



**ХИМИЯ  
ТВЕРДОГО  
ТОПЛИВА**

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Номер 1, 2023

---

---

Памяти Юрия Гавриловича Кряжева	3
Синтез и исследование свойств пористых углерод-углеродных нанокomпозитов с азотсодержащими углеродными нановолокнами <i>Ю. Г. Кряжев, О. Ю. Подъячева, М. В. Тренихин, Т. И. Гуляева, И. В. Аникеева, Ю. М. Вольфович, А. Ю. Рычагов</i>	4
Металлоносность бурых углей Райчихинского месторождения (Приамурье, Дальний Восток): условия накопления, распределения, перспективы освоения ( <i>обзор</i> ) <i>А. П. Сорокин, О. А. Агеев, С. В. Дугин, А. А. Попов</i>	13
Формы нахождения редкоземельных элементов в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье, Дальний Восток) <i>В. И. Радомская, Л. П. Шумилова, Л. П. Носкова, А. П. Сорокин, Л. М. Павлова, С. В. Дугин, Б. Р. Соктоев, А. В. Поселожная, В. В. Иванов</i>	32
Исследование процесса получения СЖТ в адиабатическом режиме <i>Р. О. Самсонов, М. Х. Сосна, Д. С. Худяков, А. Л. Лapidус</i>	47
Низко- и высокомолекулярные кислородсодержащие соединения органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения (Кузбасс) <i>Е. Ю. Коваленко, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин, Ю. Ф. Патраков</i>	52
Карбонизация углеводов в среде аргона и под действием хлоридов кальция и железа <i>А. Н. Лопанов, Е. А. Фанина</i>	58
Теоретический метод оценки теплоты сгорания осадка сточных вод при недостатке воздуха <i>С. Г. Заварухин, Ю. В. Дубинин, Н. А. Языков, В. А. Яковлев</i>	66

---

---

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](mailto: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](mailto:publishingsystem@sciencejournals.ru).

*Редакция*

## ПАМЯТИ ЮРИЯ ГАВРИИЛОВИЧА КРЯЖЕВА

DOI: 10.31857/S0023117723220012, EDN: IIJOXY



2 января 2023 г. ушел из жизни член редакционной коллегии журнала “Химия твердого топлива”, доктор химических наук, профессор Юрий Гавриилович Кряжев – известный специалист области химии высокомолекулярных соединений и углеродных материалов. В последние годы направления его исследований были связаны с разработкой способов бездиоксиновой переработки хлорполимеров и изучением структурных превращений углеродных материалов под действием излучений высокой энергии.

Юрий Гавриилович многое сделал для становления Сибирского отделения РАН, участвуя в создании и развитии новых академических подразделений в Омске, Томске, Кемерово.

За высокий профессионализм, преданность науке, доброжелательность и чувство юмора Юрий Гавриилович пользовался заслуженным уважением коллег. Мы навсегда сохраним в нашей памяти самые теплые воспоминания о замечательном и светлом человеке Юрии Гаврииловиче Кряжewe.

*Редакционная коллегия журнала*

УДК 54.057

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

© 2023 г. Ю. Г. Кряжев<sup>1,\*</sup>, О. Ю. Подьячева<sup>2,\*\*</sup>, М. В. Тренихин<sup>1,\*\*\*</sup>, Т. И. Гуляева<sup>1,\*\*\*\*</sup>,  
И. В. Аникеева<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, Ю. М. Вольфович<sup>3,\*\*\*\*\*</sup>, А. Ю. Рычагов<sup>3,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Центр новых химических технологий ФГБУН “ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”  
(Омский филиал) (Центр новых химических технологий ИК СО РАН), 644040 Омск, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН “ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН” (Институт катализа СО РАН),  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),  
119071 Москва, Россия

\*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

\*\*e-mail: pod@catalysis.ru

\*\*\*e-mail: tremv@yandex.ru

\*\*\*\*e-mail: tangul-8790@ihcp.ru

\*\*\*\*\*e-mail: irina\_anikeeva@inbox.ru

\*\*\*\*\*e-mail: yuvolf40@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: rychagov69@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Показана возможность синтеза углерод-углеродных наноконкомпозитов со встроенными в углеродную матрицу нановолокнами путем двухступенчатого дегидрохлорирования (под действием щелочи с последующей карбонизацией) карбоцепного хлорполимера. В качестве исходного хлорполимера использовался хлорированный поливинилхлорид, в качестве наноразмерного компонента – азотсодержащие углеродные нановолокна (N-УНВ). Структура полученных наноконкомпозитов исследована методами электронной микроскопии, текстурные параметры – методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Введение N-УНВ в углеродную матрицу и активация полученного углерод-углеродного наноконкомпозита в среде CO<sub>2</sub> способствовали формированию микро-, мезопористого материала с площадью удельной поверхности ~1100 м<sup>2</sup>/г. Показано, что полученные наноконкомпозиты характеризуются высокой энергетической емкостью и КПД по энергии при испытаниях в качестве электродов электрохимических суперконденсаторов.

Ключевые слова: углерод-углеродные наноконкомпозиты, хлорированный поливинилхлорид, углеродные материалы, углеродная матрица, азотсодержащие углеродные нановолокна, пористые материалы, электроды суперконденсаторов

DOI: 10.31857/S0023117723010048, EDN: IOXOTA

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений в области современного материаловедения является управляемый синтез углеродных функциональных материалов с заданными свойствами, в частности, за счет встраивания<sup>1</sup> в углеродную матрицу нанодисперсных модификаторов. Преимуществом материалов наноконкомпозитного типа является

возможность сочетания в них как специфических свойств, характерных для наноразмерных частиц, так и полезных свойств матрицы, в которой эти частицы распределены. Получению наноконпозиционных углеродных материалов (УМ) посвящено большое количество исследований [1–4], и такие материалы находят применение в медицине [5], в агропромышленности [6], в экологической сфере [7, 8], в качестве биосенсоров [9] и электродов [10], компонентов электронных устройств [11], и сферы их использования продолжают расширяться. Отдельной областью исследований яв-

<sup>1</sup>Термин “встраивание” включает образование композитных структур, не предполагающее возникновение химических связей между компонентами.

ляется получение углерод-углеродных наноконструкций (УУНК), которые содержат углеродные наночастицы (углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), оксид графита (ОГ), восстановленный оксид графита (ВОГ), фуллерены и т.д.), встроенные в углеродную матрицу. Несмотря на все разнообразие композиционных материалов на основе углеродной матрицы, отсутствие растворимости и термопластичности УМ, прямое встраивание наночастиц в нее, весьма затруднено. В связи с этим возникает необходимость использования нетрадиционных подходов к получению наноконструкций, в частности, введение наномодификаторов в различные прекурсоры углеродной матрицы с дальнейшим формированием углеродных структур с распределенными в них наночастицами. Использование такого приема позволяет в широких пределах варьировать характеристики конечных УМ. Например, предварительное введение УНТ [12], УНВ [13], ОГ [14] в объем биомасс (древесина, лигнин) перед их карбонизацией позволило улучшить механические и электрохимические характеристики конечного материала, в отличие от материала, полученного без добавок. В работе [15] отмечается, что введение многослойных УНТ в углеродную матрицу на основе древесины, привело не только к улучшению прочностных характеристик, но и к росту площади удельной поверхности (по сравнению с УМ без добавки) и формированию ультрамикropористой матрицы, в связи с чем полученные УУНК проявили высокие адсорбционные характеристики по отношению к  $\text{CO}_2$  и показали возможность их использования в качестве электродов суперконденсаторов (СК). УУНК также были синтезированы при карбонизации целлюлозно-бумажного шлама, модифицированного УНТ [16].

Полученные материалы показали высокие характеристики при испытаниях в качестве катодных электрокатализаторов для топливных элементов. Одним из методов синтеза УУНК также является CVD-осаждение углеродных наночастиц. Например, иерархически структурированные пористые УУНК получали CVD-осаждением УНВ из ацетилена на углеродные микроволокна с никельсодержащим катализатором [17]. Авторы [17] отмечают, что подобные материалы могут быть использованы в качестве разделительных мембран. УУНК, содержащие нанопластинки графена, получали карбонизацией и графитизацией вспененного нефтяного пека, в объем которого предварительно вводили используемые наночастицы [18]. По сравнению с УМ, которые не были модифицированы нанопластинками графена, синтезированные в представленной работе УУНК проявили повышенные электрохимические характеристики при их испытаниях в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуля-

торов. Из каменноугольного пека были получены УУНК, в матрице которых распределены нанопластинки графена или частицы нанодиама [19]. Введение данных наночастиц способствовало улучшению электрических, механических и термических свойств матрицы.

В целом введение наноразмерного компонента может обеспечить придание материалу заданных свойств и расширить область его использования. Благодаря комбинации уникальных свойств углеродной матрицы (термо- и жаростойкость, сорбционные свойства, комплекс специфических электрофизических свойств) и вводимых углеродных наночастиц (высокая проводимость, эмиссионные свойства, высокая удельная поверхность) научное развитие направления по получению УУНК является одним из актуальных в области синтеза наноконструкционных материалов.

Ранее [20, 21] был предложен подход к получению УУНК со встроенными в углеродную матрицу частицами наноглобулярного углерода (НГУ) и восстановленного оксида графита (ВОГ), основанный на двухступенчатом формировании аморфной углеродной матрицы из промышленно доступных карбоцепных хлорполимеров (поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ, полимеры и сополимеры винилиденхлорида). На первой стадии осуществляется дегидрохлорирование хлорполимеров под действием оснований в органических средах с образованием обогащенных углеродом полимеров с системой сопряжения (поливиниленов), на второй стадии выделенные поливинилены при температурах до  $400^\circ\text{C}$  вступают в межцепную конденсацию с формированием  $\text{sp}^2$ -углеродных структур [22]. Схема формирования углеродной матрицы из хлорполимеров на примере ПВХ приведена на рис. 1.

Следует отметить, что дегидрохлорирование хлорполимеров позволяет перевести ковалентно связанный хлор в ионное состояние, что исключает образование высокотоксичных хлорорганических соединений при последующих термообработках, необходимых для формирования структуры УМ. Поэтому предложенный подход к получению УМ позволяет решить актуальную задачу разработки экологически значимой технологии переработки карбоцепных хлорполимеров в востребованные продукты в мягких условиях. При использовании предлагаемого нами способа не происходит выделения в атмосферу опасных органических веществ, что, например, наблюдается при применении традиционных процессов утилизации полимерных отходов с использованием высокотемпературных обработок (мусоросжигание).

Возможность осуществления дегидрохлорирования хлорполимеров в растворах позволила

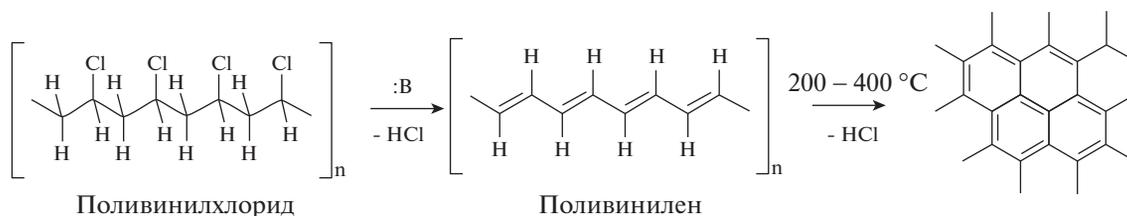


Рис. 1. Схема формирования углеродной матрицы из ПВХ.

в мягких условиях вводить модифицирующие нанодобавки (ВОГ, НГУ) в прекурсор углерода на стадии синтеза поливиниленов. Дальнейшая карбонизация и активация выделенных после дегидрохлорирования карбоцепного хлорполимера с углеродными добавками материалов привели к формированию пористых УУНК. Показано, что встраивание различных нанодисперсных модификаторов в углеродную матрицу позволяет варьировать текстуру и свойства получаемых наноконструктов [20, 21]. В частности, было установлено, что модификация УМ 1% ВОГ приводит к формированию наноконструкта с площадью удельной поверхности до  $1800 \text{ м}^2/\text{г}$  с развитой сетью микро- и мезопор. Полученный УУНК показал высокие значения удельной энергетической емкости (до  $200 \text{ Ф/г}$  в водных растворах  $1 \text{ М LiClO}_4$  и  $6 \text{ М KOH}$  со скоростью развертки потенциала  $10 \text{ мВ/с}$ ) при испытании его в качестве электрода СК.

В продолжение предыдущих исследований в данной работе была изучена возможность введения в углеродную матрицу УНВ. В качестве наноразмерного модификатора была использована добавка мезопористых азотсодержащих УНВ (N-УНВ), в которых на внешнюю поверхность выходят множественные края графеновых плоскостей, состоящих из атомов углерода и азота (содержание азота в N-УНВ составляет 3%) [23, 24]. Предполагается, что N-УНВ будут служить дополнительными центрами формирования развитой пористой структуры композита, при этом атомы азота N-УНВ будут способствовать взаимодействию углеродных волокон с хлорированным ПВХ. По нашему мнению, полученные с N-УНВ наноконструкты могут представить практический интерес в качестве микро-, мезопористых адсорбентов, а также электродов электрохимических СК.

Данная работа посвящена синтезу УУНК с использованием промышленно-доступного хлорполимера – хлорированного ПВХ (в качестве прекурсора углеродной матрицы) и нанодисперсного углеродного модификатора - N-УНВ, а также исследованию некоторых физических и электрохимических характеристик полученного материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимерного материала в работе использовали хлорированный ПВХ, производства Химпромставка (г. Стерлитамак, Башкортостан, Россия) с содержанием Cl 61.5 мас. % (ГОСТ 10004-72).

Использованные в данной работе N-УНВ получали разложением этилен-аммиачной смеси на Ni-Cu-катализаторе при  $550^\circ\text{C}$  [23]. Соотношение N/C в N-УНВ составляет 3 вес. %, азот находится в пиридиноподобном, пиррольном и графитоподобном электронном состояниях с преобладанием пиридиноподобного азота ( $>40\%$ ) [25].

Пористый УМ получали комбинацией химического дегидрохлорирования хлорированного ПВХ и термической обработки полученного поливинилена. Дегидрохлорирование осуществляли в 1 мас. % растворе полимера в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии KOH (соотношение полимер:щелочь 1:2 мас.) при  $20^\circ\text{C}$  в течение 6 ч при постоянном перемешивании.

Добавку N-УНВ в количестве 2–5% от массы хлорированного ПВХ вводили в реакционную смесь перед добавлением щелочи в виде дисперсии в ДМСО. Стабилизация дисперсии частиц N-УНВ в растворе хлорированного ПВХ в ДМСО достигалась ультразвуковой обработкой в течение 15–45 мин погружным ультразвуковым диспергатором УЗД1-0.063/22. Распределение частиц в дисперсии определялось с использованием оптического микроскопа “Микромед – 1”.

Продукт дегидрохлорирования осаждали в воду, отфильтровывали и промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов  $\text{Cl}^-$ .

Термообработку выделенного продукта (поливинилена или аддукта “поливинилен – N-УНВ”) осуществляли в трубчатой печи SNOL 7.2/1100 в токе  $\text{CO}_2$  в две стадии: карбонизация ( $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , по 2 ч) и активация ( $900^\circ\text{C}$ , 1 ч).

Морфологию полученных материалов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа TEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектро-

метром *INKA 250* “*Oxford Instruments*”. Также исследование образцов проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием микроскопа *JSM-6460LV* “*JEOL*”, оснащенного спектрометром рентгеновского микроанализа *INCA x-Act* “*Oxford Instruments*”.

Текстурные характеристики УМ определяли из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при 77 К, полученных на объемной вакуумной статической установке *ASAP-2020M* “*Micromeritics*”, Удельную поверхность ( $S_{BET}$ ) оценивали методом *BET* в интервале относительных давлений 0.01–0.1. Адсорбционный объем пор ( $V_{ads}$ ) определяли по адсорбции азота при относительном давлении 0.990. Объем микропор ( $V_{mic}$ ) оценивали, применяя  $\alpha_s$ -метод. Для получения кривых распределения пор по размерам применяли метод *BJH* для адсорбционной ветви. Средний диаметр пор рассчитывали как отношение  $4V_{ads}$  к  $S_{BET}$ .

Электрохимические исследования проводились в универсальной конденсаторной ячейке асимметричного типа. Масса рабочего электрода (5–9 мг) подбиралась таким образом, чтобы емкость вспомогательного электрода  $\sim$  в 50 раз превышала емкость рабочего электрода. Это позволяет рассматривать вспомогательный электрод как условно неполяризуемый, при этом изменение напряжения ячейки на 98% определяется поляризацией рабочего (исследуемого электрода). Полученные циклические вольт-амперные кривые (ЦВА) представлены в форме вольт-фарадных зависимостей, для чего производилось деление тока на скорость развертки напряжения.

Поскольку емкость вспомогательного электрода многократно превышает емкость рабочего электрода, изменение напряжения, в условиях эксперимента, определяется потенциалом рабочего электрода относительно стационарного потенциала вспомогательного.

В качестве вспомогательного электрода использовались четырехслойные электроды на основе высокоемкой активированной углеродной ткани *SN 900* компании *Kuraray* (Япония). В качестве электролита использовался водный раствор 0.5M  $H_2SO_4$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез УУНК включал в себя следующие стадии:

– Совмещение растворов хлорированного ПВХ и дисперсии N-УНВ в ДМСО. Соотношение “N-УНВ: хлорированный ПВХ” было рассчитано, исходя из необходимости получения конечного углеродного нанокompозита с содержанием N-УНВ порядка 2 и 5%.

– Дегидрохлорирование хлорированного ПВХ (в присутствии добавки N-УНВ) под действием КОН при комнатной температуре с целью синтеза поливинилена (прекурсора углерода).

– Карбонизация выделенной композиции “поливинилен-N-УНВ” в среде  $CO_2$  при 200°C – 2 ч, 400°C – 2ч с формированием  $sp^2$ -углеродных структур.

– Активация полученных в п. 3 углеродных структур при 900°C с целью развития пористой структуры в конечном УМ.

Условия получения стабильных дисперсий N-УНВ в используемом растворителе (ДМСО) были определены сериями предварительных экспериментов. Для этого проводили ультразвуковую обработку ДМСО, в котором находились агломераты N-УНВ. Характер распределения частиц N-УНВ в растворителе оценивали с помощью оптического микроскопа. Было установлено, что через 8 ч ультразвуковой обработки исследуемого раствора происходило относительно равномерное распределение частиц N-УНВ в объеме растворителя с образованием дисперсии, устойчивой в течение 5 сут.

Образование УУНК было подтверждено методом ПЭМ. На рис. 2 приведены ЭМ – изображения углеродной матрицы, синтезированной в тех же условиях, что и УУНК, но без добавления нанодисперсного модификатора (рис. 2, б), и использованных в работе N-УНВ (рис. 2, а). Как видно из снимка (рис. 2, а), в углеродных нановолокнах базисные плоскости располагаются под углом 45–90° относительно оси роста волокна, образуя упаковку “рыбья кость” или “колода карт”. Образец УМ (рис. 2, б) представляет собой разупорядоченную аморфную углеродную матрицу без дополнительных компонентов в своем объеме.

На ПЭМ-снимках УУНК, в которые вводились N-УНВ (рис. 3, а, б), наблюдаются УНВ диаметром 15–30 нм, находящиеся в объеме углеродной матрицы. Углеродная матрица характеризуется типичной для аморфного углерода структурой разупорядоченных графеновых слоев. Пустоты, расположенные между нановолокнами и наночастицами матрицы, вероятно, являются ответственными за развитую сеть мезопор.

Результаты спектрального анализа, полученные методом ЭДС от образцов УУНК с добавками N-УНВ, подтверждают образование углеродного материала с содержанием углерода не менее 95% (рис. 3, в).

Параметры пористой структуры полученных УУНК были исследованы методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Изотермы для исследуемых образцов активированных углеродных материалов приведены на рис. 4.

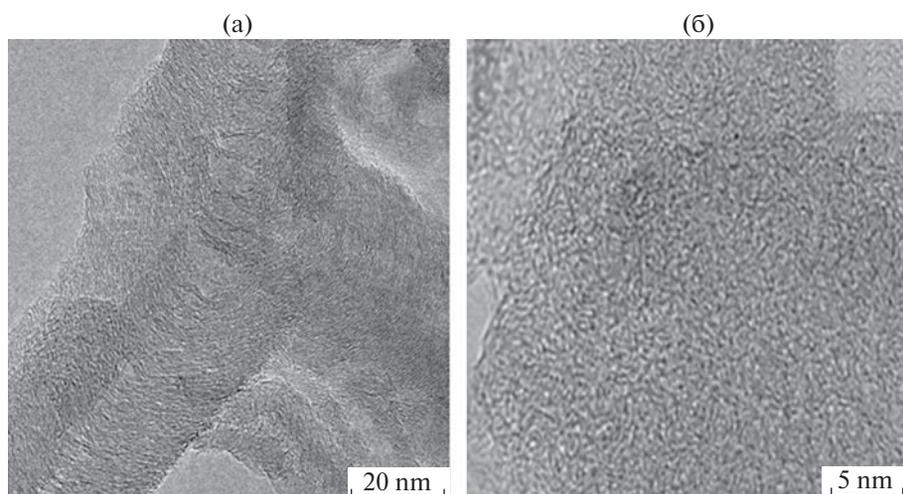


Рис. 2. ПЭМ-изображения N-УНВ (а) и углеродной матрицы, полученной без наночуглеродной добавки (б).

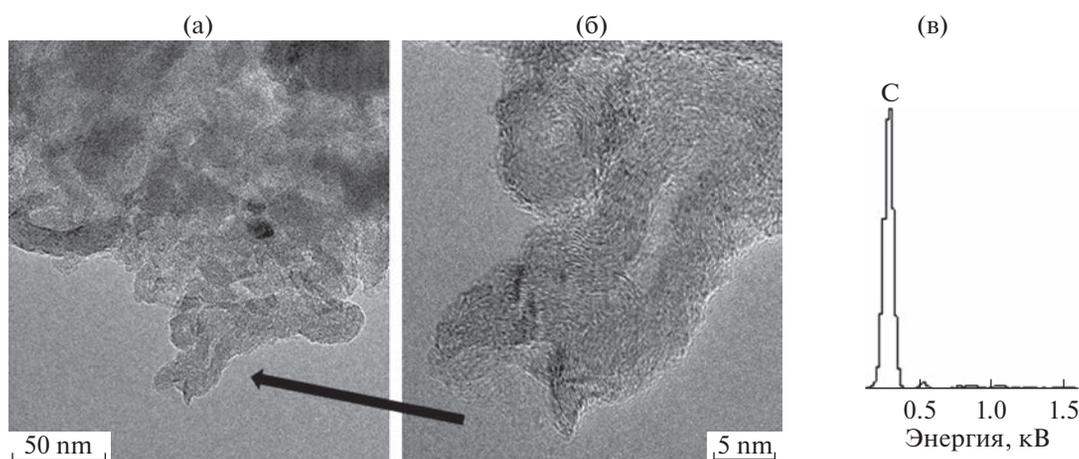


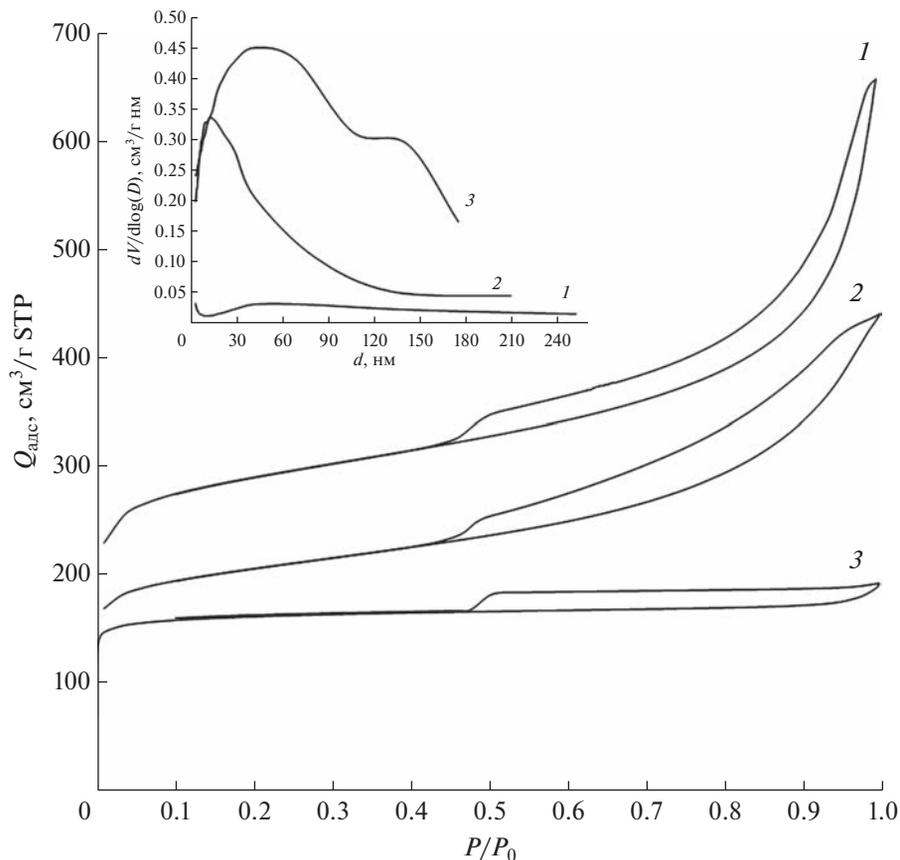
Рис. 3. ПЭМ-изображения УУНК, в котором N-УНВ распределены в объеме аморфной углеродной матрицы (а), (б), фрагмент ЭДА спектра данного образца (в).

Для УМ без модификатора характерна ветвь адсорбции I типа с узкой петлей гистерезиса, подобной типу *H4*, что обычно указывает на наличие преобладающей микропористости в материале. Изотермы адсорбции-десорбции азота композиций N-УНВ/УМ демонстрируют ветвь адсорбции как комбинацию I и II типа изотерм по номенклатуре *IUPAC* [26]. Для таких изотерм характерен как выраженный подъем в области низких  $P/P_0$ , который связан с заполнением микропор, так и наличие петли гистерезиса типа *H3* в области более высоких относительных давлений, что предполагает присутствие существенной доли мезопор. Отсутствие насыщения при  $P/P_0 = 1$  указывает на наличие в пористом пространстве макропор, не полностью заполненных конденсатом.

Исходя из анализа полученных изотерм, были рассчитаны текстурные параметры пористых УУНК, а также УМ без добавки (табл. 1).

Как видно из табл. 1, УМ в отсутствие модифицирующей добавки представляет собой практически микропористый материал, доля микропор составляет 86%. Введение 2% N-УНВ в углеродную матрицу способствует небольшому увеличению удельной поверхности при выраженном развитии мезопористости по сравнению с УМ без N-УНВ, объем мезопор увеличивается с 0.04 до 0.46  $\text{см}^3/\text{г}$ , достигая 70% от суммарного объема пор. Введение 5% N-УНВ приводит к еще более значительным изменениям параметров пористой структуры и удельной поверхности. Так, площадь удельной поверхности и объем микропор увеличиваются в 1.5 раза с 651 до 1097  $\text{м}^2/\text{г}$ , а объем мезопор становится 0.71  $\text{см}^3/\text{г}$ , при этом соотношение вклада микропор и мезопор остается таким же, как и при введении 2% N-УНВ.

На рис. 4, а представлены кривые распределения пор по размерам (КРПР), полученные с применением метода *VJH*. При введении 2% N-УНВ



**Рис. 4.** Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам УМ без добавки (1) и УУНК – 2% N-УНВ/УМ (2), 5% N-УНВ/УМ (3).

КРПР композита имеет распределение пор по размерам в области 3–100 нм с выраженным вкладом мезопор до 30 нм и максимумом на КРПР 15 нм. Введение до 5% N-УНВ приводит к более широкому КРПР до 200 нм с увеличением вклада крупных мезопор 30–50 нм и некоторой доли макропор и основной максимум распределения сдвигается до 50 нм.

Из анализа полученных данных можно заключить, что введение нановолокон в значительной степени способствует формированию мезопористости в композитных материалах, вероятно, за

счет образования дополнительного пористого пространства между встраиваемыми волокнами и углеродной матрицей. Добавка 5% нановолокон приводит к более широкому распределению пор в УМ с наибольшим адсорбционным удельным объемом пор за счет формирования заметной доли крупных мезопор. Таким образом, введение 2–5% N-УНВ в аморфную углеродную матрицу дает возможность получения микро-, мезопористого УМ с развитой пористой структурой и с вкладом мезопор в суммарный объем пор до 70%. Аналогичная тенденция наблюдалась при введении ВОГ в углеродную матрицу, полученную на основе ПВХ: происходило увеличение площади удельной поверхности и доли мезопор при сравнении с материалом, полученным без добавок углеродных наночастиц [21].

Ввиду того, что при введении 5% N-УНВ был получен микро-, мезопористый углеродный композит с площадью удельной поверхности более 1000 м<sup>2</sup>/г (что отвечает требованиям, предъявляемым к характеристикам электродов СК), данный образец был исследован в качестве электрода электрохимического СК.

**Таблица 1.** Текстульные параметры пористых УУНК, N-УНВ, УМ без модификатора

Состав материала	$S_{ВЕТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ , см <sup>3</sup> /г
5%N-УНВ/УМ	1097	0.33	0.71
2%N-УНВ/УМ	772	0.21	0.46
УМ	651	0.25	0.04
N-УНВ	338	0.01	0.73

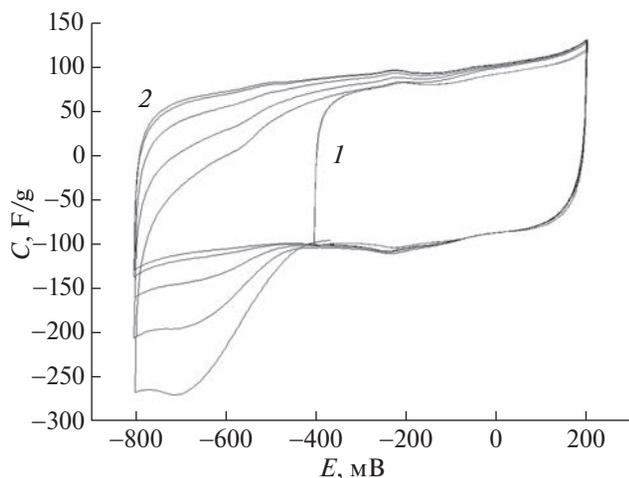


Рис. 5. ЦВФ-кривые 5% N-УНВ/УМ при скорости развертки 10 мВ/с: 1 – до потенциала восстановления, 2 – отрицательнее потенциала восстановления.

При проведении электрохимических испытаний полученные УУНК показали относительно быструю гидрофилизацию: рост емкости через сутки после контакта с электролитом не превышает 5%. Средняя емкость при скоростях развертки потенциала от 5 до 20 мВ/с составила ~100 Ф/г. Данное значение емкости сопоставимо с типичными значениями для микро-, мезопористых материалов с удельной поверхностью ~1000 м<sup>2</sup>/г [27].

На поверхности материала имеются окисленные структуры (вероятно, содержащие кислород), необратимое восстановление которых начинается при потенциалах менее –450 мВ (рис. 5). После 5–6 циклов при скорости развертки потенциала 10 мВ/с циклические вольт-фарадные кривые (ЦВФ) приобретают устойчивую, близкую к прямоугольной форму, характерную для заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) [28, 29].

Форма ЦВФ кривых, близкая к прямоугольной, позволяет сделать вывод о том, что КПД по энергии (отношение энергии разряда к энергии заряда) данного материала может превышать КПД классических микропористых углей, для которых характерны специфические сорбционные “хвосты” на краях интервала заряжения ДЭС при испытаниях в кислых средах [30]. Рост катодной поляризации не приводит к росту анодной емкости, что также отличает данный материал от классических микропористых активированных углей [31].

На ЦВФ кривой наблюдается ряд явных и скрытых максимумов, что, по всей видимости, обусловлено наличием поверхностных функциональных групп разной природы, в том числе азотных центров N-УНВ [28, 29, 32]. Для микропористых углей при увеличении интервала заряжения

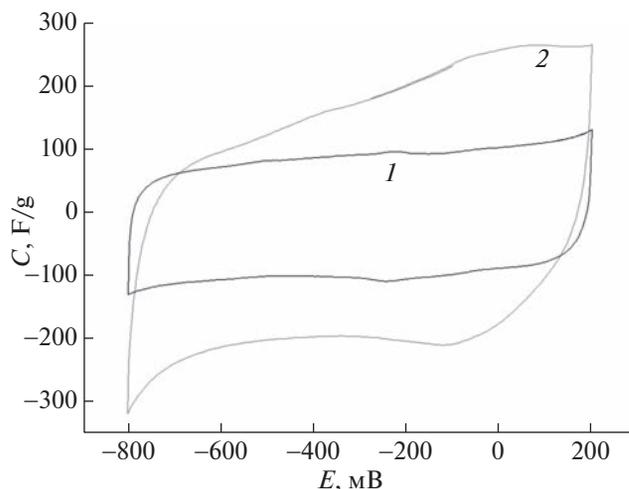


Рис. 6. ЦВФ-кривые при скорости развертки 10 мВ/с: 1 – установившаяся кривая до окисления, 2 – кривая после окисления.

в область отрицательных потенциалов всегда наблюдается значительный рост анодной (разрядной) емкости за счет специфической сорбции ионов в микропорах.

Одной из особенностей данного материала является значительный рост емкости со 100 Ф/г до 200 Ф/г при электрохимическом окислении (рис. 6), вероятно, обусловленный редокс-реакциями поверхностных групп. Данный факт позволяет говорить о существенном вкладе в поверхность структур, близких по реакционной способности к призматическим плоскостям кристалла графита.

Согласно электрохимическим данным, полученный УУНК может быть рекомендован для СК, применяемых для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей [33, 34]. Это обусловлено достаточно высоким КПД по энергии. Как показано в [31, 35] для двойнослойного конденсатора, характеризующегося прямоугольной формой ЦВА и ЦВФ кривых. КПД по энергии приближается к 100% вследствие отсутствия электрохимической поляризации, что наблюдается в аккумуляторах. После окисления, которое приводит к гидрофилизации углеродных материалов, а следовательно, и к повышению их емкости в водных электролитах, данный материал может быть рекомендован для тяговых (энергетических) электрохимических СК [36, 37].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиции обогащенного углеродом поливинилена (реакционно-способного прекурсора углерода – продукта дегидрохлорирования хлорполимера), модифицированного частицами N-УНВ. Термообработка в среде CO<sub>2</sub>

полученных композиций с целью их карбонизации и активации привела к образованию пористых УУНК со встроенными в объем углеродной матрицы нановолокнами, что подтверждено методом электронной микроскопии.

Показано, что использование N-УНВ в качестве модифицирующей добавки позволяет существенно изменять текстурные свойства нового материала по сравнению с микропористым углеродом, образующимся в отсутствие наноразмерного модификатора. Введение N-УНВ в углеродную матрицу способствовало формированию микро- и мезопор в материале со значительным преобладанием (до 70%) мезопор.

