeO + MnO)/SiO<sub>2</sub>; алюмокремниевого AM = = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; фемического  $\Phi$ M = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO + + MnO + MgO)/SiO<sub>2</sub>; железного ЖM = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + + FeO + MnO)/(TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); титанового TM = = TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; щелочного ЩM = Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O; нормированной щелочности HKM = (Na<sub>2</sub>O + + K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены содержания макроэлементов в отобранных пробах пласта 2.2-Улуг, партинга, углевмещающих пород. Там же приведены результаты анализа проб окисленных, полуокисленных и неокисленных углей, изученных в период геологоразведочных работ. Мощность угольного пласта, партинга и кровли (вскрыши) на участке "Север" обследованного нами обнажения составляет 2 м, 0.03 м, 30–35 м, на участке "Юг" – 6 м, 0.05 м, 45–50 м соответственно (рис. 1). Контакты угольного пласта с подошвой, внутрипластовым породным прослоем и кровлей резкие, четкие, ровные.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2021

Угольный пласт 2.2-Улуг. Пласт сложен в основном блестящими и полублестящими ингредиентами. Макроструктура преимущественно однородная, местами неравномерно штриховатая, неясно полосчатая. Текстура массивная с включениями прерывистых слоистых и зернистых микроструктур, что свидетельствует о доминировании однородных условий углеобразования. Поверхности зеркал скольжения имеют штриховатость, развиты трещины кливажа. Качественная реакция с 10%-ной НСІ (бурное кипение, шипение) показывает наличие карбонатов, что согласуется с данными [1] о заполнении трещин кливажа углей бассейна (особенно в нижней части пласта) карбонатами, иногда совместно с пиритом.

Согласно данным И.Ю. Яковлева (фонд геологической информации по Республике Тыва, 1987 г.), в шлифах тяжелых фракций каахемских углей (d > 1.6 г/см<sup>3</sup>) среднее содержание минеральных примесей составляет ~13%, их большая часть ~9% приходится на карбонаты (доломит, анкерит и кальцит), содержание пирита менее 3%, кварца менее 2%, глинистых минералов ме-

	ский оид ]	S	3.9	0.8	1.5	1.2	0.9	0.2	0.03	0.9	1.1	0.05				0.5		- 0T-
	Каахемс гранит [3, 4	( <i>n</i> = 27)	67.6	15.6	3.8	3.5	1.3	0.4	0.07	3.9	2.4	0.10	I	Ι	I	1.0		прочерк
, мас. %	кважинам, эриториального Пичугин,	неокисленные угли $(n = 3, m = 3)$	36.7	15.0	16.0	16.0	4.0	0.7	0.2	1.0	0.9	I	I	I	9.3	I	6.2	ы при 815°С , <i>t</i> = 2 ч;
вина	по с ы теј Н.А (5 г.)	S	8.4	2.0	0.6	4.3	3.8	0.2		1.1	0.8				0.2	0.3	9.5	ıgodı
њного месторожде	2.2-Улуг, средняя : <i>m</i> = 21, материали кой информации: г., Р.Т. Уссар, 198	окисленные угли $(n = 11, m = 5)$	<u>47.0–69.8</u> 55.9	$\frac{18.5-23.4}{21.0}$	$\frac{4.1-6.0}{4.9}$	$\frac{2.0-12.3}{7.3}$	$\frac{0.4-9.3}{4.7}$	$\frac{0.4{-}1.0}{0.7}$		$\frac{0.3-3.2}{1.1}$	0.3 - 2.4 1.8		I	I	$\frac{0.7{-}1.2}{1.0}$	$\frac{0.0-0.9}{0.4}$	<u>25.6–51.5</u> 40.7	сльным озолением г
угол	іста іжин ичес 964	S	10.5	3.7	6.8	6.9	1.4	0.1		0.5	0.3				1.8	1.5	2.5	аритс
пород Каа-Хемского	Зола угля пл. (общее число сква фонда геолог	полуокисленные угли $(n = 52, m = 13)$	$\frac{7.1-42.5}{30.4}$	$\frac{6.2-18.9}{13.3}$	$\frac{12.0-32.0}{19.4}$	$\frac{12.8-38.4}{21.5}$	$\frac{3.3-8.2}{5.3}$	$\frac{0.2 - 0.7}{0.5}$	C.	$\frac{0.4{-}1.9}{1.1}$	$\frac{0.4-1.3}{0.9}$		I	I	$\frac{3.4-10.6}{5.3}$	$\frac{0.2-6.2}{1.8}$	$\frac{6.6{-}14.1}{10.6}$	енного анализа с предн
и хиппо	овля га 2.2- ( <i>n</i> = 2)	ЮГ	73.4	13.1	2.1	0.9	0.4	0.4	0.03	3.0	1.8	0.07	<0.02	0	0	4.8	100	ичестве
змещал	Крс пласт Улуг (	север	71.6	11.9	4.9	1.7	0.7	0.4	0.1	1.8	2.4	0.09	<0.02	0	0	4.4	100	но-кол
луг и в	$uma^{*/}$ a 2.2- n = 2)	ЮГ	51.7	10.1	1.0	0.2	0.4	1.0	0.01	0.05	1.7	0.02	0.05	0.02	0.08	33.6	71.2	лижен
a 2.2-V	Подо пласт Улуг (	север	57.5	10.4	1.1	0.05	0.4	1.1	0.01	0.05	1.8	0.02	<0.02	Ι	Ι	27.1	73.2	уидп мо
пласта	инг <sup>*/</sup> = 2)	ЮГ	0.3	0.3	3.1	36.2	2.7	0.01	0.2	0.1	0.01	0.01	0.33	<0.02	0.86	56.7	52.0	методо
ны угля	Парт ( <i>n</i> =	север	15.4	1.8	4.7	24.5	2.5	0.3	0.1	0.1	0.3	0.02	0.31	0.03	0.71	49.8	50.8	сделено
став зол	икров- зоны = 2)	IOI	57.0	16.4	9.8	5.2	3.5	0.7	0.1	1.8	1.8	0.10	1.06	<0.02	3.2	0.5	21.0	еры опр
ский со	Зола пр левой ( <i>n</i> =	север	52.5	18.0	15.2	4.6	3.7	0.7	0.1	0.8	1.8	0.04	1.07	<0.02	2.9	0.8	9.4	к форм с
ымиче	ласта Улуг = 2)	ЮГ	24.5	9.5	31.2	15.5	6.1	0.5	0.5	0.7	0.6	0.07	3.27	<0.02	8.5	1.5	7.9	разны ых.
1a 2. X	Зола п 2.2-у ( <i>n</i> =	север	22.4	11.8	25.5	20.6	6.4	0.5	0.1	1.1	0.6	0.03	3.06	<0.02	7.9	2.1	4.4	ожание ке данн
Таблиі	тнэнопм	юЯ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	$TiO_2$	MnO	Na <sub>2</sub> O	$K_2O$	$P_2O_5$	$S_{o6m}$	S <sub>пир</sub>	$SO_3$	п.п.п.	$\mathbf{A}^{\mathrm{d}}$	* Содеј сутстви

32



**Рис. 2.** Фотографии шлифов угля пласта 2.2-Улуг с Каа-Хемского месторождения (материалы территориального фонда геологической информации по Республике Тыва. *И.Ю. Яковлева*, 1987 г.) в проходящем свете (а), в отраженном свете (б); увеличение: а, б – 80×. *Условные обозначения*: Vt – мацералы группы витринита; Vt<sub>2</sub> – телинит; L<sub>1</sub> – споринит; L<sub>2</sub> – кутинит; Ml<sub>2</sub> – сульфиды железа; Ml<sub>3</sub> – карбонаты; Ml<sub>4</sub> – оксид кремния.

нее 1% (см. рис. 2, а, б). По данным химической лаборатории разреза "Каа-Хемский" от 2007 г. в каахемских углях две третьих от общего количества серы представлена органической формой,  $S_{opr}: S_{сульфат}: S_{пир} = 65: 23: 12$ . Повышенная сернистость угля (0.6–1.3%) отмечается в зонах расщепления пласта в краевых частях бассейна [1].

В порошке золы каахемского угля методом качественного рентгенофазового анализа ранее нами идентифицированы [7] кварц, гематит, периклаз, анатаз, сидерит, кальцит, ангидрит, гипс, пирит, полевые шпаты, серицит, бавалит, монтмориллонит, муллит, ангидрит, монтичеллит. Очевидно, неопределенная часть из некоторых перечисленных минералов, например, ангидрита, сидерита, кальцита и др., образуется в процессе озоления угля.

Анализ данных табл. 2 показывает, что на ранних стадиях выветривания угля состав золы изменяется слабо. В *неокисленном* и *полуокисленном* угле зола железисто(16; 19%)-кальциево(16; 22%)кремнистая(37; 30%), в окисленном угле глиноземисто(21%)-кремнистая(56%). В золе окисленного угля, в сравнении с полуокисленным, зольность повышена четырехкратно с ростом содержаний Al и Si в 1.6 и 1.9 раза соответственно, а содержания Ca и Fe снижены в 3 и 4 раза. Вероятно, в зоне гипергенеза угольного пласта Al, Si накапливаются в составе устойчивых минералов (кварц, полевые шпаты, алюмосиликаты), а Ca и Fe выносятся в составе вторичных подвижных гуминовых кислот и фульвокислот.

По значениям петрохимических модулей (табл. 3) зола неокисленного и полуокисленного угля ( $\Gamma M_{cp} = 1.40$ ) в терминах литохимии [6] аттестуется как *гидролизат* ( $\Gamma M$  более 0.55), окисленного угля ( $\Gamma M_{cp} = 0.49$ ) – как *сиаллит* ( $\Gamma M$  от 0.55 до 0.30). Сиаллитный тип золы суперглиноземистый  $A M_{cp} = 0.38$  (результат накопления Al), гипожелезистый  $X M_{cp} = 0.13$  (результат выноса Fe). На угленосной площади значение  $\Gamma M$  золы угля увеличивается в направлении с востока на запад,

т.е. по мере возрастания мощности пласта (от 1.0 до 11.2 м) и его глубины залегания (от 20.8 до 366.6 м).

В исследованных обнажениях угольный пласт полуокисленный, зольность угля в *прикровельной части* пласта в 2.5 раза выше, чем в центральной (15.2% против 6.1%). В центральной части пласта зола угля железисто(19%)-кальциево(22%)-кремнистая(30%). Состав золы прикровельного угля близок к составу золы окисленного угля (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21%, SiO<sub>2</sub> 56%). Повышенная титанистость угля прикровельной зоны (0.07% против 0.05%) скорее всего связана со способностью Ті накапливаться в окисленных углях за счет привноса из кровли пласта [8].

На северном участке каахемского разреза тип золы прикровельного полуокисленного угля *гипогидролизатный* ГМ = 0.65, на южном участке *сиаллитный* ГМ = 0.47. В центральной части пласта зола угля на обоих участках *гидролизатная* ГМ<sub>ср</sub> = = 1.70 и здесь гидролизатного материала значительно больше, чем в прикровле. Различные значения ГМ прикровельного угля на северном и южном участках отражают неодинаковость их выветривания. Активность окисления угля контактной зоны пласта, приуроченной к песчанику среднезернистому (южный участок) сильнее, чем в случае выхода пласта к песчанику крупнозернистому (северный участок, см. ниже).

Внутрипластовый породный прослой (партинг). Породный прослой ограничивает нижнюю ~1/4 часть угольного пласта. Зольность партинга при 810°C 52%; средние потери при прокаливании (п.п.п.) до 1000°C составили 54%.

Партинг мощностью 3–5 см сложен карбонатным материалом с примесью углистого вещества 10–40%. Карбонат представлен кальцитом средне- и крупнокристаллическим. Кальцит трещиноват и деформирован, цвет изменяется от бесцветного до желто-бурого. Углистое вещество в партинге северного участка образует прослой (~6 мм) в форме ветвящихся прерывисто-линзо-

Порода	T.		№ Скв. (число		Геох	кимичес	Мощность	Глубина погру-			
Порода	11	ш золы	проб)	ΓМ	AM	ФМ	ЖМ	ТМ	HKM	пласта, м	жения пласта, м
ШЬ			667(3)	0.33	0.27	0.06	0.22	0.019	0.19	9.60	22.80
угс		Ы	682(2)	0.51	0.39	0.11	0.24	0.044	0.10	4.00	8.60
ый	тицит		661(2)	0.52	0.41	0.28	0.24	0.038	0.15	2.00	9.00
нна			660(1)	0.53	0.43	0.17	0.22	0.026	0.13	1.65	17.85
1СЛ(		C	666(3)	0.54	0.43	0.29	0.22	0.031	0.15	6.60	22.00
Okı			Среднее	0.49	0.38	0.18	0.23	0.032	0.14	4.77	16.05
			664(4)	0.73	0.39	0.42	0.81	0.025	0.17	7.20	20.80
			687(2)	0.76	0.36	0.50	1.06	0.039	0.16	6.50	45.30
			659(5)	0.78	0.39	0.45	0.93	0.044	0.14	7.50	26.60
		гипо-	657(4)	0.78	0.38	0.53	0.96	0.042	0.14	8.70	52.00
			651(1)	0.85	0.51	0.47	0.62	0.027	0.09	1.00	43.00
ый уголь			среднее	0.78	0.41	0.47	0.88	0.035	0.14	6.18	37.54
			663(6)	0.89	0.34	0.67	1.54	0.034	0.16	10.10	58.95
	I		693(5)	0.97	0.33	0.86	1.82	0.048	0.23	9.10	41.90
			673(5)	0.98	0.32	0.87	1.98	0.042	0.19	6.90	39.00
енн			675(4)	1.05	0.58	0.61	0.75	0.026	0.15	5.80	41.80
ИСЛ	заті	нормо-	692(4)	1.13	0.56	0.66	0.95	0.025	0.13	8.70	49.40
/0K	Ш		Юг(1)	1.68	0.39	1.52	3.14	0.051	0.14	6.00	56.00
iroj	Гидро		Север(1)	1.69	0.53	1.43	2.08	0.041	0.15	2.00	37.00
Π			среднее	1.20	0.43	0.95	1.75	0.038	0.16	6.94	46.29
			671(4)	2.42	0.65	2.15	2.60	0.042	0.23	7.65	37.65
		cynep-	690(5)	2.55	0.58	2.45	3.25	0.034	0.13	7.60	22.90
			685(3)	5.37	0.88	5.26	4.97	0.026	0.12	11.20	32.65
			среднее	3.45	0.70	3.29	3.61	0.034	0.16	8.82	31.07
		(	Среднее	1.51	0.48	1.26	1.83	0.036	0.16	7.06	40.33
H- Ib		гипо-	44(1)	0.82	0.34	0.54	1.23	0.068	0.15	4.80	152.35
сле		гипо-	54(1)	0.83	0.47	0.45	0.69	0.036	0.09	2.10	366.60
оки лй У		нормо-	43(1)	0.96	0.41	0.67	1.26	0.038	0.15	1.70	158.65
He <sup>,</sup>			среднее	0.87	0.41	0.55	1.06	0.047	0.13	2.87	225.87
		Средне	e	1.40	0.47	1.14	1.70	0.038	0.15	6.36	71.25
Крорда			Север(1)	0.24	0.17	0.08	0.41	0.030	0.35	$0.05^{*}$	35
кровля			Юг(1)	0.21	0.18	0.03	0.15	0.028	0.37	$0.05^{*}$	50
Полонира			Север(1)	0.22	0.18	0.03	0.10	0.105	0.17	0.1*	42
подошва			Юг(1)	0.23	0.19	0.03	0.09	0.100	0.17	$0.1^{*}$	61
Каахемский гранитоидный батолит (27)			0.30	0.23	0.08	0.24	0.027	0.40	-	_	

**Таблица 3.** Геохимическая характеристика золы угля пласта 2.2-Улуг Каа-Хемского месторождения и углевмещающих пород

\* Мощность (высота) пробы.

видных образований (рис. 3, а), южного участка растащено и сцементировано кальцитом (рис. 3, б). Переотложенный в трещинах витринит просвечивает (без анализатора) красным цветом (рис. 3, в).

Известно, что формирование пласта Улуг происходило во влажном гумидном климате. На восточной окраине палеоторфяника, которая приблизительно совпадала с современной окраиной угольного бассейна (район Каа-Хемского месторождения), преобладали аллювиально-озерноболотные и аллювиально-прибрежно-бассейновые обстановки осадконакопления [9]. Можно предположить, что на граничной площади торфо-, осадконакопления в течение какого-то времени



**Рис. 3.** Фотографии шлифов карбонатного партинга угольного пласта 2.2-Улуг в проходящем свете: а – прерывистолинзовидное углистое вещество в кальците; б – катаклазированное углистое вещество в кальците; в – переотложенный витринит в кальците; г – ларнит в кальците.