Согласно данным электрохимических исследований, сочетание в созданном материале двух типов углеродных структур при удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  более 1000 м<sup>2</sup>/г и оптимальном для накопления электрического заряда соотношении микро- и мезопор обеспечивает достаточно высокие значения электрической емкости (около 200 Ф/г) и КПД по энергии (приближается к 100%). СК с такими электродами могут быть рекомендованы для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3)<sup>2</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanjines R., Abad M.D., Vāju Cr., Smajda R., Mionic M., Magrez A. // Surf. and Coat. Techn. 2011. V. 206. I. 4. P. 727. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.025>
2. Zhong R., Sels B. // Appl. Cat. B: Env. 2018. V. 236. P. 518. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.012>
3. Zou W., Gao B., Ok Yo., Dong L. // Chemosphere. 2019. V. 218. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.175>
4. Peng Y., Chen Sh. // Green Ener.&Envir.2018. V. 3. I. 4. P. 335. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.07.006>
5. Koyama S., Haniu H., Osaka K., Koyama H., Kuroiwa N., Endo M., Kim Y. A., Hayashi T. // Small. 2006. V. 2. I. 12. P. 1406. <https://doi.org/10.1002/sml.200500416>
6. Patel D., Kim H.-B., Dutta S. D., Ganguly K., Lim K.-T. // Materials. 2020. V. 13. I. 7. P. 1679. <https://doi.org/10.3390/ma13071679>
7. Vijaya Bhaskar Reddy A., Madhavi V., Ahmad, A., Madhavi G. // Green Energy and Technology. 2021. Springer. Singapore. P. 246. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-6699-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-15-6699-8_1)
8. Noamani S., Niroomand S., Rastgar M., Sadrzadeh M. // Npj Clean Water. 2019. V. 2. № 20. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0044-z>
9. Jiang X., Wu Y., Mao X., Cui X., Zhu L. // Sensors and Actuators. B: Chemical. V. 153. I. 1. P. 158. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.023>
10. Su D.S., Schlogl R. // Chem. Eur. Spec. Iss.: MPI EnerChem. V. 3. I. 2. P. 136. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900182>
11. Dresselhaus M., Terrones M. // Proc. IEEE. 2013. V. 101. P. 1522. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2013.2261271>
12. Li Q., Chen L., Li X., Zhang J., Zhang X., Zheng K., Fang F., Zhou H., Tian X. // Compos. A Appl. Sci. Manuf. 2016. V. 82. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.11.014>
13. An H., Feng B., Su S. // Carbon. 2009. V. 47. I. 10. P. 2396. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.029>
14. Li X., Li X., Zhou J., Dong Y., Xie Zh, Caia W., Zhang Ch. // RSC Adv. 2017. I. 69. P. 43965. <https://doi.org/10.1039/C7RA08602D>
15. Zhang Y., Sun J., Tan J., Ma Ch.-H., Luo Sh., Li W., Liu Sh. // Fuel. 2021. V. 305. P. 121622. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121622>
16. Zhang B., Chen R., Yang Z., Chen Y., Zhou L., Yuan Y. // Intern. J. Hydr. Ener. 2019. V. 44. I. 59. P. 31094. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.045>
17. Krasnikova I., Mishakov I., Vedyagin A., Krivoshepkina P., Korneev D. // Comp. Comm. 2018. V. 7. P. 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.01.002>
18. Yang Y.-S., Wang C.-Y., Chen M.-M., Shi Zh.-Q., Zheng J.-M. // J. Solid St. Chem. 2010. V. 183. I. 9. P. 2116. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.011>
19. Khan M., Tiehu L., Hussain A., Raza A. // Diam. And Rel. Mater. 2022. V. 126. P. 109077. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109077>
20. Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. // ХТТ. 2012. № 4. С. 70. [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 4. P. 271. DOI: 10.3103/S0361521912040039]
21. Кряжев Ю.Г., Вольфович Ю.М., Мельников В.П., Рычагов А.Ю., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Запелова Е.С., Лихолобов В.А. // Физ. хим. поверхности и защиты материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 266. [Prot. of Met. and Phys. Chem. of Surf. 2017. V. 53. № 2. С. 268. DOI: 10.1134/s2070205117020150] <https://doi.org/10.7868/s0044185617030111>
22. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. // ХТТ. 2012. № 5. С. 54. [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 5. P. 330. DOI: 10.3103/S0361521912050060]

<sup>2</sup> Физико-химические методы исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

23. *Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z.R.* // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 12.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.033>
24. *Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O. Yu., Kvon R.I., Ushakov V.A.* // Carbon. 2007. V. 45. P. 1808–1820.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.032>
25. *Podyacheva O.Y., Cherepanova S.V., Romanenko A.I., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Boronin A.I., Stonkus O.A., Suboch A.N., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R.* // Carbon. 2017. V. 122. P. 475.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.094>
26. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* // Pure Appl. Chem. IUPAC Technical Report. 2015. V. 89. I. 9–10. P. 1051.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
27. *Inagaki M., Konno H., Tanaike O.* // J. of Pow. Sour. 2010. V. 195. I. 24. P. 7880.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.036>
28. *Conway B.* // Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. Springer Science & Business Media. 1999. 685 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
29. *Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M.* // Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. JhonWiely& Sons Inc. Publisher. N.J. USA. 2015. 372 p.
30. *Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Rychagov A.Yu., Sosenkin V.E., Chaika M.Yu.* // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 19: 2771–2779.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2804-0>
31. *Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhailin A.A., Bagotsky V.S.* // Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1351.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-013-2271-4>
32. *Подъячева О.Ю., Субоч А.Н., Яшиник С.А., Сальников А.В., Черепанова С.В., Кибис Л.С., Сименюк Г.Ю., Романенко А.И., Исмагилов З.Р.* // Журн. структурной химии. 2021. Т. 62. № 5. С. 827.  
[https://doi.org/10.26902/JSC\\_id72907](https://doi.org/10.26902/JSC_id72907)
33. *Langendahl P.-A., Roby H., Potter S., Cook M.* // Energy Res. Soc. Sci. 2019. V. 58. P. 101277.  
<https://doi.org/10.1016/j.erss.2019.101277>
34. *Chapaloglou S., Nesiadis A., Iliadis P., Atoniosa K., Nikolopoulos N., Grammelisa P., Yiakopoulos Ch., Antoniadis I., Kakaras E.* // Appl. Energy. 2019. V. 238.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.102>
35. *Вольфкович Ю.М.* // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 4. С. 197–238.  
<https://doi.org/10.31857/S0424857021040101>
36. *Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* // Springer Publisher. London. 2014.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6377-0>
37. *Volkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* // Int. J. Nanotechnology. 2005. V. 2. P. 292.  
<https://doi.org/10.1504/IJNT.2005.008066>

УДК 550.43: 553.96

## МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ БУРЫХ УГЛЕЙ РАЙЧИХИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК): УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ, РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2023 г. А. П. Сорокин<sup>1,\*</sup>, О. А. Агеев<sup>1,\*\*</sup>, С. В. Дугин<sup>1,\*\*\*</sup>, А. А. Попов<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 675000 Благовещенск, Россия

\*e-mail: sorokinap@ignm.ru

\*\*e-mail: vip.ageev2014@mail.ru

\*\*\*e-mail: duservad@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: aqva@ascnet.ru

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Изучено формирование металллоносных угленосных отложений Райчихинского месторождения в зоне сопряжения питающих провинций Бурейского поднятия и областей угленакопления Зейско-Буреинского осадочного бассейна. Установлено, что оно происходило в условиях последовательных процессов извлечения рудных компонентов из кор выветривания Бурейского поднятия, транспортировки и разгрузки их в палео-дельте р. Бурея. Эти процессы протекали синхронно с вулканической деятельностью в Сихотэ-Алинском орогенном поясе, с которой связан привнос вулканического пепла. Сопряженность этих событий позволила выделить два типа обогащения редкоземельных элементов и иттрия (REY) райчихинских углей: терригенный – с поступлением REY поверхностными водами и комбинированный терригенно-вулканогенный, связанный с осыпанием и выщелачиванием кислых и щелочных вулканических пеплов. В углях и продуктах их сгорания преобладают лантаноиды цериевой группы. Наибольшая доля REY содержится в золе-уноса (0.11% от общей массы). Механизмы накопления рудных компонентов на стадии торфяной залежи рассмотрены с позиций локализации рудных микрокомпонентов в виде кластогенно-минеральных форм и в условиях взаимодействия рудных растворов с органической средой торфяников. Проведена оценка качества REY, выделены наиболее обогащенные участки пласта “Верхний”. Перспективы извлечения из угля лантаноидов рассмотрены с позиции возможности вовлечения в этот процесс также целого ряда редких, цветных и благородных металлов.

Ключевые слова: осадочный бассейн, горный массив, питающие провинции, металллоносные угли, коры выветривания, извлечение, транспортировка, накопление рудных компонентов, REY, редкие, цветные, благородные металлы, перспективность месторождения

DOI: 10.31857/S0023117723010097, EDN: IWEJRS

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уголь обеспечивает значительную часть мирового энергопотребления, но в то же время он рассматривается в качестве потенциального источника таких важных элементов, как Ge, Ga, U, V, Se, редкоземельных элементов, Y, Sc, Nb, Au, Ag и Re, а также Al и Mg [1–3]. Анализ тенденций развития мировой экономики свидетельствует о том, что спрос на эти металлы, в первую очередь на редкоземельные элементы, будет увеличиваться в течение последующих лет.

В 2022 г. распоряжением от 30 августа 2022 г. № 2473-р Правительство РФ большая группа редких, редкоземельных, цветных и благородных ме-

таллов отнесена к основным видам стратегического минерального сырья. Россия по запасам почти всех этих элементов занимает ведущие позиции в мире. Основная их часть (около 60%) связана с попутным извлечением из руд черных, цветных металлов, нерудного сырья, углей и других полезных ископаемых [4]. Это во многом определяет большое внимание, которое уделяется в последние десятилетия исследованию альтернативных, по отношению к собственно рудным месторождениям, источников редких металлов. Они включают коры выветривания алюмосиликатных и изверженных щелочных пород, близкие к “ионным” глинам Китая, переотложенные их

продукты, “Y-земельные” аргиллизиты, бурые угли, в том числе обогащенные в условиях выщелачивания редкоземельных элементов из тонштейнов и за счет наложенных гидротермальных процессов, и др. [1–3, 5–13].

На российском Дальнем Востоке угли с высокими концентрациями редкоземельных элементов были впервые установлены в Приморье в конце прошлого столетия. Они содержатся в сорбированной форме (в органическом веществе и с частицами глины) и в мелкозернистых аутигенных минералах. Формирование их, по мнению В.В. Середина [14], происходило в эрозионно-тектонических депрессиях, с широко развитыми корами выветривания, на торфяной стадии одновременно с бимодальным вулканизмом.

В последующих публикациях В.В. Середина и соавт. [1, 7] были обобщены данные по распределению и обогащению редкоземельных элементов в угольных бассейнах, а также перспективы их использования в качестве попутных продуктов добычи при сжигании угля. Было установлено широкое распространение аномальных скоплений лантаноидов и иттрия во многих месторождениях угля при высоком содержании REY (>0.1%) не только в угольной золе (до 1830.04 г/т), но и во вмещающих породах (до 477.00 г/т). Для угольной золы с высоким содержанием REY характерны три схемы их распределения: легкие (*LREY*) – ( $La_N/Lu_N > 1$ ), средние (*MREY*) – ( $La_N/Sm_N < 1$ ,  $Gd_N/Lu_N > 1$ ) и тяжелые (*HREY*) – ( $La_N/Lu_N < 1$ ). Выделено четыре генетических типа обогащения REY в угольных бассейнах: терригенный тип с поступлением REY поверхностными водами; туфогенный тип, связанный с поступлением и выщелачиванием кислых и щелочных вулканических пеплов; инфильтрационный или метеорный тип, обусловленный подземными водами; и гидротермальный тип, связанный с восходящими потоками термальных минеральных и глубинных флюидов. Установлено, что основные режимы возникновения REY с высоким содержанием локализованы в тонкозернистых аутигенных минералах (REY-содержащие фосфаты и сульфаты алюминия алунитовой группы, водосодержащие фосфаты и карбонаты) и в органических соединениях.

Геохимические процессы, протекающие при формировании металлонесных углей туфогенного типа, детально исследованы в работах [12, 13, 15]. В [12] изучены минеральный и химический состав тонштейнов Азейского угольного месторождения Иркутского бассейна (Южная Сибирь, Россия). В тонштейнах и углях этого месторождения отмечены повышенные содержания лантаноидов, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Se, Hg, Sb и Te. При этом наиболее высокие их концентрации установлены в углях на контакте с тон-

штейнами, где происходит их обогащение за счет выщелачивания микрокомпонентов из тонштейнов.

В последние десятилетия широкомасштабные исследования редкоземельного оруденения проводятся в южном Приморье [1, 14, 16–19]. В обзорной публикации И.Ю. Чекрыжова [20] изложены данные по Ванчинскому, Павловскому, Раковскому и Реттиховскому буроугольным месторождениям, в которых содержание в углях суммы лантаноидов и иттрия составляет  $\geq 0.1\%$ . Авторами выделено три типа редкоземельной минерализации: терригенная, туфогенная и эксфильтрационная. Концентрации лантаноидов в углях туфогенного генетического типа Ванчинского месторождения колеблются в пределах от 250 до 750 г/т, а в угольной золе – от 0.1 до 0.3%. Содержания иттрия в золе колеблются от 280 до 1349 г/т или от 22 до 58% от суммы редкоземельных элементов. Для терригенного типа (Раковское месторождение) среднее содержание REY в угольной золе изменяется от 0.14 до 0.22%. Широко развитый эксфильтрационный тип характеризуется максимальными концентрациями редкоземельных элементов до 316 г/т – в углях и до 1215 г/т – в золе углей Павловского месторождения и – до 0.5% – в золе углей Реттиховского месторождения.

В бурых углях Приамурья редкоземельные, рассеянные элементы, цветные и благородные металлы выявлены в палеогеновых (Ерковецкое, Райчихинское, Архаро-Богучанское) и нижне-среднемиоценовых (Свободное, Сергеевское, Тыгдинское) месторождениях. Установлено, что палеогеновые угли Приамурья характеризуются наиболее широким геохимическим и минералогическим разнообразием. Содержание REY в углях и продуктах их сгорания колеблется, соответственно, в пределах 80–100 г/т, достигая максимума в угольной золе 1000 г/т и более. Кроме этого, в продуктах их сгорания широко представлены самородное золото, серебро и платиноиды, а также Pb, Cu, Zn, Fe, Ni, Cr, W, Sn, Be [8, 21, 22].

Изучение рудоносности этих углей проводится в пределах угленосных площадей на восточной окраине Зейско-Буреинского осадочного бассейна, где с уже известными типами редкоземельных углей существуют широкие возможности выявления новых объектов [8–10].

Цель работы – изучение условия формирования типов оруденения в бурых углях зоны сопряжения Зейско-Буреинского бассейна и Туранского (Буреинского) массива; исследование минерального и элементного состава микровключений в бурых углях и продуктах их сгорания; оценка перспектив их промышленного освоения в качестве редкоземельного сырья.

## 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

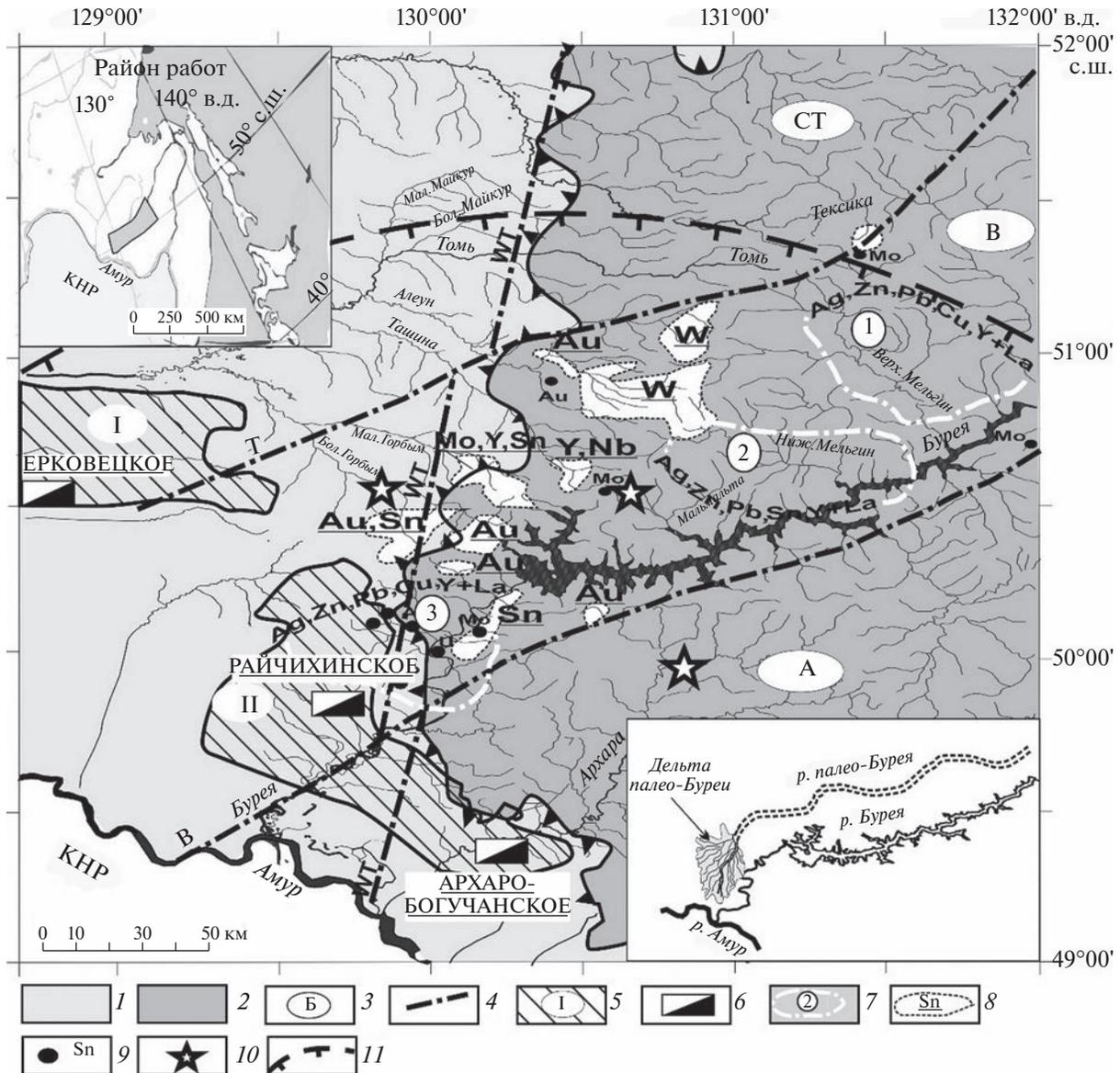
*1.1. Природные объекты (бурые угли осадочного бассейна и питающие их рудные провинции).* В последние десятилетия изучение металлоносности палеогеновых углей проводилось на восточной окраине Зейско-Буреинского осадочного бассейна в зоне сопряжения с Туранским (Буреинским) массивом. Выбор этого региона определяется, с одной стороны, широким распространением угленосных площадей в этой части бассейна и, с другой, — разнообразием глубоко вскрытых питающих провинций массива с благородным, редкометалльным и редкоземельным типами минерализации. В то же время существуют определенные различия в условиях вскрытия и транспортировки рудных микрокомпонентов к областям их накопления. Эти особенности во многом определяются структурной неоднородностью Туранского массива, претерпевшего неоднократные этапы активизации. С одним из таких этапов в палеогене связано образование в центральной части массива Бурейского поднятия, ограниченного с севера и юга, соответственно, Селемджинско-Томской и Архаринской эрозионными депрессиями (грабенами) (рис. 1). В раннем кайнозое эти депрессии служили транспортными артериями, по которым палео-Томь переносила на многие десятки километров терригенный материал с рудными микрокомпонентами на равнину и разгрузала его в пределах Романовского прогиба с благоприятными условиями для формирования озерно-болотных комплексов [10]. Но, в это же время, существовали и другие формы взаимодействия в системе бассейн-массив. К ним можно отнести зону непосредственного сопряжения Бурейского поднятия с Завитинско-Архаринской угленосной площадью. Здесь процесс миграции включает транспортировку осадков палео-Буреей непосредственно по территории поднятия и разгрузку у их подножья в дельте реки, в пределах Куприяно-Райчихинского предгорного прогиба, с расположенным в его пределах Райчихинского бурого угленосного месторождения (рис. 1). История этих процессов исследована на базе вышеприведенных структур — как опорных объектов.

Угленосные отложения Райчихинского месторождения выделяются в составе кивдинской свиты палеогенового возраста мощностью 70–80 м. В нижних частях разреза свита сложена аллювиально-пролювиальными, песчано-гравийными и галечными отложениями, которые выше по разрезу сменяются глинами и алевролитами с линзами песков и пластами бурых углей. В кивдинской свите установлено пять угольных пластов, но только пласт “Верхний” обладает промышленными характеристиками. Угли месторождения

гумусовые — двух классов: гелитолиты и фюзенолиты. Мацеральный состав углей характеризуется высоким содержанием гуминита (в среднем 60–70%). Часто встречается инертинит (25–35%), редко — липтинит (1–3%). Минеральные включения составляют в среднем 10–18%. Качество угля следующее (%): влага 33–42; зола 10–23.4; содержание летучих 37–47; сера 0.14–0.34; углерод 70–71; водород 3–4. Теплота сгорания высшая 5700–6400 ккал/кг, низшая 3480 ккал/кг [23].

Изучение угленосных отложений проведено на значительной части территории месторождения с детальным описанием угольного пласта “Верхний” и вмещающих пород. Наряду с детальным исследованием наиболее мощного разреза пласта угля в центре месторождения (участок “Северо-Восточный центральный”) изучены разрезы на южной окраине месторождения с пониженной (до 2 м) мощностью пласта (участки “Вятка”, “Широкий”). Опробование проведено по двум схемам. С целью получения общей характеристики пласта “Верхний” в центральной части месторождения сплошной бороздой отобрана крупнообъемная проба весом 200 кг. Опробование углей по периферии месторождения выполнено с отбором бороздовых проб по пласту через 0.2–0.5 м, весом 12–15 кг, а по вмещающим породам — с интервалом 0.3–1.5 м.

Формирование угленосных отложений Райчихинского месторождения неразрывно связано с Бурейским поднятием. Основу поднятия формируют интрузивные породы преимущественно кислого состава палеозойского (Суларинский, Тирма-Буреинский комплексы) и триасового (Харинский комплекс) возраста и лишь на восточной окраине Бурейского поднятия развиты раннемеловые эффузивно-осадочные породы. В позднем мелу Бурейское поднятие развивалось в условиях тектонического покоя с формированием кор выветривания химического типа (рис. 1). В палеогене это состояние сменилось новейшими тектоническими движениями, которые сопровождалась размывом кор выветривания, вскрытием коренных источников, переносом терригенных образований вместе с рудными микрокомпонентами и накоплением их в дельте р. Бурейя на выходе на аллювиальную равнину. Современный ресурсный потенциал Бурейского поднятия определяется преимущественно редкоземельной, благороднометалльной, свинцово-цинковой, молибденовой, олово-вольфрамовой, бериллиевой минерализацией. Коренные источники сосредоточены в основном на правобережной территории р. Бурейя, где выявлены рудопроявления цинка, молибдена, вольфрама, бериллия, месторождение золота “Прогнозное” и др. Рудные объекты сопровождаются шлиховыми ореолами касситерита, золота, серебра, антимонита, шеелита, ксенотима, фергюсонита, а также геохимическими



**Рис. 1.** Схема минерагенического районирования зоны сопряжения Завитинско-Архаринской угленосной площади и Туранского массива: 1 – Зейско-Буреинский осадочный бассейн; 2 – Туранский массив; 3 – тектонические структуры: СТ – Селемджинско-Томская, А – Архаринская эрозионные депрессии (грабены), Б – Буреинское поднятие; 4 – тектонические нарушения (Т – Томский, Б – Буреинский, ЗТ – Западнотуранский разломы); 5 – угленосные площади: Ромненско-Ерковецкая (I), Завитинско-Архаринская (II); 6 – буроголиевые месторождения; 7 – геохимические потоки рассеяния; 8 – шлиховые ореолы; 9 – шлихи с повышенным содержанием элементов и минералов; 10 – фрагменты площадных кор выветривания химического типа; 11 – предполагаемая граница распространения пирокластики в палеогене. Граница РФ и КНР проходит по р. Амур.

потоками меди, свинца, цинка, серебра [8, 10, 22, 24–27].

**1.2. Исследование углей с получением отдельных продуктов их сгорания.** Выделение минеральных компонентов из первичных углей проведено на шлюзовой установке из пробы весом 20.5 кг, измельченной до  $-0.2$  мм. Принцип их выделения основан на разделении в водном потоке тяжелых органических и неорганических веществ, техно-

логия которого приведена в работе А.П. Сорокина и соавт. [28]. Всего из исходного угля было получено четыре пробы минеральных компонентов весом от 25.0 до 47.0 г. Для получения отдельных продуктов сгорания угля (ПСУ) использована авторская установка – Экспериментально-технологический комплекс (ЭТК “Амур”), позволяющая выделять шлак, золу-уноса и шлам [29]. Отдельные усовершенствования ЭТК “Амур-М”, предусматривающие слоевое сжигание углей и нара-

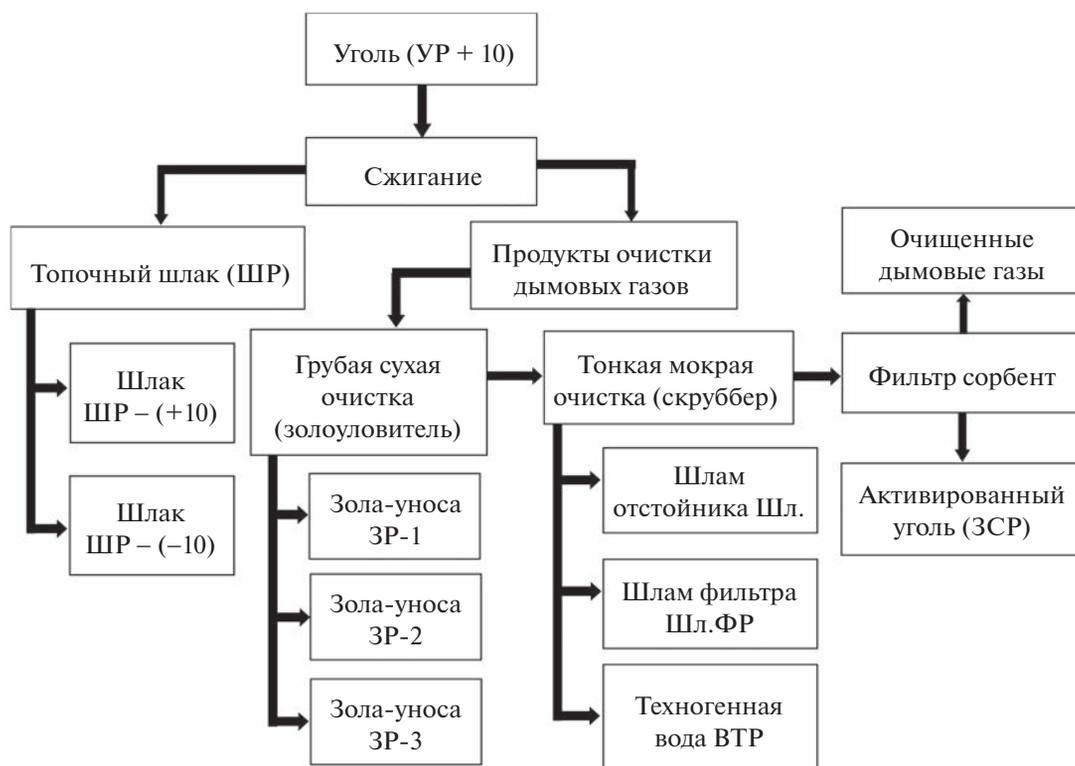


Рис. 2. Схема получения разделенных продуктов сгорания бурых углей Райчихинского месторождения на ЭТК "Амур-М".

щивание золы-уноса третьей секцией, включены в схему получения отдельных продуктов сгорания из углей Райчихинского месторождения (рис. 2).

Для выделения минеральных компонентов из сгоревших углей ПСУ проходили последовательную процедуру обогащения, включающую измельчение, гравитацию с получением рудного концентрата и легкой фракции [28]. В итоге из ПСУ было получено десять проб минеральных компонентов весом от 25.0 до 44.0 г.

**1.3. Аналитические процедуры.** Химический состав пород был изучен с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (Cs, Ga, Rb, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Nb, Hf, Ta, Th, U, Pb) в Институте тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина (ИТиГ) ДВО РАН (г. Хабаровск). Исследование проводилось в стандартном режиме с использованием Perkin Elmer ICP-MS ELAN 9000 (Perkin Elmer, Уолтем, Массачусетс, США). Кислотное растворение образцов выполнено в HCl, HNO<sub>3</sub>, HF и HClO<sub>4</sub>. Чувствительность по всей шкале масс была откалибрована с использованием стандартных эталонных растворов, содержащих все элементы, подлежащие анализу в образцах. Относительная погрешность измерения главных и малых элементов составляла 3–10%.

Химический состав, размер и морфология частиц золы изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM/EDS) на приборе YVEGA 3LMH (TESCAN, Брно, Чешская Республика) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором X-Max80 (Oxford Instruments, Хай-Уиком, Соединенное Королевство) в ИТиГ ДВО РАН. Фотографирование образцов и поиск микровключений проводили преимущественно в режиме обратно рассеянных электронов (BSE-детектор). С его помощью фазы с более высоким средним атомным числом при получении изображения отражаются в контрасте более ярко по сравнению с фазами, имеющими меньшее среднее атомное число. Применявшееся ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток пучка ~500 пА. Для количественного анализа использовали комплексный эталон № 6067 фирмы "MAC" (Великобритания) и библиотеку профилей линий элементов, встроенную в программу AZtec.

Химический состав зольных остатков исследовали методом атомно-эмиссионной спектроскопии стандартным способом анализа твердых топлив (ГОСТ) на спектрометре с индукционно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo LA фирмы "Thermo Scientific" в ИТиГ ДВО РАН. Содержание органического углерода определяли в ЦКП "Амурский центр минералого-геохимических исследований" Института геологии и природопользования

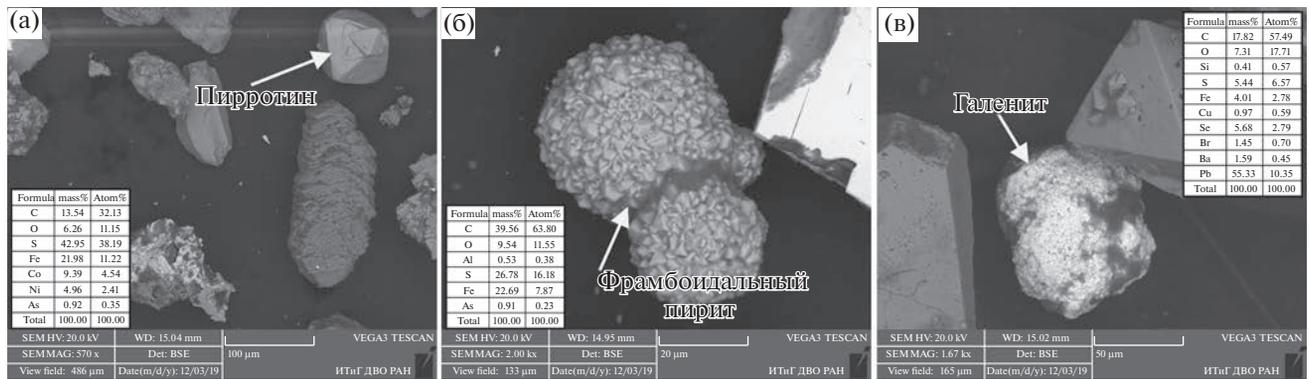


Рис. 3. Пирротин (а), фрамбоидальный пирит (б) и галенит (в) в первичных углях Райчихинского месторождения.

(ИГиП) ДВО РАН на анализаторе общего органического углерода *TOC – L (Shimadzu, Япония)* с приставкой на твердые образцы *SSM-5500*.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТ И ИХ АНАЛИЗ

**2.1. Химический состав углей и ПСУ Райчихинского месторождения.** В результате сжигания 200 кг угля на ЭТК “Амур-М” вес ПСУ составил 28.72 кг. Топочный шлак (ШР) – 26.70 кг (93%), в том числе фракция +10 мм (ШР +10) – 9.50 кг (33.1%), фракция – 10 мм (ШР –10) – 17.20 кг (59.9%). Зола-уноса (ЗУ) – 1.46 кг (5.1%), в том числе: ЗУ-1 – 0.87 кг, ЗУ-2 – 0.57 кг, ЗУ-3 – 0.025 кг. Выход продуктов мокрой очистки дымовых газов составил 0.47 кг (1.6%), в том числе шлак фильтра-отстойника (Шл.ОР) – 0.08 кг, шлак фильтрации (Шл.ФР) – 0.38 кг, техногенная вода (осадок после выпаривания 70 л техногенной воды) (ВТР) – 0.09 кг (0.3%). Вес активированного угля фильтра сорбента (ЗСР) – 0.33 кг.

Химический состав угольной золы (%):  $\text{SiO}_2$  – 23.6,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11.50,  $\text{TiO}_2$  – 0.42,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общ.) – 40.01,  $\text{MnO}$  – 0.83,  $\text{CaO}$  – 21.00,  $\text{MgO}$  – 1.41,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.06,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0.19,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.07,  $\text{S}$  (общ.) – 4.39. Отмечено достаточно высокое содержание оксидов кремния и алюминия. По их количественному отношению ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 0.9$ ) угольную фракцию можно отнести к алюмосиликатному типу [30], в котором минеральная составляющая в основном глинистой природы, вероятно, каолинового состава, если учитывать наличие каолиновых глин в кровле и почве угольного пласта. Следует отметить высокие концентрации в золе оксида кальция (21%), что при значительном содержании оксида Fe может быть связано с присутствием в углях гуматов, органических соединений железа, а также сульфидов (пирит, марказит, сидерит).

**2.2. Минеральные комплексы в первичных углях и продуктах их сгорания.** Для проведения дальнейших минералогических исследований выделенные из первичных углей и ПСУ минеральные

компоненты были разделены на магнитную, электромагнитную, немагнитную тяжелую и легкую фракции. Полученные фракции исследовались с помощью бинокулярного микроскопа МБС-10 И, а также с использованием электронной микроскопии.

Во фракциях исходных углей преобладают (от 0.20 до 67.50%) обломки горных пород и породообразующие минералы (от 10.50 до 51.70%) изверженных образований Туранского массива. Также, с помощью минералогического анализа, определены акцессорные (апатит, сфен, магнетит, циркон, ильменит, гранат, корунд и др.) и вторичные (эпидот, серицит, хлорит и др.) минералы. В единичных знаках присутствуют сульфиды цинка, свинца, меди и карбонат.

Результаты электронно-микроскопического анализа (рис. 3) в целом подтверждают вышеприведенный состав минералов. Большинство из них, например, пирротин встречается в форме хорошо ограниченных кристаллов и их обломков (рис. 3, а) размером от 50 до 470 мкм. Кристаллы пирротина (рис. 3, а) содержат Co (9.39%), Ni (4.96%) и As (0.92%). Также присутствуют микросферы фрамбовидного пирита (рис. 3, б) радиусом от 15 до 30 мкм. Микросферы включают примеси As (0.91%) и Al (0.03%). Исключение составляют зерна предположительно галенита (рис. 3, в) с примесью Se (5.68%), Ba (1.59%) и Cu (0.97%).

Минералогические исследования продуктов сгорания углей показали преобладание (до 70%) обломков горных пород, породообразующих, акцессорных и вторичных минералов, но впервые в шлаке обнаружены единичные зерна Au. Электронно-микроскопическим анализом (рис. 4) установлено, что Au округлой (окатанной) формы размером  $121 \times 98$  мкм с примесью Hg (9.08–18.30%) и Ag (1.51–3.92%) (рис. 4, а). Кроме того, в шлаке выявлены частицы Cu в форме округлого зерна (рис. 4, б) и в виде проволоки (рис. 4, в). Зерно Cu содержит Al (6.66%), покрыто налетом из  $\text{SiO}_2$  с примесями Al (3.44%), Ca (1.05%), K

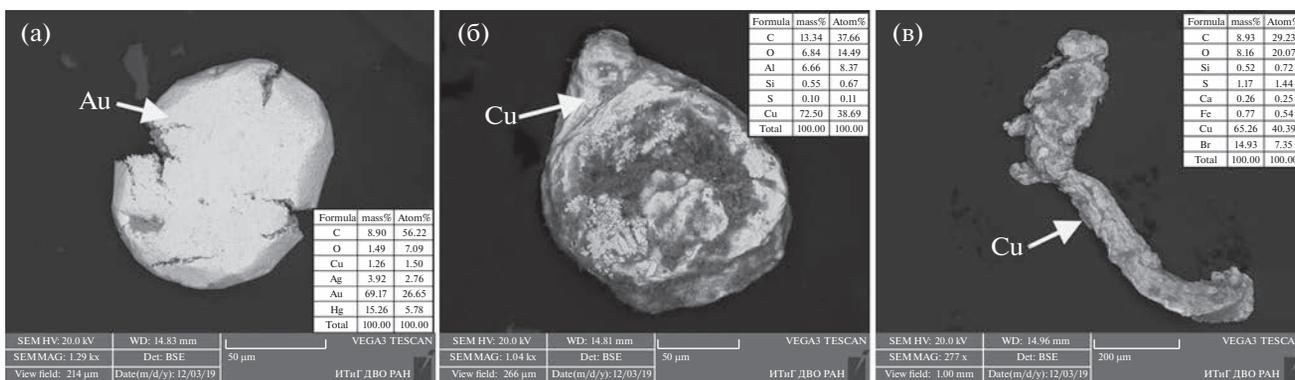


Рис. 4. Au (а) и Cu (б), (в) в шлаке продуктов сгорания углей Райчихинского месторождения.