(период формирования партинга) ослабился режим обводнения/проточности и появились условия (температура, соотношение компонентов, водородный показатель и др.), подходящие для осаждения и кристаллизации карбонатов, в соответствии с уравнением (1). На стадии последующего объединения этой площади с основным бассейном пласт сформированного карбонатного партинга перекрылся органическим материалом.

$$\operatorname{Ca}^{2+} + 2\operatorname{HCO}_{3}^{-} \leftrightarrow \operatorname{CaCO}_{3} + \operatorname{CO}_{2} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2}$$
 (1)

Согласно [8, 10] отношение Sr/Ba рассматривается как индикатор палеосолености бассейна, высокое значение показателя (Sr/Ba > 1) отражает высокую соленость, а низкое указывает на низкую соленость. В угле Sr/Ba = 1.5, углевмещающих породах Sr/Ba < 1 (табл. 4). В образцах карбонатного партинга определено значительное накопление и Sr, и Ba, отношение Sr/Ba > 3.0, что свидетельствует об осаждении карбонатов в условиях повышенной солености и/или пониженной обводненности. На основе этих данных можно сделать предположение, что кальцит партинга хемогенный. Интересной особенностью карбонатного партинга является присутствие минерала ларнита  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – высокотемпературного контактовометаморфического силиката кальция. Зерна лар-

Таблица 4. Содержания Sr и Ba в угле пласта Улуг и вмещающих породах

Порода и зола	Sr, г/т	Ва, г/т	Sr/Ba
Песчаник подошвы-север	71	306	0.2
Песчаник подошвы-юг	86	286	0.3
Песчаник подошвы-среднее	78	296	0.3
Карбонатный партинг-север	1297	376	3.5
Карбонатный партинг-юг	1677	260	6.5
Карбонатный партинг-среднее	1487	318	4.7
Уголь пласта 2.2-Улуг-север	153	107	1.4
Уголь пласта 2.2-Улуг-юг	169	109	1.6
Уголь пласта 2.2Улуг-среднее	161	108	1.5
Песчаник кровли-север	186	488	0.4
Песчаник кровли-юг	236	476	0.5
Песчаник кровли-среднее	211	782	0.4



**Рис. 4.** Микрофотография ларнита в карбонатном партинге угольного пласта 2.2-Улуг и его элементный состав (сделано на сканирующем электронном микроскопе "TM-1000" *НІТАСНІ*-Япония с ЭДС *Bruker*).

нита белого цвета с характерным высоким рельефом определены в шлифе партинга в проходящем свете (рис. 3, г), состав минерала подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 4). В горелых отвалах Копейского буроугольного месторождения на Урале минерал ларнит был описан как новообразованный [11, 12]. Установление генезиса ларнита в тувинских углях является вопросом отдельного исследования.

Углевмещающие породы. Подстилающие и перекрывающие угольный пласт породы на Каа-Хемском месторождении представлены песчаниками крепкими, массивными граувакко-аркозовыми. В подошве пласта песчаник углистый. По классификационному параметру алюмосиликатных пород тип песчаника — силиты (ГМ менее 0.30 [6]), класс — миосилиты ГМ 0.21–0.24.

Подошва пласта. На южном участке песчаник буровато-черный тонкозернистый, на северном участке темно-серый средне- и крупнозернистый. Обломки угловатые, иногда окатанные, плохо сортированные (рис. 5, а). Обломочная часть составляет ~70%, цемент ~30%. Кварц и полевые шпаты содержатся в равных количествах по ~25%. Обломки пород представлены кислыми эффузивами, микрогранитами, кварцитами, кремнисто-гидрослюдистыми сланцами (рис. 5, б). Отмечается примесь небольшого количества листочков мусковита и биотита, из акцессорных минералов встречается апатит, рутил, циркон (рис. 5, в). Цемент на южном участке базальный, базально-поровый, по составу глинисто-карбонатный, насыщенный темно-бурым гумусовым веществом, на северном участке контактовый и поровый, глинисто-карбонатный. Карбонат –

мелкокристаллический кальцит, глинистый минерал — тонкочешуйчатый каолинит (рис. 5, г).

Кровля пласта. На южном участке песчаник светло-серый среднезернистый с угловатыми, реже полуокатанными формами зерен, непрочный (рис. 5, д), зерна относительно отсортированы. Содержание обломочной части ~90%, цемента ~10%. Кварца и полевых шпатов по ~25%. Обломки пород представлены риолитами (<15%), гранитами (<15%), кремнями (~10%). Отмечаются листочки биотита и мусковита (~1%), из акцессорных встречается циркон. Цемент контактовопоровый, преимущественно гидрослюдистый, редко регенерационный кварц-полевошпатовый (рис. 5, д).

На северном участке песчаник буровато-серый разнозернистый, с примесью *гравийного* материала (до 10%). Обломочные зерна угловатые, плохо отсортированные. Содержание обломочной части ~85%, цемента до 15%. Кварца и полевых шпатов по ~35%. Обломки пород представлены микрогранитами, кварцитами, кислыми эффузивами. Присутствуют листочки биотита. Цемент поровый, по составу карбонатный (рис. 5, е) с пленкой-каймой из гидроокислов железа (рис. 5, ж).

Источник сноса минерального вещества. Для выявления источника сноса осадочного материала проведен сравнительный анализ нормированных по хондриту [13] содержаний РЗЭ в угле и углевмещающих породах, а также в комплексах пород Каахемского полихронного гранитоидного батолита, расположенного в обрамлении месторождения (рис. 6). РЗЭ выбраны потому, что они относятся к числу наименее подвижных элементов, на которые слабо влияют процессы гидротер-


**Рис. 5.** Фотографии шлифов вмещающих пород (кровля и подошва) угольного пласта 2.2-Улуг в проходящем свете: а – обломочный материал в песчанике подошвы на участке "Юг"; б – обломочный материал в песчанике подошвы на участке "Север"; г – цемент соприкосновения поровый, глинисто-карбонатный в песчанике подошвы на участке "Север"; г – цемент соприкосновения поровый, глинисто-карбонатный в песчанике подошвы на участке "Север"; г – цемент соприкосновения кровли на участке "Юг"; е – цемент поровый карбонатный кристаллический в песчанике кровли на участке "Север"; к – цемент поровый карбонатный с примесью гидроокислов железа в песчанике кровли на участке "Север".



**Рис. 6.** Содержания РЗЭ, нормированных по хондриту [6]: а – в "ранних" массивах пород Каахемского гранитоидного батолита [3, 4]: I – Коптинского (n = 4), 2 – Байсютского (n = 3); 6 – в "поздних" массивах пород Каахемского гранитоидного батолита [3, 4]: 3 – Зубовского (n = 3), 4 – Раннетаннуольского (n = 4), 5 – Позднетаннуольского (n = 3), 6 – Сархойского (n = 6), 7 – Чарашского (n = 9); в – в углевмещающих породах Каа-Хемского месторождения: 8 – Каахемского гранитоидного батолита (n = 34) [3, 4], 9 – песчаник кровли, 10 – песчаник подошвы, 11 – зола угля пл. 2.2-Улуг.

мального изменения и низкотемпературного метаморфизма [13].

Диаграммы распределения РЗЭ в коптинском  $(V-\epsilon_1)$ , байсютском  $(\epsilon_1)$ , зубовском  $(\epsilon_{2-3})$ , сархойском  $(O_3)$ , чарашском  $(O_1)$ , ранне  $(O_1)$ - и позд- $He(O_3)$ таннуольском (нерасчлененные) массивах Каахемского гранитоидного батолита построены с использованием данных, опубликованных в [1, 3, 4]. Анализ спектр-диаграмм показывает, что в интрузивных ассоциациях коптинского и байсютского тоналит-плагиогранитных комплексов нормированные содержания легких и тяжелых лантаноидов находятся примерно на одном уровне, имеются минимумы у Tm и Eu (рис. 6, а). Спектры РЗЭ в интрузивах зубовского, сархойского, чарашского, ранне- и позднетаннуольского комплексов схожи межлу собой по явному преобладанию легких лантаноидов над тяжелыми и наличию минимумов по Тт и Еи (рис. 6, б).

Спектр распределения усредненных содержаний РЗЭ в Каахемском полихронном гранитоидном батолите (n = 34) показан на рис. 6, в (кривая  $\delta$ ), там же для сравнения приведены спектры распределения РЗЭ в образцах угольного пласта (n = 2), кровли (n = 2) и подошвы (n = 2). Анализ диаграмм показывает следующее:

1) распределения РЗЭ в угольном пласте, углевмещающих отложениях и породах обрамления сходны по явному преобладанию легких лантаноидов над тяжелыми и наличию отчетливого минимума у Tm и менее заметного у Eu,

2) в сравнении с породами обрамления, угольный пласт и песчаник его подошвы обогащены всеми РЗЭ, только уровень обогащения тяжелыми лантаноидами выше (содержания элементов повышены в ~1.5-2 раза), чем легкими (на ~30%),

3) песчаник кровли, в сравнении с породами обрамления, обеднен всеми РЗЭ в среднем на ~20%.

На основе сходства спектров распределения РЗЭ в угольном пласте, углевмещающих отложениях и гранитоиде обрамления можно сделать заключение, что источниками сноса обломочного материала исследуемой угленосной толщи явились в основном интрузивные ассоциации Каахемского полихронного гранитоидного батолита. Дополнительным доказательством данного заключения является присутствие в образцах подошвы и кровли угольного пласта обломков пород преимущественно кислого состава и характерных для них минералов [3, 4]: кварц, калишпат-пертиты, биотит, акцессорные циркон. рутил. микрограниты, риолиты, кремнистогидрослюдистые сланцы, кварциты. Полученный вывод дополняет и уточняет результаты литолого-фациального анализа угленосных отложений Улуг-Хемского бассейна [9] о роли (участии) пород ближайшего обрамления в формировании неорганического вещества углей на Каа-Хемском месторождении.

## выводы

Анализ распределения золообразующих элементов в угольном пласте 2.2.-Улуг Каа-Хемского месторождения показывает, что зола неокисленного и полуокисленного угля железисто(16; 19%)кальциево(16; 22%)-кремнистая(37; 30%), в окисленных углях глиноземисто(21%)-кремнистая (56%). В гипергенезе тип золы изменяется с гидролизатного (ГМ<sub>ср</sub> = 1.40) на сиаллитный (ГМ<sub>ср</sub> = = 0.49). Величина ГМ золы угля увеличивается в направлении с востока на запад и/или по мере возрастания мощности угольного пласта (от 1.0 до 11.2 м) и его глубины залегания (от 20.8 до 366.6 м).

Внутрипластовый породный прослой угля (мощность 3—5 см) представлен кальцитом хемогенной природы. Благоприятные для осаждения карбонатов условия сформировались в краевых частях бассейна торфо-, осадконакопления, вероятно, в период ослабления режима их обводнения.

Результаты сопоставительного анализа нормированных по хондриту спектров распределения РЗЭ в углях, углевмещающих отложениях и породах обрамления указывают на то, что источниками сноса обломочного материала в Kaa-Хемском угольном месторождении являются интрузивные ассоциации в составе Kaaxемского полихронного гранитоидного батолита.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ТувИКОПР СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации проект № АААА-А17-117072710020-4.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. М.: ООО "Геоинформцентр", 2002. 488 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская Лист М-46 – Кызыл.

Объяснительная записка.– СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2008. 349 с. + 8 вкл. (Минприроды России, Роснедра, ФГУП "ВСЕГЕИ", ФГУГП "Красноярскгеолсъемка").

- Руднев С.Н. Раннепалеозойский гранитоидный магматизм Алтае-Саянской складчатой области и Озерной зоны Западной Монголии. Отв. ред. Г.В. Поляков. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 300 с.
- 4. Руднев С.Н., Серов П.А., Киселева В.Ю. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 9. С. 1572. [Russian Geology and Geophysics, 2015. vol. 56. no. 9, p. 1232. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.08.002]
- 5. *Рухин Л.Б.* Основы литологии. 3-е изд. Л., Недра, 1969. 703 с.
- 6. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
- 7. Янчат Н.Н., Тас-оол Л.Х. // ХТТ. 2008. № 4. С. 54. [Solid Fuel Chemistre, 2008, vol. 42, no. 4, p. 241. https://doi.org/10.3103/S0361521908040101]
- 8. *Юдович Я.Э., Кетрис М.* П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 424 с.
- 9. *Тимофеев П.П.* Юрская угленосная формация Тувинского межгорного прогиба. Тр. ГИН АН СССР. Вып. 94. М.: Наука, 1964. 260 с.
- 10. Babangida M. Sarki Yandoka, Wan Hasiah Abdullah, Abubakar M.B., Mohammed Hail Hakimi, Adebanji Kayode Adegoke // Geochemistry of the Cretaceous coals from Lamja Formation, Yola Sub-basin, Northern Benue Trough, NE Nigeria: Implications for paleoenvironment, paleoclimate and tectonic setting// Journal of African Earth Sciences 104 (2015) 56–70. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.01.002
- Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза) / Б.З. Чесноков, Е.П. Щербакова. М.: Наука, 1991. 152 с.
- Потапов С.С., Максимович Н.Г., Паршина Н.В. Список минералов горелых отвалов Челябинского и Кизеловского угольных бассейнов // Минеральное сырье Урала, 2006. № 6 (10). С. 43.
- Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие / Под ред. Е.В. Склярова. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.

УДК 662.749.31

# ПОЛУЧЕНИЕ УГОЛЬНОГО ПЕКА НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

© 2021 г. М. Д. Исобаев<sup>1,\*</sup>, Ш. А. Мингбоев<sup>1,\*\*</sup>, С. И. Рустамзода<sup>1</sup>, М. Д. Давлатназарова<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ, 734063 Душанбе, Республика Таджикистан \*e-mail: coordin@yandex.ru

\*\*e-mail: sheroz.mingboev@mail.ru \*\*\*e-mail: mohira1607@mail.ru Поступила в редакцию 30.01.2020 г. После доработки 25.03.2020 г. Принята к публикации 03.06.2020 г.

Разработана технологическая схема утилизации водно-смолянистой массы, образующейся в процессе газификации угля и содержащей токсичные органические соединения фенольного ряда. На основе многократной разгонки выделенной смолянистой массы получен каменноугольный пек и исследовано его применение для получения угольных электродов.

Ключевые слова: *каменноугольная смола*, *каменноугольный пек*, *спекание угля*, *угольные электроды* **DOI:** 10.31857/S0023117721010060

# введение

Одноиз важных направлений экологически чистой переработки угля — его газификация. В настоящее время исследования в области технологии газификации угля успешно развиваются во многих странах и достигли уровня промышленного производства [1].

В начале 2000-х годов, в период энергетического кризиса в Таджикистане и острой нехватки "голубого топлива", страна была вынуждена перейти на газификацию угля по принципу "синтез-газа", т.е. получения смеси СО и  $H_2$ . Для этих целей были приобретены две установки по газификации угля производства Китая, одна из которых установлена на Таджикской алюминиевой компании (ТАЛКО), которая способна была удовлетворять потребности компании в необходимом количестве "голубого топлива".

Основная масса полученного газа, генерируемого на ТАЛКО, направляется для производства обожженных анодов. Вторая аналогичная установка по газификации угля смонтирована на "Восточной ТЭЦ" Душанбе и успешно функционирует для обеспечения теплом одного из густонаселенных микрорайонов.

Данная технология газификации угля включает частичное сжигание угля для достижения температурного режима с последующим взаимодействием твердого топлива с водяным паром. В качестве отходов в значительном количестве образуется водно-смолянистая масса, имеющая запах фенола, так называемая фенольная вода (ФВ).

В среднем, за сутки работы одной установки по газификации угля образуется до 48 тФВ. При учете того, что газификация угля продолжается в течение года, можно полагать, что количество готовых к переработке вторичных ресурсов исчисляется сотнями тонн.

Для сбора данных токсичных отходов созданы специальные бассейны, однако, их емкости быстро заполняются и возникают проблемы утилизации токсичных органических отходов.

Для уничтожения выделившейся ФВ предлагалось сжигание ее в топках ТЭЦ в качестве добавок к мазуту, однако такой вид утилизации токсичных отходов оказался неэффективным и в целом не решал поставленных задач по экологической безопасности производства.

Глубокая переработка угля находится в центре внимания нашей лаборатории и направлена на создание условий для безотходной технологии производств, включая газификацию угля и выделения на этой основе новых продуктов с высокой добавленной стоимостью [2–5]. В связи с этим проведены исследования по утилизации отходов, образующихся на установках по газификации на ТАЛКО в плане создания безотходной технологии, результаты которых представлены в настоящей работе.



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки отходов газификации угля.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Переработка отходов включает стадии первичного механического удаления органической массы с поверхности  $\Phi B$  при ее накоплении в специально оборудованной емкости. При продолжительном стоянии органическая масса образует крупные, весом до 50 г, куски маслообразной массы на поверхности  $\Phi B$ , что несколько облегчает ее сбор.

Каменноугольный пек получен путем последовательного удаления легких фракций из смолы в пределах до 260°С.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начальным этапом проведенных исследований была очистка ФВ от органических соединений, производных фенола и аминов. Для реализации данных целей предварительно проведена нейтрализация оставшегося растворенным в технологической воде фенола и его производных путем обработки ФВ гидроксидом натрия до щелочной среды.

Далее экстракцией эфиром из водного раствора, содержащего феноляты натрия, выделена смесь органических соединений. По завершении экстракции ФВ теряет резкий запах.

Заключительной стадией очистки технологической воды является перегонка с водяным паром для выделения фенола и его производных. Для этого раствор предварительно обрабатывали кислотой до слабокислой реакции. Полнота очистки технической воды от примесей фенола контролировалась по качественной реакции с хлоридом железа.

В кислой среде органические основания, входящие в состав технологической воды, переходят в соответствующие соли, которые выделяются при удалении влаги.

На основе предложенной на рис. 1 технологической схемы при полной утилизации 1 т  $\Phi B$  получено 6.3 кг органических веществ и 0.35 кг смеси солей аминов.

Расход соляной кислоты ( $\rho = 1.16 \text{ г/см}^3$ ) составляет 1% от общей массы ФВ. Данная технологическая схема утилизации смолянистых отходов газификации угля отвечает требованиям экологической безопасности, так как исключает накопление токсичных отходов.

Собранная в отдельную емкость смолянистая масса является исходным сырьем для получения угольного пека — продукта, имеющего определенный спрос на рынке.

При последовательном фракционировании от 90 до 260°С удается получить фракции, которые представляют интерес как потенциальные источники индивидуальных органических соединений. Оставшаяся после отгонки легких фракций масса затвердевает образуя каменноугольный пек.

В табл. 1 представлены выход и данные по таким параметрам, как масса и содержание отдельных фракций в процентах от исходного количества каменноугольной смолы. При 94°С отмечено выделение воды в виде бесцветной жидкости. Далее последовательно выделяются шесть фракций. После фракционирования выделяется полимерная масса без запаха в отличие от исходной смолянистой жидкости, обладающей резким запахом.

На рис. 2 представлена диаграмма по количественному составу фракций.

Уголь является основой для производства таких затребованных продуктов, как угольные электроды для резки металлов, поддоны электролизных ванн и обожженных анодов и др., в связи с чем целесообразно было выяснить возможность использования полученного полимера (пека) в качестве связующего для производства угольных электродов.

При выборе исходного материала для перечисленных изделий следует иметь в виду, прежде всего, способность определенного типа углей спекаться, т.е. создавать в процессе термообработки конгломераты, обладающие достаточной прочной, по отношению к внешним воздействиям, и однородной структурой.

Угли месторождения "Назар-Айлок" (Таджикистан) уникальны вследствие содержания в них углерода, достигающего в пересчете на чистый углерод 98%. Однако данные угли не способны спекаться, вследствие этого имеют ограничение в практическом применении [6].

В более ранних исследованиях сотрудников Института химии АН РТ проведена оценка углей различного генезиса по параметру спекаемости [7], откуда следует, что наилучшей спекаемостью обладают угли месторождения "Фон-Ягноб". Однако существенное ограничение в широком использовании углей данного месторождения связано с их относительно высокой зольностью в пределах от 7% и выше.

Для того чтобы уменьшить зольность угольного электрода, как одного из важнейших парамет-

Таблица 1. Количество фракций, выход по массе, рассчитанный относительно взятой для перегонки каменноугольной смолы навески

N⁰	Фракция	<i>Т</i> <sub>кип</sub> °С	Масса, г	Выход, %
1	1	94–96	36.73	19.5
2	2	96-170	6.08	3.2
3	3	до 140	10.62	5.6
4	4	140-205	13.62	7.2
5	5	205-260	30.61	16.3
6	Твердый остаток (пек)	260	90.28	48.1

*Примечание.* Фракции 3–5 выделены при перегонке под вакуумом (66 мм рт.ст.).

ров качества, мы попытались провести совместное спекание углей месторождений "Фон-Ягноб" и "Назар-Айлок" с одной стороны, а с другой, использовать полученный пек для улучшения качества полученных электродов.

На начальной стадии исследования проводились в направлении выявления состава угольной матрицы, проявляющей максимальное спекание, т.е. предстояло определить процентное соотношение каждого типа углей, при котором наблюдается максимальное спекание угольной массы.

На рис. 3 представлена зависимость выхода спекшейся угольной массы от относительного содержания в ней угля "Фон-Ягноб" и "Назар-Айлок". Максимальное спекание, равное 81% от общей массы, отмечено при соотношении угля "Фон-Ягноб" и "Назар-Айлок" 50%:50%.

Данное соотношение углей взято как основа для дальнейших экспериментов со связывающими добавками. В качестве связывающих добавок в производстве угольных электродов используют нефтяной и угольный пек [8]. Большей эффек-



Рис. 2. Диаграмма по выходу легких фракций каменноугольной смолы (% от исходной массы смолы).



**Рис. 3.** Зависимость выхода спекшейся угольной массы от относительного содержания угля "Назар-Айлок" в угольной шихте.



**Рис. 4.** Процент спекшейся шихты, состоящей из угля месторождений "Назар-Айлок" и "Фон Ягноб" в зависимости от содержания в шихте угольного пека.



Рис. 5. Образец угольного электрода.

тивностью обладает нефтяной пек, однако, его использование в условиях Таджикистана ограничено трудностями с доставкой и высокой стоимостью. В нашей работе использован угольный пек, полученный в лабораторных условиях при термическом разложении угля.

На рис. 4 представлена зависимость выхода спекшейся угольной массы (%) от относительно-

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2021

го содержания угольного пека в угольной шихте, показывающее, что при введении до 10% угольного пека в среду угольной шихты наблюдается увеличение спекаемости до 98%, т.е. отмечено практически полное спекание органической массы.

Дальнейшее увеличение содержания угольного пека до 30% не приводит к существенным изменениям в выходе спекшейся массы. Более того отмечено снижение выхода конечного продукта.

На рис. 5 представлен образец угольного электрода, состава 50%:50% угля месторождений "Назар-Айлок" и "Фон-Ягноб" с добавкой угольного пека в количестве 30% от общей массы угольной шихты.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при переработке отходов газификации угля имеется возможность получения легколетучих фракций органических соединений, солей аммония и угольного пека, который может быть использован при производстве угольных электродов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шпирт М.Я., Скачкова Е.С. // Горный информ.аналит. бюллетень (научно-техн. журнал). 2014. № 1. С. 295.
- Исобаев М.Д., Мингбоев Ш.А., Давлатназарова М.Д. // XTT. 2019. № 4. С. 67. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 4. Р. 249–252. https://doi.org/10.3103/S0361521919040074]. https://doi.org/10.1134/S0023117719040078
- Исобаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Минебоев Ш.А. // XTT. 2019. № 3. С. 48. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53, № 3. Р. 172–174. https://doi.org/10.3103/S0361521919030042]. https://doi.org/10.1134/S0023117719030058
- Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдиалиев М.З., Давлатназарова М.Д., Мингбоев Ш.А. // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2013. № 3 (152). С. 52–58.
- 5. Исобаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдиалиев М.З., Файзилов И.У. // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2014. № 4 (157). С. 76.
- 6. Вохидов М.М., Муродиен А., Азизов Б.С., Муродиен П., Сафаров А.Г. // Доклады АН РТ. 2012. Т. 55. № 4. С. 322.
- Караваев Н.М., Румянцева З.А., Певзнер З.И., Фейгин С.А., Бондарь В.П. // Пути промышленного использования ископаемых углей Зеравшанской долины и их технико-экономическая оценка / Материалы по производительным силам Таджикистана. Вып. 3. Душанбе. 1963. 155 с.
- Литвиненко М.С., Носалевич И.М. // Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. Харьков: Металлургиздат, 1962. 430 с.

УДК 544.6+538.953+405

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2021 г. Б. Т. Ермагамбет<sup>1,\*</sup>, Б. К. Касенов<sup>1,\*\*</sup>, М. К. Казанкапова<sup>1,\*\*\*</sup>, Ж. М. Касенова<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Е. Е. Куанышбеков<sup>1,\*\*\*\*</sup>, А. Т. Наурызбаева<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ТОО "Институт химии угля и технологии", 010000 Нур-Султан, Казахстан

\*e-mail: coaltech@bk.ru \*\*e-mail: kasenov1946@mail.ru \*\*\*e-mail: maira\_1986@mail.ru \*\*\*\*e-mail: zhanar\_k\_68@mail.ru \*\*\*\*\*e-mail: mr.ero1986@mail.ru \*\*\*\*\*e-mail: asemai\_2296@mail.ru Поступила в редакцию 18.05.2020 г. После доработки 02.10.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

Проведен химический анализ гуминовых кислот и их активированных форм на основе бурого угля Майкубенского бассейна (Казахстан). Гуминовые кислоты были получены на основе гуматов калия. Активированные гуминовые кислоты (АГК) были получены методом карбонизации и активации в средах аргона и водяного пара при 873 К, изучены физико-химические характеристики и морфология поверхности исследуемых образцов. Впервые определены электросопротивление (R), электроемкость (C) и диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon$ ) образцов в интервале температур 293–483 К. Полученные образцы испытаны в качестве адсорбента для очистки воды от тяжелых металлов.

Ключевые слова: активированный адсорбент, гуминовые кислоты, электрофизические свойства, электроемкость, электросопротивление, диэлектрическая проницаемость **DOI:** 10.31857/S0023117721010023

Майкубенский буроугольный бассейн, включающий Шоптыкольское, Сарыкольское и Талдыкольское месторождения, известен с начала XIX века. С 1941 г. на Шоптыкольском месторождении ведется разработка угля небольшим карьером для местных нужд, а с 1987 г. - крупным Майкубенским разрезом проектной мощностью 20 млн т/год [1]. Угли бассейна гумусовые, бурые, высокой степени углефикации (Б<sub>3</sub>), среднезольные (25-28%). Зола тугоплавкая с высоким содержанием  $A1_2O_3$  (до 30%), угли малосернистые (0.5-1.0%) и многофосфористые (0.1%). Теплота сгорания на горючую массу 29.3-31.4 кДж/кг. Общие запасы углей бассейна оцениваются в 5.3 млрд т, в том числе пригодные для открытой отработки при вскрыше до 10 м<sup>3</sup>/т составляют 1.8 млрд т [2, 3].

В настоящее время производство активированного угля перспективно в связи с возможностью получения материалов с развитой структурой для решения различных задач, в том числе защиты биосферы от антропогенного воздействия, в атомной энергетике, в современных устройствах для хранения и передачи энергии. При этом масштабы использования нанопористого углерода ограничиваются достаточно высокой стоимостью материалов. Это обусловливает поиск новых методов получения углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевых видов сырья, что является актуальной задачей для науки и промышленности [4, 5]. Например, стоимость адсорбентов в 450 раз превышает стоимость сырья при огромном объеме рынка сбыта, а суммарное мировое производство пористых углеродных материалов в настоящее время составляет около 1 млн т/год [6, 7].

Проблема утилизации углесодержащих отходов и некондиционных окисленных углей приобретает особую актуальность в крупных угледобывающих центрах, поэтому в настоящее время существует потребность в разработке эффективных способов утилизации этих некондиционных углей как вторичного сырьевого ресурса.

Гуминовые вещества (ГВ), получаемые из окисленных углей, торфа, представляют собой слож-

ные полимерные комплексы, эффективно связывают поллютанты органической и неорганической природы и, выводя их из биологического круговорота, предотвращают деградацию природных биоценозов. Гуминовые кислоты (ГК) обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных (хелатных) соединений с железом и алюминием, а также медью и другими поливалентными катионами, которые в зависимости от рН среды приобретают большую подвижность или образуют прочные не растворимые в воде соединения. При этом ГК образуют комплексные соединения с металлами преимущественно в области низких значений рН. Кислородсодержащие функциональные группы (-СООН, фенольные и спиртовые -OH, а также >C=O), входящие в состав ГВ, могут образовывать стабильные комплексы с ионами металлов. В образовании металлоорганических комплексов также участвуют аминные  $(-NH_2)$ -, амидные (CO-NH<sub>2</sub>)- и иминные (>C=NH)-группы [8].

Углеродные материалы, получаемые термической обработкой (карбонизацией) и/или активацией (с использованием различных окислителей) углеродсодержащего сырья, обладают способностью высокоэффективно разделять газовые и жидкие смеси за счет сорбционного эффекта [9, 10]. Такие материалы широко применяются в качестве различных сорбентов, носителей катализаторов, нанокомпозитных материалов, подложки в источниках тока нового поколения (литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах, ионисторах и топливных элементах) и т.д. [11–19].

Электрофизические свойства – основной показатель углеродных материалов, используемых при электротермических процессах, а также для изготовления из них сверхпроводниковых материалов, конденсаторов и топливных элементов. Существует распространенное мнение, что для повышения электрических характеристик суперконденсатора необходимо повышать объем и поверхность пор. Однако, по мнению авторов статьи [20], высокая удельная поверхность пор не является достаточным условием для достижения высокой емкости двойного электрического слоя. Важную роль играет состояние поверхности углеродного материала, например, наличие поверхностных С-О-групп, краевой угол смачивания и другие физико-химические характеристики.

Цель данной работы — исследование физикохимических и электрофизических свойств углеродных материалов на основе гуминовых кислот из окисленного угля бассейна "Майкубен" (Казахстан).

В качестве исходного сырья использовали бурый уголь месторождения Майкубен, предварительно измельченный до крупности менее 0.3 мм и имеющий следующие характеристики (мас. %):

 $A^d$  25.8;  $W^r$  9.3;  $V^d$  46.6;  $S_t^d$  0.71. Выход свободных гуминовых кислот составил (на аналитическое состояние) 87%.

Гуминовые вещества получены из окисленного бурого угля, очищены и определены в соответствии с рекомендациями Международного общества по гуминовым веществам (*IHSS*). Гуминовые кислоты были получены на основе гуматов калия путем подкисления их 20%-ным раствором кислоты до pH = 3-4.5, в результате реакции гуминовые кислоты выпадали в виде аморфных бурых осадков.

Образцы активированных адсорбентов были получены методом карбонизации при 873 К в среде аргона и активацией водяным паром образцов в соответствии с методикой, описанной в [21].

Влажность, зольность и летучесть образцов были определены на термогравиметрическом анализаторе "Thermoster Eltra" (согласно ASTM D7582-12). Суммарный объем пор, насыпную плотность, pH водной вытяжки, адсорбционную активность по метилоранжу определяли в соответствии с методиками [10, 11]. Адсорбционные характеристики сорбентов (удельная площадь поверхности) изучали методом Брунауэра–Эммета-Теллера (БЭТ), измерения проводили на приборе КАТАКОН Sorbtometer M. Химический анализ и морфологию поверхности изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на приборе SEM (Quanta 3D 200i) с приставкой для энергодисперсионного анализа от EDAX.

Для проведения исследований по очистке от тяжелых металлов с применением адсорбентов гуминовых кислот и их активированной формы готовился модельный раствор тяжелых металлов из государственных стандартых образцов (ГСО). ГСО 7256-96 состава раствора ионов цинка представляет собой раствор цинка сернокислого 7-водного, ГСО 7012-93 ионов свинца – водный раствор свинца (II) азотнокислого, ГСО 7998-93 ионов меди — водный раствор меди (II) сернокислой, ГСО 6690-93 ионов кадмия – водный раствор кадмия азотнокислого. В конической колбе (250 мл) размешивали навеску сорбента (0.5 гр) с модельным раствором (50 мл, pH = 3.26) и перемешивали в шейкере при комнатной температуре (25°С), при скорости перемешивания 200 об/мин в течение 3 ч. После проведения процесса из раствора адсорбент с тяжелыми металлами извлекали путем фильтрации. Отфильтрованный от адсорбента раствор анализировали на содержание тяжелых металлов на вольтамперометрическом анализаторе Ta-lab.

Определение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , электрического сопротивления R) проводили путем

Образец	Содержание элементов, мас. %							Содержание функциональных групп, мг-экв/г	
	С	0	Na	Al	Si	K	Fe	карбоксильные	фенольные
Гуминовые кислоты	19.47	40.03	-	0.72	0.58	38.06	1.15	1.18	0.42
Активированные гуминовые кислоты	36.29	23.23	0.53	1.08	0.98	34.52	2.94	0.13	2.88

Таблица 1. Химический состав образцов

Таблица 2. Физико-химические характеристики образцов

Наименование	$W_t^r,\%$	<i>A</i> <sup>r</sup> ,%	$V^d, \%$	$V_{\Sigma}$ по воде, см <sup>3</sup> /г	$ ho_{\rm насып},$ г/см <sup>3</sup>	рН <sub>вод. вытяж.</sub>	$A_{_{\mathcal{M}}},$ мг/г	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г
Гуминовые кислоты	13.32	25.73	62.25	—	0.95	4.09	28.0	0.42
Активированные гуминовые кислоты	5.27	48.42	34.30	1.45	0.55	9.90	39.0	16.93

измерения электроемкости C образцов на серийном приборе LCR-800 (измеритель L, C, R) при рабочей частоте 1 кГц с базовой погрешностью 0.05–0.1% непрерывно, в сухом воздухе, в термостатном режиме со временем выдержки 3 мин при каждой фиксированной температуре.