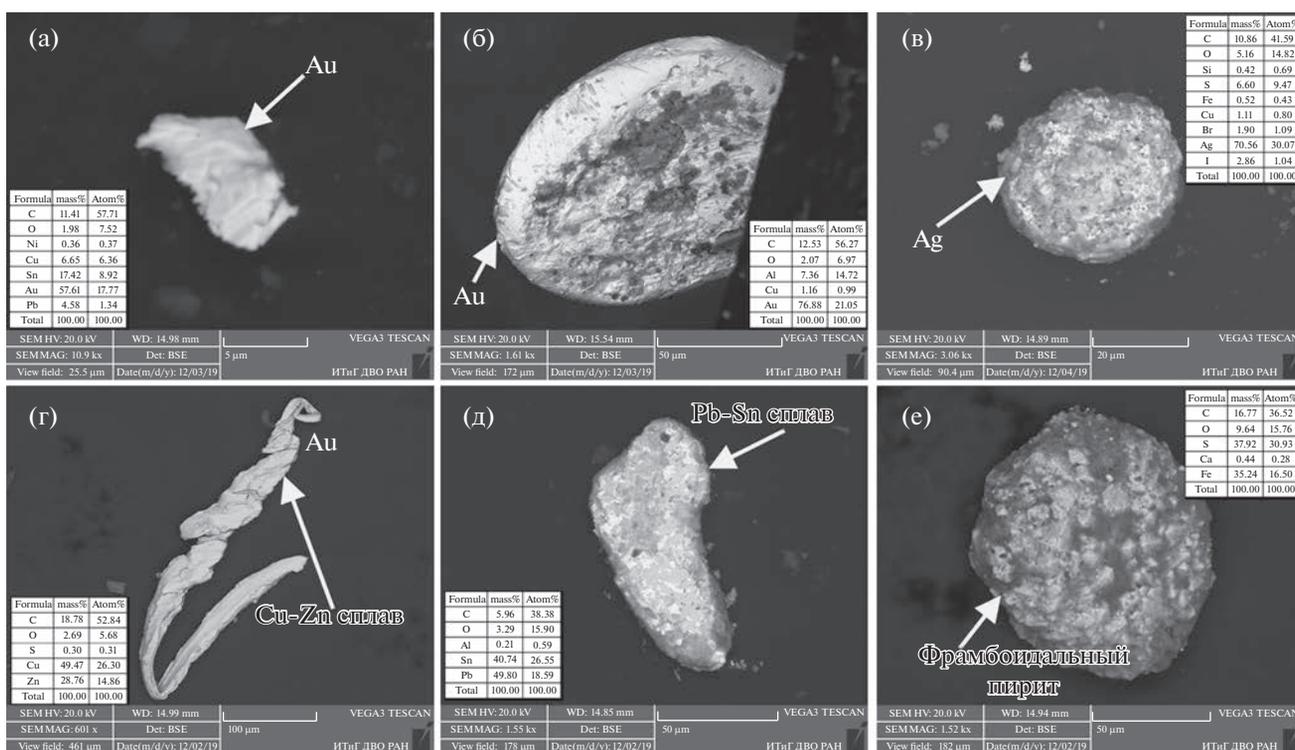


Рис. 5. Au (а), (б), Ag (в), сплавы: Cu–Zn (г), Pb–Sn (д), фрамбоидальный пирит (е) в золе-уноса продуктов сгорания углей Райчихинского месторождения.

(0.93%), Fe (0.73%) и Br (0.63%). Частица Cu в виде проволоки (рис. 4, в) содержит Br (от 10.11 до 22.36%), Pb (8.78%) и Ta (1.63%).

Существенно меняются состав и форма рудных микрокомпонентов в золе-уноса (рис. 5). Электронно-микроскопическим анализом обнаружены Au, Ag, Cu, сплавы Zn и Cu, Pb и Sn. Золото (рис. 5, а, б) представлено в форме чешуек (рис. 5, а) размером 12×7 мкм с содержанием 57.61% и примесями Sn (17.42%), Cu (6.65%), Pb (4.58%). Также золото встречается в виде круглой (окатанной) формы (рис. 5, б) диаметром 123 мкм с содержа-

нием 76.88% и примесью Al (7.36%) и Cu (1.16%). Серебро (рис. 5, в) присутствует в виде микросферы с содержанием 70.56% с примесью S (6.60%), I (2.86%), Br (1.90%), Cu (1.11%). Сплавы представлены Zn и Cu (рис. 5, г), Pb и Sn (рис. 5, д). Агломераты сложены зернами пирита (рис. 5, е) с примесями Br (5.25%), Ca (3.18%), Al (1.87%), Zn (0.25%).

В шлаке (рис. 6) установлены гематит (рис. 6, а), ильменит (рис. 6, б), геденбергит (рис. 6, в). Они встречаются в виде расплавленных частиц и микросфер размером от 40 до 120 мкм простой тексту-

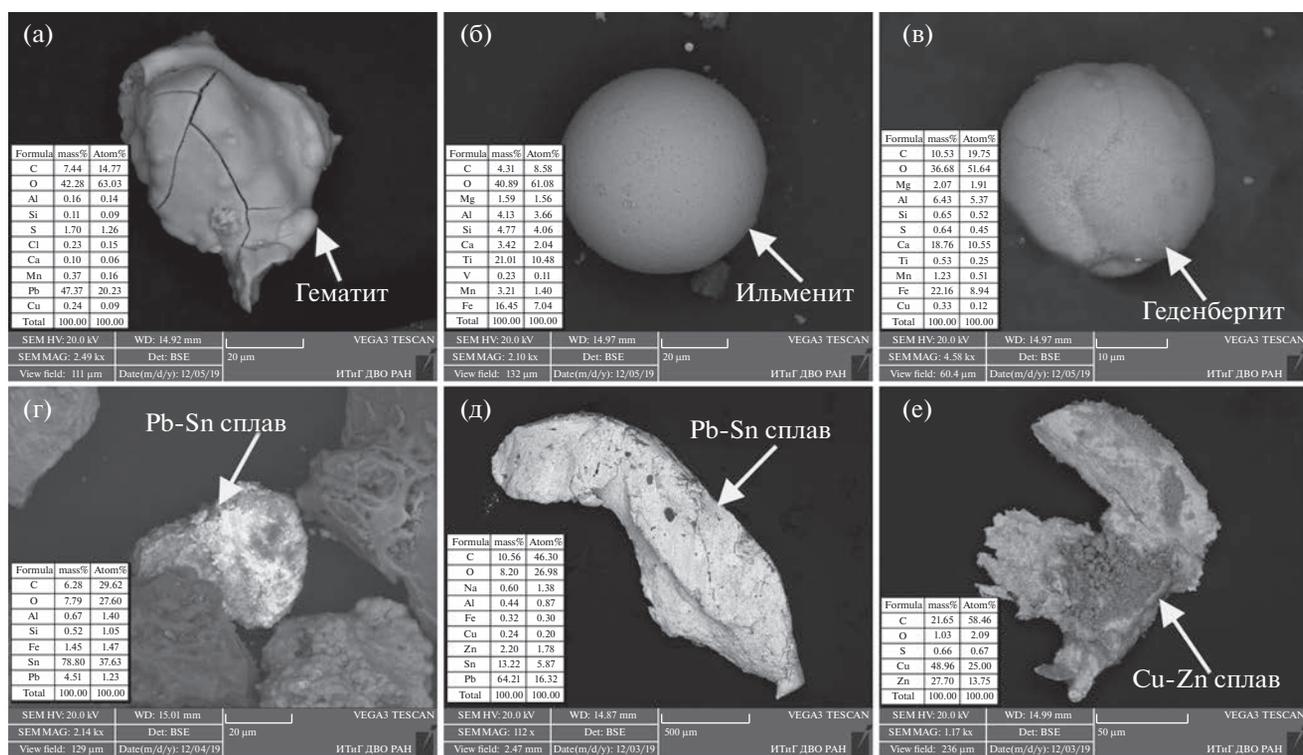


Рис. 6. Гематит (а), ильменит (б), геденбергит (в), сплавы: Pb–Sn (г), (д), Cu–Zn (е) в шламе продуктов сгорания Райчихинского месторождения.

ры. Ильменит (рис. 6, б) содержит примеси Al (4.13%), Ca (3.42%), Mn (3.21%) и Mg (1.59%). Сплав Pb и Sn установлен в виде застывших капель размером от 70 (рис. 6, г) до 2400 мкм (рис. 6, д), а сплав Cu и Zn (рис. 6, е) – древовидной формы (30–150 мкм). На поверхности сплава Cu и Zn присутствует налет железа Fe (42.55%).

**2.3. Содержание и распределение элементов в углях и ПСУ Райчихинского месторождения.** Проанализировано распределение в углях и ПСУ редких металлов, в том числе: редкоземельных (REY), рассеянных (PPЭ), включая тугоплавкие (РТЭ), радиоактивных (РЭ) элементов, а также цветных тяжелых и легких (ЦМ) и благородных металлов (БМ). Также было рассчитано содержание этих элементов в ПСУ. Расчет проводился по формуле:  $C_{\text{псу}} = ((C_{\text{шп}} \cdot M_{\text{шп}}) + (C_{\text{зр}} \cdot M_{\text{зр}}) + (C_{\text{шл.ор}} \cdot M_{\text{шл.ор}}) + (C_{\text{шл.фр}} \cdot M_{\text{шл.фр}}) + (C_{\text{втр}} \cdot M_{\text{втр}})) / M_{\text{псу}}$ , где  $C_{\text{псу}}$  – содержание в ПСУ,  $C_{\text{шп}}$  – содержание в шлаках,  $C_{\text{зр}}$  – содержание в золе-уноса,  $C_{\text{шл.ор}}$  и  $C_{\text{шл.фр}}$  – содержание в шлаках,  $C_{\text{втр}}$  – содержание в техногенной воде,  $M_{\text{псу}}$  – масса ПСУ,  $M_{\text{шп}}$  – масса шлаков,  $M_{\text{зр}}$  – масса золы-уноса,  $M_{\text{шл.ор}}$  и  $M_{\text{шл.фр}}$  – масса шламов,  $M_{\text{втр}}$  – масса техногенной воды.

Для описания распределения REY использовалась геохимическая классификация, разделяющая REY на легкие (LREY – La, Ce, Pr, Nd, Sm), средние (MREY – Eu, Gd, Tb, Dy, Y) и тяжелые

(HREY – Ho, Er, Tm, Yb и Lu). В этом порядке концентрации REY в исследованных образцах углей и ПСУ приведены в табл. 1.

Анализ распределения REY показывает, что в углях содержание этих элементов существенно не превышает кларки. Возрастание их отмечается в золе-уноса с максимумами 1083.49 и 1018.99 г/т в двух секциях золоуловителя. Далее наблюдается понижение их значений с небольшим повышением до 593.45 г/т в шламе фильтрации. При этом в золе-уноса содержания целого ряда REY (Y, La, Ce, Nd, Sm, Yb и др.) превышают кларки в 10–20 раз. В целом для распределения REY в ПСУ очевиден тренд повышенных содержаний в виде двух пиков (рис. 7).

Уровень высоких концентраций REY в золе-уноса составляет – 9.23%, в шламе – 1.46% при 86.46% в топочном шлаке от общей суммы содержаний REY в продуктах сгорания (табл. 2).

Содержание редких рассеянных, тугоплавких и радиоактивных элементов в углях и ПСУ приведено в табл. 3. Распределение тугоплавких элементов в целом схоже с распределением радиоактивных элементов (рис. 8). Наибольшие содержания их характерны для золы-уноса первой (РТЭ 388.30 г/т, РЭ 42.54 г/т) и второй (РТЭ 369.66 г/т, РЭ 41.47 г/т) секций. Также присутствует небольшой пик содержаний в шламе фильтра отстойника (РТЭ 249.83 г/т, РЭ 31.37 г/т) (табл. 4). Распре-

**Таблица 1.** Содержание REY в углях центральной части Райчихинского месторождения и продуктах его сгорания, г/т

Элемент	УР (+10)	ШР (+10)	ШР (–10)	ЗР-1	ЗР-2	ЗР-3	ШЛ.ОР	ШЛ.ФР	ВТР	ЗСР	ПСУ	Кларк*
La	13.90	66.09	130.16	217.30	205.01	87.61	47.28	103.62	57.10	50.78	112.25	10.00
Ce	28.57	123.63	228.91	392.20	364.24	173.68	105.67	210.75	109.51	106.66	200.71	22.00
Pr	3.06	11.89	22.69	39.21	36.48	16.93	10.75	19.88	10.76	10.52	19.78	3.50
Nd	11.74	44.81	82.88	140.58	131.43	65.52	42.46	78.55	41.11	39.68	72.68	11.00
Sm	2.33	8.31	15.37	26.04	24.33	12.43	8.73	15.79	7.60	7.65	13.50	1.90
LREY	59.61	254.72	480.02	815.33	761.49	356.17	214.87	428.58	226.08	215.29	418.92	–
Y	14.23	56.99	104.50	169.33	162.88	72.76	53.11	92.24	58.76	43.30	91.43	8.60
Eu	0.46	1.56	3.01	5.12	4.84	2.32	1.60	3.07	1.42	1.42	2.62	0.50
Gd	2.72	9.96	19.01	31.84	30.02	14.80	10.36	18.91	10.11	9.01	16.57	2.60
Tb	0.37	1.37	2.51	4.16	3.93	1.93	1.39	2.55	1.32	1.23	2.20	0.32
Dy	2.18	8.25	14.27	23.41	22.33	10.90	8.22	14.88	7.70	7.36	12.68	2.00
MREY	19.97	78.13	143.29	233.86	223.99	102.72	74.67	131.64	79.30	62.31	125.50	–
Ho	0.45	1.74	2.90	4.73	4.59	2.18	1.70	3.02	1.62	1.44	2.60	0.50
Er	1.40	5.40	8.79	14.04	13.60	6.52	5.20	9.16	4.76	4.35	7.91	0.85
Tm	0.20	0.78	1.19	1.88	1.85	0.88	0.73	1.28	0.61	0.62	1.09	0.31
Yb	1.35	5.13	7.57	11.90	11.72	5.59	4.72	8.36	3.69	4.14	6.96	1.00
Lu	0.21	0.78	1.14	1.74	1.75	0.83	0.71	1.25	0.56	0.61	1.05	0.19
HREY	3.61	13.83	21.60	34.30	33.51	16.00	13.07	23.08	11.24	11.17	19.61	–
ΣREY	83.19	346.68	644.90	1083.49	1018.99	474.89	302.61	583.30	316.62	288.77	564.03	–

\*Значение кларка по М.П. Кетрис и Я.Е. Юдович [31] (LREY – легкие, MREY – средние, HREY – тяжелые редкоземельные элементы).

деление редких рассеянных элементов несколько отличается от приведенных. Наибольшие их содержания выявлены в шлаке (РРЭ 270.36 г/т) и в шламе фильтра отстойника (РРЭ 249.83 г/т).

Тяжелые (ТЦМ) и легкие (ЛЦМ) цветные металлы отличаются различным типом распределения в ПСУ (рис. 9). В продуктах сгорания для ТЦМ характерно последовательное повышение содержаний в шлаке (от 233.85 г/т), резко переходящих в высокие, начиная с золы-уноса третьей секции (3249.90 г/т) и достигая пика в шламе отстойника. ЛЦМ имеют несколько другой тип распределения. Наибольшие содержания обнаружены в золе-уноса первой (5425.92 г/т) и второй секций (5362.79 г/т). Начиная с золы третьей секции (2072.22 г/т), установлено понижение содержаний ЛЦМ, с небольшим пиком в шламе фильтра (3269.70 г/т). Стоит отдельно отметить резко выделяющиеся высокие содержания Zn (1891.96 г/т) и Ba (2122.56 г/т) в техногенной воде.

Содержание ЦМ в шлаке составляет 86.20%, в золе-уноса и шламе уменьшается, соответственно, до 10.20 и 3.60%. Значения ЦМ (г/т) возрастают до 3109.10 – в шлаке, до 6672.00 – в золе-уноса и 7362.24 – в шламе (табл. 6).

Содержания благородных металлов показывают последовательное повышение по мере движения газового потока. Наиболее высокие содержания благородных металлов в ПСУ отмечаются в шламе (табл. 7, рис. 10).

2.4. Критерии оценки углей Райчихинского месторождения и продуктов их сгорания как сырья для редкоземельных элементов. Для оценки сырья для REY принята промышленная классификация, основанная на прогнозах о соотношении спроса и предложений отдельных элементов [32]. На основании этой классификации REY делятся на критические (Nd, Eu, Tb, Dy, Y и Er), некритические (La, Pr, Sm и Gd) и избыточные (Ce, Ho, Tm, Yb и Lu) элементы. Исходя из этого, богатые руды REY должны содержать высокие концентрации критических и минимальное количество избыточных элементов. С учетом указанных критериев, для первичной оценки качества редкоземельных руд используется соотношение относительного количества критических элементов к сумме REY к относительному количеству избыточных к сумме REY [1]. Этот показатель назван коэффициентом перспективности и рассчитывается по формуле:  $KП(C_{out}) = (Nd + Eu + Tb + Dy + Y + Er) / \Sigma REY) / (Ce + Ho + Tm + Yb + Lu) / \Sigma REY)$ . Очевидно, что чем выше этот коэффици-

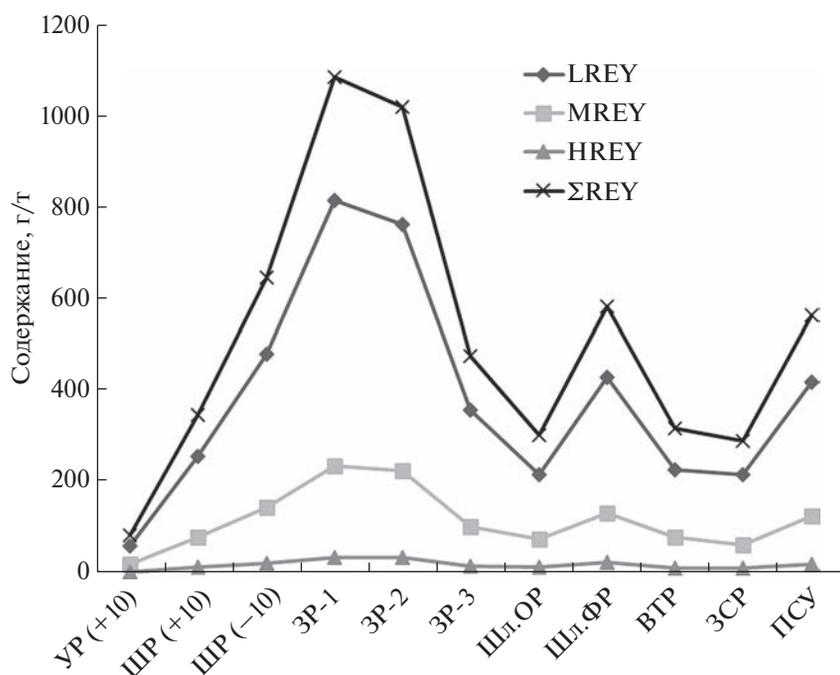


Рис. 7. Распределение REY в углях центральной части Райчихинского месторождения и продуктах его сгорания.

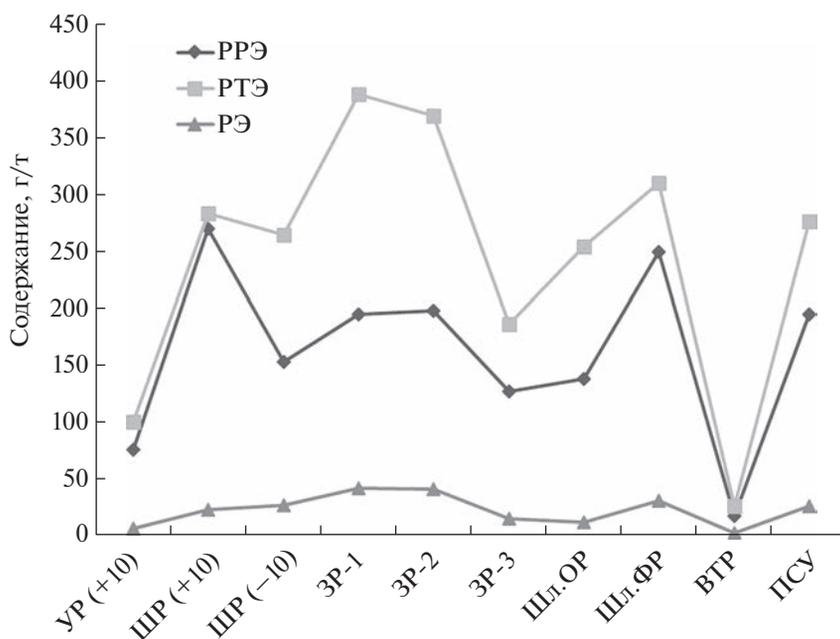


Рис. 8. Распределение редких рассеянных, тугоплавких и радиоактивных элементов в продуктах сгорания углей центральной части Райчихинского месторождения.

ент, тем перспективнее руда REY с точки зрения потенциальной промышленной ценности.

Для предварительной оценки угольной золы в качестве сырья REY в последние годы учитываются не только количество, но индивидуальные их составы. Для золы с повышенными концен-

трациями REY, как отмечалось выше, выделяются три схемы распределения REY: *LREY* – ( $La_N/Lu_N > 1$ ), *MREY* – ( $La_N/Sm_N < 1$ ,  $Gd_N/Lu_N > 1$ ) и *HREY* – ( $La_N/Lu_N < 1$ ). L-тип характеризует богатые руды с высоким выходом золы (15–50%) и мощностью пластов от 0.6 до 26.7 м. Содержание

REO в угольной золе колеблется от 0.11 до 0.23%, КП( $C_{outl}$ ) от 0.5 до 0.9, а отношение  $La_N/Lu_N$  – от 1.1 до 2.9. Аномальное содержание REY с L-типом терригенного или туфогенного происхождения формируется на стадии торфяной залежи. М-тип, по целому ряду месторождений угля Китая, Дальнего Востока России и других стран, характеризуется выходом золы от 9 до 32%, с мощностью пластов угля от 0.54 до 16.5 м. Содержание REO в угольной золе колеблется от 0.1 до 0.6%, а КП( $C_{outl}$ ) – в пределах 0.8–1.3%. Распределение REY Н-типа ( $La_N/Lu_N < 1$ ) присуще богатым угольным золам. Зольность углей 1–4%, мощность паста угля 0.4–6.0 м, содержание REO – 0.1–1.0%, КП( $C_{outl}$ ) – от 0.9 до 3.8,  $La_N/Lu_N$  – 0.1–0.9.

В целом по Райчихинскому месторождению концентрации REY составляет по углю 83.19 г/т, по золе – 1028.09–1083.49 г/т, REY ≤ 0.11%, КП( $C_{outl}$ ) – 0.53.

Распределение REY и КП( $C_{outl}$ ) в углях рассмотрено на шести участках месторождения по отдельным горизонтам угольного пласта (табл. 8, 9). В центральной части месторождения на участках “Северо-восточный центральный 1 и 2” повышенные концентрации REY (92.47–217.44 г/т) со значениями КП( $C_{outl}$ ) до 0.47 приурочены к нижним частям пласта угля (табл. 8). В разрезах на участке “Северо-восточный центральный 1” в средних горизонтах пласта установлено три прослоя туфов (тонштейнов). В сопряженных с ними углях отмечено возрастание КП( $C_{outl}$ ) от 0.67 до 0.71.

Существенно отличаются показатели рудоносности углей на южной окраине Райчихинского месторождения (табл. 9). В пределах участков “Вятка” и “Широкий” пласты угля пониженной мощности, но имеют наиболее высокие содержания REY (782.05–1830.04 г/т), приуроченные к верхним горизонтам угольного пласта. В тоже время, эти угли отличаются несколько пониженными значениями КП( $C_{outl}$ ).

В среднем по месторождению КП( $C_{outl}$ ) составил 0.49, а REY – 32.15%. По показателю КП( $C_{outl}$ ) оно соответствует классу бесперспективных (КП( $C_{outl}$ ) ≤ 0.7), а по REY (32.15%) – подходит под класс перспективных (30% ≤ REY ≤ 51). Райчихинское бурое угольное месторождение отнесено к переходному типу перспективности. Ресурс месторождения может быть повышен за счет возможности извлечения, совместно с REY, редких, цветных и благородных металлов (Be, Sc, V, Ga, Sb, Cs, Mo, W, Pb, Au, Ag, Pt и Re), которые при определенных условиях, по мнению целого ряда исследователей [1, 3, 7, 33, 34], обладают повышенным потенциалом экономического извлечения в качестве побочных продуктов из углей и золы.

**Таблица 2.** Среднее весовое и процентное содержания REY и их распределение в углях центральной части Райчихинского месторождения и продуктах его сгорания

Уголь ПСУ	Вес, кг	Среднее содержание,		Распределение	
		г/т	%%	вес, г	%%
Уголь	200.00	83.19	0.01	16.64	100.00
Шлак					
ШР +10	9.50	346.68	0.03	3.29	19.79
ШР –10	17.20	644.90	0.06	11.09	66.67
Всего:	26.70	538.79	0.05	14.39	86.46
Зола-уноса					
ЗР-1	0.87	1083.49	0.11	0.94	5.67
ЗР-2	0.57	1018.99	0.10	0.58	3.49
ЗР-3	0.03	474.89	0.05	0.01	0.07
Всего:	1.46	1051.60	0.11	1.54	9.23
Шлам					
ШЛ.ОР	0.09	302.61	0.03	0.03	0.16
ШЛ.ФР	0.38	583.30	0.06	0.22	1.34
Всего:	0.47	531.34	0.05	0.25	1.50
ВТР	0.09	316.62	0.03	0.03	0.17
ЗСР	0.33	288.77	0.03	0.10	0.58
Неустановленные потери					2.06

Рассмотренные критерии оценки угля и ПСУ как сырья редкоземельных элементов основаны на прогнозе современного спроса и предложений. В то же время уровень содержаний промышленно ценных элементов может оцениваться и с учетом близости минеральной матрицы угля или угольной золы к микроэлементному составу промышленных типов руд, используя при этом максимальные промышленные содержания в рудах [33, 35–37]. Это, в первую очередь, касается редких, редкоземельных, цветных, благородных и радиоактивных металлов. Например, исследования вышеприведенных авторов позволяют определять минимально-промышленные содержания для REY (при зольности 10–20%) в золе –  $\Sigma TR_2O_3$  – 400 г/т, а углях – 340 г/т. При таком же пороге зольности минимальные промышленные содержания, соответственно, составляют (г/т): для Cu – 100 и 10–20; Zn – 500 и 50–100; Mo 100 и 10–20; Ag и Au – в золе 0.2–10 и 0.1.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование металлоносных угленосных отложений восточного Приамурья на рубеже мела и палеогена происходило в обстановке крупных динамических преобразований, связанных с

**Таблица 3.** Содержание редких рассеянных, тугоплавких и радиоактивных элементов в углях центральной части Райчихинского месторождения и продуктах его сгорания, г/т

Элемент	УР (+10)	Содержание в ПСУ							ПСУ	Кларк*	
		ШР (+10)	ШР (-10)	ЗР-1	ЗР-2	ЗР-3	ШЛ.ОР	ШЛ.ФР			ВТР
<b>Редкие рассеянные элементы (РРЭ)</b>											
Rb	18.64	132.60	38.03	30.82	31.80	16.98	9.46	24.62	6.84	68.61	10.00
Ga	12.15	37.90	27.95	36.45	38.80	19.94	23.33	41.21	1.41	31.79	5.50
Ge	3.42	2.69	8.89	19.13	20.99	28.27	23.27	40.10	4.09	7.84	2.00
Hf	1.42	5.00	4.97	7.30	7.21	2.66	1.35	5.22	0.20	5.07	1.20
V	40.02	92.17	72.70	99.48	93.69	43.73	38.51	87.54	3.72	80.23	22.00
Se	0.61	<0.001	1.04	2.22	6.44	15.94	42.41	51.14	1.40	1.63	1.00
Σ РРЭ	76.26	270.36	153.58	195.40	198.93	127.52	138.33	249.83	17.66	195.17	—
<b>Редкие тугоплавкие элементы (РТЭ)</b>											
Cr	30.39	54.24	39.77	64.42	54.58	47.47	163.10	80.14	11.25	46.40	15.00
Zr	59.35	199.02	193.30	279.09	270.58	97.07	44.53	176.76	6.09	198.04	35.00
Nb	8.56	20.38	16.71	22.62	23.08	7.37	3.93	14.22	0.47	18.10	2.20
Mo	1.10	4.03	7.04	14.00	12.40	22.70	37.11	29.75	3.52	6.74	3.30
Ta	0.41	1.63	1.22	1.65	1.70	0.45	0.26	0.89	<0.001	1.37	0.26
W	0.91	4.32	6.60	6.52	7.32	11.93	5.70	8.77	5.70	5.88	1.20
Σ РТЭ	100.72	283.62	264.64	388.30	369.66	186.99	254.63	310.53	27.03	276.53	—
<b>Редкие радиоактивные элементы (РЭ)</b>											
Th	5.48	18.34	21.30	33.33	32.59	12.00	10.17	25.49	0.75	20.86	3.3
U	1.50	4.94	5.98	9.21	8.88	3.72	2.67	5.88	1.96	5.77	2.9
Σ РЭ	6.98	23.28	27.28	42.54	41.47	15.72	12.84	31.37	2.71	26.63	—

\*Значение кларка по М.П. Кетрис и Я.Е. Юдович [31].

неотектоническим этапом развития региона. Они выражались в блоковых перемещениях в пределах Туранского массива при колебательном типе движений на восточной окраине Зейско-Буреинского осадочного бассейна. В зоне контрастного сопряжения Бурейского поднятия и Куприяно-Райчихинского предгорного прогиба это привело к резкому усилению эрозии области сноса с размывом кор выветривания каолинового типа. Бы-

ли вскрыты и переотложены коренные источники редкоземельных, рассеянных, цветных и благородных металлов, основной объем которых в составе терригенных осадков последовательно перемещался в раннем кайнозое по палео-Бурее вплоть до выхода на Зейско-Бурейскую равнину с локализацией в пролювиально-аллювиальных и озерно-болотных отложениях дельты реки.

**Таблица 4.** Среднее весовое и процентное содержание редких рассеянных, тугоплавких и радиоактивных элементов в продуктах сгорания углей центральной части Райчихинского месторождения

Элемент	Содержание в ПСУ						
	шлак		зола-уноса		шлам		всего
	г/т	%	г/т	%	г/т	%	
РРЭ	195.00	89.60	195.61	7.80	229.19	0.26	100
РТЭ	271.30	89.90	377.62	6.90	300.18	3.20	100
РЭ	25.70	91.10	41.67	5.30	27.94	3.60	100
Σ РМ	492.00	92.00	614.90	6.20	556.55	1.80	100

Процесс миграции рудных компонентов был многостадийным, обусловленный многократными проявлениями тектонической активности региона, что приводило к частому смещению палео-Бурей, переуглублению русла реки, многократному перемыву осадков, в котором значительная роль принадлежала наводнениям. Чередование режимов повышенной активности и стабилизации зоны сопряжения в системе поднятие-бассейн обусловили так же изменчивость палеографических условий в дельте палео-Бурей: эпизодическому возникновению и последующему размыву торфяных массивов, а также неравномерному обогащению рудными микрокомпонентами озерно-болотных отложений.

**Таблица 5.** Содержание цветных и благородных металлов в углях центральной части Райчихинского месторождения и продуктах его сгорания, г/т

Элемент	УР (+10)	Содержание в ПСУ							ПСУ	Кларк*	
		ШР (+10)	ШР (-10)	ЗР-1	ЗР-2	ЗР-3	ШЛ.ОР	ШЛ.ФР			ВТР
<b>Тяжелые цветные металлы (ТЦМ)</b>											
Co	5.45	30.20	51.30	82.15	76.67	35.54	48.06	35.70	34.08	45.48	4.20
Ni	48.57	70.70	86.92	127.72	115.43	74.38	164.82	95.30	163.05	83.91	9.00
Cu	19.86	43.43	44.99	68.61	57.94	99.55	812.88	488.52	286.21	54.25	15.00
Zn	44.97	77.58	152.40	314.40	387.78	696.63	971.21	885.92	1891.96	155.05	18.00
Sn	1.85	2.67	3.54	6.55	9.03	11.38	27.26	32.89	0.36	3.90	0.79
Sb	0.30	0.65	2.97	8.61	7.72	19.62	46.92	45.27	0.57	3.16	0.84
Hg	0.04	0.24	0.42	0.48	0.46	0.79	0.71	0.69	0.39	0.37	0.10
Pb	14.53	8.38	174.55	714.32	596.21	2312.01	3694.80	2600.54	78.50	187.40	6.60
ΣТЦМ	135.57	233.85	517.09	1322.84	1251.24	3249.90	5766.66	4184.83	2455.12	533.51	—
<b>Легкие цветные металлы (ЛЦМ)</b>											
Li	6.40	23.17	20.54	27.22	28.65	10.64	5.12	17.98	6.18	21.65	10.00
Be	1.89	7.70	14.13	20.70	20.88	7.76	5.00	10.88	5.95	12.24	1.20
Sr	106.62	372.08	775.23	1293.48	1233.24	427.45	190.77	508.50	581.05	660.62	120.00
Cs	2.60	16.73	4.98	3.63	3.66	1.91	1.05	2.60	0.73	8.74	4.11
Ba	312.61	1413.45	2353.20	4080.89	4076.36	1624.46	987.64	2729.74	147.14	2122.56	150
ΣЛЦМ	430.12	1833.13	3168.08	5425.92	5362.79	2072.22	1189.58	3269.70	741.05	2825.81	—
<b>Благородные металлы (БМ)</b>											
Ag	0.57	2.01	0.93	2.40	1.84	2.57	1.16	3.18	0.47	—	0.90

\*Значение кларка по М.П. Кетрис и Я.Е. Юдович [31].

Характеризуя в целом Райчихинское месторождение (по крупнообъемной пробе), можно отметить преобладание в углях (г/т)  $LREY$  (52.61) при пониженных значениях  $MREY$  (19.97) и низких  $HREY$  (3.61). Среди них критические элементы составляют 30.01 г/т при близких концентрациях избыточных (30.58 г/т). При этом в углях и ПСУ отмечается преобладание лантаноидов цериевой группы ( $La_N/Yb_N$ ), которое изменяется от 7.10 до 12.60. В диаграмме хондрит-нормализованных содержаний лантаноидов в углях и ПСУ четко выражена отрицательная аномалия  $Eu$ , характерная для магматических пород кислого состава, что подтверждает связь  $REY$  с гранитоидами Бурейского поднятия (рис. 11).

Общие параметры редкоземельной минерализации пласта “Верхний” Райчихинского месторождения были детализированы с учетом опробования разреза, включая вмещающие породы. Существенные различия концентраций  $REY$  в углях и породах вскрыши во многом связаны с различиями в составе органического материала, образованного на месте и привнесенного в процессе катастрофических наводнений [38, 39]. В центральной части месторождения  $REY$  обогащены метровые интервалы угля в почве пласта

с содержанием 92–217 г/т, реже – в кровле (до 77.31 г/т) с концентрациями  $REY$  15.98–233.11 г/т. В средней части разреза пласта с содержанием  $REY$  в туфах до 38.95 г/т резко повышается значение  $KP(C_{out})$ , что, по-видимому, связано с понижением содержания избыточных элементов в углях.