Предварительно изготавливали плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 5–6 мм со связующей добавкой (~1.5%). Прессование проводили под давлением 20 кг/см<sup>2</sup>. Полученные диски обжигали в силитовой печи при 473 К в течение 6 ч. Далее проводили их тщательное двухстороннее шлифование.

Диэлектрическую проницаемость определяли из электроемкости образца и электроемкости конденсатора. Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля Е использовали схему Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (Е-петли гистерезиса) проводили на осциллографе С1-83 с делителем напряжения, состоящим из сопротивлений 6 мОм и 700 кОм, и эталонным конденсатором 0.15 мкФ. Частота генератора 300 Гц. Во всех температурных исследованиях образцы помещали в печь, температуру измеряли хромельалюмелевой термопарой, подключенной к вольтметру *B2-34* с погрешностью  $\pm 0.1$  мВ. Скорость изменения температуры ~5 К/мин. Величину диэлектрической проницаемости при каждой температуре определяли по формуле  $\varepsilon = C/C_0$ , где  $C_0$  — емкость конденсатора без исследуемого вещества (воздушного).

Результаты проведенного элементного анализа, представленные в табл. 1, показывают, что после термической обработки гуминовых кислот большая часть летучих компонентов удаляется в виде газообразных продуктов, соответственно, повышается концентрация минеральных составляющих. Содержание углерода увеличивается почти в 2 раза. Физико-химические характеристики образцов представлены в табл. 2.

Микроснимки образцов исходных гуминовых кислот и их активированной формы представлены на рис. 1. При анализе морфологии поверхности исходных гуминовых кислот установлено, что поверхность скола представлена неоднородностью структуры и имеет плотные образования с прочными агломератами с размером частиц 1.15-10.47 мкм. Результаты анализа микроснимков показывают, что после термической активации гуминовых кислот поверхностная структура изменяется и становится более развитой, с меньшим размером частиц от ~274.9 нм до ~1.94 мкм, а значения удельной поверхности увеличиваются по сравнению с исходным образцом - с 0.420 до 16.934 м<sup>2</sup>/г, приблизительно в 16 раз в результате высокотемпературной активации. На СЭМ-рисунках активированных гуминовых кислот видно, что на поверхности образца образовались мелкодисперсные наночастицы диаметром от ~196.4 до ~355.7 нм. которые могут образовываться газофазным осаждением углеродных матриц на поверхности металических активных частиц (например, Fe) присутствующих в составе продукта, которые могут выступать в качестве катализатора.

Полученные ГК и активированные формы ГК апробированы для очистки воды от тяжелых металлов. Анализ полученных данных показал, что после очистки воды значения всех тяжелых металлов снижаются (табл. 3).

В результате сорбции полученные углеродные материалы адсорбировали из раствора большую часть тяжелых металлов и показали высокую степень очистки: 99.00–100% цинка, 94.0–96.7% кадмия, 78.4–81.8% свинца и 82.9–97.7% меди. Это объясняется тем, что при взаимодействии с



Рис. 1. Электронные микроскопические снимки исходных (а)-(в) и активированных гуминовых кислот (г)-(е).

тяжелыми металлами гуминовые кислоты и их активированная форма образуют хелатный комплекс за счет карбоксильных, фенольных и аминных групп [22]. Исходные ГК при взаимодействии с тяжелыми металлами при рН = 4-5 образуют координационные связи с карбоксильными группами, так как при рН ниже 6 будут полностью диссоциированы сильнокислотные карбоксильные функциональные группы, а также карбоксильные группы средней силы [23]. Активированная форма гуминовых кислот связывает в большой степени катионы меди (превышение составляет ~15%) по сравнению с исходными гуминовыми кислотами. Это связано с дополнительной физической адсорбцией пористого материала и комплексообразования фенольными группами при pH = 7-8, при которой происходила адсорбция активированной формы гуминовых кислот с тяжелыми металлами. Как известно [23],

в щелочных условиях металлы связываются за счет фенольных и спиртовых групп.

Высокое сорбционное свойство полученных углеродных материалов также может быть связано с их магнитными свойствами, так как в образцах присутствуют в достаточном количестве железо — 1.15— 2.94 мас. %. В ряде работ [24, 25] подробно показаны микроструктура и использование магнитоуправляемых материалов для удаления ионов тяжелых металлов из воды благодаря высокой сорбционной способности и возможности приложения внешнего магнитного поля. Таким образом, адсорбенты на основе гуминовых кислот и их активированной формы могут быть использованы в качестве адсорбента для извлечения ионов цинка, кадмия, свинца и меди.

Тяжелые	<i>С</i> .(Ме) мг/л	Гуминов	ые кислоты	Активированные	гуминовые кислоты
металлы, мг/л	C <sub>0</sub> (111C), 111/31	С <sub>остат</sub> (Ме), мг/л	степень очистки, %	С <sub>остат</sub> (Ме), мг/л	степень очистки, %
Цинк	$0.10\pm0.01$	$0.0010 \pm 0.0004$	99.00	Не обнаружен	100.00
Кадмий	$0.10\pm0.01$	$0.0033 \pm 0.0003$	96.70	$0.0060 \pm 0.0005$	94.00
Свинец	$0.10\pm0.01$	$0.0216 \pm 0.0005$	78.40	$0.0182 \pm 0.0004$	81.82
Медь	$0.10\pm0.01$	$0.0171 \pm 0.0003$	82.9	$0.0033 \pm 0.0013$	97.70

Таблица 3. Результаты очистки воды от тяжелых металлов

В табл. 4 приведены результаты измерения электрофизических характеристик гуминовых кислот.

Как видно из полученных данных, гуминовые кислоты в интервале 293–373 К проявляют полупроводниковые свойства, а при 373–483 К – металлическую проводимость. Ширина запрещенной зоны гуминовых кислот при 293–373 К равна 0.91 эВ и относится к узкозондовым полупроводникам. Диэлектрическая проницаемость при 293 К равна 1772, и при 373 К достигает значения, равного 31089712, т.е. увеличивается в 17545 раз и далее падает до 26932 при 483 К. Представляет интерес в качестве конденсаторного материала при 353–423 К.

В табл. 5 приведены результаты измерения электрофизических характеристик активириванного адсорбента на основе гуминовых кислот.

Активированные гуминовые кислоты в интервале температур 293–363 К проявляют полупроводниковую проводимость, в интервале 363– 383 К – металлическую и в 383–483 К – опять полупроводниковую проводимость. Ширина запрещенной зоны активированной формы гуминовых кислот при 293–363 К равна 0.74 эВ, а при 383– 483 К – 0.85 эВ. В этом интервале температур данный образец можно отнести к узкозондовому полупроводнику.

Диэлектрическая проницаемость активированной формы по сравнению с исходной формой гуминовых кислот уже при 293 К достигает 1891741, а при 483 К – до 433 570118, т.е. увеличивается с повышением температуры. Приведенные данные показывают, что активированная форма гуминовых кислот представляет интерес как для микроконденсаторных, так и для полупроводниковых технологий.

Для достоверности полученных данных было проведено измерение диэлектрической проницаемости стандартного вещества — титаната бария BaTiO<sub>3</sub> (см. табл. 6).

Как видно из табл. 6, значение диэлектрической проницаемости стандартного образца  $BaTiO_3$ при 293 K, равное 1296, согласуется с его рекомендованной величиной 1400 ± 250 [26–28]. Кроме того, наблюдаемое повышение электропроводности  $BaTiO_3$  при 110°C (383 K) также согласуется с литературными данными [26–28] при 393 K в связи с его переходом из перовскитовой кубической фазы *Pm3m* в тетрагональную (полярную) сегнетоэлектрическую фазу с пространственной группой *P4mm*.

Таким образом, активированная форма гуминовых кислот на основе Майкубенского угля представляет интерес для конденсаторов: при 293 К имеет значение  $\varepsilon = 1\,891741$ , превышающее эталонное BaTiO<sub>3</sub> в 1460 раз, а при 483 К ( $\varepsilon =$ 

Таблица 4. Зависимость электросопротивления (*R*), электроемкости (*C*) и диэлектрической проницаемости (ε) от температуры (гуминовые кислоты)

				<i>'</i>	
<i>Т</i> , К	С, нФ	<i>R</i> , Ом	ε	lgɛ	lg <i>R</i>
293	0.20519	3128000	1772	3.25	6.50
303	0.36673	2341000	3167	3.50	6.37
313	0.76441	1302000	6602	3.82	6.11
323	2.5954	778200	22415	4.35	5.89
333	13.328	302900	115107	5.06	5.48
343	50.722	134300	438061	5.64	5.13
353	167.06	63770	1442816	6.16	4.80
363	587.11	28410	5070582	6.71	4.45
373	3599.8	7772	31089712	7.49	3.89
383	2079.8	13410	17962215	7.25	4.13
393	1440.4	15560	12440030	7.09	4.19
403	1206.1	16950	10416496	7.02	4.23
413	908.97	19840	7850329	6.89	4.30
423	307.3	40750	2653999	6.42	4.61
433	61.393	107000	530221	5.72	5.03
443	20.035	208100	173032	5.24	5.32
453	4.0597	519800	35062	4.54	5.72
463	2.4405	681800	21077	4.32	5.83
473	2.2723	698 500	19625	4.29	5.84
483	3.1184	565200	26932	4.43	5.75

= 433570118) превышающее эталонное BaTiO<sub>3</sub> в 200 820 раз.

Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость приведенного относительно дешевого углеродного материала может конкурировать с аналогичной характеристикой нового  $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ , обладающего гигантским значением диэлектрической проницаемости —  $10^5$ — $10^6$  [29]. Для запоминающих устройств, основанных на емкостных компонентах (конденсаторах), при уменьшении размеров конденсатора величина его емкости должна оставаться прежней [30].

Таким образом, в результате высокотемпературных процессов карбонизации (в инертной среде) и активации (водяным паром) ГК на основе угля бассейна "Майкубен" (Казахстан) получена активированная форма гуминовых кислот, обладающая более развитой и упорядоченной поверхностной структурой и высокими адсорбционными свойствами. В связи с этим активированную форму гуминовых кислот на основе угля бассейна "Майкубен" можно рассматривать в качестве адсорбента для очистки воды от тяжелых металлов, а также в качестве емкостного материала при производстве микроконденсаторов и полупроводников.

Таблица 5. Зависимость электросопротивления (R), элек-
троемкости (С) и диэлектрической проницаемости (є) от
температуры (активированные гуминовые кислоты)

<i>Т</i> , К	С, нФ	<i>R</i> , Ом	3	lgɛ	lg <i>R</i>
293	219.04	10750	1891741	6.28	4.03
303	241.82	9039	2088481	6.32	3.96
313	322.13	7147	2782079	6.44	3.85
323	435.42	5578	3760510	6.58	3.75
333	814.99	3399	7038670	6.85	3.53
343	1122.7	2705	9696211	6.99	3.43
353	1603.1	2229	13845191	7.14	3.35
363	1780.3	1978	15375580	7.19	3.30
373	1778.6	2356	15360898	7.19	3.37
383	1596.1	2411	13784735	7.14	3.38
393	1557.8	2356	13453957	7.13	3.37
403	1668	2214	14405700	7.16	3.35
413	1818.9	2040	15708950	7.20	3.31
423	2245.5	1890	19393285	7.29	3.28
433	2891.4	1803	24971607	7.40	3.26
443	4566.8	1744	39441218	7.60	3.24
453	8089.5	1565	69865055	7.84	3.19
463	17963	1285	155137644	8.19	3.11
473	30899	1063	266859549	8.43	3.03
483	50202	852.1	433570118	8.64	2.93

**Таблица 6.** Зависимость электросопротивления (R), электроемкости (C) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) от температуры (титанат бария — BaTiO<sub>3</sub>)

<i>Т</i> , К	С, нФ	<i>R</i> , Ом	3	lgɛ	lg <i>R</i>
293	0.27278	13400	1296	3.11	4.13
303	0.27426	13270	1303	3.11	4.12
313	0.27715	12910	1316	3.12	4.11
323	0.28125	12560	1336	3.13	4.10
333	0.28772	11890	1367	3.14	4.08
343	0.29313	11210	1392	3.14	4.05
353	0.29916	10290	1421	3.15	4.01
363	0.30751	9383	1461	3.16	3.97
373	0.31202	8831	1482	3.17	3.95
383	0.31702	9061	1506	3.18	3.96
393	0.32255	8814	1532	3.19	3.95
403	0.32967	7881	1566	3.19	3.90
413	0.3423	7098	1626	3.21	3.85
423	0.35119	6902	1668	3.22	3.84
433	0.36668	6153	1742	3.24	3.79
443	0.38018	6317	1806	3.26	3.80
453	0.39802	6010	1891	3.28	3.78
463	0.4169	5584	1980	3.30	3.75
473	0.43147	5149	2050	3.31	3.71
483	0.45456	4656	2159	3.33	3.67

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научно-технической программы № ИРН BR05236359 "Научно-технологическое обеспечение переработки углей и производство продуктов углехимии высокого передела" и проекта № ИРН AP05130707 по теме "Разработка технологии и создание производства углеродных нанокомпозитных материалов на основе минерального отечественного сырья для очистки газовой фазы и сточных вод", финансируемых Комитетом науки MOH PK.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Казанкапова М.К., Нургалиев Н.У., Касенова Ж.М., Куанышбеков Е.Е., Наурызбаева А.Т. // ХТТ. 2020. № 3. С. 61. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 180–185. https://doi.org/10.3103/S0361521920030039] https://doi.org/10.31857/S0023117720030032
- 2. Азизов Т.М., Власов В.И. Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев Казахстана. Справочник, Алматы: Инст. геол. наук им. К.И. Сатпаева, 1997. С. 112.
- 3. Ermagambet B.T., Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Bekturganov N.S., Nabiev M.A. // XTT. 2015. № 6. C. 6. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 6, p. 343. https://doi.org/10.3103/S0361521915060038] https://doi.org/10.7868/S002311771506003
- 4. Хабибуллин Е.Р., Исмагилов З.Р., Журавлева Н.В., Созинов С.А., Лырщиков С.Ю., Фурега Р.И., Хицова Л.М., Потокина Р.Р. // Комплексное исследование каменных углей Кузбасса ряда метаморфизма. VII Междунар. Российско-Казахстанский симп. "Углехимия и экология Кузбасса", Кемерево: ФИЦ УУХ СО РАН, 2018. С. 99.
- Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Нургалиев Н.У., Касенова Ж.М., Набиев М.А., Шалабаев Ж.А. Технологии глубокой переработки углей Казахстана. Монография: Dusseldorf, Germany: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2017. 158 с.
- Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Нургалиев Н.У., Набиев М.А., Касенова Ж.М., Казанкапова М.К., Зикирина А.М. // ХТТ. 2018. № 1. С. 68. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 2, p. 11. https://doi.org/10.3103/S0361521918020039] https://doi.org/10.7868/S0023117718010127
- Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Нургалиев Н.У., Казанкапова М.К., Касенова Ж.М., Зикирина А.М. // XTT. 2018. № 5. С. 27. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 5, p. 302. https://doi.org/10.3103/S036152191805004X] https://doi.org/10.1134/S0023117718050043
- 8. *Попов А.И*. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. Под ред. *Е.И. Ермакова*. СПб.: СПГУ, 2004. 248 с.
- Sanchez A.R., Elguezabal A.A., Saenz L.T. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1367.
- 10. *Farberova E.A., Tingaeva E.A., Maksimov A.S.* // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 4. P. 579.
- 11. Уваров Н.Ф. // Мезапористые углеродные материалы и их применение в емкостных электрохимиче-

ских устройствах. V Международные Фарабиевские чтения. 2018. С. 3.

- 12. Simenyuk G.Y., Zakharov Y.A., Puzynin A.V., Vladimirov A.A., Ivanova N.V., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Barnakov C.N., Manina T.S., Ismagilov Z.R. // Mater. and Manifactur. Proc. 2016. V. 31. № 16. P. 739.
- 13. Farberova E.A., Tingaeva E.A., Chuchalina A.D., Kobeleva A.R., Maximov A.S. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 3. С. 51. [Bulletin of universities Series Chemistry and chemical technology. 2018. Vol. 61. No. 3. P. 51. https://doi.org/10.6060/tcct.20186103.5612] https://doi.org/10.6060/tcct.20186103.5612
- Сименюк Г.Ю., Манина Т.С., Пузынин А.В., Барнаков Ч.Н., Захаров Ю.А., Козлов А.П., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 157. [ Chemistry for Sustainable Development. 2015. Vol. 23. No. 2. Р. 157. https://doi.org/10.15372/KhUR20150209] https://doi.org/10.15372/KhUR20150209
- 15. Ермагамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Канагатов К.Г., Наурызбаева А.Т., Танабаева А.К. // Наука, техника и образование. 2018. № 9 (50). С. 16. [Science, technology and education. 2018. No. 9 (50). Р. 16]
- Yu Z., Sun S., Huang M. // Intern. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 3643. https://doi.org/10.20964/2016.06.94
- Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Павелко Н.В., Манина Т.С., Барнаков Ч.Н. // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 5–6. С. 51. [Russian nanotechnology. 2015. Т. 10. № 5–6. Р. 51]
- Барнаков Ч.Н., Самаров А.В., Шикина Н.В., Якубик Д.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 219. [Chemistry for Sustainable Development. 2015. Т. 23. No. 2. Р. 219. DOI: 10.15372 / KhUR20150217] https://doi.org/10.15372/KhUR20150217
- Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Нетребенко П.А., Троснянская Т.О., Пугачев В.М. Додонов В.Г., Ларичев Т.А., Илькевич Л.В., Нечаева Т.С., Исмагилов З.Р. // Нанокомпозитные электродные материалы супер-

конденсаторов. VII Междун. Российско-Казахстанский симп. "Углехимия и экология Кузбасса", Кемерево: ФИЦ УУХ СО РАН, 2018. С. 89.

- Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В., Вольпертс А., Атаманюк И.Н., Саметов А.А, Школьников Е.И. // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. Вып. 5. С. 799. [Thermal physics of high temperatures. 2015. Vol. 53. № 5. Р. 799–806. https://doi.org/10.7868 / S0040364415050270] https://doi.org/10.7868/S0040364415050270
- Мухин В.М., Учанов П.В., Сотникова Н.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 1. С. 83. [Sorption and chromatographic processes. 2013. V. 13. No. 1. Р. 83]
- 22. Вязова Н.Г., Крюкова В.Н., Латышев В.П. // XTT. 1999. № 6. С. 47. [Solid Fuel Chemistry. 1999. No. 6. P. 47]
- 23. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Тютюнник О.А., Гриневская Ж.М. // Геохимия. 1996. № 11. С. 1107. [Geochemistry. 1996. No. 11. P. 1107–1112]
- Liu J.F., Zhao Z.S., Jiang G.B. // Environ. Sci. Technol. 2008. № 42. P. 694. https://doi.org/10.1021/es800924c
- 25. Юрищева А.А. Гибридные функциональные наноматериалы на основе магнетита и гуминовых кислот. Дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2013. 140 с.
- 26. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнетои антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
- 28. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- 29. *Ерин Ю.//* Химия и химики. 2009. № 1. 16 с. [Chemistry and Chemists. 2009. No. 1. P. 16]
- Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: МГУ, 1970. 221 с.

УДК 547.56

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ АО "ШУБАРКОЛЬ КОМИР" СВОБОДНЫМ И СВЯЗАННЫМ ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ М003

© 2021 г. М. Г. Мейрамов\*

ТОО "Институт органического синтеза и углехимии РК", 100008 Караганда, Казахстан

\**e- mail: majit\_m@mail.ru* Поступила в редакцию 16.04.2020 г. После доработки 24.04.2020 г. Принята к публикации 03.06.2020 г.

Приведены результаты высокотемпературного гидрирования фенола и фенольной фракции каменноугольной смолы коксохимического производства АО "Шубарколь комир" в присутствии  $MoO_3$  с использованием компонентов коксового газа в качестве гидрирующего и алкилирующего агентов. При гидрировании фракции в системе  $CO-H_2O$ , наряду с восстановлением фенолов до ароматических углеводородов, происходит алкилирование фенола метанолом, образующимся в результате реакции водяного газа. Взаимодействие фенола с системами  $CO-H_2O$  и  $CO-H_2$  в аналогичных условиях приводит к образованию продуктов восстановления (бензол, толуол, ксилолы) и алкилирования (крезолы и ксиленолы) фенола.

Ключевые слова: *фенольная фракция*, *фенол*, *гидрирование*, *алкилирование*, *катализатор* **DOI:** 10.31857/S0023117721010072

Первичная каменноугольная смола – побочный продукт Коксохимического цеха при АО "Шубарколь комир" (ШК). Выход смолы достигает 20-30 тыс. т/г. Содержание фенолов в продукте превышает 20%, что не позволяет использовать его в обычных для тяжелых нефтяных остатков направлениях, таких как производство битума, связующего для углебрикетов, компонента дорожного покрытия. Кроме того, фенолы концентрируются в оборотной воде, где содержание их также выходит за рамки 20%. Обесфеноливанию промышленных и сточных вод уделяется достаточно серьезное внимание [1]. На ШК производится частичная утилизация насыщенной фенолами оборотной воды под воздействием высоких температур. В качестве горючего используется коксовый газ. Утилизация сопровождается выделением большого количества углекислого газа, нерациональным использованием энергоносителей (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>), входящих в состав коксового газа.

Сообщалось, что восстановление фенолов, когда нужно заместить группу ОН атомом водорода и получить ароматические углеводороды для обесфеноливания смол, образующихся при пирогенетической переработке твердых топлив, необходимо проводить в жестких условиях [2]. В работах [3, 4] приведены результаты гидрогенизационной переработки смолы ШК в присутствии Мо- и Ni-содержащих псевдогомогенных каталитических систем для получения компонентов моторных топлив и химических веществ.

Альтернативным вариантом нейтрализации фенолов может стать получение ароматических углеводородов из фракции смолы ШК и насыщенной фенолами оборотной воды.

В статье приведены результаты высокотемпературного гидрирования фенола и фенольной фракции смолы ШК в присутствии MoO<sub>3</sub> с использованием компонентов коксового газа в качестве гидрирующего и алкилирующего агентов.

В качестве исследуемого объекта гидрирования использована фенольная фракция смолы ШК с температурой выкипания до 270°С, хроматограмма и состав которой приведены на рис. 1 и в табл. 1. В качестве катализатора выбран оксид молибдена (MoO<sub>3</sub>), который позволяет проводить восстановление фенолов как при повышенном, так и при низком давлении водорода [5].

Установлено, что оптимальными условиями проведения эксперимента, при которых достигается высокий выход ароматических углеводородов, являются начальное давление водорода 6.0 МПа, температура реактора 420°С, время контакта 120 минут, катализатор MoO<sub>3</sub>. Уменьшение величины одного из параметров значительно снижает выход целевых продуктов.



Рис. 1. Хроматограмма фракции смолы САС (фрагмент).

Процесс проводили в реакторе *CJF-0.05* (*Zhengzhou Keda Machineryand Instrument*, Китай), емкостью 0.05 л., с внутренним перемешиванием, датчиками температуры и давления и устройством аварийного сброса давления.

В реактор загрузили 1.0 г фракции смолы ШК, 0.01 г МоО<sub>3</sub> закрыли, продули водородом и закачали водород до отметки 6 МПа. Автоклав нагревали при температуре 420°С в течение 2 ч, охладили, в приготовленную емкость собрали газ для анализа, остаток растворили в 30 мл изопропанола. Состав продуктов реакции определяли методом ГЖХ анализа на хроматографе Кристаллюкс 4000 М (НПФ Мета-хром. Россия) с детекторным модулем ПИД/ПИД на колонках ZB-5 30 м ×  $\times 0.53$  мм  $\times 1.50$  мкм и ZB-5 30 м  $\times 0.32$  мм  $\times 0.25$  мкм с программированием температуры термостата 60-250°С при скорости подъема температуры 6°С/мин. База данных компонентов для данного метода составлялась с использованием реагентов Sigma-Aldrich (США), а также результатов ХМСанализа фракции смолы ШК, выполненного на приборе HP 5890/ 5972 MSD Agilent (США), на капиллярной колонке DB-5ms 30 м × 0.250 мм ×  $\times 0.50$  мкм, в интервале температур 60-300°C. Идентификация веществ проводилась по массспектральной базе данных NIST98. ГЖХ анализ газообразных продуктов проводился на хроматографе Кристаллюкс 4000 M с детекторным модулем 2ДТП/ПИД, на колонке NaX 3 м, d-3 мм для

постоянных газов и колонке *Porapak R* 3 м, *d*-3 мм для углеводородных газов.

Результаты, представленные на рис. 2 и в табл. 1, показывают, что гидрирование фракции ШК в водороде приводит к образованию 20.04% бензола, при содержании фенола в исходном образце 9.65%.

Это связано, по-видимому, с процессом дезалкилирования высших фенолов до фенола и его дальнейшем восстановлении в бензол [6, 7]. Толуол и метилциклогексан происходят от о- и мкрезолов, входящих в состав фракции, ксилолы от соответствующих ксиленолов.

Суммарный выход бензола, толуола, ксилолов и метилциклогексана составляет 58.70%. Содержание идентифицированных фенолов снизилось с 48.15 до 4.23%.

Оксид углерода и водород на этом предприятии в избытке (14–20 и 16–31% соответственно) вырабатываются при производстве кокса и, после очистки от азота и кислорода, могут быть вовлечены в процесс. Реакция водяного газа является альтернативным источником водорода:

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{H}_2 + \mathrm{CO}_2. \tag{1}$$

Ранее этот метод использовался при гидрогенизации полиароматических углеводородов [8].

Гидрирование фенольной фракции связанным водородом проводили аналогично описанному методу с заменой водорода на оксид углерода и добавлением в реактор 0.5 мл дистиллированной воды. Хроматограмма и состав продуктов реакции представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Сопоставление содержания и соотношения компонентов (фенол : бензол и крезолы : толуол) в исходном и конечных продуктах реакции показывают на вероятность алкилирования фенола в системе  $CO-H_2O$ . Это подтверждается реакциями фенола в аналогичных условиях в среде водорода, системах  $CO-H_2O$  и  $CO-H_2$ .

Установлено, что результатом гидрирования фенола (марка "ч" ГОСТ 6417-72) при начальном давлении водорода 6.0 МПа, температуре 420°С, катализатор  $MoO_3$  и времени контакта 120 мин является бензол с выходом 82.56%:

$$C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O.$$
 (2)

В системе CO–H<sub>2</sub>O образуется многокомпонентная смесь, состоящая из фенолов и их гидрированных производных (рис. 4, табл. 2).

В системе CO $-H_2O$  фенол восстанавливается водородом, продуктом реакции (1), до бензола и циклогексана. Метанол, необходимый для алкилирования, образуется из синтез-газа:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH.$$
 (3)

Продукты алкилирования фенола – крезолы и ксиленолы, восстанавливаются водородом до толуола и соответствующих ксилолов. На рис. 5 показана схема превращения фенола в системе CO-H<sub>2</sub>O.

В составе газообразных компонентов присутствуют CO<sub>2</sub> – продукт реакции (1) и метан – побочный продукт синтеза Фишера–Тропша (рис. 5, табл. 3).

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O. \tag{4}$$

Подтверждением происходящего процесса служит реакция алкилирования фенола метанолом в атмосфере аргона (фенол 0.5 г, метанол 0.5 мл, катализатор MoO<sub>3</sub>, аргон 6 МПа, 120 мин при 420°С), приводящая к образованию крезолов и ксиленолов (рис. 7, табл. 2). Алкилирование идет, главным образом, в *орто*-положение для крезолов и 2.6 – для ксиленолов.

Следует отметить, что впервые алкилирование фенола метанолом проведено Ипатьевым в присутствии глинозема при 440°С и давлении 20 МПа в течение 24 ч. Главным продуктом реакции являлся *о*-крезол [9, 10].

Смесь оксида углерода и водорода — синтезгаз — также может использоваться в процессе восстановления фенолов в ароматические углеводороды. Для проведения реакций в среде синтез-газа в стальном баллоне была приготовлена модель**Таблица 1.** Компонентный состав фракции смолы САС и продуктов гидрирования в водороде и системе  $CO-H_2O$  в присутствии  $MoO_3$ 

	Содержание, мас. %					
Компонент	фракция САС	водород	система СО-H <sub>2</sub> О			
Бензол	_	20.04	4.84			
Метилциклогексан	_	8.34	_			
Толуол	_	10.53	10.25			
<i>п</i> -Ксилол	_	3.42	2.36			
м-Ксилол	_	6.12	3.10			
о-Ксилол	_	1.91	1.13			
Фенол	9.65	0.47	10.97			
Декан	0.36	1.74	0.41			
2-Метилфенол	5.31	0.72	5.81			
3-Метилфенол	13.01	0.70	9.03			
Ундекан	0.64	2.38	0.47			
2,6-Диметилфенол	0.68	—	0.73			
2-Этилфенол	1.00	—	1.11			
2,5-Диметилфенол	_	—	3.10			
2,4-Диметилфенол	5.28	0.77	1.54			
3-Этилфенол	7.76	1.57	4.37			
3,5-Диметилфенол	0.74	2.69	0.80			
3,4-Диметилфенол	3.86	—	_			
Додекан	1.37	—	_			
2,4,6-Триметилфенол	1.32	_	_			
3-Этил-5-метилфенол	1.63	—	_			
2-(1-Метилэтил)фенол	1.66	—	_			
2-Этил-4-метилфенол	2.23	—	—			
Тридекан	1.35	1.38	1.13			
Тетрадекан	2.50	1.13	0.94			
Пентадекан	1.64	1.27	0.94			
Гексадекан	1.11	1.08	1.23			
Гептадекан	1.20	0.91	0.61			
Октадекан	1.38	0.96	0.69			
Нонадекан	1.17	0.81	0.54			
Эйкозан	1.06	0.61	0.41			
Генэйкозан	0.94	0.51	0.378			
Докозан	0.71	0.33	0.32			
Трикозан	0.66	0.22	—			
Неидентифицирован- ные	28.61	29.42	32.80			



Рис. 2. Хроматограмма продуктов гидрирования фракции смолы САС (катализатор MoO<sub>3</sub>, водород, 6 МПа).



Рис. 3. Хроматограмма продуктов взаимодействия СО-Н<sub>2</sub>О с фракцией смолы САС на МоО<sub>3</sub>-катализаторе.

ная смесь, состоящая, по данным ГЖХ, из 43.36% водорода и 56.55% оксида углерода.

Установлено, что взаимодействие фенола с синтез-газом в присутствии MoO<sub>3</sub>, начальном давлении 6 МПа, температуре 420°С в течение

120 мин дает смесь, включающую продукты восстановления (бензол, толуол, ксилолы) и алкилирования (крезолы и ксиленолы) фенола. Метанол, необходимый для алкилирования, образуется из синтез-газа по реакции (3). Более высокое



Рис. 4. Хроматограмма продуктов взаимодействия системы CO-H<sub>2</sub>O с фенолом (катализатор MoO<sub>3</sub>).

содержание метана (табл. 3) в составе газообразных компонентов связано, по-видимому, с увеличением соотношения H<sub>2</sub>: CO, способствующего

Таблица 2. Состав продуктов взаимодействия фенола с системами CO-H<sub>2</sub>O, CO-H<sub>2</sub> и метанолом в присутствии MoO<sub>3</sub> в атмосфере аргона

Компонент	Содержание компонента, мас. %					
	СО–H <sub>2</sub> О	CO-H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH*			
Циклогексан	4.09	-	_			
Бензол	45.43	30.46	—			
Толуол	12.90	21.32	_			
<i>п</i> -Ксилол	2.57	3.04	—			
м-Ксилол	13.35	3.65	—			
о-Ксилол	4.26	0.61	_			
Фенол	9.22	18.58	63.97			
2-Метилфенол	3.14	13.72	26.35			
3-Метилфенол	—	2.54	1.50			
2,6-Диметилфенол	3.83	3.79	7.04			
2,4-Диметилфенол	_	2.51	1.14			
Неидентифицированные	3.82	1.73	_			

\*Аргон, давление 6 МПа.

усилению метанирования оксида углерода [11]. Водород пополняется за счет паровой конверсии CO (1), которая кроме водорода дает диоксид углерода, наличие которого подтверждают результаты ГЖХ-анализа (табл. 2). Вода, необходимая для этой реакции, образуется в результате восстановления фенолов (2), метанирования CO (4) и алкилирования фенола метанолом:

$$C_6H_6OH + CH_3OH \rightarrow (CH_3)C_6H_4OH + H_2O.$$

**Таблица 3.** Состав газообразных продуктов взаимодействия фенола с системами  $CO-H_2O$ ,  $CO-H_2$  и метанолом в присутствии  $MoO_3$  в атмосфере аргона

Konnonant	Содержание компонента, об. %					
KOMIIOHEHI	СО-Н <sub>2</sub> О	СО-Н <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH*			
H <sub>2</sub>	13.48	22.08	1.80			
CO <sub>2</sub>	19.92	12.74	1.07			
$CH_4$	2.29	16.93	2.77			
СО	64.79	43.31	_			
$C_2H_6$	_	0.32	_			
$C_3H_8$	—	0.50	—			

\*Аргон, давление 6 МПа.