На окраине месторождения резко повышен фон металлоносности углей на участке “Вятка”. Значение  $REY$  здесь колеблется от 607.69 до 1830.04 г/т с наиболее обогащенными интервалами углей в кровле и почве пласта. При этом в

**Таблица 6.** Среднее весовое и процентное содержание ЦМ в продуктах сгорания углей центральной части Райчихинского месторождения

Металл	Содержание в ПСУ						
	шлак		зола-уноса		шлам		всего
	г/т	%	г/т	%	г/т	%	
ТЦМ	416.30	65.30	1327.87	11.60	4477.64	23.10	100
ЛЦМ	2692.80	87.40	5344.13	9.50	2884.60	3.10	100
ΣЦМ	3109.10	86.20	6672.00	10.20	7362.24	3.60	100

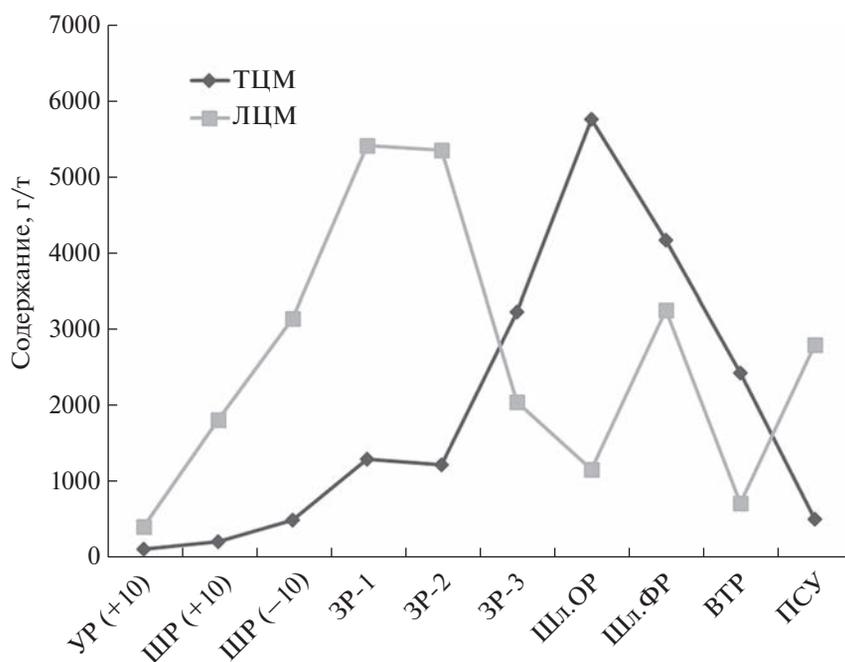


Рис. 9. Распределение цветных металлов в углях центральной части Райчихинского месторождения и продуктах его сгорания.

кровле, по-видимому, значительная роль в обогащении углей связана с туфами, в которых REY составляет 802.55 г/т.

Распределение других элементов в ПСУ более разнообразное. Редкие рассеянные (Rb, Ga, Ce, Hf, V, Se), тугоплавкие (Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, W) и радиоактивные (Th, U) концентрируются, как и лантаноиды, преимущественно в золе-уноса в количестве от 5.30 до 7.8%. Цветные металлы преобладают в двух фракциях: тяжелые цветные (Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Hg, Pb) наиболее распространены в шламе (23.10%) и золе-уноса (11.60%), а легкие (Li, Be, Sr, Cs, Ba) – в золе-уноса (9.50%) и шламе (3.10%). Благородные металлы (Au, Ag) концентрируются в основном в золе-уноса, соответственно, в количествах 6.20 и 8.10%. Оценивая

Таблица 7. Среднее весовое и процентное содержание БМ в продуктах сгорания углей центральной части Райчихинского месторождения

Металл	Содержание Au и Ag в ПСУ						
	шлак		зола-уноса		шлак		всего
	г/т	%	г/т	%	г/т	%	
Au*	0.22	90.40	0.31	6.20	0.47	3.40	100
Ag	1.30	88.60	2.19	8.10	2.81	3.30	100
ΣБМ	1.52	88.60	2.50	8.00	3.28	3.40	100

\* Определение Au выполнено в пробирной лаборатории Института геологии и природопользования ДВО РАН.

условия накопления вышеприведенных рудных компонентов в ПСУ Райчихинского месторождения, следует отметить, что наиболее продуктивной фракцией локализации этих рудных микрокомпонентов служит зола-уноса.

В схеме современных генетических типов обогащения REY угольных бассейнов [1] райчихинские угли можно отнести к двум типам: терригенному и комбинированному – терригенно-вулканогенному. Терригенный тип формировался на стадии торфяной залежи с поступлением REY поверхностными водами системы р. Буря. Транспортировка их осуществлялась в ионном виде, коллоидах, а также в форме обломков горных пород и минералов. До 70% обломков пород представлены гранитоидами кислого состава Бурейского поднятия (рис. 11). Минеральные разновидности из питающих провинций Бурейского поднятия (касситерит, вольфрамит, золото, антимонит, висмутин, циркон, ксенотим, фергюсонит) присутствуют в углях и ПСУ. Подвижные формы REY (до 90%) связаны с органическим веществом [40].

В комбинированном терригенно-вулканогенном типе REY поступали в основном на стадии формирования торфяника в обстановке вулканической деятельности в сопредельном Сихотэ-Алинском орогенном поясе, что приводило к периодическому привносу пирокластики, обогащенной REY. В дальнейшем, в процессе диагенеза, происходило выщелачивание редкоземельных

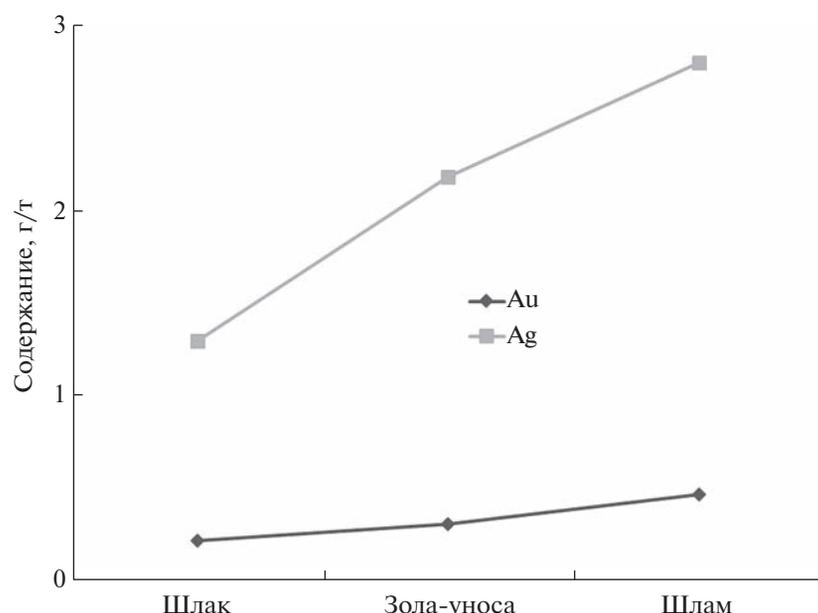


Рис. 10. Распределение Au и Ag в продуктах сгорания углей центральной части Райчихинского месторождения.

элементов из туфов (тонштейнов) с обогащением соседних горизонтов угля [12].

Взаимодействие растворенных микроэлементов с органической средой и механизмы их накопления опираются на результаты совместных исследований [41–43]. Н.Г. Куимова и соавт. на основании изучения низинного торфа р. Зeya (Приамурье) установила, что концентратом и

носителем золота в торфяной залежи являются гуминовые кислоты, накапливающие до 70% от его общего содержания, а 30% – в негидролизуемой части органического вещества. Была установлена возможность восстановления ионного золота до элементного состояния размерностью 200–600 нм с последующим отложением его в виде пленок и агломератов.

Таблица 8. Характеристика углей в центральной части Райчихинского месторождения

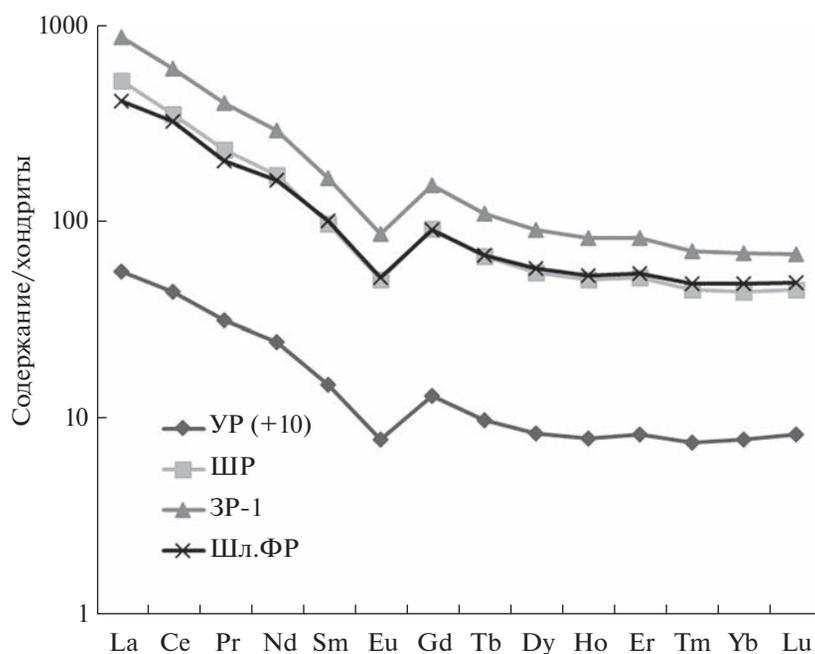
Участок “Северо-восточный центральный 1”				Участок “Северо-восточный центральный 2”			
мощность, м	порода	сумма REY, г/т	КП(C <sub>outl</sub> )	мощность, м	порода	сумма REY, г/т	КП(C <sub>outl</sub> )
0.5	Глина	34.95	0.56	3.0	Песок	115.98	0.53
0.5	Уголь	39.60	0.66	1.5	Глина	233.11	0.41
0.5	Туф	38.95	0.63	0.4	Уголь	77.31	0.62
0.5	Уголь	38.13	0.50	0.4	Уголь	24.57	0.53
0.5	Уголь	24.42	0.58	0.4	Уголь	25.48	0.34
0.5	Туф	23.63	0.50	0.5	Туф	23.51	0.39
0.5	Уголь	10.42	0.67	0.4	Уголь	23.56	0.42
0.5	Уголь	13.06	0.70	0.5	Уголь	14.03	0.50
0.5	Уголь	36.63	0.42	0.4	Уголь	26.08	0.40
0.5	Туф	35.03	0.51	0.4	Уголь	15.08	0.45
0.5	Уголь	16.98	0.65	0.5	Уголь	35.29	0.46
0.5	Уголь	44.64	0.47	0.5	Уголь	27.64	0.47
0.5	Уголь	92.47	0.47	0.3	Уголь	217.44	0.33
0.5	Глина	97.02	0.63	0.4	Уголь	135.37	0.45

**Таблица 9.** Характеристика углей на южной окраине Райчихинского месторождения

Участок “Вятка”, точка 20				Участок “Широкий 2”, точка 1			
мощность, м	порода	сумма REY, г/т	КП(C <sub>outl</sub> )	мощность, м	порода	сумма REY, г/т	КП(C <sub>outl</sub> )
1.0	Глина	339.52	0.46	1.5	Уголь	77.20	0.47
0.2	Орг в-во	713.93	0.61	0.5	Туф	21.19	0.47
0.2	Глина	936.57	0.53	0.5	Уголь	41.77	0.50
0.6	Уголь	726.77	0.46	0.5	Уголь	45.42	0.51
0.6	Уголь	745.69	0.40	0.5	Уголь	32.14	0.41
0.6	Уголь	607.79	0.46	Участок “Широкий 2”, точка 2			
0.5	Глина	111.09	0.45	0.5	Уголь	782.05	0.68
Участок “Вятка”, точка 21				0.5	Уголь	118.03	0.37
1.5	Глина	477.98	0.48	0.5	Уголь	91.46	0.42
0.5	Уголь	1830.04	0.57	0.5	Уголь	41.34	0.54
0.05	Туф	802.55	0.41				
0.5	Уголь	132.59	0.46				
0.5	Уголь	383.13	0.42				

Л.М. Павловой и соавт. [42] изучена сорбция химических элементов из многокомпонентных растворов биомассой микроскопических грибов. Установлено, что максимальным извлечением (85–100%) всеми штаммами грибов из разбавленных растворов обладают преимущественно Bi, Sn, Pb, Hg, Fe, а из концентрированных – Bi, Sn, Fe, Pb, Cr, Sb (75–100%). В меньшей мере (до 50%) извлекаются Mn, Co, As, Sr, Ni, меньше Cu, V, Cd,

Zn (из растворов с высокой концентрацией), Sb и Se (из растворов с низкой концентрацией элементов). В последующей работе [43] с исследованиями сорбции элементов-примесей компонентами бурых углей показано, что на начальной стадии биомасса микроскопических грибов, за счет полного обмена, хелатирования и восстановительных реакций, способна фиксировать значительные объемы элементов, поступающих с кис-

**Рис. 11.** Диаграмма хондрит-нормализованных содержаний REY в углях Райчихинского месторождения и продуктах его сгорания.

лыми дренирующими растворами. В результате этого могут образоваться нуль-валентные частицы. В дальнейшем существенную роль в сорбции элементов начинают играть гуминовые кислоты, которые за счет ионного обмена могут фиксировать большие количества Cu, Cr, Zn, Co, Ni, Pb и Fe, но с образованием органоминеральных соединений. Это позволяет считать, что на буровой стадии, в отличие от торфяной, сорбируется гораздо меньше элементов в основном по механизму межмолекулярных взаимодействий.

При рассмотрении эволюции форм нахождения лантаноидов в процессе углеобразования С.И. Арбузовым и соавт. [18] было установлено, что на стадии торфообразования преобладают подвижные формы органических соединений, а минеральная составляющая присутствует в виде устойчивых редкоземельных элементов. На буровой стадии также доминируют органические соединения лантаноидов хелатного типа при второстепенной роли минеральных форм. Последующие преобразования органического вещества в процессе углефикации, по мнению этих исследователей, приводят к образованию аутигенных минералов.

Перспективы вовлечения в освоение углей и золы угольных месторождений, подобных Райчихинскому, во много зависят от экономической конъюнктуры этого вида сырья. V. Seredin и S. Dai [1] отмечают, что существующие цены на REY при мощности угольных пластов более 5 м могут быть пригодны для селективной отработки с содержанием REY 800–900 г/т, а в золе – при  $REY \geq 1000$  г/т. При этом следует иметь в виду, что среднее суммарное содержание REY в углях мира, основанное на средней индивидуальной концентрации лантаноидов и иттрия [31], оценивается (г/т): в 65.5, в углях США – 62.1 [44], а Китая – 137.9 [45]. В то же время среднемировые концентрации REY в угольной золе составляют 404 г/т, что сопоставимо с некоторыми рудами коренных месторождений редкоземельного сырья.

Учитывая это, ранее указанные исследователи предлагают установить минимально промышленный порог для REY в углях и золе определенным уровнем зольности. В частности, при зольности угля 10–20%, присущей Ерковецкому, Райчихинскому и Архаро-Богучанскому месторождениям Приамурья, минимально-промышленные содержания  $\Sigma TR_2O_3$  могут быть определены (г/т): для золы – 400, а для угля – 340. Также вполне приемлемо для освоения выглядят содержания ряда цветных, редких и благородных металлов. Учитывая, что они концентрируются в золе-уноса, можно разрабатывать условия их извлечения из угольных месторождений, соответственно, с REY. Указанный методический подход оценки промышленно-ценных микроэлементов апробиро-

ван при исследовании металлоносных углей Дальнего Востока. С учетом ранее приведенных материалов они показывают ориентиры, нацеленные на создание на востоке России минерально-сырьевой базы редкоземельных, редких, цветных и других ценных металлов, связанных с угленосными отложениями.

Значительная часть дальневосточных месторождений и проявлений редкоземельной минерализации расположена в пределах Цзямусы-Бурейского и Ханкайского континентальных массивов Центрально-Азиатского складчатого пояса или в зонах его сопряжения в эрозионно-тектонических депрессиях (прогибах). Континентальные массивы – это глубоко эродированные структуры, неоднократно переживавшие периоды стабилизации с формированием в мезозое кор выветривания химического типа. Примером их может служить месторождение Лонгнан (КНР). Производные рудопроявления такого типа, связанные с размывом кор выветривания, развиты и в угольных бассейнах Приморья и Приамурья [1, 13, 20, 46]. На российской территории в пределах этих массивов можно прогнозировать редкоземельную минерализацию в корах выветривания и продуктах их переотложения (бурые угли и вмещающие породы), терригенного, терригенно-вулканогенного комбинированного, инфильтрационного типов с наложенными низкотермальными процессами, с нисходящими и восходящими потоками подземных вод.

## ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали тесную связь питающих провинций Бурейского поднятия и областей угленакпления Зейско-Бурейского осадочного бассейна. Накопление рудных микрокомпонентов происходило на торфяной стадии с привносом вулканического пепла с прилегающей к поясу территории Приамурья. Эти события обусловили наличие двух типов обогащения райчихинских углей REY: терригенного, связанного с поступлением рудных микрокомпонентов с поверхностными водами, и комбинированного – терригенно-вулканогенного – с привносом акцессорных минералов вулканитов. Установлено, что лантаноиды в продуктах сторания доминируют в золе-уноса и частично в шламе, а цветные и благородные металлы – наращивают минерализацию преимущественно в шламе.

2. На ранней стадии формирования торфяной залежи процессы накопления рудных микрокомпонентов проходили по двум направлениям: с локализацией кластогенно-минеральных форм за счет привноса в водной среде и сорбции элементов биомассой из рудных растворов. На основании экспериментальных исследований установлено, что биомасса (в частности, микроскопиче-

ские грибы из современных торфов) на начальной стадии может фиксировать значительное количество элементов, поступающих с кислыми растворами. В дальнейшем существенная роль в сорбции элементов принадлежит гуминовым кислотам.

3. Оценка REY райчихинских углей исследована на участках по отдельным горизонтам пласта. Установлено, что в центре месторождения отмечается три горизонта с повышенными значениями коэффициента перспективности: верхний и нижний – за счет общих повышенных значений REY, средний – обогащенный тяжелыми REY, по-видимому, из тонштейнов. На южной окраине месторождения при уменьшении мощности пласта в его кровле отмечаются наиболее высокие значения REY.

4. Оценка рудоносности райчихинских углей определяется также возможностью извлечения ряда редких, цветных и благородных металлов в качестве побочных продуктов. Наряду с этим заслуживает внимание более детальное изучение выделенных перспективных горизонтов пород кровли и подошвы.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Штареву и В.Е. Зазулину (ИТиГ ДВО РАН, г. Хабаровск) – за проведение измерений содержания металлов в твердых объектах методом ИСП-МС, В.О. Крутиковой (ИТиГ ДВО РАН, г. Хабаровск) – за проведение микронзондовых исследований, А.С. Сегреневу (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) – за выполнение аналитических работ по определению химического состава углей, Е.Н. Воропаевой (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) – за минералогические исследования фракций угля и ПСУ, В.Н. Борисову (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) – за выполнение опытных работ по выделению из углей минеральных фракций; Е.А. Копчинской (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) – за определение общего и органического углерода в углях, Т.В. Артеменко (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) – за участие в построении минерагенической схемы и Т.В. Дехнич (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) – за оформление статьи.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00116, <https://rscf.ru/project/22-27-00116/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seredin V.V., Dai S.* // Int. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 67.
2. *Кременецкий А.А., Архипова Н.А.* // Разведка и охрана недр. 2012. № 9. С. 83.

3. *Dai S., Finkelman R.B.* // Int. J. Coal Geology. 2018. V. 186. P. 155.
4. *Кременецкий А.А., Калиш Е.А.* // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 3.
5. *Seredin V.V.* // Int. J. Coal Geology. 1996. V. 30. P. 101.
6. *Середин В.В.* // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. № 1. С. 43. [Geology of Ore Deposits, 2004. V. 46. № 1. P. 36.]
7. *Seredin V.V., Finkelman R.B.* // Int. J. Coal Geology. 2008. V. 76. P. 253.
8. *Сорокин А.П., Чантурия В.А., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М.* // ДАН. 2012. Т. 446. № 6. С. 672. [Doklady Earth Sciences, 2012. V. 446. № 2. P. 1215. <https://doi.org/10.1134/S1028334X12100182>].
9. *Сорокин А.П., Сорокина А.Т., Каплун В.Б., Рождествина В.И., Попов А.А., Артеменко Т.В.* // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36. № 5. С. 3. [Russian Journal of Pacific Geology, 2017. V. 11, №. P. 315. <https://doi.org/10.1134/S1819714017050050>]
10. *Сорокин А.П., Белозеров Н.И., Попов А.А.* // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 5. С. 33. [Russian Journal of Pacific Geology, 2021. V. 15. № 5. P. 417. <https://doi.org/10.1134/S1819714021050092>. <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2021-40-5-33-43>]
11. *Кузеванова Е.В.* Металлоносность углей кайнозойских бурогольных месторождений Приморья: автореф. дис. канд. геол.-минер. наук. СПб: ВСЕГЕИ, 2014. 26 с.
12. *Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Shal'dybin M.V., Belaya E.V., Spears D.A.* // Int. J. Coal Geology. 2016. V. 153. P. 99.
13. *Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Soktoev B.R., Chekryzhov I.Y., Popov N.Y., Spears D.A.* // Ore Geology Reviews. 2021. V. 139. P. 104537.
14. *Середин В.В.* // Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 320. № 6. С. 1446.
15. *Арбузов С.И., Кикина Е.В., Чекрыжов И.Ю., Блохин М.Г., Иванов В.В., Зарубина Н.В., Sun Y.Zh., Zhao C.L.* // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения, 19–22 сент. 2017 г., Благовещенск: [сб. докл.]. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С. 95–99.
16. *Вялов В.И., Кузеванова Е.В., Нелюбов П.А., Змиевский Ю.П., Ключарев Д.С.* // Разведка и охрана недр. 2010. № 12. С. 53.
17. *Seredin V.V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I.Yu.* // Appl. Geochem. 2013. V. 31. P. 1.
18. *Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенко С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г.* // ХТТ. 2019. № 1. С. 3–25. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010026>. <https://doi.org/10.1134/S002311771901002X>]
19. *Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Ivanov V.P., Spears D.A., Chekryzhov I.Y.* // Ore Geology Reviews. 2021. V. 132. P. 103986.
20. *Чекрыжов И.Ю., Нечаев В.П., Трач Г.Н., Трач Д.А.* Горный журнал. 2018. № 2. С. 35.

21. *Рождествина В.И., Сорокин А.П.* // Тихоокеанская геология. 2010. Т. 29. № 6. С. 26. [Russian Journal of Pacific Geology, 2010. V. 15. № 5. P. 417. <https://doi.org/10.1134/S1819714010060035>].
22. *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. V. 54. № 7. P. 671. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.06.003>].
23. *Васильев И.А., Капанин В.П., Ковтонюк Г.П., Мельников В.Д., Луэнов В.Л., Данилов А.П., Сорокин А.П.* Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. Благовещенск: ПКИ “Зея”, 2000. 168 с.
24. *Эйриш Л.В.* Металлогения золота Приамурья (Амурская область, Россия). Владивосток: Дальнаука, 2002. 194 с.
25. *Вьюнов Д.Л.* Прогнозно-геохимическая оценка металлоносности Верхнего Приамурья: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук: Благовещенск: Амур. комплекс. НИИ ДВО РАН, 2005. 102 с.
26. *Волкова Ю.Р., Шадрина Н.И., Петрук Н.Н.* Карта полезных ископаемых. 1: 1000000. Лист М-52 (Благовещенск). Дальневосточная серия. СПб: Картфка ВСЕГЕИ, 2012.
27. *Сорокин А.П., Конюшок А.А.* // ДАН. 2018. Т. 483. № 6. С. 662. [Doklady Earth Sciences, 2018. V. 483. № 2. P. 1571. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18120218>. <https://doi.org/10.31857/S086956520003452-0>].
28. *Сорокин А.П., Чантурия В.А., Агеев О.А., Дугин С.В.* // ХТТ. 2020. № 4. С. 8-20. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 4. P. 196. <https://doi.org/10.3103/S0361521920040072>. <https://doi.org/10.31857/S0023117720040076>].
29. *Сорокин А.П., Агеев О.А.* Устройство для получения разделенных продуктов сгорания углей. Пат. 2699642 РФ // Б.И. 2019. № 25. С. 9.
30. *Шпирт М.Я.* Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1986. 255 с.
31. *Ketris M.P., Yudovich Y.E.* // Int. J. Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135.
32. *Kingsnorth D.J.* An Overview of the Rare Earth Market. IMCOA. 2009. <http://www.ggg.gl/userfiles/file/Reports/GGG%20Annual%20Report/202009.pdf>.
33. *Неженский И.А., Вялов В.И., Мирхалевская Н.В., Чернышев А.А.* // Региональная геология и металлогения. 2013. 54. С. 99.
34. *Вялов В.И., Богомолов А.Х., Шишов Е.П., Чернышев А.А.* // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 256.
35. *Вялов В.И., Ларичев А.И., Кузеванова Е.В., Богомолов А.Х., Гамов М.И.* // Региональная геология и металлогения. 2012. № 51. С. 96.
36. *Вялов В.И., Неженский И.А., Балахонова А.С., Шишов Е.П.* // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 18.
37. *Вялов В.И., Наставкин А.В.* // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 5. P. 314. <https://doi.org/10.3103/S0361521919050112>. <https://doi.org/10.1134/S0023117719050116>].
38. *Sorokin A.P., Konyushok A.A., Kuz'minykh V.M., Dugin S.V.* // Minerals. 2021. V. 11. P. 682.
39. *Сорокин А.П., Носкова Л.П.* // ХТТ. 2021. № 6. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2021. V. 55. № 6. P. 357. <https://doi.org/10.3103/S0361521921060136>. <https://doi.org/10.31857/S002311772106013X>].
40. *Радомская В.И., Шумилова Л.П., Носкова Л.П., Сорокин А.П., Павлова Л.М., Иванов В.В.* // ХТТ. 2023. № 1. С. 22. [Solid Fuel Chemistry, 2023. V. 57. № 1. P. 20. <https://doi.org/10.3103/S0361521923010068>. <https://doi.org/10.31857/S0023117723010061>].
41. *Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Сорокин А.П., Носкова Л.П., Сергеева А.Г.* // Литосфера. 2011. № 4. С. 131.
42. *Павлова Л.М., Шумилова Л.П., Радомская В.И., Сорокин А.П., Иванов В.В.* // ДАН. 2019. Т. 488. № 4. С. 425 [Doklady Earth Sciences, 2019. V. 488. № 2. P. 1178. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19100088>. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524884425-428>].
43. *Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Сорокин А.П., Радомский С.М.* // ДАН. 2020. Т. 492. № 2. С. 57. [Doklady Earth Sciences, 2020. V. 492. № 2. P. 438. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20060148>. <https://doi.org/10.31857/S2686739720060146>].
44. *Finkelman R.B.* // Organic geochemistry / Eds. M.H. Engel, S. Masco.— New York: Plenum. 1993. P. 593.
45. *Dai S. Li D., Chou C.-L., Zhao L., Zhang Y., Ren D., Ma Y., Sun Y.* // Int. J. Coal Geology. 2008. V. 74. P. 185.
46. *Сорокин А.П., Конюшок А.А., Кузьминых В.М., Артеменко Т.В., Попов А.А.* // Геотектоника. 2019. № 2. С. 33. [Geotecton, 2019. V. 53. № 2. P. 193. <https://doi.org/10.1134/S0016852119020092>. <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019233-45>].

УДК 552.576.1+550.428:550.4.02

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИОЦЕНОВЫХ БУРЫХ УГЛЯХ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)

© 2023 г. В. И. Радомская<sup>1,\*</sup>, Л. П. Шумилова<sup>1,\*</sup>, Л. П. Носкова<sup>1,\*</sup>, А. П. Сорокин<sup>1,\*</sup>,  
Л. М. Павлова<sup>1,\*</sup>, С. В. Дугин<sup>1,\*</sup>, Б. Р. Соктоев<sup>2,\*\*</sup>, А. В. Поселюжная<sup>3,\*\*\*</sup>, В. В. Иванов<sup>3,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 675000 Благовещенск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690000 Владивосток, Россия

\*e-mail: radomskaya@ascnet.ru

\*\*e-mail: bulat2670@mail.ru

\*\*\*e-mail: d159327@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Исследованы концентрации, формы нахождения и особенности локализации редкоземельных элементов в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Амурская область). Суммарное содержание редкоземельных элементов в исследуемых углях (97.43 мг/кг) превышает кларк в полтора раза; количество легких лантаноидов (74.57 мг/кг) превалирует над тяжелыми (7.68 мг/кг). Главными концентраторами лантаноидов в миоценовых бурых углях являются гуминовые кислоты. В водорастворимой, ионообменной, силикатной и дисульфидной формах количество редкоземельных элементов не превышает 5% от валового содержания, за исключением скандия, 22% которого связано с силикатными минералами, такими как глины.

Ключевые слова: *бурые угли, экстракция, формы нахождения редкоземельных элементов*

DOI: 10.31857/S0023117723010061, EDN: IVPNCL

Одной из важных задач геологии является выявление условий накопления редкоземельных элементов (РЗЭ) в углях, в том числе в промышленных концентрациях. К редкоземельным относятся элементы от лантана до лютеция (лантаноиды), скандий и иттрий. Все эти элементы имеют схожие химические и физические свойства. Лантаноиды подразделяются на две группы: легкие редкоземельные элементы (ЛРЗЭ) – от лантана до европия, и тяжелые редкоземельные элементы (ТРЗЭ) – от гадолиния до лютеция. Иттрий обычно группируют вместе с ТРЗЭ, а скандий – с ЛРЗЭ.

По физико-химическим свойствам (кислая среда, восстановительная обстановка) угли сильно контрастируют с окружающими породами и часто выступают в качестве геохимических барьеров для мигрирующих в растворах металлов [1]. Согласно [2] накопление РЗЭ в углях может происходить на всех стадиях их формирования. Формы локализации РЗЭ в углях до настоящего времени изучены недостаточно. К слабо исследованным в отношении РЗЭ относятся угольные

залежи Дальнего Востока, в частности буроугольное Сергеевское месторождение.

Целью исследования было определение концентрации, форм нахождения и особенностей локализации РЗЭ в миоценовых бурых углях (на примере Сергеевского месторождения).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сергеевское буроугольное месторождение расположено в 60 км от Благовещенска в северо-западном направлении. В геологическом отношении месторождение находится в юго-западной части Зейско-Буреинского осадочного бассейна и приурочено к северо-западному борту одноименного прогиба. Для исследования была использована объединенная проба бурого угля, образованная объединенная бороздовых проб, отобранных равномерно из угольного пласта мощностью 4.5 м на глубине 2 м от кровли. Уголь светло-коричневого цвета с матовым блеском; однородной структуры, с редкими включениями отпечатков

**Таблица 1.** Выход продуктов экстракции и их зольность

Продукт	Выход, % на сухой уголь	Зольность $A^d$ , %
Исходный уголь	100	17.5
Битум (бензольный), в том числе:	13.63	<0.5
воск	5.59	
смола	8.04	—
Гуминовые кислоты	64.5	7.8
Неорганический остаток угля	21.87	56.6

плоских стеблевых тканей; текстура трещиноватая, отдельность неясно-грубоплитчатая.

Для определения роли органического и минерального вещества в концентрировании РЗЭ из воздушно-сухой навески пробы исходного угля (У) последовательно выделяли следующие компоненты: битумы (Б), гуминовые кислоты (ГК) и неорганический остаток (НОС). Извлечение битумов осуществляли бензолом по методу Грефе до прекращения окрашивания свежей порции растворителя. Средняя продолжительность экстракции каждого образца составляла 24 ч. Полученные после отгона растворителя битумы разделяли экстракцией диэтиловым эфиром на восковую и смоляную фракции при температуре  $-5^{\circ}\text{C}$ . Полученный воск (В) и смолу (С) выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $35^{\circ}\text{C}$  для удаления остатков диэтилового эфира.

Гуминовые кислоты выделяли по ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85), согласно которому освобожденный от битумов уголь заливали щелочным раствором пиродифосфорнокислого натрия и выдерживали в течение 1 ч при постоянном встряхивании. Полученную смесь разделяли на твердую и жидкую фазы. Твердую часть угля обрабатывали 1%-ным раствором едкого натра в течение 2 ч при нагревании на водяной бане. Процесс повторяли многократно, центрифугируя образующуюся суспензию и объединяя основной раствор и промывные воды. Гуминовые кислоты осаждали из раствора 5%-ной соляной кислотой. Полученный осадок гуминовых кислот отфильтровывали, отмывали на фильтре до нейтрального уровня pH и высушивали. При этом фульвокислоты (ФК) остались в кислом фильтрате, полученном при осаждении ГК. Фильтрат имел светло-желтую окраску, что свидетельствовало о низкой концентрации ФК. В данном исследовании ФК не выделяли и в расчет не принимали, так как согласно [3] при содержании ГК в окисленной пробе угля Сергеевского месторождения, равном 74.5%, суммарный выход фракции ФК составил всего 5.2%. Использовали пробы неокисленного угля,

что обуславливает незначительный вклад ФК в концентрацию РЗЭ по сравнению с другими компонентами.

Неорганический остаток угля (НОС), не содержащий битумов и гуминовых кислот, отмывали дистиллированной водой от щелочи до нейтральной реакции и высушивали в сушильном шкафу при температуре  $105^{\circ}\text{C}$ . Выход продуктов экстракции и их зольность приведены в табл. 1.

РЗЭ в углях встречаются в форме карбонатов, фосфатов, силикатов, сульфатов, могут быть адсорбированы на поверхности минералов или образовывать соединения с органическим веществом углей. Для определения фракционного состава соединений РЗЭ был применен метод последовательной химической экстракции. Этот метод широко используется для определения форм элементов в твердых веществах, в частности, в почвах, донных отложениях и т.д. [4–6]. Методика химической деминерализации угля была предложена В. Радмахером [7] и усовершенствована Р.Б. Финкельманом [8, 9].

На вещество последовательно воздействуют различными реагентами, имеющими специфическое сродство к определенным минеральным формам. Формы элементов по-разному реагируют на растворители и экстрагенты, которые могут выщелачивать не одну фазу. Несмотря на это, метод последовательной химической экстракции дает надежную количественную информацию о формах нахождения элементов в субстрате.

Ионообменные формы элементов обычно определяют с помощью катионов с низкой энергией гидратации, таких как ион аммония. Также используют разбавленные соляную и уксусную кислоты, ацетат натрия. Применение 0.04 М хлорида гидроксилламмония в 25%-ной уксусной кислоте позволяет количественно определить долю РЗЭ, связанную с аморфными и кристаллическими оксидами железа, марганца и церия. Сульфиды из угля обычно выщелачивают с помощью азотной кислоты, в частности 2 М при  $25^{\circ}\text{C}$ , а элементы, связанные с силикатами, извлекают с помощью плавиковой кислоты. Для высвобождения элементов, связанных с органической матрицей, применяют такие окислители, как смесь концентрированных растворов азотной кислоты и перекиси водорода.

Первоначально была применена трехступенчатая процедура последовательной экстракции с использованием воды, ацетатно-аммонийного буфера и 10%-ной соляной кислоты. После каждой стадии экстракции твердый остаток отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре и использовали на следующем этапе экстракции. В результате чего из одной навески извлекали водорастворимые,

ионообменные, растворимые в соляной кислоте фракции РЗЭ, а также получали остаточную инертную фракцию.

Водорастворимая фракция представляет собой в основном элементы поровой воды. Для ее выделения суспензию угля в дистиллированной воде в соотношении Т:Ж = 1:10 периодически встряхивали в течение 18 ч. Ионообменную фракцию экстрагировали ацетатно-аммонийным буфером (рН 4.8) в течение 18 ч при комнатной температуре. В эту фракцию входят элементы, связанные с углем в виде ионообменных катионов. Твердый остаток, полученный после экстракции ацетатно-аммонийным буфером, обрабатывали 10%-ной соляной кислотой при соотношении Т:Ж = 1:40, нагревали до 70°C в течение 1 ч при периодическом перемешивании. При такой обработке экстрагируются соединения РЗЭ, находящиеся в виде хелатных комплексов в органической структуре угля, а также входящие в состав кислоторастворимых минералов, таких как карбонаты, оксиды и сульфаты. Элементы в остаточной инертной фракции угля присутствуют в виде силикатов, алюмосиликатов, сульфидов, нерастворимых оксидов, труднорастворимых фосфатов. Кроме того, по данным [10], остаточные РЗЭ могут быть прочно связаны с углеродной матрицей угля. Поэтому, для более полного определения форм нахождения РЗЭ в угле дополнительно была проведена четырехступенчатая экстракция 1 М ацетатом аммония, 3 М соляной кислотой, концентрированной плавиковой кислотой и 2 М азотной кислотой [10], каждый из этапов которой осуществляли при комнатной температуре в течение 18 ч.

Для идентификации пиков поглощения неорганической составляющей в ИК-спектрах проводили одностадийную обработку 1 М соляной кислотой исходного угля и полученной из него золы (У-1), для чего уголь прокалывали в муфельной печи, повышая температуру через каждые 0.5 ч на 50°C до 600°C. По достижении заданной температуры образец выдерживали 2 ч, после чего температуру в муфельной печи снижали до комнатной путем естественного охлаждения в течение 12 ч. Кроме того, для определения связи РЗЭ с типом растительности, формирующей уголь, полученную золу (У-1) обрабатывали 10%-ной уксусной кислотой при соотношении Т : Ж = 1 : 30 в течение 15 мин при комнатной температуре согласно [11–14].

Элементный состав твердых проб и фильтратов определяли в сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка) масс-спектральным (*X-7, Thermo Elemental*, США) и атомно-эмиссионным (*ICAP-61, Thermo Jarrell Ash*, США) с индуктивно

связанной плазмой методами анализа с использованием стандартных образцов. Если концентрации элементов были меньше предела обнаружения, при расчетах использовали значения, равные половине предела обнаружения [15].

Минеральный состав угля, золы и твердых продуктов после обработки соляной кислотой определяли на рентгеновском дифрактометре *Bruker D2 Phaser* с *Cu-K $\alpha$*  излучением при токе 10 мА и напряжении 30 кВ. Порошкообразные образцы сканировали в диапазоне 2 $\theta$ : от 8° до 70° с шагом 0.02°, при времени счета 1.5 с/шаг, шель расхождения (*DS*) составляла 1.0 мм. Нижний предел определения фаз – 1 мас. % (Учебно-научная лаборатория оптической и электронной микроскопии МИНОЦ “Урановая геология” НИ ТПУ, г. Томск).

Электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования выполняли в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *LYRA 3 XMH* с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) *AZtec X-Max 80 Standard* и программным обеспечением *AZtecFeature* для автоматизированного поиска и анализа РЗЭ-содержащих и других минеральных микрозерен. Тонкий слой материала угольных препаратов закрепляли токопроводящим скотчем на алюминиевых столбиках (аналитических обелисках).

ИК-спектрометрию выполняли с помощью ИК-Фурье-спектрометра *Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific)* в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Характеристика химического состава угля.* Миоценовые бурые угли Сергеевского месторождения относятся к среднезольными и малосернистым [3]. В табл. 2 приведены концентрации оксидов породообразующих элементов усредненной пробы углей и золы Сергеевского месторождения, а также средние значения содержаний оксидов для углей Китая и США. В углях Сергеевского месторождения преобладают оксиды алюминия и кремния, в меньшей степени оксиды железа и кальция. Но по сравнению со средними значениями для китайских углей, содержание  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  несколько ниже, а  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  – выше, чем в углях Китая.

Зольный состав исследуемого угля (У-1) характеризуется высоким содержанием  $Al_2O_3$  (30%) и  $SiO_2$  (38.46%). Их соотношение ( $Al_2O_3/SiO_2 < 0.8$ ) указывает на наличие в минеральной части кварцевых, кремнистых пород и глинистых компонентов. Повышенное содержание Са в золе сви-

**Таблица 2.** Содержание оксидов петрогенных элементов в углях и золе углей Сергеевского месторождения, США и Китая, %

Образец	SiO <sub>2</sub>	S	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Исходный уголь (У)	7.30	0.18	0.15	4.16	1.44	0.04	0.41	2.42	0.04	0.20	0.05
Уголь после обработки соляной кислотой (Ук)	3.83	0.098	0.082	3.10	0.14	0.001	0.015	0.05	0.005	0.035	0.0068
Исходная зола (У-1)	38.46	1.20	1.10	30.0	10.6	0.27	0.94	10.9	0.069	0.31	0.068
Деминерализованная зола (У-1к)	—	0.037	0.70	2.30	0.31	0.003	0.056	0.072	0.045	0.19	0.0083
Угли США [9]	5.80	—	0.13	2.80	1.90	0.006	0.18	0.64	0.11	0.22	0.098
Угли Китая [16]	8.47	—	0.33	5.98	4.85	0.015	0.22	1.23	0.16	0.19	0.092

детельствует о наличии в углях органоминеральных комплексов в виде гуматов [17] и минералов, содержащих кальций, что согласуется с распределением кальция в продуктах экстракции – гуматах, восках, смолах, НОС (табл. 5).

В золе соотношение  $CaO + MgO - Fe_2O_3 / CaO + MgO + Fe_2O_3$  имеет положительное значение (1.2). Вероятно, в данной пробе карбонатная минерализация преобладает над сульфидной. Это подтверждается также данными по содержанию серы в исходных угле (У) и золе (У-1). Согласно [18], в области температур 550–600°C завершается процесс фазовых превращений сульфидов железа до магнетита-гематита; например, окисление пирита происходит по следующей схеме:  $4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 \uparrow + 2Fe_2O_3$ . При наличии значительного количества сульфидов железа в исходном угле содержание серы в золе должно уменьшиться. Расчеты показывают, что при отжиге угля при 600°C содержание серы в золе эквивалентно ее содержанию в угле (с учетом зольности), что свидетельствует о сульфатной форме серы.

В табл. 3 приведены инфракрасные полосы поглощения органических и минеральной фракций компонентов угля. Для лучшей идентификации минералов в углях с помощью ИК-спектроскопии была проанализирована зола, полученная при сжигании при 600°C (У-1), а также уголь, обработанный соляной кислотой (Ук).

Анализ полученных ИК-спектров показал, что во всех образцах в области 3100–3700 см<sup>-1</sup> отмечаются валентные колебания ОН-групп, связанных водородными связями. Острый дублет при 3689 и 3619 см<sup>-1</sup> в угле и неорганическом остатке был отнесен к каолиниту. Инфракрасная спектроскопия чувствительна к структуре глинистых минералов; после термической обработки в золе угля фиксируется отсутствие полос ОН-групп каолинита (3696, 3619 и 913 см<sup>-1</sup>). В области спектра от 3000 до 2700 см<sup>-1</sup> отмечается максимум при пике 2015–2021 см<sup>-1</sup>, характеризующем асимметричные колебания СН<sub>2</sub>-групп, и дополнительный

максимум при 2848–2852 см<sup>-1</sup>, характерный для симметричных колебаний СН-групп [20].

Наличие карбонильных групп, которым соответствует полоса поглощения при 1695 см<sup>-1</sup>, указывает на низкую стадию зрелости угля. Данная полоса присутствует в гуминовых кислотах, воске и смолах. О наличии алифатических эфиров в воске свидетельствует полоса поглощения при 1733 см<sup>-1</sup>. Для угля и гуминовых кислот отмечается наличие полосы поглощения скелетных колебаний С=С-связей в области спектра 1600–1589 см<sup>-1</sup>, характерных для ароматических углеводородов. В угле, воске и смоле определяются метиленовые группы (СН<sub>2</sub>), идентифицируемые по полосам поглощения асимметричных деформационных колебаний в области 1462–1472 см<sup>-1</sup> и колебаний метильных групп (СН<sub>3</sub>) в области 1374–1379 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектрах угля, гуминовых кислот и смол имеется полоса поглощения валентных колебаний С–О и деформационных колебаний ОН в спиртах в области 1031–1034 см<sup>-1</sup>. В составе восков преобладают предельные углеводородные группы. Смолы, по сравнению с восками, имеют гораздо более широкий набор компонентов. Уголь, содержащий как органические, так и неорганические соединения, имеет сложные инфракрасные спектры из-за перекрывающихся полос поглощения. Неорганические минералы дают обычно полосы поглощения в области 1500–400 см<sup>-1</sup> [21]. В спектрах углей и золы наблюдались сильные полосы поглощения минерального вещества. Согласно литературным данным [21], характеристические полосы поглощения для каолинита проявляются при 1101, 1032, 1009, 938, 913, 756, 696 см<sup>-1</sup>; для кварца – при 1165, 1089, 799, 779, 696, 509, 465 см<sup>-1</sup>; для кальцита – при 875 см<sup>-1</sup>; для ангидрита – на частотах 1151, 1118, 679, 614, 595 см<sup>-1</sup>.

После обработки угля и золы соляной кислотой при нагревании до 70°C в течение 1 ч в угле значительно снизилось содержание оксидов кальция, магния и железа, в золе – оксида алюминия. Соединения кремния, входящие в состав ми-

**Таблица 3.** Характеристические полосы поглощения в компонентах бурого угля Сергеевского месторождения по [19, 20], см<sup>-1</sup>

Группа	У	ГК	В	С	НОС	У-1	Ук	У-1к
Валентные колебания ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями, гидроксильные группы фенолов	3689							
	3648	3690		3691	3689	3367	3688	3342
	3618			3485	3619		3610	
	3367							
Асимметричные колебания СН <sub>3</sub> -, СН <sub>2</sub> - и СН-групп в алифатических соединениях	2918	2920	2915	2915	2921	2919	2918	2920
Симметричные колебания СН-групп в алифатических соединениях	2850	2851	2848	2848	2852	2851	2850	2851
Валентные колебания групп: NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C≡N			2331					
Валентные колебания С=О в СООН, частично другие С=О и сложные эфиры			1733					
	1695	1704	1712	1705			1704	1630
			1652					
Валентные колебания С=C, сопряженной с С=О или Ar	1589	1600					1615	
С–С-связи пирролов			1558		1574	1535		
Деформационные колебания метиленовой СН <sub>2</sub> -группы, СО <sub>3</sub> карбонатов (1415...1390 1450...1410)			1472					
	1463		463	1462	1379	1459	1373	1461
	1374		1376	1377				
О–Н и С–О			1415	1456				
Деформационные колебания атомов карбоксильной группы	1262	1215					1211	
Колебания С–О в сложных эфирах высших эфиров алифатических кислот	1173		1170	1167			1173	
Деформационные колебания ОН-групп в спиртах и карбоновых кислотах, гипс	1115		1095	1104	1115		1115	
Валентные колебания тетраэдров Si–O <sub>4</sub>						1065		1055
Валентные колебания С–О и деформационные колебания ОН-групп в спиртах и простых эфирах	1034	1032		1031			1031	
Каолинит, валентные колебания Si–O					1008		10014	946
Свободные карбоновые кислоты, Al–O в каолините	913	912	955		912		912	
			919					
Кальцит						872		
Кварц					795	780		796
								695
Деформационные колебания СН (аром)				791				
	748	749	729	729	750		749	
			719	719			719	
				700				
Ангидрит	668	674			673	672	676	

неральной части углей и золы, не подверглись растворению (табл. 2). При обработке соляной кислотой происходит разрушение карбонатов с выделением углекислого газа по реакции:  $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ . После деминерализации угля в ИК-спектрах уменьшилась интенсивность полосы поглощения в области 1430–

1460 см<sup>-1</sup>, она принимает вид плеча. Следует отметить, что глинистые минералы, содержащиеся в углях, являются труднорастворимыми в минеральных кислотах, но хорошо растворяются карбонатные минералы [22]. После обработки золы соляной кислотой наблюдалась аналогичная картина – пик в области 1459 см<sup>-1</sup>, отнесенный к кар-

**Таблица 4.** Среднее содержание РЗЭ в углях различных регионов, г/т

Элемент	Угли США [9]	Угли Китая [16]	Палеогеновые бурые угли Дальневосточного региона [24]	Кларк в углях [23]	Кларк в земной коре [25]	Уголь Сергеевского месторождения
Sc	4.2	4.38	4.03	4.1	14	3.58
Y	8.5	18.2	18.19	8.6	21	11.6
La	12	22.5	17.79	10	31	17
Ce	21	46.7	37.56	22	63	36.3
Pr	2.4	6.42	3.87	3.5	7.1	3.7
Nd	9.5	22.3	14.62	11	27	14.2
Sm	1.7	4.07	2.79	1.9	4.7	2.8
Eu	0.40	0.84	0.51	0.5	1	0.57
Gd	1.8	4.65	3.08	2.6	4	2.5
Tb	0.30	0.62	0.46	0.32	0.7	0.3
Dy	1.9	3.74	2.64	2	3.9	2.1
Ho	0.35	0.96	0.54	0.5	0.83	0.33
Er	1.0	1.79	1.68	0.85	2.3	1.1
Tm	0.15	0.64	0.24	0.31	0.3	0.13
Yb	0.95	2.08	1.57	1	2	1.1
Lu	0.14	0.38	0.23	0.19	0.31	0.12
ΣРЗЭ + Sc + Y	66.29	140.27	109.8	69.37	183.14	97.43
ЛРЗЭ	47	102.83	77.14	48.9	133.8	74.57
ТРЗЭ	6.59	14.86	10.44	7.77	14.34	7.68
ЛРЗЭ/ТРЗЭ	7.13	6.92	7.39	6.29	9.33	9.71

бонатам, исчез; в ИК-спектрах более четко проявились полосы поглощения кремнийсодержащих минералов.

По данным рентгеновской дифрактометрии, основными минералами, содержащимися в углях, были каолинит ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) и кварц ( $SiO_2$ ). После отжига угля в образцах золы обнаружены кварц ( $SiO_2$ ), ангидрит ( $CaSO_4$ ), гематит ( $Fe_2O_3$ ), кристобалит ( $SiO_2$ ), маггемит ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), магнетит ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ), кальцит ( $CaCO_3$ ), витерит ( $BaCO_3$ ) и мусковит ( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ ). Дифракционные пики, связанные с каолинитом, исчезли после прокаливания, что, вероятно, объясняется обезвоживанием межслоевой структуры каолинита. Кроме того, при прокаливании происходит термическое разложение пирита с образованием гематита. Таким образом, на основании полученных данных, не противоречащих литературным, можно сделать вывод, что полученные ИК-спектры характеризуют неорганическую часть фракции угля как глинистое вещество на каолиновой основе с включениями кварца и карбонатов.

*Содержание редкоземельных элементов в углях.* Данные о содержании редкоземельных элементов

в углях различных месторождений мира приведены в табл. 4.

Кларк РЗЭ для углей составляет 69 г/т [23]; в углях месторождений разных стран среднее содержание РЗЭ различается – для Китая и США эти значения составляют 140 и 66 г/т соответственно [9, 16]. Существуют угольные месторождения с высокими (500–1000 г/т) и максимальными (до 1500–2000 г/т) средними содержаниями РЗЭ, преимущественно это месторождения Приморья и Кузбасса [26, 27]. Содержание РЗЭ в углях обычно ниже их кларков в континентальной коре (табл. 4). Концентрации РЗЭ в исследуемых образцах бурого угля Сергеевского месторождения соотносятся с диапазоном содержаний в палеогеновых бурых углях Зейско-Буреинского бассейна [24]. Суммарное содержание РЗЭ в исследуемом угольном образце Сергеевского месторождения составляет 97.43 мг/кг, что в 1.5 раза превышает среднемировое значение. Содержание легких лантаноидов составляет 74.57 мг/кг, из которых концентрации La, Ce, Pr и Nd составляют 17, 36.3, 3.7 и 14.2 мг/кг соответственно. Более того, содержание восьми тяжелых лантаноидов составляет всего 7.68 мг/кг, тогда как содержание Y – 11.56 мг/кг. Показатель отношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ, равный 9.71, характеризует, соглас-

**Таблица 5.** Распределение РЗЭ, Са и S в различных фракциях органического вещества угля и неорганическом остатке

Элемент	Воск	Гуминовые кислоты	Смолы	Неорганический остаток угля
Sc	<0.1/0.0028 (0.08)	4.3/2.75 (77.03)	<0.1/0.004 (0.11)	3.7/0.81 (22.69)
Y	0.27/0.015 (0.80)	1.6/1.06 (56.68)	<0.006/0.00024 (0.01)	3.6/0.79 (42.25)
La	0.34/0.019 (0.62)	2.4/1.56 (50.81)	<0.001/0.00004 (0.001)	6.8/1.49 (48.53)
Ce	0.72/0.04 (0.54)	6.4/4.13 (55.96)	<0.002/0.00008 (0.001)	14.7/3.21 (43.50)
Pr	0.080/0.0045 (0.54)	0.76/0.49 (58.33)	<0.0004/0.00002 (0.002)	1.6/0.35 (41.67)
Nd	0.34/0.019 (0.53)	3,5/2,26 (63,31)	<0.001/0.00004 (0.001)	5.9/1.29 (36.13)
Sm	0.076/0.0043 (0.55)	0.83/0.54 (69.23)	<0.0009/0.00004 (0.01)	1.1/0.24 (30.77)
Eu	0.014 /0.0008 (0.57)	0.15/0.1 (71.43)	<0.0008/0.00003 (0.02)	0.2/0.044 (31.43)
Gd	0.062/0.0035 (0.65)	0.56/0.36 (66.67)	<0.0006/0.00002 (0.004)	0.82/0.18 (33.33)
Tb	0.009/0.0005 (0.66)	0.076/0.049 (64.47)	<0.0007/0.00003 (0.04)	0.12/0.026 (34.21)
Dy	0.052/0.0029 (0.71)	0.41/0.26 (63.41)	<0.0006/0.00002 (0.005)	0.69/0.15 (36.59)
Ho	0.010/0.0005 (0.66)	0.072/0.047 (61.84)	<0.0008/0.00003 (0.04)	0.13/0.028 (36.84)
Er	0.028/0.0016 (0.73)	0.22/0.14 (63.64)	<0.0004/0.00002 (0.01)	0.36/0.079 (35.91)
Tm	0.004/0.0002 (0.63)	0.031/0.02 (62.50)	<0.0006/0.00002 (0.06)	0.056/0.012 (37.50)
Yb	0,030/0,0017 (0,71)	0.24/0.16 (66.67)	<0.0006/0.00002 (0.01)	0.38/0.083 (34.58)
Lu	0.004/0.0002 (0.61)	0.032/0.021 (63.64)	<0.0005/0.00002 (0.06)	0.054/0.012 (36.36)
Ca	465/25.99 (1.73)	346/223 (14.88)	44.6/3.59 (0.24)	318933/1246 (83.12)
S	618/34.55 (1.93)	2423/1563 (87.17)	639/51.38 (2.87)	657/144 (8.03)

*Примечание.* Числитель – абсолютная концентрация элемента во фракции, мг/кг; знаменатель – содержание элемента во фракции с учетом ее доли в угле, мг/кг; в скобках – относительное содержание элемента во фракции, %.

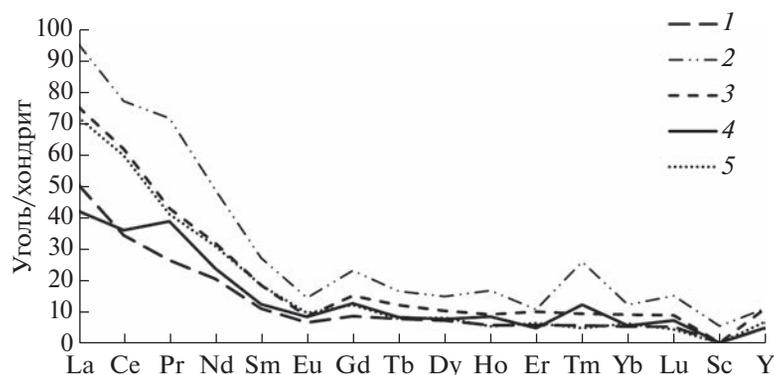
но [28], кислый состав материнских пород. Обращает на себя внимание относительно высокое содержание церия, что объясняется его свойствами.

Данные по содержанию РЗЭ в исследуемом угле были нормализованы относительно их распределения в хондритах [29]. Кривые распределения лантаноидов представлены на рис. 1. Для углей Сергеевского месторождения характерно преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Показатель нормированного к хондриту отношения  $La_n/Yb_n$  составляет 10.29. Спектры распределений элементов характеризуются постепенным уменьшением концентраций от La к Lu и отрицательной европиевой аномалией, равной  $0.64 (Eu/Eu^* = 2(Eu_n)/(Sm_n + Gd_n))$ . Отрицательная Eu аномалия угольных пластов Сергеевского месторождения может быть унаследована от материнских пород. Величина  $Ce/Ce^*$  для исследуемого угля составляет 1.06.

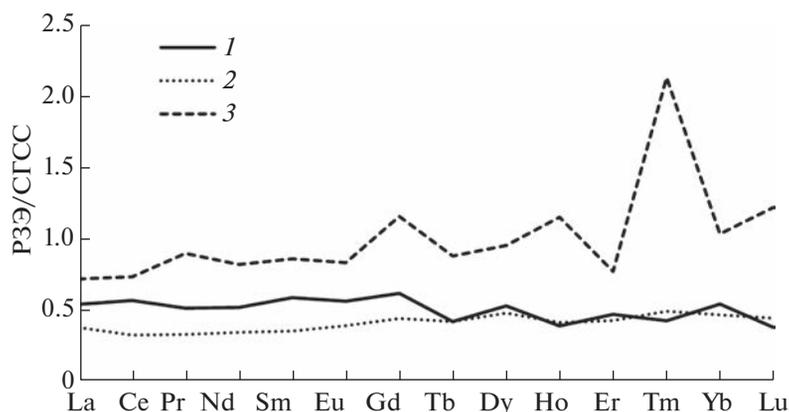
В зависимости от вида графиков, получаемых при нормировании концентраций РЗЭ в углях к значению концентраций РЗЭ в верхней части континентальной земной коры, выделяют четыре основных типа распределения РЗЭ в углях [30] – *N*, *L*, *M* и *H*, где *N* – нормальный тип, спектры РЗЭ параллельны спектрам *UCC*; *L* – накопление легких РЗЭ; *M* – накопление средних РЗЭ; *H* –

накопление тяжелых редкоземельных элементов. Эта классификация позволяет в первом приближении оценить характер накопления лантаноидов в углях. Предполагается, что РЗЭ в углях с *N* и *L* типами распределения связаны с поступлением кластогенного материала, а источниками РЗЭ в углях с *M* и *H* типами распределения являются водные растворы [30, 31]. Угли Сергеевского месторождения можно отнести к смешанному *L*, *M* типу (рис. 2).

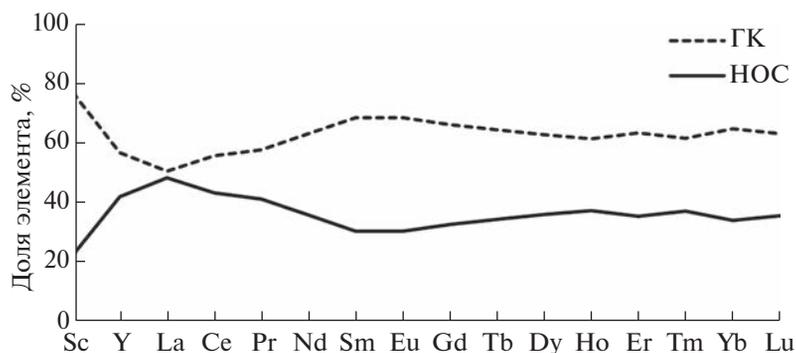
*Формы нахождения РЗЭ в углях Сергеевского месторождения.* Высокие содержания РЗЭ в исследуемых углях предполагают наличие концентраторов этих элементов; это может быть как минеральный субстрат, так и органическое вещество. В табл. 5 приведены количественные данные РЗЭ во фракциях исследуемого угля. Согласно полученным данным, главным концентратором РЗЭ в угле Сергеевского месторождения являются гуминовые кислоты, гораздо меньше РЗЭ содержится в нерастворимом остатке – доля связанных РЗЭ с ГК в 1.6 раза выше, чем с НОС. Минимальный вклад в содержание связанных с ГК РЗЭ отмечен для La, а максимальный – для Sc, Sm, Eu, тогда как для НОС наблюдается обратная тенденция (рис. 3).



**Рис. 1.** Концентрации РЗЭ в углях, нормированные к среднему составу хондрита [29]: 1 – угли США [9]; 2 – угли Китая [16]; 3 – палеогеновые бурые угли Зейско-Буреинского бассейна [24]; 4 – кларковые содержания углей [23]; 5 – угли Сергеевского месторождения.



**Рис. 2.** Концентрации РЗЭ в углях, нормированные к содержанию РЗЭ в верхней части континентальной земной коры [25]: 1 – исследуемый уголь, 2 – угли США, 3 – угли Китая.



**Рис. 3.** Доля РЗЭ в гуминовых кислотах и неорганическом остатке угля, %.

Необходимо отметить, что использование многоступенчатого метода последовательной экстракции показало несколько заниженные результаты количественного содержания РЗЭ в компонентах угля – суммарное фракционное количество РЗЭ ниже, чем их количество в исход-

ном угле. Это может быть обусловлено потерей РЗЭ с фульвокислотами, которые перешли в раствор при выделении гуминовых кислот. Кроме того, при использовании щелочного раствора пиррофосфорнокислого натрия и 1%-ного раствора NaOH для выделения ГК из угля часть РЗЭ, свя-

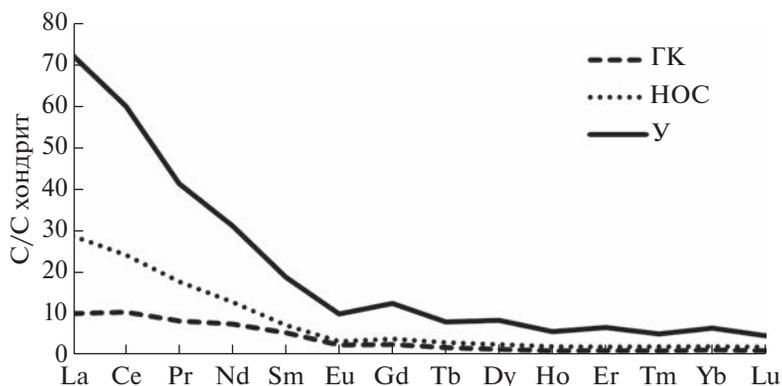


Рис. 4. Нормированные по хондриту спектры РЗЭ исходного угля и продуктов его экстракции.

занных с ГК, может переходить в раствор [32], либо часть РЗЭ может быть представлена легкорастворимыми наноразмерными минеральными фазами. Тем не менее это не опровергает того факта, что значительная часть РЗЭ в исследуемом буром угле Сергеевского месторождения связана с фракцией гуминовых кислот.

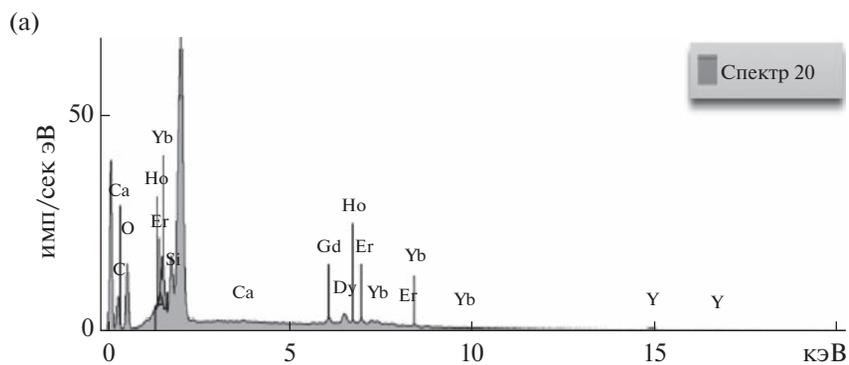
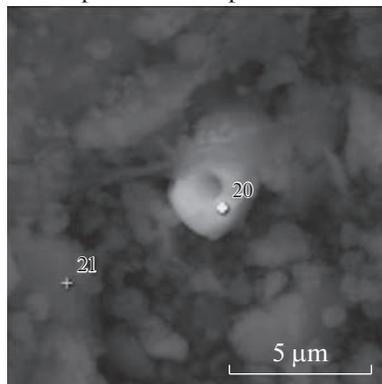
Характер распределения нормированных по хондриту РЗЭ, содержащихся в ГК и НОС, аналогичен (рис. 4). Наблюдается обогащение ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ, что подтверждает их роль как основного вкладчика в общее содержание РЗЭ. Отношения нормализованных по хондриту содержаний  $La_n/Yb_n$  в ГК и НОС составляют 6.85 и 12.43 соответственно. Это свидетельствует о том, что в ГК тяжелые РЗЭ накапливаются эффективнее, чем легкие. Эскенази [33] опровергла предположение, что обогащение углей тяжелыми РЗЭ обусловлено большей способностью ТРЗЭ образовывать комплексы с органическими лигандами. Вероятно, растворы, питающие торфяные болота или проникающие в угли на ранних стадиях углефикации, изначально имели повышенное содержание тяжелых РЗЭ, которые образуют более растворимые бикарбонатные и органические комплексы, чем легкие. Повышенные концентрации ТРЗЭ в растворах приводят к большему обогащению ими органического вещества — гуминовых кислот, чем неорганической составляющей угля.

Минералы, содержащие РЗЭ, подразделяются на две группы: собственные минералы РЗЭ (монацит, ксенотим, бастнезит, рабдофанит, черчит) и минералы, в которых РЗЭ присутствуют как примесный компонент (апатит, лопарит, ионно-адсорбционные глины, минералы циркония, урана). В состав большинства минералов РЗЭ преимущественно входят элементы легкой цериевой группы, но наиболее ценными и дорогими являются элементы тяжелой иттриевой группы.

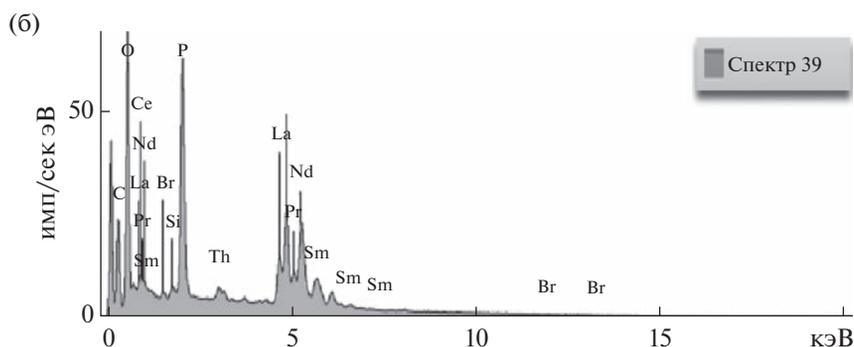
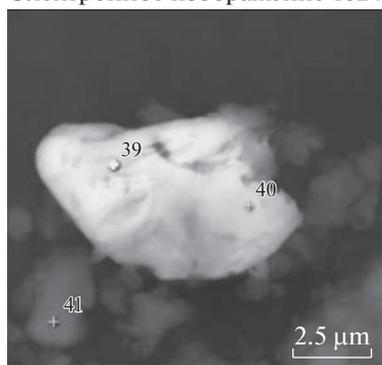
В пробах угля и гуминовых кислот электронно-микроскопическое автоматическое сканирование не выявило РЗЭ-содержащих минеральных зерен. Этот факт может означать только то, что РЗЭ ионно-диспергированы в гуминовых кислотах. В углях минеральная фаза сильно разубожена органической составляющей и поэтому практически невидима для сканирующей электронной микроскопии. В веществе неорганического остатка угля были обнаружены собственные минералы РЗЭ размерами 1.5–7.5 мкм (рис. 5): фосфаты редкоземельных элементов цериевой подгруппы — по составу близкие к монациту, иттриевой подгруппы — по составу близкие к ксенотиму. В среднем для НОС количество минералов цериевой группы преобладает над иттриевой примерно в пять раз. Содержание РЗЭ в монаците, в пересчете на оксиды La, Ce, Pr, Nd, Sm и Gd, варьировало от 21.24 до 62.11%, из них на долю элементов иттриевого ряда приходилось 1.24–1.30%. Химический состав монацита не постоянный, часто монацит содержит различные примеси, из которых главнейший  $ThO_2$  (табл. 6, рис. 5). В минерале иттриевой подгруппы содержание тяжелых редкоземельных элементов составило 46.45%. Таким образом, согласно данным СЭМ, редкоземельные элементы в неорганическом остатке угля в первую очередь связаны с мелкозернистыми фосфатами.

Количественная оценка распределения РЗЭ в органических и неорганических компонентах угля является сложной задачей. Обогащение угля элементами зависит от множества факторов, среди которых основную роль играет источник обогащения. Выделяют три источника обогащения углей РЗЭ: растения, из которых был образован уголь, терригенный источник и водные потоки [2]. Доля РЗЭ, унаследованных от исходных растений-углеобразователей, может сильно варьироваться, так как зависит от их типа (древесные, травянистые), которые, в свою очередь, разнятся характером накопления элементов. РЗЭ взаимо-

Электронное изображение 1615



Электронное изображение 1624



**Рис. 5.** СЭМ-изображения в отраженных электронах и ЭДС-спектры состава тонких зерен ксенотима (а) и монацита (б) в неорганическом остатке угля.

действуют с функциональными группами (фенольными, карбоксильными и др.) клеточной стенки растений с образованием комплексов. При существенном содержании каолинита в минеральном веществе углей каолинит может накапливать РЗЭ за счет процессов сорбции. Поступление РЗЭ при этом происходит в период торфяной стадии за счет водного и минерального питания. С.И. Арбузов и соавт. определяли формы нахождения лантаноидов в торфах различных месторождений Западной Сибири [33, 34]. Было установлено, что при торфонакоплении РЗЭ в основном концентрируются во фракции водорастворимых и легкогидролизуемых веществ, связанных преимущественно с низкомолекулярными кислотами. На этом этапе преобладают подвижные формы нахождения РЗЭ. Среди них значительна доля органических соединений. Минералы не играют существенной роли в накоплении РЗЭ в торфе, даже если они присутствуют в виде устойчивых минералов, содержащих РЗЭ. Авторы предположили, что часть кластогенных минералов РЗЭ была разрушена в агрессивной болотной среде, обогащенной органическими кислотами с выделением РЗЭ, меняя способ их нахождения, обогащая органическое вещество

РЗЭ. Поэтому вычленение РЗЭ, связанных с органической компонентой или с минеральной частью, может дать некоторое представление об обстановках формирования угля.