**Рис. 5.** Схема гидрирования и алкилирования фенола в системе CO-H<sub>2</sub>O.



**Рис. 6.** Хроматограмма газообразных продуктов взаимодействия фенола с системой CO-H<sub>2</sub>O.



Рис. 7. Хроматограмма продуктов взаимодействия фенола с метанолом в атмосфере аргона на МоО<sub>3</sub>-катализаторе.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что при гидрировании фенольной фракции смолы САС свободным водородом происходят процессы: дезалкилирования высших фенолов до фенола; гидрирования низших фенолов с образованием бензола, метилциклогексана, толуола и ксилолов.

Гидрирование фенольной фракции связанным водородом (в системе  $CO-H_2O$ ) сопровождают процессы: дезалкилирования высших фенолов до фенола; гидрирования низших фенолов с образованием бензола, толуола и ксилолов; алкилирования фенола метанолом с образованием крезолов и ксиленолов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гринберг А.М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. М.: Металлургия, 1968. 212 с.
- 2. Эфрос Л.С. Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1979. 544 с.
- Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Гюльмалиев А.М., Смагулова Н.Т., Мылтыкбаева Ж.К. // ХТТ. 2014.

№ 4. C. 22. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 4, p. 234. https://doi.org/10.3103/S0361521914040065].

- https://doi.org/10.7868/S0023117714040069
  4. Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т., Сабитова А.Н. // ХТТ. 2018. № 5. С. 46. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 5, p. 320. https://doi.org/10.3103/S0361521918030047]. https://doi.org/10.1134/S002311771804014X
- 5. Шуйкин Н.И., Эриванская Л.А. // Успехи химии. 1960. Т. XXIX. Вып. 5. С. 648.
- 6. Дирихс А., Кубичка Р. Фенолы и основания из углей. М.: Гостоптехиздат, 1958. 468 с.
- 7. *Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А.* Пространственно-затрудненные фенолы. М. : Химия, 1972. 352 с.
- Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Ермагамбетов Б.Т. // Изв. АН РК. Сер. хим. 1991. № 2. С. 89.
- Ipatieff V., Orloff N., Rasuvaeff G. // Bull. Soc. Chim. 1925. V. 37. P. 1576.
- 10. Ipatieff V., Orloff N., Petroff A. // Ber. 1927. V. 60. P. 1006.
- Лапидус А.Л., Елисеев О.Л., Крючков М.В. // ХТТ. 2011. № 5. С. 26. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, no. 5, p. 313. https://doi.org/10.3103/S0361521911050041].

УДК 665.7

# ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ БИОМАССЫ – ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

# © 2021 г. В. Б. Ильин<sup>1,\*</sup>, Г. Б. Нарочный<sup>1,\*\*</sup>, А. Ф. Зубенко<sup>1,\*\*\*</sup>, А. А. Савостьянов<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Р. Е. Яковенко<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Россия

\*e-mail: ilyin07@gmail.com \*\*e-mail: narochgb@bk.ru \*\*\*e-mail: narochgb@bk.ru \*\*\*\*e-mail: and 1982.82@mail.ru \*\*\*\*e-mail: jakovenko39@gmail.com Поступила в редакцию 17.06.2020 г. После доработки 17.07.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

Исследован процесс получения синтетических углеводородов из биомассы – лузги подсолнечника, включающий стадии газификации и синтеза углеводородов методом Фишера–Тропша (ФТ). Установлено, что оптимальное для производства углеводородов моторных фракций отношение  $H_2/CO = 2$  и минимальное содержание балластных компонентов в синтез-газе обеспечивает парокислородная газификация. Синтезированные углеводороды состоят преимущественно из бензиновой и дизельной фракций и содержат до ~60% изомерных структур.

Ключевые слова: биомасса, газификация, лузга подсолнечника, синтез-газ, гибридный катализатор, синтетические жидкие углеводороды, бензиновая фракция, дизельная фракция DOI: 10.31857/S0023117721010047

## введение

Растительная биомасса — перспективный источник углеродсодержащего сырья [1], является возобновляемым углеродно-нейтральным сырьем в своем жизненном цикле. В процессе ее переработки не образуется токсичных газообразных компонентов, таких как  $SO_2$ ,  $NO_x$ . В этой связи она все больше привлекает исследователей в качестве потенциального источника сырья для получения биотоплива [2].

Ранее [3, 4] были проведены исследования, показавшие возможность получения моторных топлив из древесных опилок сосновых пород через газификацию и синтез Фишера—Тропша (ФТ) на гибридном кобальт-цеолитсодержащем катализаторе. Дальнейшие исследования были направлены на изучение процесса получения топливных фракций углеводородов из других видов биомассы, таких как лузга (шелуха, оболочка) подсолнечника, являющейся отходом производства подсолнечного масла.

Подсолнечник широко культивируется во всем мире. Семьдесят процентов всех семян подсолнечника собирают европейские страны, Украина, Российская Федерация и Аргентина [5]. Лузга, отделяемая от семян подсолнечника в процессе их подготовки к извлечению масла, представляет собой одревесневшую растительную ткань, однородную по физической структуре, с постоянным химическим составом и физико-механическими свойствами. Выход лузги на маслоэкстракционном производстве составляет 14-20% от массы семян. Лузга разных гибридов и сортов подсолнечника содержит в среднем: жира 3%, белка 3.4%, безазотистых экстрактивных веществ 29.7%, клетчатки 61.1%, золы 2.83% [6]. По оценкам [7], ее объемы в России за 2018-2019 гг. составили от 2.1 до 3.0 млн т. Из-за малого насыпного веса непосредственная транспортировка и использование лузги малоэффективны, поэтому из нее обычно готовят топливные брикеты или гранулы (пеллеты). В результате гранулирования достигается уменьшение исходного объема в 5-10 раз, а влажность продукта снижается до 6–12%.

Наиболее распространенным способом утилизации гранул лузги является их сжигание с целью получения тепла и электроэнергии [8–10]. Удельная теплота сгорания плодовых оболочек подсолнечника варьируется в пределах 17.0–19.0 МДж/кг, что выше средних показателей древесины и примерно столько же выделяют тепла некоторые виды каменного угля [11]. Производство электроэнергии за счет сжигания подсолнечных пеллет на ТЭЦ рентабельно и имеет низкие инвестиционные затраты.

Переработка биомассы методами пиролиза и газификации [12–15]. Пиролиз – процесс эндотермический, осуществляется при нагревании биомассы в диапазоне температур 300–900 °С при отсутствии воздуха. Продукты пиролиза – биочар (черный твердый остаток), синтез-газ (смесь H<sub>2</sub> и СО) и биомасло (коричневая жидкость). Помимо этих продуктов в синтез-газе содержатся небольшие количества СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и гудрона.

Технология газификации отличается тем, что протекает в присутствии окислителей (воздух, вода, углекислый газ) и вся биомасса превращается в горючий газ. Метод газификации дает газообразные продукты с более высоким отношением водорода к углероду, чем пиролиз. Генераторный газ после очистки можно использовать в двигателях внутреннего сгорания с соответствующей модификацией [16] или в газовых турбинах для выработки электроэнергии [17].

Цель работы — определение возможности и перспектив получения углеводородов моторных фракций из лузги подсолнечника по технологической цепочке "газификация—синтез Фишера— Тропша" на гибридных катализаторах, совмещающих в себе функции синтеза и гидрооблагораживания углеводородов.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Газификация (производство синтез-газа). Для исследований использовали лузгу подсолнечника с элементным составом (мас. %): С 48.2; О 38.2; Н 6.2; N 1.4 и остаточной влажностью 6%. Равновесный состав рассчитывали с помощью пакета прикладных программ "Технолог" (разработка ООО "ТЕХНОСОФТ-Компьютерный центр") исходя из критерия минимума энергии Гиббса. Неидеальность газовых компонентов учитывали по модели Пенга—Робинсона. В процессе газификации биомассы возможно протекание реакций с участием углерода, кислорода, воды, оксидов углерода, углеводородов [18].

Выбор параметров газификации для лабораторных испытаний производили исходя из условий: а) термодинамической невозможности существования элементарного углерода в равновесной смеси, т.е. достижения теоретической степени газификации 100%; б) минимальных значений коэффициента α, характеризующего

фактическое отношение окислитель/топливо к стехиометрическому; с) достижения адиабатичности процесса. Результаты расчета равновесных составов газа, получаемых из подсолнечной лузги, при разных способах газификации и отношении О<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/С представлены в табл. 1, из которой слелует. что полная газификация полсолнечной лузги происходит при значениях  $\alpha \ge 0.2$  (отношение  $O_2/C = 0.5-0.6$ ) независимо от типа выбранных окислителей (воздух, паровоздушная или парокислородная смесь) и температуры процесса, при этом отношение Н<sub>2</sub>/СО больше единицы достигается для паровоздушной и парокислородной газификации. С повышением температуры в газе увеличивается содержание СО и падает концентрация CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. При изменении массовой доли пара по отношению к углероду от 0.6 до 1.8 концентрация водорода в равновесной смеси растет: при 850°C для паровоздушной газификации с 30.71 до 34.88%, для парокислородной — с 46.88 до 51.81% с параллельным снижением концентрации CO и ростом концентрации  $CO_2$  за счет смещения равновесия реакции водяного сдвига, что ожидаемо приводит к увеличению отношения Н<sub>2</sub>/СО до значений 2.04–2.02. Следует отметить, что при повышении температуры на 50°С отношение Н<sub>2</sub>/СО при прочих разных условиях снижается на 5-7%.

Важным преимуществом применения в качестве окислителя чистого кислорода является высокое содержание целевых компонентов —  $H_2$  и CO в генераторном газе. Расчеты показали, что при воздушной и паровоздушной газификации суммарная концентрация  $H_2$  и CO в равновесной смеси не превышает 57%, в то время как при парокислородной она достигает значений 76–85%.

При низких значениях О2/H2O/C процесс может быть реализован в адиабатическом реакторе с достижением параметров генераторного газа, соответствующих требованиям процесса ФТ, где на стадии синтеза углеводородов необходимо соотношение  $H_2/CO$ , близкое к двум (рис. 1, рис. 2). При этом тепла экзотермических реакций достаточно, чтобы адиабатическая температура достигла приемлемых, с точки зрения технологии газификации, значений 700-900°С (рис. 1). Небольшое содержание инертов в продуктах парокислородной газификации позволяет эффективнее проводить процесс в адиабатических условиях, так как снижается выход генераторного газа на единицу биомассы, а тепло экзотермических реакций не расходуется на нагрев балластных компонентов.

С увеличением отношения  $O_2/C$  адиабатическая температура растет достигая 850—900°С при  $O_2/C = 0.6$ , также растет и концентрация СО. Величина  $H_2/CO$  снижается с увеличением отноше-

<b>F</b>	Отношение О <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/C		Соста	Состав сухого генераторного газа, об. %					Степень гази-
I азификация		I, °C	CO	H <sub>2</sub>	$N_2$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	п <sub>2</sub> /со	фикации, %
	0.2/0/1	800	34.78	39.40	19.66	1.84	4.31	1.13	74
	0.2/0/1	850	38.11	39.86	18.55	1.22	2.27	1.05	80
	0.2/0/1	800	34.10	34.85	25.43	1.46	4.17	1.02	82
	0.5/0/1	850	37.37	35.35	24.12	0.97	2.19	0.95	88
Poortuurog	0.4/0/1	800	33.57	31.28	29.91	1.18	4.06	0.93	90
воздушная	0.4/0/1	850	36.80	31.79	28.49	0.79	2.12	0.86	97
	0.5/0/1	800	33.16	28.40	33.49	0.97	3.98	0.86	99
	0.5/0/1	850	34.39	29.24	32.88	0.39	3.10	0.85	100
	0.6/0/1	800	30.46	26.32	37.55	0.53	5.14	0.86	100
		850	31.20	26.69	37.36	0.18	4.57	0.86	100
	0.6/0.6/1	800	23.50	30.95	35.19	0.19	10.17	1.32	100
		850	24.45	30.71	35.31	0.06	9.47	1.26	100
	0.6/1.2/1	800	19.06	33.62	33.83	0.10	13.39	1.76	100
Попороднициод		850	20.12	33.18	34.06	0.03	12.61	1.65	100
паровоздушная	0.6/1.0/1	800	16.02	35.40	32.93	0.05	15.6	2.21	100
	0.0/1.8/1	850	17.11	34.88	33.19	0.02	14.80	2.04	100
	0 6 /2 4 /1	800	13.80	36.68	32.28	0.03	17.21	2.66	100
	0.0/2.4/1	850	14.90	36.12	32.55	0.01	16.42	2.42	100
	0 ( /0 ( /1	800	36.26	46.88	0.65	0.61	15.60	1.29	100
	0.0/0.0/1	850	37.90	46.88	0.65	0.20	14.36	1.24	100
Парокислородиод	0.6/1.2/1	800	28.82	50.24	0.61	0.28	20.05	1.74	100
парокислородная	0.0/1.2/1	850	30.57	49.86	0.62	0.09	18.87	1.63	100
	06/19/1	800	23.88	52.33	0.59	0.14	23.06	2.19	100
	0.6/1.8/1	850	25.63	51.81	0.59	0.05	21.92	2.02	100

Таблица 1. Равновесный состав генераторного газа в зависимости от соотношения газифицирующих агентов (*P* = 0.1 МПа)

ния O<sub>2</sub>/C и повышается с ростом соотношения H<sub>2</sub>O/C, что, очевидно, связано со смещением равновесия реакции водяного газа. В области значений O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/C = (0.5-0.6)/(1.2-1.8)/1 отношение H<sub>2</sub>/CO варьируется в диапазоне 1.52–2.52.

Концентрация водорода в равновесной системе слабо зависит от выбранных условий и колеблется на уровне 50% (рис. 2). Суммарная концентрация компонентов синтез-газа ( $H_2 + CO$ ) в интервале исследованных параметров составляет 70–80%. Экспериментально процесс газификации лузги подсолнечника изучали с использованием газификатора обращенного типа с прямоточной подачей углеродного сырья и газифицирующих агентов в лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 3. Из бункера 29 шнеком 33 в газификатор 34 дозировали гранулы лузги подсолнечника размером 2–4 мм. В качестве газифицирующих агентов применяли воздух и паровоздушную смесь, которые готовили с помощью расходомеров 15, 16 в соотношениях: для воздушной газификации  $O_2/C = 0.6/1$ ; для паровоздушной –  $O_2/H_2O/C = 0.6/0.6/1$  и  $O_2/H_2O/C = 0.6/1.2/1$ .



**Рис. 1.** Расчетная зависимость параметров газификации (температура, отношение H<sub>2</sub>/CO) от отношения O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/C в адиабатических условиях.



**Рис. 2.** Равновесная концентрация основных компонентов генераторного газа в условиях адиабатичности процесса газификации при разных отношениях O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/C.

Также для увеличения соотношения  $H_2/CO$  в генераторном газе, в сырье вводили железохромоксидный катализатор конверсии CO (482) в количестве 5% от массы лузги [19].

Степень газификации (*X*<sub>газ</sub>, %) рассчитывали по формуле

$$X_{\text{ras}} = m_{C(\text{rasobas } \phi \text{asa})}/m_{C(\text{b cupbe})} \times 100,$$

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2021



**Рис. 3.** Схема установки газификации биомассы: *1–3* – газовые баллоны; *4–6* – редукторы; *7*, *41* – регуляторы давления; *8–13, 39* – запорные вентили; *14* – бак для воды; *15–17* – расходомеры; *18* – испаритель; *19–21* – термопары; *22, 23* – нагревательные элементы; *24, 25* – регуляторы температуры; *26–28* – обратные клапаны; *29* – бункер загрузки биомассы; *30, 31* – холодильники; *32* – редуктор; *33* – шнековое загрузочное устройство; *34* – газификатор; *35* – изоляция; *36* – бункер золы; *37, 37а* – краны; *38* – сепаратор-холодильник; *40* – манометр; *42* – газовый счетчик; *43* – блок управления.

где  $m_{C(газовая фаза)}$  — масса углерода в генераторном газе, г;  $m_{C(в сырье)}$  — масса углерода в подсолнечной лузге, г.

Анализ газообразных продуктов газификации и синтеза углеводородов осуществляли на хроматографе "Кристалл 5000" (Хроматэк, Россия), оснащенном детектором по теплопроводности и двумя колонками *Haysep R* и NaX (молекулярные

сита). Первую колонку использовали для определения углеводородов  $C_1-C_5$  и  $CO_2$  (газ-носитель – гелий, расход – 15 мл мин<sup>-1</sup>), вторую – для анализа CO,  $H_2$  и  $N_2$  (газ-носитель – аргон, расход – 15 мл мин<sup>-1</sup>). Режим анализа – температурнопрограммируемый со скоростью нагрева 8°C мин<sup>-1</sup>.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные газификации подсолнечной лузги.