Формы соединений РЗЭ в углях могут быть определены с помощью метода последовательного выщелачивания, который основан на разной степени экстрагируемости фракций элементов в зависимости от типа связи. В процедурах выщелачивания фракции РЗЭ делятся на три типа. Первый тип – легковыщелачиваемые фракции (водорастворимая, ионообменная и растворимые в кислоте формы). Второй тип – фракции, связанные с оксидами металлов, органические и сульфидные формы, оксиды Fe и Mn, кристаллические формы оксидов Fe и Al, связанные аморфные оксиды Fe, кристаллические оксиды железа и сульфидные соединения. Растворение этих форм, содержащих РЗЭ, требует относительно сильной кислотной обработки вещества или хелатирующих агентов. Третий тип – нерастворимые или остаточные формы; для их выделения используется сильнокислотное/щелочное воздействие. Однако используемые экстрагенты могут растворять более одной фазы. Например, карбонатная и водорастворимая фазы могут быть частично рас-

**Таблица 6.** Результаты ЭДС-анализа фосфатов РЗЭ в неорганическом остатке угля, %

Оксид	Номер спектра							
	36	4	39	40	42	6	1	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.93	13.06	—	3.03	11.29	7.74	9.01	6.22
SiO <sub>2</sub>	9.76	14.86	1.49	4.08	11.87	8.08	9.48	7.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26.08	25.48	34.38	33.85	29.29	18.71	31.07	30.87
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	7.54
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.92	9.15	13.12	14.28	5.73	16.18	6.79	—
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.71	22.09	29.54	30.04	19.87	32.38	16.43	—
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3.12	1.84	2.18	2.27	1.61	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.71	10.23	12.58	10.76	15.30	9.87	10.38	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1.61	—	2.34	1.41	1.66	—
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	1.30	—	1.24	30.87
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	6.89
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	1.21
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	4.06
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	3.42
ThO <sub>2</sub>	0.62	3.70	3.08	2.12	1.30	—	10.39	—

творимы ацетатом аммония. Помимо карбонатов соляная кислота также способна растворять моносulfиды и sulfаты. Предполагается [36], что элементы в твердом остатке после всех ступе-

ней выщелачивания угля имеют органическую ассоциацию, а также могут входить в состав труднорастворимых минералов или мелкозернистых минеральных частиц, закапсулированных в органическое вещество. Поэтому эти устойчивые или тонкозернистые минералы ошибочно попадают в органическую фракцию. При наличии значительного количества пирита в угле, продукты окисления пирита снижают рН исходного раствора, что делает обработку водой эквивалентной кислотной обработке.

Для выяснения форм нахождения ряда элементов в исследуемом угле проводили экстрагирование дистиллированной водой, аммонийно-ацетатным буфером и 10%-ной соляной кислотой (табл. 7). Анализ растворов после экстракции исходного угля водой и аммонийно-ацетатным буфером показал в них незначительное количество редкоземельных элементов, что указывает на то, что группа непрочно связанных соединений РЗЭ составляет не более 2%. Значительная часть РЗЭ в исходном угле присутствует в виде органоминеральных форм (табл. 7) – во фракции, растворимой в соляной кислоте. Это указывает на определенное сродство РЗЭ с органической частью углей, вероятно, за счет образования комплексов с водородсодержащими функциональными группами. В эту фракцию также входят РЗЭ в составе карбонатов, оксидов и sulfатов. Фосфаты РЗЭ в этой фракции находятся в незначительном количестве, так как согласно [37, 38] монацит медлен-

**Таблица 7.** Формы нахождения РЗЭ и фосфора в угле Сергеевского месторождения, %

Элемент	Формы			
	водорастворимые	обменные	органоминеральные	инертные
Sc	0.036	1.85	90.56	7.55
Y	0.047	1.53	91.89	6.53
La	0.041	0.35	94.13	5.48
Ce	0.033	0.99	93.78	5.20
Pr	0.27	0.78	93.59	5.36
Nd	0.054	1.36	93.26	5.33
Sm	0.040	1.65	92.69	5.62
Eu	0.140	1.92	93.05	4.89
Gd	0.047	2.12	93.36	4.47
Tb	0.043	1.53	93.98	4.45
Dy	0.049	1.61	93.32	5.02
Ho	0.057	1.30	92.85	5.79
Er	0.057	1.48	91.85	6.61
Tm	0.058	1.0	91.40	7.54
Yb	0.073	1.04	91.72	7.30
Lu	0.065	1.33	90.69	7.57
P	4.06	—	2.25	93.69

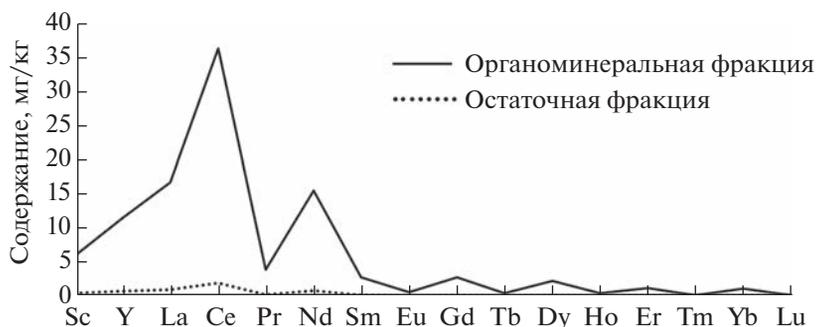


Рис. 6. Содержание РЗЭ в органоминеральной и остаточной фракциях.

но разлагается под действием кислот даже при нагревании. При обработке угля соляной кислотой в раствор переходит 90–94% РЗЭ. Существует опасность адсорбции экстрагированных в раствор РЗЭ поверхностью минеральных частиц, например каолинитом. Однако на стадии выщелачивания ацетат-аммонийным буфером повторная адсорбция маловероятна, так как значительное количество катионов и анионов ( $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), присутствующих в растворе, конкурируют со следовыми количествами РЗЭ за сорбцию поверхностью частиц угля. В стадии, где используются кислотные условия, минеральные частицы заряжены положительно, поэтому повторная адсорбция предотвращается за счет электростатического отталкивания. Таким образом, в исходных бурых углях Сергеевского месторождения преобладают подвижные формы РЗЭ, связанные с органическим веществом, при этом содержание церия высокое во всех четырех фракциях. На рис. 6 отображены содержания РЗЭ в органоминеральной и остаточной фракциях, где их содержание максимально.

Согласно СЭМ-анализу, в неорганическом остатке угля Сергеевского месторождения присутствуют фосфаты редкоземельных элементов, идентифицированные как труднорастворимые монацит и ксенотим, поэтому оценивались и характеристики последовательного извлечения фосфора, значения которого по формам приведены в табл. 7. Было установлено, что порядка 94% фосфора оставалось в инертной фракции после экстракции соляной кислотой. Большая часть РЗЭ, оставшихся в нерастворимом твердом остатке, вероятнее всего, являются труднорастворимыми фосфатами. Остальные РЗЭ в инертной фракции, их часть незначительна, могут быть связаны с другими труднорастворимыми минералами, такими как глины или циркон, в составе их кристаллической решетки или быть закопсулированными.

Существует множество схем последовательного извлечения элементов. Наиболее распростра-

ненной является схема последовательного извлечения элементов из углей, предложенная [10]. В ходе анализа по этой схеме нами были выделены обменные, карбонатные и моносльфидные фракции, силикатные, дисульфидные и нерастворимые формы элементов в углях. Полученные данные по содержанию элементов в растворах и осадках были использованы для определения процентного содержания форм элементов, представленные в табл. 8.

РЗЭ практически не экстрагируются ацетатом аммония, степень их извлечения минимальная и составляет всего 1–2%. Соляной кислотой извлекается 82–90% РЗЭ, кроме Sc, извлечение которого составляет 74%. Часть РЗЭ, выщелачиваемых соляной кислотой, может быть связана с карбонатами, другая часть – с гуминовыми кислотами. Также незначительное количество РЗЭ извлекается плавиковой кислотой – от 0 до 4.5%, но при этом извлечение скандия достигает 22%, что указывает на его связь с силикатными минералами, такими как глины. Азотной кислотой тоже извлекается незначительное количество РЗЭ – 0.2–5.1%. По мнению авторов [10], редкоземельные элементы, выщелачиваемые азотной кислотой, почти наверняка связаны с фосфатными минералами – монацитом и ксенотимом. В этом случае в угле предполагается наличие мелкозернистых фосфатов РЗЭ (<5 мкм), которые суммарно будут иметь гораздо большую площадь поверхности и легче подвергаться воздействию кислот, чем крупные минеральные зерна, используемые в экспериментах по кислотному выщелачиванию [37]. Небольшая часть РЗЭ, около 2.2–8.6%, относится к прочно связанным с органической матрицей элементам, которые в остаточной фракции также могут присутствовать в виде минерального вещества, закопсулированно-го остаточным органическим веществом.

Таким образом, на основании результатов последовательного химического выщелачивания можно констатировать, что РЗЭ в бурых углях Сергеевского месторождения связаны в основном с гуминовыми кислотами. Относительно

**Таблица 8.** Формы РЗЭ, определенные по схеме [10] (в % от валового содержания)

Элемент	Содержание форм, %				
	обменные	карбонатные и моносulfидные фракции, связанные с органическим веществом	силикатные	дисulfидные фракции	нерастворимые формы
Sc	1.9	73.9	21.7	0.2	2.2
Y	1.6	88.7	2.6	2.6	4.6
La	1.1	86.0	0.0	4.9	8.6
Ce	1.0	87.8	0.7	4.8	5.7
Pr	1.1	86.6	1.2	4.6	6.5
Nd	1.4	85.7	1.4	5.1	6.4
Sm	1.7	85.1	3.1	4.2	5.9
Eu	2.1	86.2	2.0	4.3	5.5
Gd	2.2	87.8	2.9	3.0	4.2
Tb	1.6	87.6	3.7	2.0	5.2
Dy	1.7	90.2	2.0	2.1	4.0
Ho	1.4	86.7	3.2	3.6	5.2
Er	1.5	88.1	0.0	4.6	6.6
Tm	1.1	86.0	3.4	2.6	7.0
Yb	1.1	86.7	3.2	3.0	6.0
Lu	1.4	82.4	4.5	5.1	6.5

большая доля силикатных форм скандия (22%) указывает также на его связь с глинами. Вероятно, на ранних стадиях углеобразования растворенные РЗЭ связывались с осажденными гуминовыми кислотами, которые проявляют сильные сорбционные свойства для многих элементов, находящихся в растворе [39, 40].

Для накопления РЗЭ в углях в органически связанном виде необходимо предшествующее их наличие в торфянике, либо поступление в угольный пласт с гидротермальными флюидами, либо наличие богатых РЗЭ поверхностных и подземных вод. Представление о фациальной обстановке формирования углей может дать разделение соединений РЗЭ, связанных с органическим веществом, от соединений РЗЭ, связанных с минералами. Уксуснокислая (15-минутная) фракция из угольной золы предполагает извлечение РЗЭ, связанных только с органической частью угля. В формировании залежей бурых углей принимают участие древесная палеорастительность, травянисто-моховая (болотная), водорослевая. По мнению [41] состав и характер распределения РЗЭ может дать представление об исходных растениях-углеобразователях. Согласно [42], наземные растения извлекают РЗЭ не только из растворимой фракции почвы, но и из присутствующих в почве силикатных минералов, благодаря своим метаболитам, которые являются хорошими комплексообразователями. Данное заключение было сделано авторами на основе сравнения нормиро-

ванных по хондриту спектров РЗЭ в различных частях растений и во фракциях почвы, а также на основе термодинамических расчетов. Для аналитического сравнения были выделены следующие фракции РЗЭ: водорастворимая, растворимые в HCl и HNO<sub>3</sub> (почвенная несиликатная фракция) и растворимая в HF (почвенная силикатная фракция). Спектры распределения РЗЭ в растительных корнях были аналогичны спектрам для почвенно-силикатной фракции. Кроме того, спектры распределения РЗЭ в наземных растениях имели цериевую аномалию, что указывает на достаточно высокий окислительно-восстановительный потенциал среды роста для окисления Ce(III) до Ce(IV) и свидетельствует о том, что в растениях РЗЭ когда-то перешли из растворенной формы [43]. В естественных условиях Ce(III) может окисляться до Ce(IV), образуя нерастворимый CeO<sub>2</sub>, поэтому в растворенных РЗЭ может наблюдаться обеднение Ce. Кроме того, проницаемость мембраны клеток растений уменьшается с повышением валентности ионов. Даже если предположить, что Ce(IV) будет находиться в растворе, то все равно его поглощение растительными клетками будет меньше, чем Ce(III). Такой же характер распределения лантаноидов был получен при изучении морских водорослей, которые извлекают РЗЭ из воды и взвешенных частиц [44].

В отличие от древесных растений и водорослей травянисто-моховая (болотная) растительность не показывает цериевой аномалии, как предпола-

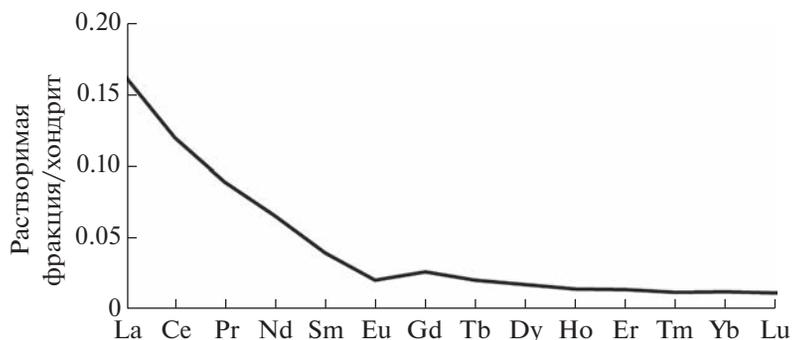


Рис. 7. Нормированный на хондрит спектр РЗЭ во фракции золы, растворимой в уксусной кислоте.

гают [45], из-за низкого уровня pH и окислительно-восстановительного потенциала торфяной воды. Состояние Eh-pH торфяной воды в торфянике в значительной степени определяется системой  $FeOON - Fe^{2+}$ . Таким образом, согласно [41], в характере спектров РЗЭ из древесных растений и водорослей будут наблюдаться отрицательные аномалии Се, тогда как травянисто-моховая (болотная) растительность не покажет подобную аномалию.

Для определения кандидатов на исходную растительность углей была рассчитана величина аномалии церия. Величину аномалии церия рассчитывали по формуле:  $Ce/Ce^* = 2(Ce_n)/(La_n + Pr_n)$ , где  $Ce_n = Ce/Ce^{хондрит}$ ;  $La_n = La/La^{хондрит}$ ;  $Pr_n = Pr/Pr^{хондрит}$ . В уксуснокислой фракции из золы бурого угля Сергеевского месторождения степень цериевой аномалии составляет 0.95. Это может свидетельствовать об определенном вкладе болотной палеорастительности в углеобразование, которая интенсивнее развивается в условиях повышенной обводненности. Полученные данные не противоречат результатам [46]. На рис. 7 показан нормированный на хондрит спектр РЗЭ для фракции золы, растворимой в уксусной кислоте.

Таким образом, миоценовые бурые угли (на примере Сергеевского месторождения) характеризуются повышенным содержанием редкоземельных элементов, среди которых легкие РЗЭ преобладают над тяжелыми. По характеру распределения спектра РЗЭ угли месторождения можно отнести к смешанному *L, M* типу.

Основной формой нахождения РЗЭ являются органические комплексы с гуминовыми кислотами, которые однозначно преобладают в миоценовых углях. Доля фракций РЗЭ, связанных с органическим веществом, карбонатами, моносульфидами, достигает 90%. Относительно большая доля скандия (22%) входит в состав силикатных минеральных форм. На основании данных последовательного химического выщелачивания содержание лантаноидов в водорастворимой фракции, ионообменной, силикатной, дисульфидной и не-

растворимой не превышает 7%. По результатам электронной микроскопии в фосфорсодержащих минералах неорганического остатка (НОС) угля содержится значительно меньше ТРЗЭ, чем ЛРЗЭ.

Невыразительность положительной цериевой аномалии ( $Ce/Ce^* = 0.95$ ) в спектре распределения РЗЭ в уксуснокислой фракции из золы угля отражает, вероятно, условия повышенной обводненности при формировании исследуемого угольного слоя, при которых определенный вклад в накопление лантаноидов вносит болотная палеорастительность.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00116, <https://rscf.ru/project/22-27-00116/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я., Шнирт М.Я., Рохлин Л.И., Кулачкова А.Ф., Иовчев Р.И. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. С. 255.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: изд-во УрО РАН, 2006. 538 с.
3. Носкова Л.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 61.
4. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. // Analit. Chem. 1979. V. 51. № 7. P. 844.
5. Radomskaya V.I., Radomskii S.M., Pavlova L.M., Gusev M.N. // Water, Air, & Soil Pollution. 2016. Т. 227. № 12. P. 438.
6. Ладонин Д.В. // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682.
7. W. Radmacher, P. Mohrhauer // Brennstoff – Chemie. 1955. V. 36. № 15–16. P. 236.
8. Finkelman R.B. // U.S. Geol. Surv. Open"File Rep. 1981. № 81–99. P. 322.

9. *Finkelman R.B.* Trace and minor elements in coal. In *Organic Geochemistry*. Eds. Engel M.H., Macko S.A. New York: Plenum Press, 1993. P. 593.
10. *Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P.* // Intern. J. Coal Geology. 2018. V. 185. P. 138.  
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005>
11. *Fu F.-F., Akagi T., Suzuki Y., Watanabe K., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2004. V. 38. P. 333.
12. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., Ogura N.* // *J. Phycology*. 2000. V. 36. P. 62.
13. *Akagi T., Fu F.-F., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2002. V. 36. P. 113.
14. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M.* // *Plant and Soil*. 2001. V. 235. P. 53.
15. *Головин А.А., Москаленко Н.Н., Ачкасов А.И., Волочкович К.Л., Гуляева Н.Г., Гусев Г.С., Килипко В.А., Криночкин Л.В., Морозова И.А., Трефилова Н.Я., Гинзбург Л.Н., Бедер А.Б., Ключев О.С., Колотов Б.А.* Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200 000. М.: Изд-во И-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 2002. 92 с.
16. *Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y.* // Intern. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 3.
17. *Сорокин А.П., Носкова Л.П.* // ХТТ. 2021. № 6. С. 3.
18. *Гзогян С.Р., Чантурия Е.Л.* // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2010. № 5. С. 63.
19. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
20. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 219 с.
21. *Huan X., Tang Y.G., Xu J.J., Lan C.Y., Wang S.Q.* // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 183. P. 8.
22. *Аренс В.Ж.* Физико-химическая геотехнология. М.: изд-во МГТУ, 2001. 656 с.
23. *Ketris M.P., Yudovich Ya. E.* // Intern. J. Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135.
24. *Сорокин А.П., Белозеров Н.И., Попов А.А.* // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 5. С. 33.
25. *Rudnick R.L., Gao S.* // *Treatise Geochem.* 2003. № 3. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
26. *Seredin V.V.* // Intern. J. Coal Geology. 1996. V. 30. P. 101.  
[https://doi.org/10.1016/0166-5162\(95\)00039-9](https://doi.org/10.1016/0166-5162(95)00039-9)
27. *Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П.* // ХТТ. 1999. № 3. С. 91.
28. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
29. *Anders E.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 197.
30. *Seredin V.V., Dai S.* // Intern. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 67.
31. *Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V.* // Intern. J. Coal Geology. 2019. V. 206. P. 106.
32. *Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенко С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г.* // ХТТ. 2019. № 1. С. 3.
33. *Eskenazy G.M.* // Intern. J. Coal Geology. 1999. V. 38. P. 285.
34. *Арбузов С.И., Маслов С.Г., Ильенко С.С., Перегудина Е.В.* // Известия Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 5. С. 42.
35. *Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V.* // *J. Geochem. Exploration.* 2019. V. 184. P. 40.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.012>
36. *Dai S., Hower J.C., Finkelman R.B., Graham I.T., French D., Ward C.R., Eskenazy G., Wei Q., Zhao L.* // Intern. J. Coal Geology. 2020. V. 218. P. 103.  
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103347>
37. *Palache C., Berman H., Frondel C.* Dana's System of Mineralogy. Vol. II. John Wiley, New York. Seventh Edition, 1951. 1124 p.
38. *Sinkankus J.* Gemstone and Mineral Data Book. N.Y.: Collier Books, 1972. 346 p.
39. *Радомская В.И., Носкова Л.П., Павлова Л.М.* // Вестн. Иркутского гос. техн. ун-та. 2014. № 8 (91). С. 62.
40. *Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Сорокин А.П., Радомский С.М.* // ДАН. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 2. С. 57.
41. *Fu F.-F., Akagi T., Suzuki Y., Watanabe K., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2004. V. 38. P. 333.
42. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M.* // *Plant and Soil*. 2001. V. 235. P. 53.
43. *Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y., Takenaka T.* // *Geochem. J.* 1987. V. 21. P. 119.
44. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., Ogura N.* // *J. Phycology*. 2000. V. 36. P. 62.
45. *Akagi T., Fu F.-F., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2002. V. 36. P. 113.
46. *Носкова Л.П., Сорокин А.П.* // ХТТ. 2020. № 3. С. 3.

УДК 665.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СЖТ В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© 2023 г. Р. О. Самсонов<sup>1,\*</sup>, М. Х. Сосна<sup>2,\*\*</sup>, Д. С. Худяков<sup>2,\*\*\*</sup>, А. Л. Лapidус<sup>2,3,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО “Санкт-Петербургский горный университет”, 199106 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО “РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина”, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: roman@samsonov.org

\*\*e-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

\*\*\*e-mail: khudiakov.d@gubkin.ru

\*\*\*\*e-mail: albert@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 24.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Рассмотрены варианты получения экологически чистых компонентов моторных топлив с помощью синтеза Фишера–Тропша (СФТ). Проведен анализ преимуществ и недостатков используемых радиальных реакторов. Описаны исследования по разработке отечественной технологии производства синтетических жидких топлив из природного газа на стендовой установке, с помощью которой были решены проблемы утилизации водорода. По результатам проведенных работ были сделаны выводы, позволяющие развивать перспективное научно-практическое направление.

Ключевые слова: процесс *GTL*, синтез-газ, технология Фишера–Тропша, радиальный реактор, водород, стендовая установка

DOI: 10.31857/S0023117723010073, EDN: IVSTDE

Рост цен на моторные топлива, снижение традиционных запасов углеводородов в мире, а также ужесточение требований к их экологическим характеристикам в последние десятилетия способствовали развитию технологий получения жидких углеводородов из альтернативных источников сырья. Активное продвижение рядом развитых стран идей перехода на низкоуглеродную экономику открыло дополнительные перспективы для технологий переработки 5-го поколения, по сути создавая возможность для потребителя и промышленности перехода к водородной энергетике.

Перспективным направлением в указанной области является разработка так называемых *XTL* технологий, используемых для преобразования различного углеродосодержащего сырья (газ, уголь, биомасса) в жидкие углеводороды. К таким технологиям относятся процессы *GTL* (*gas-to-liquid*, “газ в жидкость”), *CTL* (*coal-to-liquid*, “уголь в жидкость”) и *BTL* (*biomass-to-liquid*, “биомасса в жидкость”), из которых наибольшее распространение в промышленности на данный момент получили технологии на основе известных процессов производства синтез-газа и СФТ с использованием в качестве сырья природного га-

за. При этом использование природного газа, имеющего “зеленое” происхождение, например газовые гидраты, автоматически приближает конечную технологию к наивысшим показателям экологических требований.

Основными продуктами таких производств являются: высококачественное экологически чистое дизельное топливо, соответствующее требованиям “Евро-5”; синтетическая легкая нефть, которая может быть использована как экологически чистый компонент моторных топлив (аналог прямогонной бензиновой фракции) и как высококачественное сырье для нефтехимических производств; синтетическая нефть (вместо синтетических моторных топлив) [1]. Также известны примеры получения реактивного топлива, базовых масел, различной химической продукции специального применения на основе высокочистых парафинов. Синтетические жидкие продукты, получаемые из газа, намного чище нефтепродуктов, произведенных традиционным путем. Это весьма актуально в связи с введением жестких ограничений по содержанию серы и ароматических компонентов в моторных топливах. К тому же, дизельное топливо, производимое из синтетических жидких углеводородов, имеет более

высокое цетановое число – около 70, в сравнении с 45–55 для аналогичного нефтепродукта [2].

Из-за различных особенностей перспективы индустрии *GTL* целесообразно рассматривать в двух ключевых аспектах: крупнотоннажное и малотоннажное производство [3].

В российских условиях дополнительными факторами, способствующими развитию данного направления исследований, является поиск альтернативных путей экспорта природного газа, не зависящих от газопроводного транспорта, а также возможность квалифицированной утилизации попутных газов нефтедобычи, зачастую сжигаемых на факелах. Кроме того, применение такой технологии позволяет рассматривать создание перерабатывающих мощностей оторванных логистически от трубопроводных транспортных систем России в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке, что весьма актуально для развития экономики страны.

В то же время, несмотря на значительный интерес к рассматриваемому процессу со стороны зарубежных и отечественных компаний, большое количество ранее заявленных проектов *GTL* не было реализовано. Причинами этого являются снижение спроса на углеводородные энергоресурсы и вызванное этим падение цен на нефть, широкое распространение технологий сжигания природного газа, а также относительно высокая технологическая сложность газохимических процессов и высокий уровень капиталовложений, требующихся для строительства производств на новых площадках в малоосвоенных районах со слаборазвитой инфраструктурой.

Реализованные в промышленности технологии производства дизельного топлива из природного газа не имеют принципиально разных подходов в построении технологической цепочки. Первая стадия – это получение синтез-газа, вторая – СФТ, третья – гидрокрекинг (или гидроизомеризация) с получением целевых фракций углеводородов [4]. Таким образом, основные отличия технологий и, соответственно, пути их оптимизации заключаются в повышении выхода продукции, минимизации энергозатрат и поиске оптимального аппаратурного оформления процессов [5].

В последние годы российскими учеными был опубликован ряд статей [6, 7], где при рассмотрении технологических перспектив создания отечественной технологии *GTL* и оценке ее экономической целесообразности предложено для проведения СФТ использовать радиальные реакторы, значительный опыт применения которых накоплен в азотной промышленности.

Важнейшие достоинства радиального реактора заключаются в равномерном распределении газа в слое катализатора, что препятствует его ло-

кальным перегревам, а также в низком гидравлическом сопротивлении, которое практически не меняется в ходе эксплуатации.

С учетом отсутствия опубликованных экспериментальных данных, подтверждающих возможность использования указанной конструкции реактора в синтезе углеводородов, потребовалось проведение опытных пробегов, включающих поиск условий стабильной работы реактора с обеспечением максимальной селективности по целевым продуктам синтеза, определение оптимальных значений температуры, давления и объемной скорости подачи сырья. Все это привело в свое время к осуществлению опытно-экспериментальных работ, проведенных в головном научно-исследовательском центре газовой отрасли “Газпром ВНИИГАЗ”. В настоящей работе рассмотрены только основные научно-практические решения и принципы, позволившие решить ряд принципиальных задач, характеризующихся до настоящего времени новизной и оригинальностью.

Испытания осуществлялись на экспериментальном полигоне, позволяющем проводить оперативную модернизацию или полную замену систем подачи сырья и разделения продуктов синтеза, конструкций и внутренних устройств реакторов, а также обрабатывать технологические режимы в широком интервале значений.

Основными составными частями полигона являлись: технологический корпус с размещенными в нем установками, операторной и комплексом аналитического контроля; система подачи исходных газов; печь дожига для нейтрализации выбросов.

Технологический корпус был оснащен необходимыми инженерными системами для безопасной эксплуатации и автоматизированной системой управления технологическими процессами, позволяющей осуществлять оперативный контроль и регулирование основных параметров.

Принципиальная схема установки, предназначенной для обработки технологических параметров СФТ с использованием радиального реактора, представлена на рис. 1.

Сырье СФТ – синтез-газ заданного состава, подавался на установку из моноблоков, его расход регулировался пневматическим клапаном 368к и контролировался по расходомеру F361. Нагрев синтез-газа до требуемой температуры осуществлялся в электрическом подогревателе Т8. Синтез углеводородов проводили в реакторе радиального типа К2 с использованием кобальтового катализатора (20%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Гранулы катализатора имеют диаметр 2–3 мм и длину 7–10 мм. Катализатор был предварительно активирован в токе водорода при 450°C и помещен в тетрадекан для защиты от окисления кислородом воздуха.

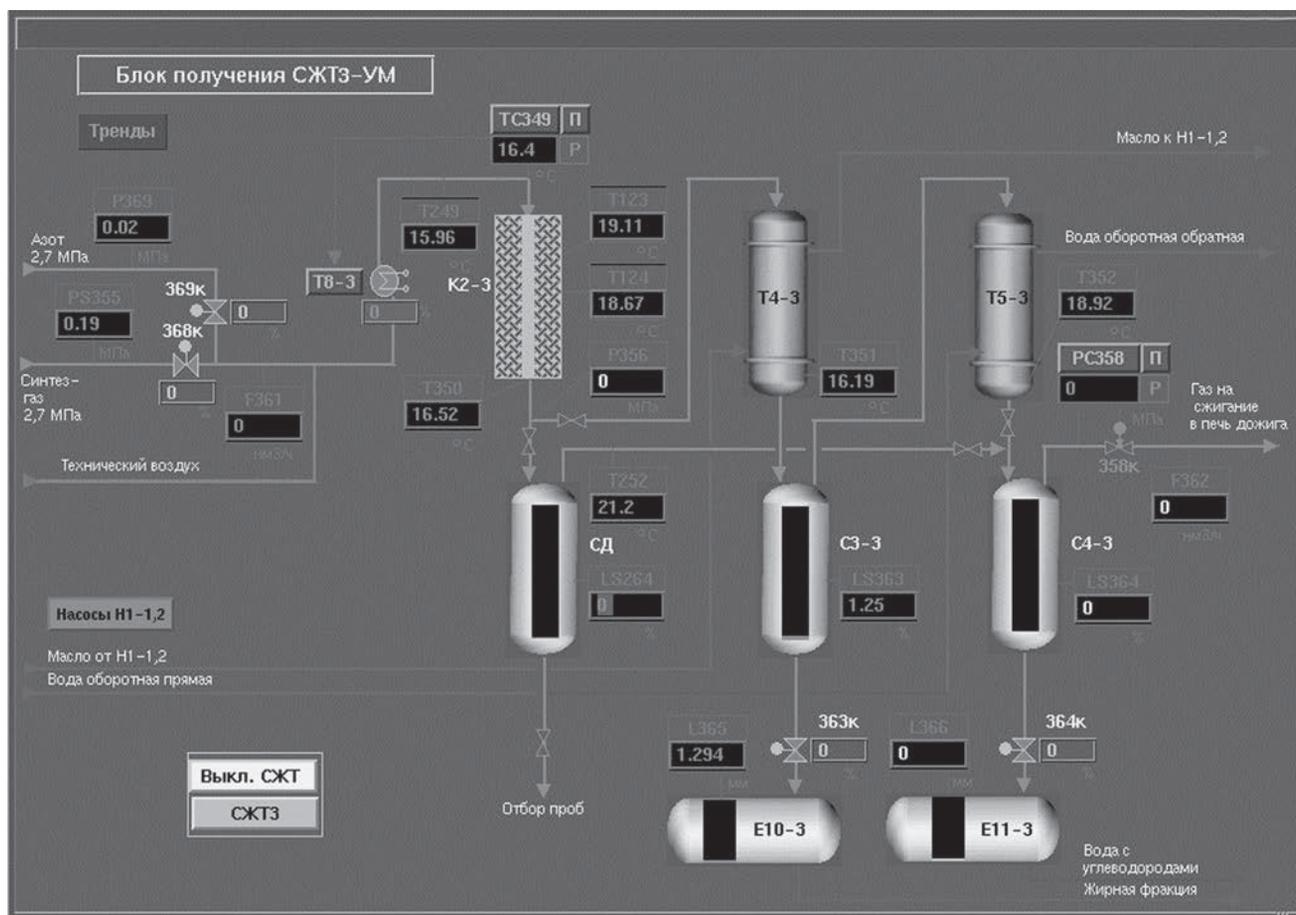


Рис. 1. Принципиальная схема технологического блока получения СЖТ.

Для более устойчивой работы реактора катализатор был смешан с инертным наполнителем в равном объемном соотношении. Общий объем загрузки составил 2 л.

Устройство реактора представлено на рис. 2. Катализатор размещался в адиабатической радиальной насадке, оснащенной распределительной трубой с рассчитанной перфорацией, что позволяло обеспечить более равномерное распределение газа по высоте слоя катализатора.

Полученная в результате синтеза газопродуктовая смесь направлялась в холодильник-конденсатор первой ступени Т4, охлаждаемый маслом АМТ-300, затем – в сепаратор первой ступени С3, где жидкая фракция, состоящая преимущественно из тяжелых углеводородов состава  $C_{12+}$ , отделялась от газообразных продуктов синтеза. Жидкие углеводороды выводились с установки в сборник Е10.

Газовая фракция из сепаратора С3 поступала в холодильник-конденсатор второй ступени Т5, где охлаждалась обратной водой. Отделение жидкой фракции, состоящей преимущественно из воды и углеводородов состава  $C_5-C_{11}$ , от газа про-

исходило в сепараторе второй ступени С4. Полученные жидкие продукты выводились с установки в сборник Е11.

Газ из сепаратора второй ступени С4 после сброса давления до 0.1 МПа направлялся на сжигание в печь дожига.

Также для минимизации потерь жидких продуктов был предусмотрен дополнительный сепаратор СД после реактора с подачей газовой фазы на вход сепаратора второй ступени.

Давление в реакторе поддерживалось с помощью пневматического клапана 358к.

После загрузки в реактор, продувки и опресовки катализатор был разогрет и выдержан в течение 4 ч в токе азотоводородной смеси (2 об. %  $H_2$ ) при температуре  $150^\circ C$  для удаления тетрадекана с поверхности гранул.

Прогрев реактора азотоводородной смесью осуществлялся до выравнивания температур, измеряемых на внешних радиусах верхней и средней части слоя катализатора.

Контроль горизонтального градиента температур осуществлялся с помощью датчиков температуры Т11 и Т13, вертикального – Т13 и Т14.

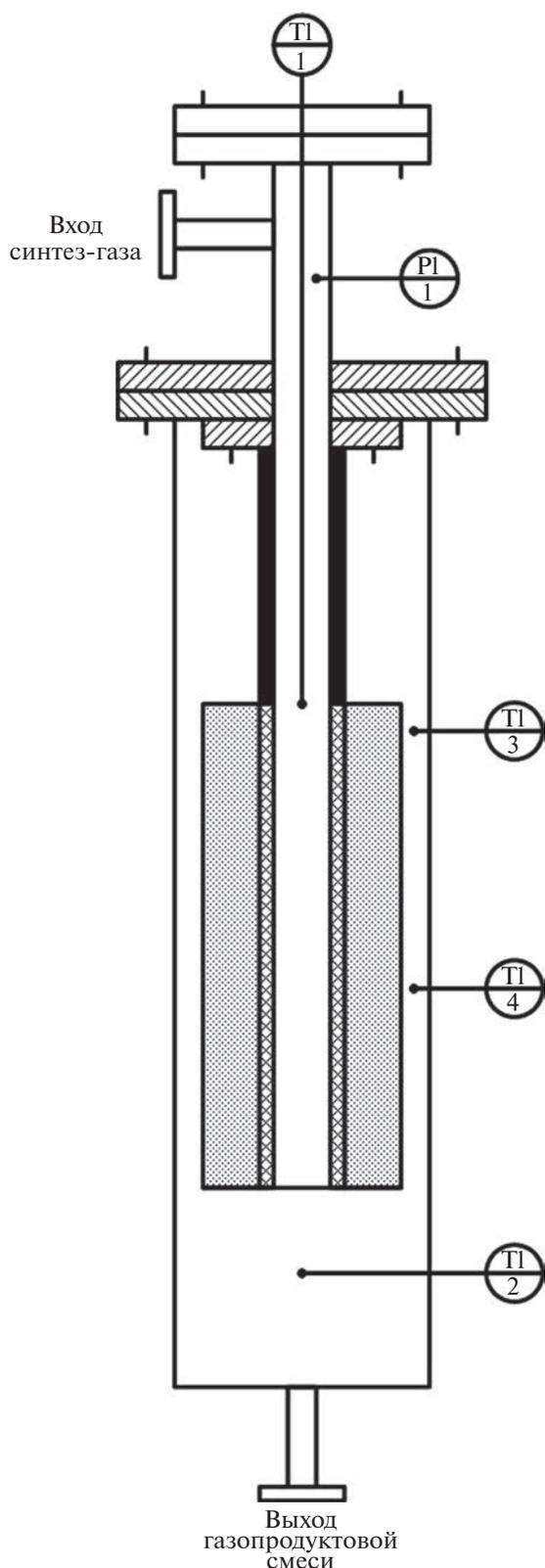


Рис. 2. Схема устройства реактора K2.

Датчик температуры Т12 использовался для информационного контроля температуры газа на выходе из реактора (рис. 2).