	T °C	X, %	Состав сухого генераторного газа, об. %						
Спосоо газификации	<i>I</i> , C		СО	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	$C_2H_6$	CO <sub>2</sub>	112/00
Воздушная ( $O_2/H_2O/C = 0.6/0/1$ )	800	63.9	20.70	11.98	51.28	2.45	0.18	13.43	0.58
с катализатором	850	58.9	18.46	9.11	54.80	1.80	0.14	15.68	0.50
	800	55.4	13.09	13.55	52.95	2.44	0.24	17.71	1.04
Паровоздушная (O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/C =	800	92.1	16.61	21.23	38.75	4.91	0.24	18.27	1.28
= 0.6/0.6/1) с катализатором	850	67.9	14.34	15.99	47.67	3.29	0.16	18.56	1.12
	800	87.9	15.85	22.15	39.22	4.69	0.21	17.88	1.40
Паровоздушная (O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/C = = 0.6/1.2/1)	850	57.3	9.54	16.89	50.26	2.20	0.09	20.98	1.77

**Таблица 2.** Параметры газификации лузги подсолнечника (*P* = 0.1 МПа)

Textuepatypa °C		C	селектин	вность, 9	Производитель-			
температура, С	Степень превращения СО, //	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	ность, $\kappa r / (M_{\kappa a r.}^{3} ч)$		
Разбавленный синтез-газ, об. %: CO – 9.4; H <sub>2</sub> – 17.3; N <sub>2</sub> – 73.3								
230	56.4	30.3	19.3	45.0	5.4	15.2		
240	66.4	36.6	24.7	30.1	8.6	12.0		
250	74.3	43.3	21.9	18.5	16.3	8.2		
Конце	Концентрированный синтез-газ, об. %: CO – 26.5; H <sub>2</sub> – 52.0; CO <sub>2</sub> – 13.8; N <sub>2</sub> – 7.7							
240	66.6	14.9	11.2	70.1	3.8	79.8		
250	69.8	21.0	13.7	61.2	4.0	73.1		

**Таблица 3.** Каталитические характеристики гибридного катализатора в зависимости от температуры и состава синтез-газа

В условиях эксперимента степень газификации изменялась в диапазоне 55–92%, суммарное содержание СО и Н<sub>2</sub> в составе сухого генераторного газа не превышало 38%, содержание СО<sub>2</sub> колебалось от 13 до 21%, а метана и его гомологов находилось в пределах 2-5% независимо от способа газификации подсолнечной лузги. При этом образуется газ, разбавленный азотом (~50%), максимальное значение Н<sub>2</sub>/СО = 1.77 было достигнуто при 850°С и соотношении окислителей  $O_2/H_2O/C = 0.6/1.2/1$ . Экспериментальные значения отношения H<sub>2</sub>/CO при паровоздушной газификации весьма точно совпадают с теоретическими, рассчитанными из условия равновесия (см. табл. 1). Введение в сырье железохромоксидного катализатора способствовало росту доли водорода в генерируемом газе.

Результаты лабораторных исследований газификации лузги подсолнечника показали возможность получения генераторного газа по составу, близкому к технологии синтеза ФТ. Следующим этапом работы стали исследования по получению углеводородов моторных фракций на гибридном катализаторе из синтез-газа по характеристикам, максимально приближенным к генераторному газу.

Синтез углеводородов моторных фракций. Синтез углеводородов осуществляли на гибридном кобальтцеолитном катализаторе, содержащем (мас. %):  $35 \text{ Co/SiO}_2$ ; 30 H-ZSM-5;  $30 \text{ Al}_2\text{O}_3$ , разработанном для получения синтетического низкозастывающего дизельного топлива [20]. Кобальт в катализаторе присутствует в виде кристаллической фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (в пересчете на металлический кобальт составляет 7 мас. %), распределение кри-

сталлитов кобальта по поверхности носит фрагментарный характер. Средневзвешенный размер частиц кобальта составляет 8.2 нм. Пористая структура катализатора имеет бимодальное распределение, содержащая преимущественно поры размером 2.5–4.5 и 5.0–13.0 нм, удельная поверхность не превышает 246 м<sup>2</sup>/г.

В каталитических испытаниях использовали модельные смеси газов, которые соответствовали условиям паровоздушной газификации лузги (разбавленный азотом синтез-газ состава (об. %) 9.4 CO; 17.3 H<sub>2</sub>; 73.3 N<sub>2</sub>) и парокислородной (концентрированный синтез-газ состава (об. %) CO 26.5; H<sub>2</sub> 52.0; CO<sub>2</sub> 13.8; N<sub>2</sub> 7.7). Катализатор предварительно восстанавливали водородом (T=400°C, OCГ = 3000 ч<sup>-1</sup>) в течение 1 ч до степени восстановления кобальта ~50% и активировали синтезгазом при давлении 0.1 МПа. Испытания проводили при условиях: давление 2.0 МПа, диапазон температур 230–250°C, объемная скорость газа (ОСГ) 1000 ч<sup>-1</sup>, время непрерывной работы катализатора 30 ч.

Групповой и индивидуальный состав синтезированных жидких углеводородов  $C_{5+}$  определяли с помощью капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе *Agilent GC7890* с масс-селективным детектором *MSD5975C* и капиллярной колонкой *HP-5MS*. Результаты каталитической активности гибридного катализатора представлены в табл. 3.

С ростом температуры синтеза от 230 до 250°С степень конверсии СО повышается как для разбавленного, так и для концентрированного синтез-газа и изменяется в диапазоне значений от 56.4 до 74.3%. В то же время селективность по

### ИЛЬИН и др.

Пролит	Групповой сс	остав углеводо	родов, мас. %	Сумма углеводородов		изо/н*	(C Ha /C Ha a)**	
продукт	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>				$(C_n \Pi_{2n} / C_n \Pi_{2n+2})^{++}$	
	Раз	бавленный си	нтез-газ, об. %	6: CO 9.4; H <sub>2</sub>	17.3; N <sub>2</sub> 73.3	•	•	
н-Алканы	8.5	15.8	2.7	27.0	59.2			
изо-Алканы	8.8	20.0	2.4	31.2	38.2	2.0	0.7	
н-Алкены	4.9	1.1	0.0	6.0	<i>A</i> 1 9			
разв-Алкены	16.3	19.0	0.5	35.8	41.0			
Сумма	38.5	55.9	5.6	100.0				
	Концентрир	ованный синт	гез-газ, об. %:	CO 26.5; H <sub>2</sub> -	-52.0; CO <sub>2</sub> 13	8.8; N <sub>2</sub> 7.	7	
н-Алканы	13.8	11.7	4.9	30.4	50.2	1.46	1.0	
изо-Алканы	9.7	8.2	2.0	19.9	50.5			
н-алкены	9.3	0.9	0.0	10.2	40.7			
разв-Алкены	30.9	8.5	0.1	39.5	49.7			
Сумма	63.7	29.3	7.0	100.0				

Таблица 4. Групповой состав углеводородов С5+, полученных на разных составах синтез-газа

\* Отношение содержания углеводородов изостроения к содержанию углеводородов нормального строения.

\*\* Отношение содержания алкенов к содержанию алканов.

жидким углеводородам  $C_{5+}$  снижается с 45.0 до 18.5% для разбавленного и с 70.1 до 61.2% для концентрированного синтез-газа. Закономерно с ростом температуры увеличивается селективность по газообразным компонентам (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Наивысшая производительность гибридного катализатора достигнута на концентрированном синтез-газе при 240°C и составила 79.8 кг/( $M_{kат.}^3$  ч). Групповой состав жидких продуктов C<sub>5+</sub> углеводородов представлен в табл. 4.

Синтезированные углеводороды состоят преимущественно из бензиновой ( $C_5-C_{10}$ ) и дизельной фракции ( $C_{11}-C_{18}$ ), а также незначительного количества длинноцепочечных углеводородов  $C_{19+}$ , количество которых разнится, в зависимости от используемого синтез-газа. Так, в жидких продуктах, полученных из разбавленного синтезгаза, содержатся преимущественно углеводороды  $C_{11}-C_{18}$  (55.9%), а из концентрированного – легкие углеводороды  $C_5-C_{10}$  (63.7%). На концентрированном синтез-газе больше получается и высокомолекулярных углеводородов:  $C_{19+}$  7.0% против 5.6% на разбавленном синтез-газе.

Во всех фракциях углеводородов зафиксировано высокое содержание изомерных структур (*изо*-алканы, *разв*-алкены). На разбавленном синтез-газе содержание предельных (31.2%) и непредельных (35.8%) соединений практически сопоставимо, в то время как на концентрированном синтез-газе синтезируется вдвое больше непредельных изомерных соединений (39.5%), чем предельных (19.9%). Отношение количества изомерных углеводородов к углеводородам нормального строения (изо/н) для разбавленного и коннентрированного газа составляет соответственно 2.0 и 1.46, а отношение углеводородов олефинового ряда к углеводородам парафинового ряда (о/п) -0.7 и 1.0. Наличие большого содержания изомеров в моторных топливах способствует улучшению их эксплуатационных характеристик (повышению октанового числа, снижению температуры помутнения и замерзания).

Индивидуальное распределение углеводородов, синтезированных на гибридном катализаторе (рис. 4), несколько отличается от нормального (классического) молекулярно-массового распределения Андерсона–Шульца–Флори (АШФ).

На гистограммах наблюдается два пика углеводородов с числом атомов  $C_6-C_8$  и  $C_{11}-C_{15}$ , что может свидетельствовать о разном механизме синтеза. Вероятность образования низкомолекулярных продуктов выше на концентрированном синтез-газе, чем на разбавленном, и такая тен-



Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение углеводородов, синтезируемых на гибридном катализаторе на разбавленном (а) и концентрированном (б) синтез-газе.

денция характерна для всей номенклатуры синтезируемых продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованиями установлено, что по технологической цепочке "газификация — синтез Фишера—Тропша" из биомассы лузги подсолнечника возможно получение бензиновой и дизельной фракций углеводородов в количестве 63.7 и 29.3%

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2021

соответственно. Синтезируемые углеводороды характеризуются высоким содержанием изомерных структур, повышающих характеристики моторных топлив. Для этого необходимо использовать гибридный кобальт-цеолитсодержащий катализатор и парокислородную газификацию биомассы, которая, в сравнении с паровоздушной конверсией, позволяет получать оптимальный по соотношению H<sub>2</sub>/CO и более концентрированный синтез-газ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, с использованием оборудования ЦКП "Нанотехнологии" ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dou B., Zhang H., Song Y., Zhao L., Jiang B., He M., Ruan C., Chen H., Xu Y. // SustainableEnergyandFuels. 2019. V. 3. P. 314. https://doi.org/10.1039/c8se00535d
- Douvartzides S.L., Charisiou N.D., Papageridis K.N., Goula M.A. // Energies. 2019. V. 12. P. 1. https://doi.org/10.3390/en12050809
- Яковенко Р.Е., Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Зубенко А.Ф., Савостьянов А.А., ЛапидусА.Л. // ХТТ. 2019. № 4. С. 56. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 4, p. 239. https://doi.org/10.3103/S0361521919040116]. https://doi.org/10.1134/S002311771904011X
- Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Зубенко А.Ф., Савостьянов А.А. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки.2019. № 1. С. 88.

https://doi.org/10.17213/0321-2653-2019-1-88-93

- https://www.statista.com/statistics/263928/productionof-sunflower-seed-since-2000-by-major-countries/ (дата обращения 08.06.2020).
- 6. Хусид С.Б., Гнеуш А.Н., Нестеренко Е.Е. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 107. С. 142.
- https://www.agroinvestor.ru/analytics/news/31061proizvodstvo-podsolnechnogo-masla-v-sezone-2018-19/ (дата обращения 08.06.2020).
- 8. *Havrysh V., Hruban V., Sadovoy O., Kalinichenko A., Taikhrib K. //* Proceedings of the International Conference on Modern Electrical and Energy Systems. 2019.

P. 246.

https://doi.org/10.1109/MEES.2019.8896443

- Havrysh V., Kalinichenko A., Mentel G., Mentel U., Vasbieva D.G. // Energies. 2020. V. 13. P. 361. https://doi.org/10.3390/en13020361
- 10. Исьемин Р.Л., Кузьмин С.Н., Коняхин В.В., Михалев А.В., Зорин А.Т., Вирясов Д.М.// Энергосбережение и водоподготовка. 2010. № 6. С. 33.
- Шаяхметова А.Х., Тимербаева А.Л., Борисова Р.В. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 2. С. 243.
- Saghir B.M., Rehan M., Nizami A.-S. // Gasification for Low-grade Feedstock. 2018. Ch. 6. P. 98. https://doi.org/10.5772/intechopen.74487
- Шаяхметова А.Х., Тимербаева А.Л., Сафина А.В. // Деревообрабатывающая пром-сть. 2015. № 2. С. 41.
- Антропов А.П., Исьемин Р.Л., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 10. С. 42.
- 15. *Kanatli T.K., Ayas N.* // International Journal of Smart Grid and Clean Energy. 2019. V. 8. № 2. P. 226. https://doi.org/10.12720/sgce.8.2.226-230
- Ahmad M., Ghani M.U., Munir A., Iqbal M., Umair M. // Pakistan Journal of Life and Social Sciences. 2011. V. 9. P. 52.
- 17. *Farooq M.K., Kumar S.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 20. P. 240. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.042
- Алешина А.С., Сергеев В.В. Газификация твердого топлива: учеб. пособие. СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2010. 202 с.
- Мельников Е.Я. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. М.: Химия, 1986. 512 с.
- 20. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Зубков И.Н., Сулима С.И. Катализатор для получения синтетического низкозастывающего дизельного топлива и способ его приготовления. // Пат. 2698705 С1 РФ. Заявка № 2018136715 от 17.10.2018.

УДК 66.092-977:662.63

# ПИРОЛИЗ КОФЕЙНОЙ ШЕЛУХИ И ПЕРГАМЕНТА

© 2021 г. В. М. Зайченко<sup>1,\*</sup>, М. И. Князева<sup>2,\*\*</sup>, А. Ю. Крылова<sup>1,\*\*\*</sup>, А. Б. Куликов<sup>2,\*\*\*\*</sup>, Ю. М. Фалеева<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия <sup>2</sup> ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

> \*e-mail: zaitch@oivtran.ru \*\*e-mail: knyazeva@ips.ac.ru \*\*\*e-mail: aykrylova@yandex.ru \*\*\*\*e-mail: akulikov@ips.ac.ru \*\*\*\*e-mail: faleeva.julia@mail.ru Поступила в редакцию 10.03.2020 г. После доработки 04.06.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

Рассмотрен пиролиз кофейной шелухи и кофейного пергамента при 350 и 500°С как первая стадия газификации методом двухстадийной конверсии биомассы в синтез-газ. Определены выход и состав продуктов пиролиза при выбранных температурах. Установлено, что в водной фазе пирогенетической жидкости образуется значительное количество уксусной кислоты, что существенно усложняет применение водного слоя для последующей газификации. Отмечена возможность практической реализации пиролиза отходов производства кофе как самостоятельного процесса, так и первой стадии конверсии в синтез-газ.

Ключевые слова: кофейная шелуха и кофейный пергамент, пиролиз, состав твердых, жидких и газообразных продуктов

DOI: 10.31857/S0023117721010114

В связи с экологическими проблемами и нехваткой ископаемых видов топлива все более актуальны альтернативные источники энергии. Популярным направлением в настоящее время считается использование биомассы, которая является возобновляемым, относительно дешевым и общедоступным сырьем. При этом наибольшее внимание привлекают твердые сельскохозяйственные отходы.

Кофе - крупнотоннажный сельскохозяйственный товар, мировое производство которого составляет около 9.5 тыс. т в год [1, 2]. Однако при его производстве образуется значительное количество отходов, тип которых зависит от вида обработки зерен после сбора урожая. Кофейная ягода состоит из внешней оболочки, мякоти с тонким слоем клейковины, пергаментной оболочки и покрытого тонкой серебристой кожицей кофейного зерна [3]. Используют два метода обработки кофе: сухую и влажную [4]. В процессе сухой обработки кофейные ягоды сушат, а затем механически очищают, удаляя шелуху, которая представляет собой смесь кожуры, мякоти, клейковины и пергамента. Масса очищенного кофейного зерна составляет приблизительно 50% от массы сушеной кофейной ягоды. Таким образом,

при сухой обработке на 1 кг производимого кофе остается приблизительно 1 кг шелухи [4].

Влажная обработка кофейных зерен включает несколько этапов и считается более сложной. Вначале прессованием отделяют кожуру и большую часть мякоти кофейных ягод. Затем оставшуюся мякоть и клейковину удаляют посредством ферментации и промывки. После этого зерна сушат и очищают от пергаментной оболочки, доля которой составляет 6% от массы высушенной кофейной ягоды [4]. Влажная обработка позволяет извлечь кофейный пергамент отдельно от других слоев кофейной ягоды.

Отходы производства кофе в лучшем случае сжигают или просто выбрасывают, что приводит к загрязнению окружающей среды. Вместе с тем отходы кофе могут быть утилизированы с получением энергии для местных нужд (в том числе и на самом производстве кофе) и/или для производства топлива и других ценных химических продуктов.

В Объединенном институте высоких температур РАН разработана оригинальная технология производства из биомассы синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) [5], который является экологически чистым энергетическим топливом и универсальным сырьем для производства ценных химических продуктов (синтетических жидких топлив, спиртов, ПАВ, флотореагентов и т.д.). Технология включает медленный пиролиз биомассы с получением биоугля, биомасла и парогазовой смеси и последующую газификацию полученного биоугля с использованием пирогенетической парогазовой смеси в качестве окисляющего агента. Метод относится к области зеленой химии и позволяет ограничить использование реагентов извне. С целью оптимизации процесса осуществляется отдельное изучение стадий конверсии различных видов биомассы в синтез-газ.

Цель работы — изучение первой стадии процесса — медленного пиролиза двух видов отходов кофейного производства (шелухи и пергамента), установление материального баланса при разных температурах, а также тщательный анализ состава пирогенетической парогазовой смеси с целью определения возможности ее непосредственного использования на второй стадии процесса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы кофейная шелуха (КШ) и кофейный пергамент (КП), предоставленные компанией *Kyagalanyi Coffee Ltd* (Кампала, Уганда). Образцы были высушены при 105°С до влажности 1–1.5 мас. %.

Для проведения пиролиза использовали стальной трубчатый реактор, помещенный в печь с электрическим обогревом. После загрузки биомассы систему продували аргоном для удаления кислорода. Подъем температуры до 350 и 500°С осуществляли со скоростью 7°С/мин. Длительность изотермического режима 30 мин. Образующуюся пирогенетическую парогазовую смесь пропускали через сепаратор для конденсации биомасла и подсмольной воды (жижки). Объем неконденсирующихся газов измеряли барабанным газовым счетчиком.

Элементный состав исходного сырья и полученного биоугля определяли с использованием элементного анализатора Vario Macro Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Содержание золы определяли в соответствии с ГОСТ Р 56881-2016. Содержание элементарного кислорода определяли по разнице. Теплотворную способность сырья и биоугля рассчитывали на основе элементных составов.

Состав пиролизных газов определяли с помощью анализатора газа Vario Plus Industrial (MRU GmbH, Германия). Теплотворную способность газов определяли на основе теплотворной способности каждого компонента.

Состав водной фазы биожидкости определяли на хромато-масс-спектрометре *Thermo Focus DSQ II* (*Thermo Electron Corporation*, США). Анализ проводили с использованием капиллярной колонки *Varian VF-5ms* ( $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ ), газ-носитель — гелий, режим работы: температура инжектора  $270^{\circ}$ С, начальная температура печи хроматографа —  $30^{\circ}$ С, затем изотерма в течение 5 мин, далее нагрев  $10^{\circ}$ С/мин до  $300^{\circ}$ С, затем изотерма в течение 10 мин; энергия ионизации 70 эВ, температура источника  $230^{\circ}$ С, сканирование в диапазоне 10–400 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс. Для идентификации компонентов использовались референсные масс-спектры, представленные в базе данных *NIST/EPA/NIH* 15.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пиролиз кофейной шелухи (КШ) и кофейного пергамента (КП) проводили при 350 и 500°С. Продуктами пиролиза являлись биоуголь, биожидкости (биомасло и пирогенетическая вода) и неконденсирующиеся газы.

На рис. 1 изображена диаграмма, демонстрирующая материальный баланс пиролиза кофейной шелухи и пергамента при двух конечных температурах. С ростом температуры пиролиза содержание твердого остатка снижается с 41.73 до 32.43% для шелухи и с 39.63 до 31.64% для пергамента. Одновременно с этим наблюдается увеличение выхода пиролитических жидкостей (с 31.11 до 36.14% для шелухи; с 34.57 до 37.82% для пергамента) и пиролизных газов (с 18.86 до 23.13% для шелухи; с 17.46 до 21.30% для пергамента). Полученные данные согласуются с результатами, опубликованными в [6], где также наблюдалась тенденция к увеличению выхода биомасла с ростом температуры.

В табл. 1 приведены характеристики сырья и биоугля, полученного в этих условиях. Можно видеть, что исходное сырье (КШ и КП) характеризуется относительно низким содержанием углерода и высоким содержанием кислорода. В целом элементный состав кофейной шелухи и пергамента сопоставим с другими растительными отходами [7].

Как и следовало ожидать, биоуголь, полученный пиролизом кофейных отходов, имеет более высокое содержание углерода и более низкое содержание водорода и кислорода по сравнению с исходным сырьем (табл. 1). С повышением температуры пиролиза с 350 до 500°С содержание углерода незначительно увеличивается (на 1%) для кофейной шелухи и заметно возрастает (на 15%) для кофейного пергамента. При этом содержание водорода заметно снижается (на 56 и 33% соответственно). При этом кислород практически полностью удаляется из материала (уменьшение на 94 и 83% соответственно).

В результате теплотворная способность биоугля заметно выше, чем исходного сырья (табл. 1). Теплотворная способность биоугля, полученного



Рис. 1. Материальный баланс процесса пиролиза кофейной шелухи (КШ) и кофейного пергамента (КП).

из кофейного пергамента при 350 и 500°C, возрастает на 52 и 68% по сравнению с сырьем. При этом теплотворная способность биоугля, полученного из кофейной шелухи, возрастает в обратном порядке (на 67 и 51% соответственно). Это может быть объяснено тем, что теплотворную способность определяют водород и углерод. С повышением температуры пиролиза доля углерода в кофейной шелухе возрастает незначительно (с 71.07 до 71.94%), а содержание водорода вдвое снижается (с 5.46 до 2.40%). Полученные данные согласуются с данными по пиролизу кофейной шелухи в интервале температур 350-450°С [6], которые демонстрируют снижение теплотворной способности биоугля с ростом температуры пиролиза.

Таким образом, повышение температуры пиролиза приводит к уменьшению соотношений H/C и O/C, что делает биоуголь из кофейных отходов качественным энергетическим топливом и пригодным для использования его в последующей газификации.

На рис. 2 показаны изменение во времени температуры внутри реактора пиролиза и выход пирогенетического газа. Образование газообразных продуктов наблюдается не сразу, их выход начинает резко возрастать примерно через 40 мин после начала пиролиза как результат частичного разложения биомассы. Интенсивное выделение газа наблюдается при 150 и 200°С для шелухи и пергамента соответственно. Согласно [6], основная потеря массы при пиролизе кофейной шелухи наблюдается в интервале 130–430°С, что соответствует разложению гемицеллюлозы, целлюлозы и небольшой части лигнина. Газообразование при более высоких температурах связано с медленным разложением лигнина.

Образец	T °C	Состав, % (на сухую массу)					Теплота сгорания, МДж/кг		
oopased	1, 0	С	Н	N	S	0	зола	низшая	высшая
КШ	—	45.14	5.73	1.51	0.20	39.68	7.74	16.90	18.19
	350	71.07	5.46	2.17	0.25	2.78	18.27	29.44	30.68
	500	71.94	2.40	1.86	0.17	0.16	23.47	26.86	27.41
КП	_	49.96	6.19	0.35	0.03	41.85	1.61	18.76	20.16
	350	77.55	4.65	0.29	0.09	13.42	4.00	29.62	30.67
	500	89.17	3.10	0.37	0.03	2.28	5.05	33.17	33.87

Таблица 1. Характеристики исходного сырья и биоугля



**Рис 2.** Выход пиролизного газа из кофейной шелухи (а), (б) и кофейного пергамента (в), (г) при 350 и 500°C соответственно.

В табл. 2 приведены основные характеристики смеси неконденсирующихся газов. Пирогенетические газы содержат в основном углекислый газ, количество которого уменьшается с повышением температуры пиролиза (с 73.9 до 61.7% для шелухи и с 57.0 до 48.3% для пергамента). Другим газообразным продуктом является метан, содержание которого увеличивается с 2.43 до 17.30% для шелухи и с 4.23 до 17.98% для пергамента. Также наблюдается небольшое уменьшение количества

Таб.	лица 2.	Основные	характеристики	пирогенетических	неконденсирующихся	газов
------	---------	----------	----------------	------------------	--------------------	-------

Образец	<i>T</i> , °C	Co	цержание газо	ов, об. %	Выход, м <sup>3</sup> /кг	Тепло МД	та сгорания <sup>*</sup> , ж/м <sup>3</sup>
		CO <sub>2</sub>	СО	CH <sub>4</sub>		низшая	высшая
КШ	350	73.94	23.63	2.43	0.12	3.54	3.62
	500	61.73	20.97	17.30	0.16	8.11	8.74
КП	350	57.03	38.74	4.23	0.12	5.88	6.03
	500	48.25	33.77	17.98	0.15	9.82	10.47

\* При 25°С.

# ПИРОЛИЗ КОФЕЙНОЙ ШЕЛУХИ И ПЕРГАМЕНТА

	Состав водной фазы при температуре пиролиза (°С)								
Образец	35	50	500						
	вещество	содержание, мас. %	вещество	содержание, мас. %					
КП	Метанол	26.50	Метанол	0.19					
	Ацетон	24.42	Ацетон	1.82					
	Метилацетат	6.71	Метилацетат	0.44					
	Гидроксиацетон	4.58	Гидроксиацетон	0.75					
	Уксусная кислота	30.18	Уксусная кислота	74.36					
	Гидроксибутанон	1.65	Гидроксибутанон	1.77					
	Циклопентанон	0.10	Циклопентанон	0.62					
	Циклопентенон	0.09	Циклопентенон	0.51					
	Фурфураль	2.21	Фурфураль	9.70					
	Гваякол	1.02	Гваякол	3.39					
	Метилгваякол	0.56	Метилгваякол	0.58					
	Гваякол-с2	0.36	Гваякол-с2	0.28					
	Метоксигваякол	0.51	Метоксигваякол	0.84					
	Метоксиметилгваякол	0.09	Метоксиметилгваякол	0.18					
	Метоксигваякол-с2	0.22	Метоксигваякол-с2	0.35					
	Кофеин	0.48	Кофеин	0.12					
	Корилон	0.32	2-бутанон	3.46					
			Пентандион	0.32					
			Компонент 1	0.44					
КШ	2-бутанон	0.12	2-бутанон	2.08					
	Уксусная кислота	62.84	Уксусная кислота	53.51					
	Пиридин	9.70	Пиридин	6.42					
	Фенол	5.08	Фенол	1.48					
	Компонент 1	0.57	Компонент 1	1.56					
	Бензендиол	0.87	Бензендиол	0.79					
	Кофеин	20.53	Кофеин	34.15					
	Метилацетат	0.29							

Таблица 3. Состав водной фазы, полученной при пиролизе кофейного пергамента и кофейной шелухи

оксида углерода. В полученной газовой смеси водорода не обнаружено.

В результате теплота сгорания газовых смесей, полученных при 350°С, невысока из-за большой доли CO<sub>2</sub> (табл. 2). Но она почти в 2 раза увеличивается с повышением температуры до 500°С. С другой стороны, наличие значительного количества CO<sub>2</sub> в пирогенетических газах делает возможным их использование в процессе газификации биоугля на второй стадии процесса.

В табл. 3 представлен состав пирогенетической водной фазы (жижки), полученной при пиролизе кофейного пергамента и кофейной шелухи. В водной фазе, образующейся при пиролизе кофейного пергамента, обнаружено около 20 органических соединений. Основными водорастворимыми органическими продуктами пиролиза при 350°С ожидаемо являются уксусная кислота (30%), метанол (27%) и ацетон (24%). Остальные органические соединения присутствуют в количестве менее 10%. Наличие указанных водорастворимых соединений является обычным для сухой перегонки растительной биомассы [8]. Повышение температуры пиролиза КП до 500°С приводит к практически полному исчезновению всех основных водорастворимых продуктов за исключением уксусной кислоты, доля которой в водном слое возрастает более чем в два раза (до 74%), т.е. в этом случае генерируется довольно концентрированная уксусная кислота. С одной стороны, в этом случае можно ставить вопрос о выделении этого продукта и использовании его как целевого при осуществлении пиролиза как самостоятельного процесса. С другой стороны, если пиролиз при 500°С предполагается использовать как первую стадию процесса термической конверсии кофейных отходов в синтез-газ, то наличие в парогазовой смеси агрессивных, корродирующих веществ должно быть учтено при практической реализации процесса.

В пирогенетической воде, образующейся в процессе пиролиза кофейной шелухи, обнаружено вдвое меньше органических соединений (табл. 3). Основными водорастворимыми продуктами пиролиза при 350°C являются уксусная кислота (63%), кофеин (21%) и пиридин (10%). Остальные органические соединения присутствуют в количестве менее 10%. По сравнению с продуктами, полученными при пиролизе кофейного пергамента при 350°C, продукты пиролиза КШ практически не содержат метанол и ацетон, но имеют в своем составе значительное количество такого ценного продукта, как кофеин. Кроме того, содержание уксусной кислоты в них вдвое выше, чем в продуктах пиролиза КП. Повышение температуры пиролиза КШ до 500°С (табл. 3) приводит к заметному снижению выхода уксусной кислоты, пиридина и фенола и к возрастанию выхода кофеина, доля которого в водном слое увеличивается почти в 1.5 раза (до 34%).

При практической реализации термической конверсии КШ в синтез-газ эти данные следует учитывать и, возможно, ввести в технологическую схему узел выделения этих продуктов. Расширение номенклатуры производимых товаров более целесообразно в случае, если производимый синтез-газ используется для получения химических продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе медленный пиролиз кофейной шелухи и кофейного пергамента был изучен на предмет возможного использования этих отходов для производства синтез-газа методом двухстадийной конверсии, включающего стадии получения биоугля и его газификации окисляющим агентом, образующимся *in situ*.

Установлено, что конечная температура процесса влияет на теплотворную способность твердого остатка — биоугля, а также на выход и химический состав потенциального окисляющего агента — пирогенетической парогазовой смеси. Повышение температуры пиролиза кофейного пергамента привело к увеличению, а пиролиза кофейной шелухи — к уменьшению теплотворной способности биоугля. Тем не менее в обоих случаях полученный биоуголь обладает энергетическим потенциалом и может быть использован в качестве топлива. Выход пирогенетических газов возрастал с ростом температуры пиролиза в равной степени для кофейной шелухи и пергамента, однако доля в них потенциального окислительного агента (CO<sub>2</sub>) снижалась.

Выход пирогенетических жилкостей возрастал с ростом конечной температуры пиролиза. Образующийся водный слой - потенциальный окисляющий агент - содержал значительное количество уксусной кислоты (до 70%) и кофеина, что существенно снижает возможность применения водного слоя для последующей газификации. При практической реализации термической конверсии отходов производства кофе в синтез-газ эти данные следует учитывать. Целесообразно ввести в технологическую схему узел выделения этих продуктов. Расширение номенклатуры производимых товаров более эффективно в случае, если производимый синтез-газ используется для получения химических продуктов (в частности, при совместном производстве метанола и уксусной кислоты). Компенсировать недостаток окисляющего агента в этом случае можно за счет ввеления в парогазовую смесь дополнительного количества волы извне.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00835.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oliveira F. de C., Srinivas K., Helms G.L., Isern N.G., Cort J.R., Goncalves A.R., Ahring B.K. // Bioresour. Technol. 2018. V. 257. P. 172. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.041
- Dal-Bo V., Lira T., Arrieche L., Bacelos M. // Renewable Energy. 2019. V. 142. P. 195.
  - https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.089
- 3. de Melo Pereira G.V., de Carvalho Neto D.P., Magalhaes Jr. A.I., Vasquez Z.S., Medeiros A.B.P., Vandenberghe L.P.S., Soccol C.R. // Food Chem. 2019. V. 272. P. 441.

https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.061

- 4. *Oliveira L.S., Franca A.S.* Coffee in health and disease prevention. Cambridge: Academic Press, 2015. Ch 31. 1080 p.
- 5. Зайченко В.М., Крылова А.Ю., Фалеева Ю.М. // XTT. 2020. № 2. С. 61. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 2, p. 115. https://doi.org/0.3103/S0361521920020123] https://doi.org/10.31857/S0023117720020127
- Setter C., Silva F.T.M., Assis M.R., Ataíde C.H., Trugilho P.F., Oliveira T.J.P. // Fuel. 2020. V. 261. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420
- Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. // ТВТ. 2016. № 6. С. 950. [High Temperature, 2016, vol. 54, no. 6, p. 892. https://doi.org/10.1134/S0018151X16060092] https://doi.org/10.7868/S0040364416060090
- Yaman S. // Energy Convers. Manage. 2004. V. 45. № 5. P. 651. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2021