К концу прогрева температура катализатора в месте ввода синтез-газа в реактор составляла около  $180^{\circ}\text{C}$ , перепад температур по горизонтали – не более  $20^{\circ}\text{C}$ , по вертикали –  $2^{\circ}\text{C}$ .

В реактор был подан разбавленный синтез-газ состава (об. %):  $\text{CO}$  4.0;  $\text{H}_2$  9.0;  $\text{N}_2$  80.0;  $\text{Ar}$  7.0, с расходом  $6 \text{ нм}^3/\text{ч}$  ( $6000 \text{ ч}^{-1}$ ).

Давление в технологическом блоке поддерживалось на уровне 2.7 МПа.

После подачи синтез-газа наблюдали всплески температуры в реакторе выше  $250^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствовало о переходе реакции в неуправляемый режим с образованием нецелевых продуктов синтеза. Путем снижения давления в технологическом блоке до 1.0 МПа, а также продувки азото-водородной смесью температура в реакторе была стабилизирована, после чего был снова подан синтез-газ.

В течение 16 ч в реакторе удавалось поддерживать стационарный температурный режим за счет регулирования температуры подаваемого синтез-газа и корректировки давления в технологическом блоке. Для стабильной работы установки температура в слое поддерживается в течение эксплуатационного срока.

Параметры стационарного режима приведены в табл. 1.

В ходе проведенного опытного пробега было получено около 100 мл жидких продуктов синтеза следующего компонентного состава (мас. %):  $\text{C}_5\text{--C}_{10}$  19.98;  $\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$  74.64;  $\text{C}_{19+}$  5.38.

По результатам эксперимента можно сделать следующие основные выводы:

1. Процесс СФТ может быть реализован в адиабатическом радиальном реакторе, однако высокая экзотермичность и чувствительность процесса к локальным перегревам катализатора накладывают высокие требования к обеспечению равномерности теплового режима работы по высоте слоя катализатора.

2. Верхняя внешняя зона слоя катализатора наиболее подвержена локальным перегревам, что, возможно обусловлено связанным с гидродинамикой недостаточным уносом тепла из зоны реакции. Необходимо дополнительное исследование влияния способа загрузки катализатора с заменой (разбавлением) инертном в наиболее проблемных зонах и определением оптимального способа с учетом производительности и устойчивости работы реактора.

3. Для компенсации возможных перегревов слоя катализатора необходимо иметь техническую возможность оперативного изменения давления в реакторе, а также расширить пределы варьирования расхода и температуры подаваемого синтез-газа. Кроме того, необходимо исследовать устойчивость работы реактора при работе с ре-

**Таблица 1.** Параметры стационарного режима работы реактора

Показатель	Давление, МПа	Температура, °С			Конверсия СО, %
		вход в реактор (поз. П1)	внешний радиус верхней части слоя катализатора (поз. П3)	внешний радиус средней части слоя катализатора (поз. П4)	
Минимум	1.0	141.0	202.0	147.2	52.9
Максимум	2.7	152.1	267.5	202.8	72.6
Среднее	1.8	148.5	246.9	176.8	61.4

циклом части непрореагировавшего синтез-газа (в объеме настоящей работы не проводилось).

4. Устойчивость работы реактора может быть существенно повышена за счет организации принудительного контролируемого теплоотвода из зоны катализа с использованием теплоносителя.

Полученные результаты экспериментов могут являться основой для продолжения исследований и оптимизации конструкции реакторного блока, что впоследствии позволит разработать технические решения, которые найдут применение при создании промышленных установок получения синтетических жидких топлив.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пресс-релиз ОАО “Газпром” [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nrg.org.ru/publication/detail.php?ID=1328>.
2. Обзор рынка GTL [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.metaprocess.ru/files/GTL.pdf>.
3. Кузнецов А.М., Савельев В.И., Бахтизина Н.В. Индустрия GTL: состояние и перспективы. М.: Научн.-техн. вестн. ОАО “НК “Роснефть”. 2012. № 2. Вып. 27. С. 44.
4. Топильников В.И., Сосна М.Х., Лapidус А.Л. // ХТТ. 2012. № 2. С. 25. [Solid Fuel Chemistry, 2012. V. 46. № 2. P. 93. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020103>].
5. Кесель И.Б., Мирошниченко Д.А. // Газохимия. 2008. № 3. С. 18.
6. Сосна М.Х., Голубева И.А., Кононенко А.А., Зайченко В.А., Гришина И.Н., Королев Е.В. // ХТТМ. 2018. № 6. С. 52.
7. Кононенко А.А., Сосна М.Х. // НефтеГазоХимия. 2019. № 3–4. С. 31.

УДК 552.578.3+665.6.033.28+547.728+ 547-31/-39

## НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ДМИТРИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КУЗБАСС)

© 2023 г. Е. Ю. Коваленко<sup>1,\*</sup>, Т. А. Сагаченко<sup>1,\*\*</sup>, Р. С. Мин<sup>1,\*\*\*</sup>, Ю. Ф. Патраков<sup>2,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

<sup>2</sup> ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институт угля, 650000 Кемерово, Россия

\*e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: rsm@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*e-mail: yupat52@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

Получены данные о составе и строении алифатических и ароматических фрагментов, связанных через кислород в молекулах смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов битумоида образца дмитриевского горючего сланца.

Ключевые слова: *растворимое органическое вещество, масла, смолы, асфальтены, кислородсодержащие соединения, структурные фрагменты*

DOI: 10.31857/S0023117723010036, EDN: IOTORT

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире четко определилась тенденция снижения запасов кондиционных нефтей, так называемых легких и средних. Вклад в покрытие растущего спроса на жидкие углеводороды вносят нетрадиционные источники энергии, в частности горючие сланцы (ГС). Российская Федерация располагает существенными запасами данной сырьевой базы [1]. Хотя в фонде недр России числятся крупные месторождения ГС, их промышленное освоение идет медленными темпами или находится на стадии исследования. К таким месторождениям относится крупное месторождение ГС на территории Западной Сибири в Кемеровской области вблизи пос. Дмитровского Барзасского района, общие геологические запасы которого оцениваются от 0.3 до 3.0 млрд т при мощности пластов от 20 до 50 м [2]. Однако эффективное использование дмитриевских ГС в качестве источника получения жидкого топлива сдерживается недостатком информации о химической природе его органического вещества (ОВ), в частности о составе соединений, содержащих атомы серы, азота и кислорода, присутствие которых осложняет процессы каталитической переработки сланцевых масел, ухудшает качество и стабильность топливных материалов, негативно влияет на окружающую среду [3, 4].

Функции отдельных гетероатомов в ГС достаточно разнообразны. Атомы серы и кислорода могут находиться в составе геомакромолекул ОВ в качестве структурных элементов, содержащих ядро тиофена и фурана, в периферийных заместителях в виде функциональных групп (тиольных, сульфидных, сульфоксидных, гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эфирных и сложноефирных) и в виде соединительных мостиков. Атомы азота, главным образом, концентрируются в ароматических блоках геомакромолекул, часть которых может быть связана между собой и с другими структурными фрагментами по бифенильному типу, метиленовым мостиком или короткими (2–5 атомов углерода) полиметиленовыми звеньями [5–7].

Ранее было показано, что в молекулах смолисто-асфальтеновых компонентов ОВ дмитриевского ГС присутствуют кислородсодержащие структурные фрагменты, связанные с ядром их молекул или между собой алкилсульфидными мостиками [8]. И в асфальтенах, и в смолах они представлены близкими по составу алифатическими монокарбоновыми кислотами состава C<sub>13</sub>–C<sub>24</sub> с максимальным содержанием гомологов C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub>. В структуре макромолекул асфальтенов дополнительно идентифицированы серосвязанные C<sub>0</sub>–C<sub>1</sub> бензо[*b*]нафтофураны и фенилдибен-

зофураны. Наличие кислородорганических соединений установлено также в маслах исследуемого битумоида, в которых они присутствуют в свободном виде [9]. Возможно также их присутствие и в серосвязанной форме в составе компонентов так называемой неразделяемой сложной смеси [10]. В молекулярной форме находятся алифатические монокарбоновые кислоты состава  $C_{10}-C_{16}$ ,  $C_0-C_3$  дибензофураны, возможные три изомера бензо[*b*]нафтофурана и их метилпроизводные, динафто[1,2-*b*:1',2'-*d*]-, динафто[2,1-*b*:1',2'-*d*]фураны, фенилдибензофураны,  $C_0-C_1$  флуорен-9-оны, бензо[*b*]-, бензо[*c*]- и бензо[*a*]флуорен-9-оны и гидроксифенантрены с различным положением функциональной группы. Кроме того, в составе масел в свободном виде присутствуют соединения с двумя атомами кислорода в молекуле – бензобисбензофураны,  $C_0-C_3$  гидроксифлуореноны, а также гибридные структуры, представленные 6-гидроксифенантридином,  $C_0-C_1$  акридинонами и бензоакридином [9]. Часть этих соединений –  $C_{14}-C_{18}$  алифатические монокарбоновые кислоты,  $C_0-C_2$  дибензофураны,  $C_0-C_1$  бензо[*b*]нафтофураны, фенилдибензофураны, бензофлуореноны и бензобисбензофураны – связана в молекулах компонентов масел сульфидными мостиками.

Настоящая работа является продолжением исследований, направленных на характеристику химической природы компонентов растворимого ОВ дмитриевского ГС. В ней обсуждаются результаты изучения состава и строения фрагментов, связанных в молекулах асфальтенов, смол и компонентов масел битумоида через кислород.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись смолистоасфальтеновые и масляные компоненты битумоида образца дмитриевского горючего сланца. Битумоид извлекали из измельченного механическим путем до частиц размером 0,2–0,5 мм образца ГС, помещенного в аппарат Соклета, смесью хлороформа и этилового спирта (93:7 по объему). Мальтеновую часть битумоида, после осаждения асфальтенов 40-кратным избытком *n*-гексана, хроматографически разделяли на силикагеле АСК, используя для десорбции смеси *n*-гексана и бензола (7:3 по объему) и бензола и этилового спирта (1:1 по объему) для получения масел и смол соответственно.

Для разрыва простых и сложноэфирных связей к навеске асфальтенов, смол или масел (~0,01 г), предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа, добавляли 40 мл 1,6 М раствора  $VB_3$  в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке в течение 48 ч. После охла-

ждения смеси добавляли 80 мл диэтилового эфира, а затем 40 мл дистиллированной воды. Органический слой отделяли. Остаток экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором NaCl, сушили над  $Na_2SO_4$ , растворитель отгоняли. Образовавшиеся алкилбромиды восстанавливали с помощью  $LiAlH_4$ . Для этого к его раствору в тетрагидрофуране (50 мл) в течение 30 мин из капельной воронки добавляли образовавшиеся алкилбромиды. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре  $66^\circ C$  в течение 5 ч. По окончании реакции непрореагировавший  $LiAlH_4$  разлагали путем добавления абсолютного спирта, затем смеси абсолютного спирта и воды (1 : 1 по объему) и в конце – концентрированной HCl. Продукты восстановления растворяли в бензоле, отмывали дистиллированной водой от HCl до нейтральной среды, сушили над  $Na_2SO_4$ , растворитель отгоняли.

Жидкие продукты деструкции эфирных связей анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием прибора DFS фирмы “Thermo Scientific”. Подробное описание условий получения спектров, их обработки и подходов к идентификации соединений приведено в [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

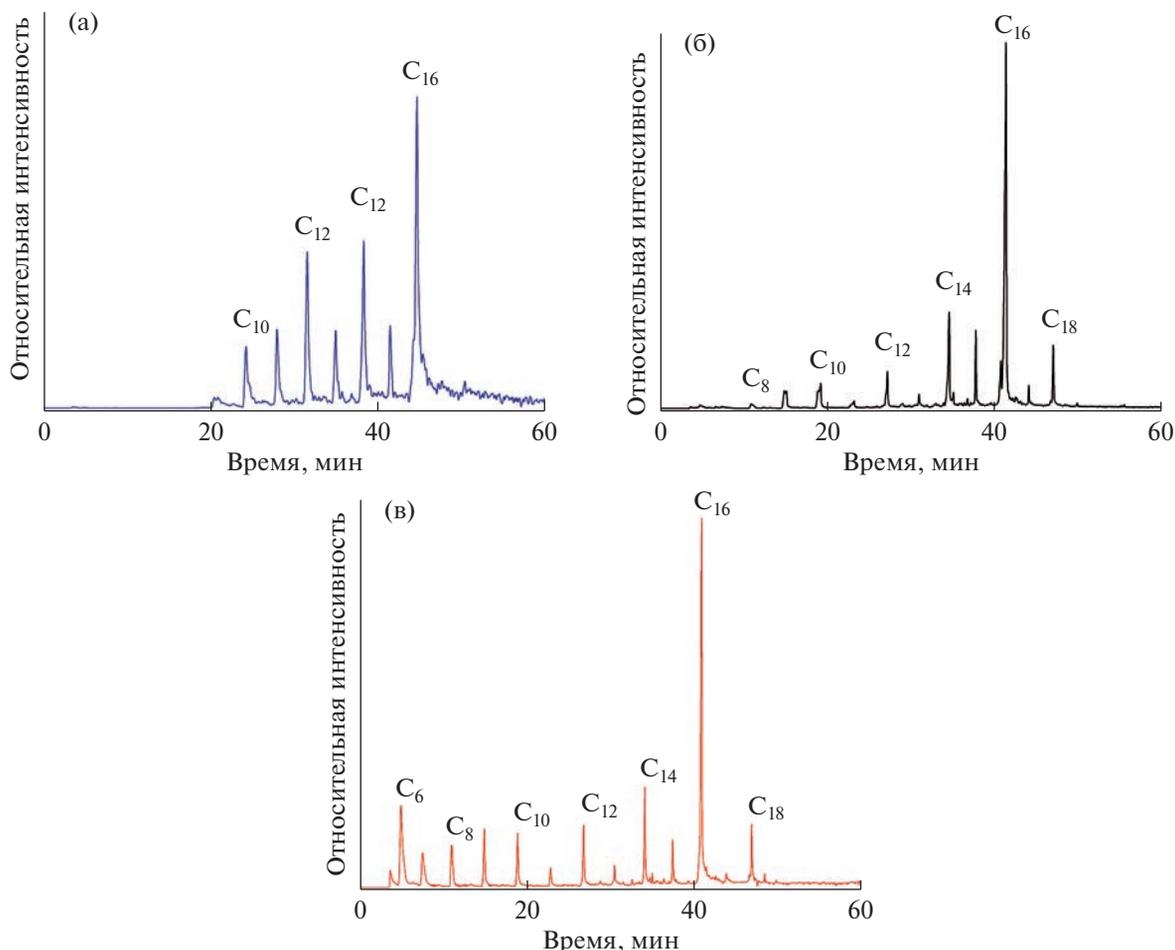
Использование селективной реакции с бромидом бора позволило установить, что в молекулах компонентов масел и макромолекулах смолистоасфальтеновых веществ ОВ дмитриевского ГС присутствуют фрагменты, связанные через эфирные мостики. По данным ГХ–МС-анализа продуктов деструкции мостиковых связей, эфиросвязанные соединения всех исследованных образцов представлены насыщенными и ароматическими углеводородами (АУ) и кислородсодержащими веществами (табл. 1).

Среди насыщенных УВ, связанных через кислород, идентифицированы близкие по составу *n*-алканы и пентациклические терпаны (гопаны).

Эфиросвязанные АУ представлены моно-, би-, три-, тетра- и пентациклическими структурами, по набору которых исследуемые компоненты битумоида дмитриевского ГС различаются. Моноциклические арены установлены в составе молекул высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов). В смолах они представлены *n*-алкил-, *n*-алкилметил-, *n*-алкилдиметил- и *n*-алкилтриметилзамещенными бензолами, в асфальтенах – фенилалканами состава  $C_{16}-C_{19}$ . Бициклические АУ присутствуют, главным образом, в маслах. Среди них идентифицированы  $C_3-C_4$  нафталины и  $C_2-C_4$  дифенилы. В смолах О-связанные бициклические арены не установлены, а в асфальте-

**Таблица 1.** Состав “эфиросвязанных” углеводородов и кислородсодержащих соединений в структуре смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов ОБ дмитриевского ГС

Общая формула, $m/z$	Соединения	Асфальтены	Смолы	Масла
<b>Насыщенные углеводороды</b>				
$C_nH_{2n+2}$ , 71	<i>n</i> -Алканы	$C_{15}-C_{33}$	$C_{16}-C_{30}$	$C_{16}-C_{33}$
$C_nH_{2n-8}$ , 191	Терпаны	$C_{27}-C_{35}$	$C_{27}, C_{29}-C_{35}$	$C_{27}-C_{33}$
<b>Моноциклические ароматические углеводороды</b>				
$C_nH_{2n-6}$ , 91	<i>n</i> -Алкилбензолы	Не установлены	$C_{18}-C_{28}$	Не установлены
	Фенилалканы	$C_{16}-C_{19}$	Не установлены	”
$C_nH_{2n-6}$ , 105	<i>n</i> -Алкилметилбензолы	Не установлены	$C_{18}-C_{28}$	”
$C_nH_{2n-6}$ , 119	<i>n</i> -Алкилдиметилбензолы	”	$C_{19}-C_{31}$	”
$C_nH_{2n-6}$ , 133	<i>n</i> -Алкилтриметилбензолы	”	$C_{20}-C_{23}$	”
<b>Бициклические ароматические углеводороды</b>				
$C_nH_{2n-12}$ , $128+14n$	Нафталины	Не установлены	Не установлены	$C_3-C_4$
$C_nH_{2n-14}$ , $154+14n$	Дифенилы	$C_0$	”	$C_2-C_4$
<b>Трициклические ароматические углеводороды</b>				
$C_nH_{2n-16}$ , $166+14n$	Флуорены	Не установлены	Не установлены	$C_2-C_3$
$C_nH_{2n-18}$ , $178+14n$	Фенанрены	$C_0-C_4$	$C_0-C_4$	$C_0-C_4$
$C_nH_{2n-20}$ , $204+14n$	Фенилнафталины	$C_0-C_1$	Не установлены	$C_0-C_3$
<b>Тетрациклические ароматические углеводороды</b>				
$C_nH_{2n-22}$ , $202+14n$	Флуорантены	$C_0-C_2$	$C_0-C_2$	$C_0-C_2$
	Пирены	$C_0-C_2$	$C_0-C_2$	$C_0-C_2$
$C_nH_{2n-22}$ , 216	Бензофлуорены	$C_0$	Не установлены	Не установлены
$C_nH_{2n-24}$ , $228+14n$	Хризены	$C_0-C_2$	”	$C_0-C_2$
<b>Пентациклические ароматические углеводороды</b>				
$C_nH_{2n-28}$ , $252+14n$	Перилены	$C_0-C_1$	Не установлены	$C_0-C_1$
	Бензо[ <i>a</i> ]пирены	$C_0-C_1$	”	$C_0-C_1$
<b>Кислородсодержащие соединения</b>				
$C_nH_{2n+1}COOH$ , 60	Алифатические монокарбоновые кислоты	$C_6-C_{18}$	$C_8-C_{18}$	$C_{10}-C_{16}$
$C_{12}H_8O$ , 168	Дибензофуран	$C_0$	$C_0$	$C_0$
$C_{16}H_{10}O$ , 218	Бензо[ <i>b</i> ]нафтофураны	$C_0$	$C_0$	$C_0-C_1$
$C_{18}H_{12}O$ , 244	Фенилдибензофураны	$C_0$	$C_0$	Не установлены
$C_{17}H_{10}O$ , 230	Бензо[ <i>a</i> ]флуорен-9-он	$C_0$	$C_0$	$C_0$
$C_{14}H_9OH$ , 194	Гидроксифенантрены	$C_0$	$C_0$	Не установлены
$C_{18}H_{10}O_2$ , 258	Бензобисбензофураны	$C_0$	$C_0$	$C_0$



**Рис. 1.** Распределение алифатических монокарбоновых кислот в продуктах деструкции эфирных мостиков в компонентах масел (а), в макромолекулах смол (б) и асфальтенов (в) ОВ дмитриевского ГС.

нах они представлены только незамещенным дифенилом. Среди трициклических АУ продуктов деструкции эфирных мостиков смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов идентифицированы сходные по молекулярно-массовому распределению (ММР) фенантрены. В составе трициклических ароматических структур, связанных через кислород в молекулах компонентов масел, дополнительно установлены  $C_2$ – $C_3$  флуорены и  $C_0$ – $C_3$  фенилнафталины. Фенилзамещенные нафталины характерны и для эфирсвязанных фрагментов макромолекул асфальтенов. О-связанные тетрациклические АУ всех компонентов ОВ дмитриевского ГС представлены флуорантенами и пиренами состава  $C_0$ – $C_2$ . В структуре асфальтенов также присутствуют в связанном виде незамещенный бензофлуорен и  $C_0$ – $C_2$  хризены, а в компонентах масел –  $C_0$ – $C_2$  хризены. Пентациклические АУ установлены только в продуктах деструкции эфирных связей в молеку-

лах асфальтенов и в компонентах масел. В обоих случаях они представлены периленами и бензо[*a*]пиренами состава  $C_0$ – $C_1$ .

Выявленные различия в составе и характере распределения АУ в продуктах разрушения эфирных мостиков в макромолекулах высокомолекулярных компонентов растворимого ОВ дмитриевского ГС могут быть связаны с особенностями структурной организации их молекул, которая в определенной степени зависит от местонахождения функциональных групп и/или двойных связей в молекулах биогенных предшественников. Структурное сходство идентифицированных эфирсвязанных насыщенных углеводородов (*n*-алканов и терпанов) в структуре макромолекул смол и асфальтенов может свидетельствовать о едином биологическом предшественнике смолисто-асфальтеновых компонентов ОВ дмитриевского ГС. Сходство в распределении О-связанных насыщенных и полициклических ароматических углево-

дорогов в макромолекулах асфальтенов и компонентах масел говорит о том, что эфиросвязанные углеводороды масел являются продуктами термической деструкции асфальтенов.

О-связанные кислородсодержащие соединения являются структурными фрагментами всех компонентов битумоида дмитриевского ГС. Во всех случаях в их составе установлены алифатические монокарбоновые кислоты (табл. 1). В молекулах компонентов масел они представлены соединениями состава  $C_{10}-C_{16}$ , в макромолекулах смол и асфальтенов — соединениями состава  $C_8-C_{18}$  и  $C_6-C_{18}$  соответственно. Максимум ММР всех идентифицированных *n*-алкановых кислот приходится на гомолог  $C_{16}$  (рис. 1). В отличие от S-связанных алифатических монокарбоновых кислот, в ММР *n*-алкановых кислот, связанных через кислород, наблюдается сдвиг в низкомолекулярную область.

Ароматические кислородсодержащие соединения, связанные в составе макромолекул смол и асфальтенов через кислород, представлены дибензофураном, бензо[*b*]нафто[1,2-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]- и бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]фуранами, фенилдибензофуранами, бензо[*a*]флуорен-9-оном, гидроксифенантроном и бензобисбензофураном. В компонентах масел в эфиросвязанном виде присутствуют дибензофуран, бензо[*b*]нафтофураны и их монометилпроизводные, бензо[*a*]флуорен-9-он и бензобисбензофуран.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные данные и результаты ранее проведенных исследований, можно сделать следующее заключение.

Кислородорганические соединения находятся в структуре высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов) растворимого ОВ дмитриевского ГС в составе фрагментов, связанных с ядром их молекул или между собой через сульфидные и эфирные или сложноэфирные мостики. Они представлены алифатическими монокарбоновыми кислотами, дибензофураном, бензо[*b*]нафтофуранами, фенилдибензофуранами, бензо[*a*]флуорен-9-оном, гидроксифенантроном и бензобисбензофураном. Ароматические кислородсодержащие структуры в молекулах и асфальтенов и смол связаны, главным образом, через эфирные мостики. В структуре асфальтенов присутствуют также бензонафтофураны и фенилбензофураны, связанные с ядром их молекул или между собой через серу. Помимо кислородорганических соединений в макромолекулах асфальтенов и смол битумоида дмитриевского ГС в О-связанной форме присутствуют *n*-алканы, терпаны, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические

АУ. Более широким набором эфиросвязанных три-, тетра- и пентациклических АУ характеризуются асфальтены.

Низкомолекулярные кислородорганические соединения растворимого ОВ дмитриевского ГС представлены алифатическими и ароматическими структурами. Среди алифатических соединений установлен гомологический ряд монокарбоновых кислот, среди ароматических соединений идентифицированы флуорен-9-он и дибензофуран и их метил- и бензопроизводные, а также динифтофураны, фенилдибензофураны, гидроксифенантроны, соединения с двумя атомами кислорода в молекуле — бензобисбензофураны и гидроксифлуореноны и гибридные структуры — 6-гидроксифенантридин, акридины и бензоакридинон. Часть ароматических кислородсодержащих соединений (дибензофураны, бензо[*b*]нафтофураны, фенилдибензофураны, бензо[*a*]флуорен-9-оны и бензобисбензофураны) присутствует в составе компонентов масел ОВ в эфиросвязанной и серосвязанной формах. В составе масляных компонентов ОВ дмитриевского ГС также присутствуют связанные через кислород насыщенные и полициклические АУ, сходные по составу с одноименными эфиросвязанными соединениями в структуре макромолекул асфальтенов.

Получение, накопление и обобщение информации о составе и строении кислородсодержащих соединений смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов органического вещества ГС имеет существенное значение для решения проблем их добычи, переработки и рационального использования получаемых продуктов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н., н.с. лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН Кадычагову Петру Борисовичу за регистрацию хромато-масс-спектров.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 1210312000185-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудзенко В.Т., Вареничев А.А. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2014. № 9. С. 45.
2. Семёнова С.А., Патраков Ю.Ф. // ХТГ. 2009. № 5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 5, p. 267. <https://doi.org/10.3103/S0361521909050012>]

3. Williams P.T., Chishti H.M. // Fuel, 2001, vol. 80, no. 7, p. 957.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00189-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00189-7)
4. Baird Z.S., Rang H., Oja V. // Oil shale, 2021, vol. 38, no. 2, p. 137.  
<https://doi.org/10.3176/oil.2021.2.03>
5. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. // Energy Fuels, 2019, vol. 33, no. 9, p. 7971.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
6. Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 176. [Petroleum Chemistry, 2014, vol. 54, no. 3, p. 178.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544114030037>  
<https://doi.org/10.7868/S0028242114030034>
7. Zuo P., Qu S., Shen W. // J. Energy Chem, 2019, vol. 34, p. 186.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>
8. Коваленко Е.Ю., Петров А.В., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 600. [Petroleum Chemistry, 2020, vol. 60, no. 9, p. 991.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544120090145>  
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050147>
9. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
10. Van Dongen B.E., Schouten S., Sinninghe Damste' J.S. // Energy Fuels, 2003, vol. 17, no. 4, p. 1109.  
<https://doi.org/10.1021/ef0202283>

УДК 662.764

## КАРБОНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОВ В СРЕДЕ АРГОНА И ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛЕЗА

© 2023 г. А. Н. Лопанов<sup>1,\*</sup>, Е. А. Фанина<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
308012 Белгород, Россия

\*e-mail: alopанov@yandex.ru

\*\*e-mail: evgenia-@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

Проведены исследования карбонизации углеводов – глюкозы, сахарозы, крахмала в среде инертного газа аргона и под действием добавок хлоридов кальция и железа (III). Установлено, что добавление хлоридов кальция и железа (III) оказывает своеобразное каталитическое воздействие на процесс карбонизации. Получение углерода можно проводить при более низких температурах до 200°C. В традиционных методах синтеза при разложении углеводов карбонизация происходит при температурах 300–800°C. Выявлено, что процесс получения углерода сопровождается выделением теплоты, что подтверждено термодинамическими расчетами химической реакции получения углерода и экспериментальными исследованиями карбонизации углеводов методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Наблюдали закономерное снижение выхода углерода по сравнению с максимальным, теоретически возможным в ряду: глюкоза > сахароза > крахмал. Установлено, что углерод, полученный при карбонизации углеводов под воздействием хлоридов кальция и железа, обладает теплотой сгорания, достигающей 34 МДж/кг и более, что обусловлено наличием структурных фрагментов, не занимающих энергетически выгодных положений по сравнению со структурой графита. Наличие структурных фрагментов углерода установлено методом рентгеновского фазового анализа порошковых дифрактограмм.

Ключевые слова: карбонизация, глюкоза, сахароза, крахмал, углерод, дифференциально-сканирующая калориметрия, хлорид кальция, хлорид железа (III), рентгеновский фазовый анализ порошковых дифрактограмм

DOI: 10.31857/S002311772301005X, EDN: IOYLPX

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования процессов образования углерода из различных органических веществ актуальны по нескольким причинам. Так, несмотря на фундаментальные работы в области генезиса ископаемых углей, проведенные еще в XX веке [1], многие проблемы по выяснению природы химических реакций, обуславливающих формирование генетического ряда углей, остаются дискуссионными или носят характер гипотез [2]. Достаточно сложно установить влияние примесей неорганических веществ на термодинамические свойства ископаемых углей – энтальпию сгорания, расчеты температур горения угольного топлива в зависимости от химического состава, зольности и распределения примесей по фракционному составу угольной пыли [3]. Технологии сорбентов на основе сферических углеродных частиц из углеводов привлекают все большее внимание исследователей благодаря своей пористой структу-

ре. Более того, химическая стабильность позволяет применять углеродные сферы в конденсаторах высокой емкости (суперконденсаторы), носителях катализаторов. Указанные технологии могут быть реализованы путем карбонизации углеводов при повышенной температуре или путем гидротермальной карбонизации.

Для получения углеродных частиц, имеющих различные геометрические формы, применяли несколько методов синтеза, которые можно классифицировать по признакам реализации процесса, такие, как метод осаждения углерода из паровой фазы, метод матричных шаблонов (формирование сферы внутри полости определенной геометрической формы), пиролиз углеводородов. Наибольшее распространение получил метод гидротермальной карбонизации углеводов, позволяющий получать углерод при относительно невысоких температурах и контролировать размер углеродных частиц [4, 5]. Обзоры по гидро-

**Таблица 1.** Условия гидротермальной карбонизации углеводов

Углеводы	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Средний размер углеродных частиц, мкм
Глюкоза	180	4	0.1–0.2
Глюкоза	190	4	~0.35
Смесь глюкозы, сахарозы, крахмала	170	–	0.4–0.6
Глюкоза	500	12	1–2
Глюкоза	160	6	0.1–0.2
Сахароза	190	5	1–5
Крахмал	600	12	~2

термальной карбонизации углеводов представлены в работе [6].

Для получения углеродных сфер различные углеводы часто являются исходными материалами, поскольку они достаточно дешевы, а продукты синтеза имеют однородную химическую структуру. Углеводы из полисахаридов на основе гексоз (амилопектин, крахмал) можно путем гидролиза довести до глюкозы.

Установлено, что при гидротермальной карбонизации глюкозы образуются углеродные частицы преимущественно сферической формы [7]. Газовая фаза на 70–90% состояла из оксида углерода (IV) с примесями угарного газа. В воде обнаружены различные органические соединения, в том числе, производные фурфурола, фенола, леволиновой кислоты, дигидроксиацетона [8–10].

По структуре ядро частиц состояло из атомов углерода с включениями фурановых соединений, имеющих полимерную структуру. На поверхности обнаружены функциональные группы, содержащие кислород – карбоксильные, карбонильные, лактонные. Наличие примесей обуславливало небольшую площадь поверхности, не превышающую 10 м<sup>2</sup>/г.

Для увеличения удельной поверхности углеродных частиц, полученных из глюкозы, удаления поверхностных функциональных групп, проводили термическую обработку при 1000°С [11]. Удельная поверхность увеличивалась до 400 м<sup>2</sup>/г, а содержание углерода возрастало до 80–85 мас. %.

При подобных условиях гидротермального синтеза диаметры углеродных микросфер зависели от строения используемых углеводов. Средний диаметр углеродных микросфер, полученных из разных углеводов, имел следующую последовательность: сахароза > крахмал > глюкоза. Углеродистые материалы, полученные из углеводов на основе пентоз, имеют морфологические отличия от материалов на основе гексоз. Фурфурол был основным продуктом дегидратации сахаридов на основе пентоз, в то время как основным продуктом дегидратации сахаридов на основе гексоз бы-

ли органические кислоты и вещества, имеющие структуры конденсации фурфурола, а также органические кислоты различной природы и строения.

Образование кислот в процессе гидротермальной карбонизации обуславливает снижение кислотности среды, увеличивая скорость карбонизации углеводов.

Суммируя проведенные исследования [6], обобщим условия синтеза углеродных частиц из углеводов (табл. 1).

Многие исследователи для получения углеродных материалов применяют гидроксиды щелочных металлов, но температура процесса достаточно высока и достигает 700–800°С. Так, из антрацита был получен углерод с удельной поверхностью порядка 3000 м<sup>2</sup>/г, средним диаметром пор 1.98–3.00 нм [12], графеновые пластины из графита с удельной поверхностью 2400–3100 м<sup>2</sup>/г и диаметром мезопор 4 нм [13]. Путем пиролиза при высокой температуре из сахарозы на матрице из кремнезема получен пористый углеродный материал [14].

Расчеты энтальпии распада углеводов на углерод и воду показали, что реакции образования углерода при определенных условиях могут протекать самопроизвольно – энтальпия процессов меньше нуля. Величина энтальпии в стандартных условиях при самопроизвольном распаде сахарозы, глюкозы, на углерод (графит) и воду (жидкость) (равна –919.13 (–2.6852); –443.89 (–2.464) кДж/моль (МДж/кг) соответственно. В действительности, такое количество теплоты в реальных условиях не выделяется – выход при карбонизации углеводов достигает 50–60 мас. %, а процесс протекает через ряд последовательных маршрутов с образованием различных веществ.

Таким образом, несмотря на установление закономерностей гидротермальной карбонизации углеводов, таких как температура, время синтеза, размер углеродных частиц в зависимости от природы углевода, наличие примесей, образующихся в результате побочных процессов, многие про-

блемы образования углерода остаются не выясненными. Прежде всего, это установление механизма реакций, протекающих под воздействием температур и веществ, обладающих дегидратирующей способностью, например, таких солей, как хлориды кальция и железа. Обращается большое внимание на действие ионов железа (III) в химических превращениях органических соединений различного строения [15, 16], но структуры переходных комплексов не доказаны или носят дискуссионный характер. Указанная проблема касается не только установления природы реакций при гидротермальной карбонизации углеводов, но и других органических веществ различного строения, имеющих общую брутто-формулу  $C_n(H_2O)_m$ . Например, это могут быть такие вещества, как формальдегид –  $C(H_2O)$ , уксусная кислота –  $C_2(H_2O)_2$  и другие. Процесс карбонизации указанных соединений можно свести к отщеплению воды и образованию различных форм углерода, поэтому наличие дегидратирующих соединений, обладающих своеобразным каталитическим действием в процессе синтеза углерода, важно.

Цель работы – установить закономерности получения углерода из углеводов – глюкозы, сахарозы, крахмала в среде инертного газа – аргона и под действием хлоридов кальция и железа (III), обладающих дегидратирующими, каталитическими свойствами. Установление указанных закономерностей позволит не только выявить влияние примесей, присутствующих в угольном веществе, на процесс генезиса углей, а также реализовать технологические принципы синтеза различных форм углерода в различных областях промышленности.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. АППАРАТУРА

В качестве объектов исследования использовали *D*-глюкозу, *DL*(+)-сахарозу квалификации ч.д.а., пищевой картофельный крахмал (ГОСТ Р 53876-2010). В образцы глюкозы в качестве внутреннего стандарта, позволяющего осуществлять дополнительную калибровку тепловых эффектов, добавляли 10 мас. % воды. Порошковые дифрактограммы образцов представлены на рис. 1. Согласно проведенному фазовому анализу, глюкоза, сахароза имеют характерное кристаллическое строение с выраженными рефлексами. Метод анализа порошковых дифрактограмм позволяет установить кристаллические структуры углеводов с различным соотношением стереоизомеров. Для крахмала характерно наличие нерегулярных структурных фрагментов с широким гало. В качестве солей применяли обезвоженный хлорид кальция ( $CaCl_2$ ), хлорид железа (III) –  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ .

Термический анализ (ДСК) проводили с помощью синхронного анализатора “*STA 449 FI Jupiter*”. Чувствительность прибора по гравиметрии (ТГ) составляла 0.025 мкг. Измерения проводили в атмосфере аргона в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости нагрева образцов 10 град/мин. Проводили коррекцию полученных кривых по ДСК и ТГ. При проведении коррекции в держателе образца находился тигель без вещества.

Теплоты сгорания определяли путем сжигания образцов углерода в атмосфере кислорода с помощью калориметра “*C 2000 BASIC*”. Прибор снабжен газоанализатором оксида углерода (IV).

Изучение строения кристаллической решетки исходных веществ и углеродных материалов проводили с использованием дифрактометра “*ДРОН-3*” по методу порошковых дифрактограмм (метод Дебая–Шерера) в интервале двойных углов 4–56°. Обработка результатов производилась с помощью ЭВМ и программного обеспечения “*DifWin 1, PDWin*”, пакета программ “*Crystallographica*”.

Общее содержание углерода определяли по количеству оксида углерода (IV), выделившегося при сжигании образцов.

Углеводы смешивали с солями в определенных пропорциях, синтез углерода проводили в стальном реакторе из нержавеющей стали без доступа воздуха в изотермических условиях. Реактор снабжен устройством для отвода газообразных продуктов.

Для удаления примесей образцы полученного углерода обрабатывали при нагревании концентрированной соляной кислотой, суспензию отделяли от кислоты, промывали водой и 30% раствором щелочи (KOH). Полученный углерод отмывали в дистиллированной воде до нейтрального значения pH.

Полноту удаления примесей контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа “*Tescan Mira 3 LMU*”. Общее содержание углерода в полученных образцах составляло 76–93 мас. %. Средний диаметр частиц углерода составлял 0.5–7 мкм, насыпная плотность сухих образцов варьировалась от 0.09 до 0.2 г/см<sup>3</sup>. Образцы имели не регулярную структуру с большим количеством макро- и микропор.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены кривые ДСК глюкозы, сахарозы, крахмала в среде аргона при нагревании до температуры 900°C. Необходимо отметить, что исследование по термолизу углеводов как в среде инертного газа, так и на воздухе проводили неоднократно [17–19]. Термограммы не всегда снимали в режиме дифференциально-ска-

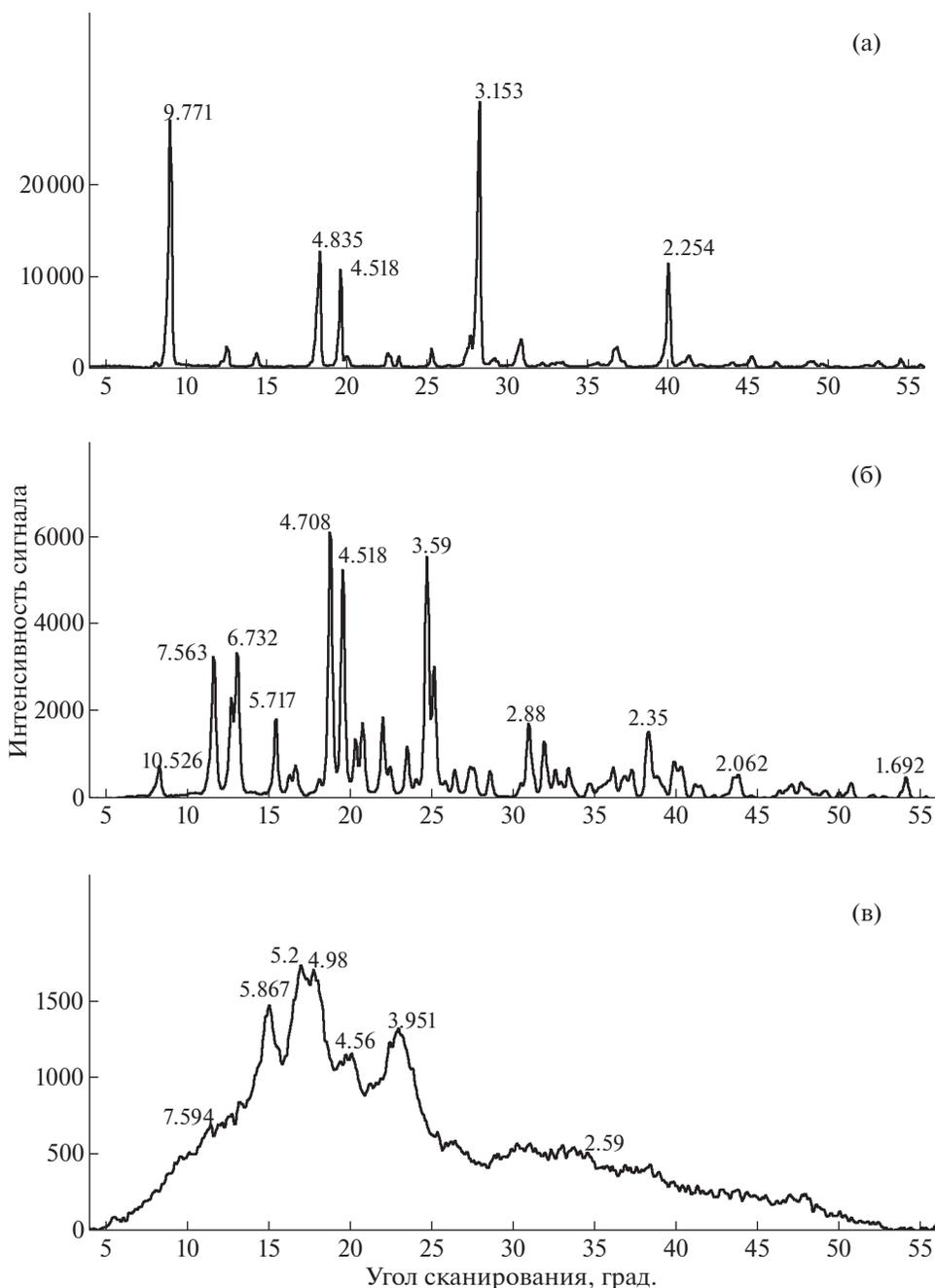


Рис. 1. Порошковые рентгеновские диффрактограммы: глюкозы (а); сахарозы (б); крахмала (в).

нирующей калориметрии, поэтому тепловые эффекты маскируются изменениями теплоемкости химических реакций. Кроме того, в указанных работах не представлены данные по стереоизомерам, входящих в кристаллические структуры веществ. Параметры кристаллов можно установить по спектрам РФА.

В данной работе в области температур 25–270°C кривые ДСК глюкозы имеют три характерных эндотермических эффекта, имеющих максимумы при 96; 163; 220°C. Эндотермический эф-

фект при 96°C сопровождается потерей массы 10%, что обусловлено удалением влаги, входящей в кристаллическую структуру глюкозы. Потери массы в области температуры 163°C не происходит, поэтому наиболее вероятное объяснение указанного эффекта обусловлено плавлением глюкозы и началом процесса карамелизации.

Разложение глюкозы, сопровождающееся потерей массы, наблюдали в области температур 200–300°C – максимум эндотермического эффекта при 220°C. Вероятно, что в этой области

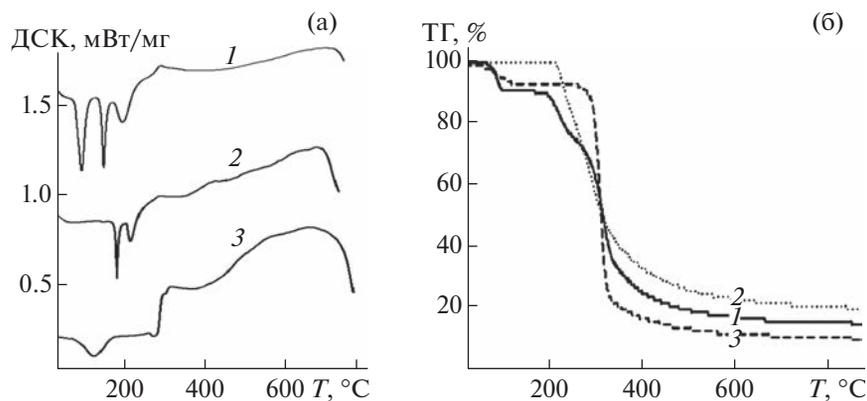


Рис. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (а) и потери массы (б) при термическом анализе глюкозы (1), сахарозы (2), крахмала (3) в аргоне.

происходит удаление органической фазы с незначительным количеством воды – потеря массы составляет 14%. Карбонизация глюкозы происходит при температурах 300–820°C – этот процесс сопровождается выделением теплоты и имеет максимум в области 337°C. Если исключить содержание влаги, то общая потеря массы при нагреве образца в среде аргона составляет 74 мас. %. Таким образом, при термическом нагреве глюкозы в среде инертного газа – аргона выход углерода не превышает 65 мас. % от теоретически возможного.

На кривых ДСК сахарозы наблюдали два эндотермических эффекта при температурах 188; 233°C; широкое гало экзотермического эффекта в области 300–840°C. Объяснение указанных эффектов связано с образованием карамели сахарозы (начало карамелизации 188°C), разложением сахарозы, сопровождающееся потерей массы в области температур 220–300°C. Собственно карбонизация сахарозы с образованием основной массы воды и углерода происходит при темпера-

турах 300–840°C. Так же как в случае глюкозы, этот процесс является экзотермическим. Указанные явления подтверждены расчетом энтальпии разложения углеводов на углерод и воду (табл. 2). Суммарный выход углерода при разложении сахарозы не превышает 50 мас. % от теоретически возможного.

На кривых ДСК крахмала эндотермические эффекты не выражены, сглажены, а максимумы эффектов смещены в область более высоких температур. При 95°C происходит удаление влаги, 282°C – эндотермический эффект без потери массы, подобный образованию карамели. Далее следует широкое гало разложения крахмала на воду и органические вещества, сопровождающиеся пиками экзотермических эффектов при 318; 338; 760°C. Выход по углероду составляет 29 мас. %.

Таким образом, при карбонизации углеводов в среде инертного газа – аргона наблюдали закономерное снижение выхода по углероду в ряду: глюкоза > сахароза > крахмал (65, 50, 29 мас. % соответственно). Вероятно, это обусловлено жестки-

Таблица 2. Энтальпия распада углеводов, формальдегида и уксусной кислоты на углерод и воду

Вещество	Формальная схема реакции	Энтальпия реакции, $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль (МДж/кг)
D-сахароза	$C_{12}(H_2O)_{11} = 12C + 11H_2O_{ж}$	–919.13 (–2.6852)
D-сахароза	$C_{12}(H_2O)_{11} = 12C + 11H_2O_{п}$	–435.02 (–1.2709)
D-глюкоза	$C_6(H_2O)_6 = 6C + 6H_2O_{ж}$	–443.89 (–2.464)
D-глюкоза	$C_6(H_2O)_6 = 6C + 6H_2O_{п}$	–179.92 (–0.9987)
Формальдегид	$CH_2O = C + H_2O_{ж}$	–169.93 (–5.659)
Формальдегид	$CH_2O = C + H_2O_{п}$	–125.92 (–4.193)
Уксусная кислота	$C_2(H_2O)_2 = 2C + 2H_2O_{ж}$	–87.57 (–1.458)
Уксусная кислота	$C_2(H_2O)_2 = 2C + 2H_2O_{п}$	–0.45 (–0.007)

Примечание. Ж – жидкость; п – пар.

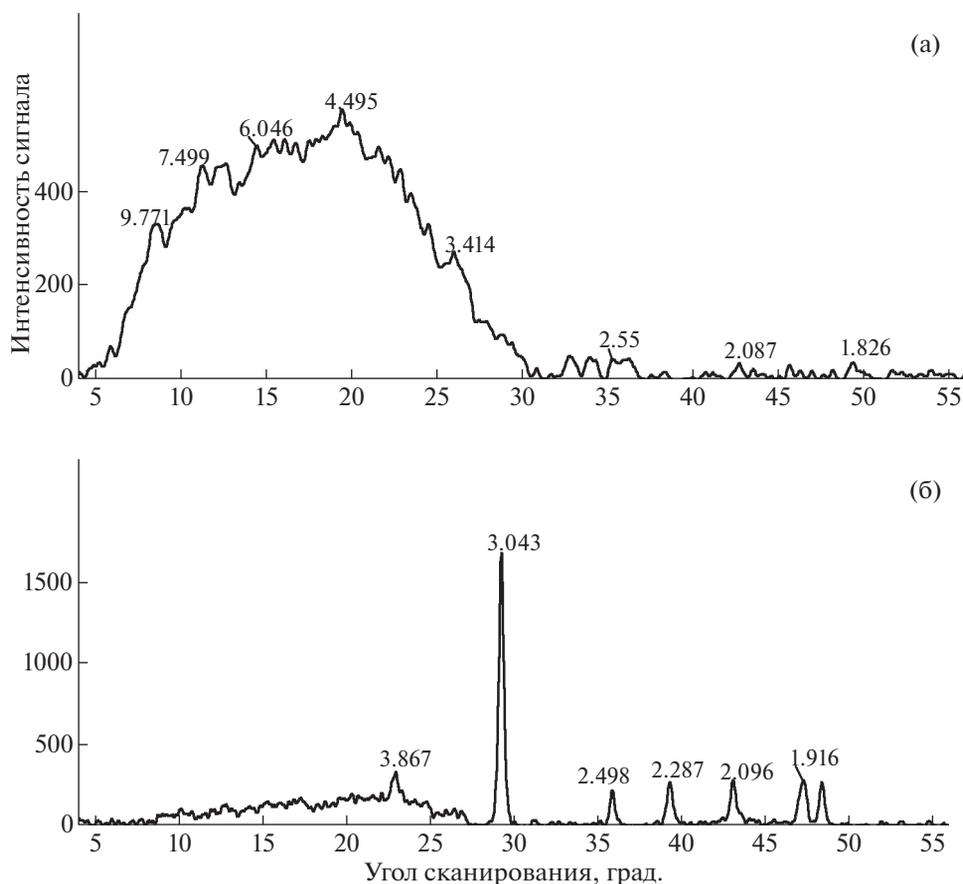


Рис. 3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы углерода из сахарозы с добавками хлоридов кальция (а) и железа (б).

ми условиями течения химических реакций карбонизации — более высокой температурой по данному ряду веществ.

Добавление хлорида кальция оказывало своеобразное каталитическое воздействие на процесс образования углерода (табл. 2). В сопоставимых условиях синтеза ( $200^{\circ}\text{C}$ , время синтеза 1 ч) при содержании в смеси хлорида кальция порядка 10% массовая доля углерода в полученных образцах не превышала 0.76–0.78, а энтальпия сгорания равна  $-24\dots-27$  МДж/кг (энтальпия сгорания графита равна  $-32.79$  МДж/кг [16]). Выход углерода от теоретически возможной величины не превышает 18–25%, а в случае крахмала при указанной температуре в атмосфере аргона карбонизация не происходит (рис. 2). Указанные факты позволяют сделать предположение, что в структурные фрагменты углерода входят продукты разложения углевода, имеющие органическую природу. На кривой рентгеновского фазового анализа наблюдали широкое гало, характерное для не регулярной структуры углерода (рис. 3, а). Содержание хлорида кальция 80 мас. % способствовало увеличению содержания углерода, выход в процессе синтеза увеличивался, наблюда-

ли увеличение по модулю энтальпии сгорания до 28 МДж/кг.

Эффективными своеобразными катализаторами карбонизации углевода являлись добавки хлорида железа (III) (табл. 3).

Содержание хлоридов кальция, железа 10–80; 5–30 мас. %, сравнение выхода углерода от теоретически возможной величины позволяет высказать предположение, что действие указанных веществ является комбинированным — дегидратирующим, воздействием, подобным катализу. Например, наличие 5 мас. %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что в пересчете на содержание железа 1 мас. % не позволяет высказать предположение о стехиометрических процессах получения углерода из углеводов. Подобные закономерности можно установить и для хлорида кальция.

Так, в сопоставимых условиях синтеза углерода ( $200^{\circ}\text{C}$ , время синтеза 1 ч), по сравнению с добавками хлорида кальция, наблюдали более высокий выход углерода и высокие теплоты сгорания, достигающие 34 МДж/кг. Образцы углерода обладали высокой удельной электрической проводимостью, характерной для антрацитов [20]. От-

**Таблица 3.** Карбонизация углеводов с добавками хлорида кальция

Углеводы	Хлорид кальция, мас. %	Содержание углерода, мас. %	Выход от теоретически возможного, %	Энтальпия сгорания, $-\Delta H$ , МДж/кг
Глюкоза	10	76	25	26
Глюкоза	80	88	69	27
Сахароза	10	78	18	24
Сахароза	80	90	70	28
Крахмал	10	—	—	—
Крахмал	80	76	13	26

**Таблица 4.** Карбонизация углеводов с добавками хлорида железа (III)

Углеводы	Хлорид железа (III), мас. %	Содержание углерода, мас. %	Выход от теоретически возможного, %	Энтальпия сгорания, $-\Delta H$ , МДж/кг
Глюкоза	5	89	38	31
Глюкоза	30	91	77	32
Сахароза	5	88	43	31
Сахароза	30	93	75	34
Крахмал	5	79	31	29
Крахмал	30	85	65	31

носителем высокие теплоты сгорания обусловлены тем, что структурные фрагменты углерода не занимают энергетически выгодные положения по сравнению со структурой графита. Согласно современным представлениям расстояния между углеродными сетками в структуре графита равны 3.35, а расстояние между атомами углерода 1.43 Å [21]. Используя программы “*PDWin*”, “*Crystallographica*”, определили, что в полученных образцах углерода расстояние между углеродными сетками равны 3.043 Å, а атомы углерода не занимают энергетически выгодное состояние (1.43 Å), (рис. 3, б). Добавки хлорида железа (III) оказались настолько эффективны, что получение углеродных материалов можно было проводить при температуре 30°C, но время синтеза углерода увеличивается до 720 ч. Теплоты сгорания образцов углерода, полученных при температуре 30°C, достигает 37 МДж/кг.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности синтеза углерода из углеводов — глюкозы, сахарозы, крахмала в среде инертного газа аргона и под действием добавок хлоридов кальция и железа (III), заключающиеся в том, что добавки оказывают каталитическое воздействие на процесс карбонизации — получение углерода можно проводить при более низких температурах, происходит увеличение выхода полезного продукта.

2. Карбонизация глюкозы, сахарозы, крахмала в атмосфере аргона происходит при температурах 300–800°C. Процесс сопровождается выделением теплоты, что подтверждено термодинамическими расчетами химической реакции получения углерода и экспериментальными исследованиями карбонизации углеводов методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

3. При карбонизации углеводов в среде инертного газа — аргона наблюдали закономерное снижение выхода в ряду: глюкоза > сахароза > крахмал.

4. Установлено, что углерод, полученный при карбонизации углеводов под воздействием хлоридов кальция и железа, обладает теплотой сгорания, достигающей 34 МДж/кг и более, что обусловлено наличием структурных фрагментов, не занимающих энергетически выгодных положений по сравнению со структурой графита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кухаренко Т.А.* Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. 328 с.
2. *Кусов Б.Р.* Генезис некоторых углеродсодержащих полезных ископаемых (От метанадо алмаза): Монография. Издание второе, дополненное. Владикавказ: ИПО СОИГСИ, 2011. 195 с.
3. *Charon O., Kang S.G., Sarofm A.F., Beer J.M.* Variation in coal composition. Текст: электронный. Сайт: “InternetArchive”. URL: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprintarchive/Files/Volumes/Vol. 34-2.pdf>. (дата обращения: 9.02.2022).

4. *Titirici M.M., Antonietti M.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 1. P. 103.
5. *Chen J., Lang Z., Xu Q., Hu B., Fu J., Chen Z., Zhang J.* // ACS Sustainable Chem. Engng. 2013. V. 1. № 8. P. 1063.
6. *Rui L., Abolghasem S.A.* // Trends in Renewable Energy. 2015. V. 1. № 1. P. 43.
7. *Sevilla M., Fuertes A.B.* // Chemistry-A European J. 2009. V. 15. № 16. P. 4195.
8. *Funke A., Ziegler F.* // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2010. V. 4. № 2. P. 160.
9. *Baccile N., Laurent G., Babonneau F., Fayon F., Titirici M., Antonietti M.* // J. Physical. 2009. V. 113. № 22. P. 9644.
10. *Aydincak K., Yumak T., Sinag A., Esen B.* // Industri. Engng Chem. Res. 2012. V. 51. № 26. P. 9145.
11. *Wang Q., Li H., Chen L., Huang X.* // Carbon. 2001. V. 39. № 14. P. 2211.
12. *Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н.* // Журн. Сиб. фед. ун-та. 2014. Т. 7. № 1. С. 42.
13. *Zhu Y., Murali S., Stoller M., Stoller K., Ganesh J., Weiwei C., Ferreira P., Pirkle A., Wallace R., Cychosz K., Thommes M., Su D., Stach E., Ruoff R.* // Science. 2011. V. 332. № 6037. P. 1537.
14. *Xia K., Gao Q., Jiang J., Jhu J.* // Carbon. 2008. V. 46. P. 1718.
15. *Kanungo S.B., Mishra S.K.* // J. Thermal Anal. 1996. V. 46. P. 1487.
16. *Tran A., Williams G., Younus S., Nujhat N., Blair S., Nizkorodov S.A., Al-Abadleh H.* // Journal Environmental Science and Technology. 2017. 12 p. Текст: электронный. Сайт: "Chem.uci.edu". URL: [https://www.chem.uci.edu/~nizkorod/publications/Irvine/2017\\_Tran\\_EST\\_iron\\_and\\_dicarboxylic\\_acids\\_SI.pdf](https://www.chem.uci.edu/~nizkorod/publications/Irvine/2017_Tran_EST_iron_and_dicarboxylic_acids_SI.pdf) (дата обращения: 12.07.2022).
17. *Puddington I.* // Can. J. Res. 1948. V. 26 (4). P. 415.
18. *Tomasik P., Bączkiewicz M., Wiejak S.* // Starch-Stärke. 1986. V. 38 (12). P. 410.
19. *Easton M.W., Nash J.J., Kenttämä H.I.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122 (41). P. 8071.
20. *Гальнерн В.В., Обуховский Я.М.* // ХТТ. 1973. № 2. С. 121.
21. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. М.: "Мир", 1969. 366 с.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ПРИ НЕДОСТАТКЕ ВОЗДУХА

© 2023 г. С. Г. Заварухин<sup>1,2,\*</sup>, Ю. В. Дубинин<sup>1,\*\*</sup>, Н. А. Языков<sup>1,\*\*\*</sup>, В. А. Яковлев<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет (НГТУ), 630073 Новосибирск, Россия

\*e-mail: zsg@catalysis.ru

\*\*e-mail: dubinin@catalysis.ru

\*\*\*e-mail: yazykov@catalysis.ru

\*\*\*\*e-mail: yakovlev@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Предложена методика оценки теплоты сгорания осадка сточных вод (ОСВ) в условиях недостатка воздуха, основанная на модифицировании формулы Д.И. Менделеева и расчете химического равновесия в исходной смеси. Равновесный состав смеси предлагается рассчитывать на основе прикладных программ или на основе уравнений химического равновесия. Для второго метода приводятся исходные уравнения и методы их решения. При этом рассмотрены два случая. Первый случай – отсутствие углерода в равновесной смеси и второй – присутствие углерода в равновесной смеси. Предложена методика расчета коэффициента недостатка воздуха, при котором начинает появляться углерод в равновесной смеси. Тестовые расчеты проведены для сухого и влажного ОСВ при температуре сжигания 700°C с использованием программы NASA и на основе уравнений химического равновесия. Сравнение результатов расчета по обоим методам показало удовлетворительное совпадение. Для иллюстрации выполнен расчет теплоты сгорания ОСВ при 700°C и коэффициенте недостатка воздуха 0.5–1. Методика может использоваться для топлив, у которых вкладом серы в теплоту сгорания топлива можно пренебречь.

Ключевые слова: осадок сточных вод, теплота сгорания, недостаток воздуха, химическое равновесие

DOI: 10.31857/S0023117723010115, EDN: IWZWIO

### ВВЕДЕНИЕ

При составлении тепловых балансов в некоторых задачах возникает необходимость расчета теплоты сгорания топлива в условиях недостатка воздуха по сравнению с его стехиометрическим количеством. В частности, при сжигании осадков сточных вод (ОСВ) в аппарате с кипящим слоем катализатора во время пусконаладочных работ возможны отклонения от расчетного режима в сторону уменьшения количества воздуха или увеличения расхода ОСВ. Для расчета температуры в реакторе и отладки автоматической системы управления установки необходимо знать теплоту сгорания топлива для этих условий.

При избытке воздуха низшую теплоту сгорания топлива  $Q_H$  можно оценить по формуле Д.И. Менделеева [1, 2]

$$Q_H = 81C + 246H - 26(O-S) - 6W, \text{ ккал/кг,}$$

где С, Н, О, S и W – массовые доли углерода, водорода, кислорода, серы и воды в топливе (%) соответственно.

Для получения результата в кДж/кг в формуле добавляют переводной множитель  $k$ , равный 4.187 кДж/ккал.

$$Q_H = k[81C + 246H - 26(O-S) - 6W], \text{ кДж/кг. (1)}$$

Известно достаточно большое число работ, посвященных оценке теплоты сгорания различных топлив на основе их состава [3–8]. В данной работе выбрана наиболее распространенная на территории России формула Д.И. Менделеева, которая используется для контроля качества измерения теплоты сгорания минеральных твердых топлив [9].

Недостаток воздуха приводит к уменьшению теплоты сгорания топлива, так как часть углерода окисляется только до СО с меньшей теплотой сгорания по сравнению с окислением до СО<sub>2</sub> и

**Таблица 1.** Элементный состав сухого осадка сточных вод

Компонент	C	H	N	O	S
мас. %	41.8	5.6	2.7	19.1	0.8

**Таблица 2.** Состав влажного осадка сточных вод

Компонент	C	H	N	O	S	H <sub>2</sub> O	Зола
мас. %	10.45	1.40	0.68	4.78	0.20	75.0	7.5

часть углерода и водорода могут остаться непро-реагировавшими после завершения реакции.

Завершение реакции как в случае избытка, так и недостатка воздуха можно рассматривать как установление химического равновесия. Если проанализировать состав смеси, полученной после установления химического равновесия в системе топливо–воздух в условиях недостатка воздуха, то на основе полученных закономерностей можно модифицировать формулу Д.И. Менделеева для этого случая.

Следует отметить, что подход, основанный на анализе химического равновесия, широко применяется в задачах газификации различных материалов для расчета состава продуктов газификации. Обзор работ по использованию равновесного метода в процессах газификации приведен в обзорах [10–14].

Существующие методики расчета теплоты сгорания топлива позволяют рассчитывать низшую теплоту сгорания в условиях избытка воздуха. Для случая недостатка воздуха работ по этой теме авторами не обнаружено.

Цель настоящей работы – разработка методики оценки теплоты сгорания осадков сточных вод в условиях недостатка воздуха.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный состав сухого ОСВ определяли на анализаторе *CHNS VARIO EL CUBE* производства фирмы *Elementar Analysensysteme GmbH, Germany*. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Зольность сухого ОСВ определяли по ГОСТ 32988-2014 (Биотопливо твердое. Определение зольности). Зольность сухого ОСВ составила 30%.

Измерение теплоты сгорания сухого ОСВ проводили с помощью калориметра С 200 (*IKA-Werke GmbH & Co. KG, Германия*). Теплота сгорания сухого ОСВ, определенная экспериментально в калориметрической бомбе, равнялась  $17.73 \cdot 10^3$  кДж/кг. Расчет по формуле Д.И. Менделеева (1) дает  $17.95 \cdot 10^3$  кДж/кг. Отличие составляет 1.2%, что

подтверждает правомерность использования формулы Д.И. Менделеева.

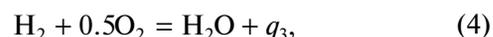
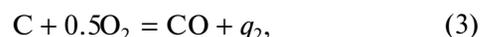
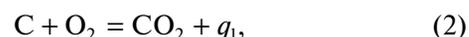
Содержание влаги в аналитической пробе ОСВ определяли по ГОСТ 32975.3-2014 (Биотопливо твердое. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 3. Влага аналитическая.). Во влажном ОСВ содержание влаги составило 75%. В табл. 2 приводится состав влажного ОСВ с учетом золы, рассчитанный на основе табл. 1.

В публикуемой работе анализ и расчеты проводили для диапазона температур 650–750°C, характерного для сжигания топлива в кипящем слое катализатора.

## МОДИФИКАЦИЯ ФОРМУЛЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Вклад серы в теплоту сгорания топлива можно оценить на основе формулы Д.И. Менделеева. Теплота сгорания влажного ОСВ, рассчитанная по формуле (1), составляет  $2.60 \cdot 10^3$  кДж/кг. Вклад серы – 21.8 кДж/кг, что составляет 0.8% от теплоты сгорания. Таким образом, вкладом серы в теплоту сгорания топлива можно пренебречь и при оценке теплоты сгорания ограничиться анализом окисления углерода и водорода.

Углерод и водород окисляются по следующим реакциям:



где  $q_1 = 395$  кДж/моль,  $q_2 = 109.5$  кДж/моль,  $q_3 = 231$  кДж/моль [15].

Обозначим  $x_1$  – конверсию углерода по реакции (2),  $x_2$  – конверсию углерода по реакции (3) и  $x_3$  – конверсию водорода по реакции (4). Тогда при сжигании 1 моля углерода выделяется следующее количество тепла:

$$Q_C = q_1x_1 + q_2x_2 = q_1(x_1 + \beta x_2), \quad (5)$$

где  $\beta = q_2/q_1 = 0.2772$ .

При сжигании 1 моля водорода количество выделившегося тепла составит

$$Q_H = q_3x_3. \quad (6)$$

На основе зависимостей (5) и (6) можно модифицировать формулу Д.И. Менделеева для случая недостатка воздуха

$$Q_H = 81C(x_1 + \beta x_2) + 246Hx_3 - 26O - 6W. \quad (7)$$

Расчет равновесных конверсий  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  можно выполнить двумя способами – с использованием специализированных прикладных программ или на основе уравнений химического равновесия. В первом случае используется метод минимизации энергии Гиббса (для изобарно-

**Таблица 3.** Число молей компонент в исходной смеси и после протекания реакций

Компонент	C	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
В исходной смеси, моль	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	0	0
После протекания реакций, моль	<i>a</i> - <i>x</i> - <i>y</i>	<i>b</i> - <i>z</i>	<i>c</i> + <i>z</i>	<i>d</i> - <i>x</i> - <i>y</i> /2 - <i>z</i> /2	<i>e</i>	<i>x</i>	<i>y</i>

изотермических процессов), а во втором – константы химического равновесия протекающих реакций.

### РАСЧЕТ НА ОСНОВЕ ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ

Существует ряд программ (*ASPEN PLUS*, *NASA* [16] и др.), позволяющих рассчитывать химическое равновесие в различных системах. Как правило, на входе программы задаются мольный состав исходной смеси, температура и давление, а результатом расчета является равновесный состав смеси в мольных долях. В работе [12] дан обзор работ, использовавших программу *ASPEN PLUS* для анализа состава газа в газификаторе. В настоящей работе анализ проводили с использованием программы *NASA*. В зависимости от количества подаваемого воздуха наблюдались следующие закономерности. При подаче стехиометрического количества воздуха равновесная смесь содержала только CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>. При недостатке воздуха, который характеризовали коэффициентом недостатка воздуха  $\alpha$ , равном отношению количества воздуха к его стехиометрическому количеству, наблюдались два случая. При  $\alpha^* < \alpha < 1$  в равновесной смеси кроме CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> появлялись CO и H<sub>2</sub>, а при  $\alpha < \alpha^*$  в смеси присутствовал углерод. Значение  $\alpha^*$  зависит от состава топлива и температуры. При больших недостатках воздуха в равновесной смеси наблюдались следы метана, которые не учитывались в расчетах. Во всех случаях кислорода в равновесной смеси не было.

Для того, чтобы вывести формулы для расчета  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  по исходному и равновесному составам смеси, составим таблицу изменения числа молей компонент при протекании реакций (2)–(4).

Обозначим число молей каждого компонента в исходной смеси топливо–воздух для C, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> – *a*, *b*, *c*, *d* и *e*, соответственно, и введем по каждой из реакций (2)–(4) химические переменные *x*, *y* и *z* соответственно. В табл. 3 во второй строке указано число молей каждого компонента в исходной смеси, в третьей строке – число молей после протекания реакций в зависимости от химических переменных.

Полное число молей *s* после протекания реакций будет

$$s = a + b + c + d + e - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{2}.$$

Связь химических переменных *x*, *y* и *z* с конверсиями  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  имеет вид

$$x_1 = \frac{x}{a}, \quad x_2 = \frac{y}{a}, \quad x_3 = \frac{z}{b}. \quad (8)$$

Мольная доля каждого компонента (*mC*, *mH<sub>2</sub>*, *mH<sub>2</sub>O*, *mO<sub>2</sub>*, *mN<sub>2</sub>*, *mCO<sub>2</sub>* и *mCO*) в смеси после протекания реакций вычисляется как отношение числа молей компонента к полному числу молей. В частности,

$$mC = \frac{a - x - y}{s} = \frac{a(1 - x_1 - x_2)}{s}, \quad (9)$$

$$mCO_2 = \frac{x}{s} = \frac{ax_1}{s}, \quad (10)$$

$$mCO = \frac{y}{s} = \frac{ax_2}{s}. \quad (11)$$

Из соотношений (9)–(11) следуют формулы для расчета  $x_1$  и  $x_2$ :

$$x_1 = \frac{mCO_2}{mC + mCO_2 + mCO}, \quad (12)$$

$$x_2 = \frac{mCO}{mC + mCO_2 + mCO}. \quad (13)$$

Выражения для мольных долей водорода и воды имеют вид

$$mH_2 = \frac{b - z}{s} = \frac{b(1 - x_3)}{s}, \quad (14)$$

$$mH_2O = \frac{c + z}{s} = \frac{c + bx_3}{s}. \quad (15)$$

Из соотношений (14)–(15) можно получить зависимость для расчета  $x_3$ :

$$x_3 = \frac{bmH_2O - cmH_2}{b(mH_2 + mH_2O)}. \quad (16)$$

Алгоритм расчета теплоты сгорания топлива состоит в следующем. Необходимо рассчитать:

- 1) число молей каждого компонента в исходном топливе для выбранной навески;
- 2) стехиометрическое количество молей кислорода, необходимое для полного окисления топлива  $nO_2^s$ . Оно равно количеству кислорода, подсчитанному по реакциям (2)–(4), за вычетом кислорода, присутствующего в топливе;
- 3) количество кислорода, подаваемого на сжигание топлива,  $nO_2 = nO_2^s \cdot \alpha$ ;

4) количество азота, поступающего с воздухом, и полное количество азота, которое равно сумме количеств азота в воздухе и топливе;

5) мольный состав равновесной смеси, используя прикладные программы или уравнения химического равновесия;

6) конверсии  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  по формулам (12), (13) и (16);

7) теплоту сгорания топлива  $Q_H$  по формуле (7).

### РАСЧЕТ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Если нет доступа к специализированным прикладным программам для расчета химического равновесия, расчет можно провести на основе уравнений химического равновесия.

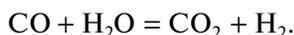
*Случай отсутствия углерода в равновесной смеси.* Для случая отсутствия углерода в равновесной смеси ( $\alpha^* < \alpha < 1$ ) задача расчета  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  решается аналитически.

Учитывая, что равновесие по реакциям (2)–(4) сильно сдвинуто вправо, а углерода и кислорода в равновесной смеси нет, то выполняются соотношения

$$a - x - y = 0, \quad (17)$$

$$d - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{2} = 0. \quad (18)$$

Путем линейной комбинации трех независимых реакций (2), (3) и (4) можно получить реакцию, в которую не входят углерод и кислород:



Для данной реакции уравнение химического равновесия имеет вид

$$\frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_1, \quad (19)$$

где  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальные давления  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $K_1$  – константа равновесия, зависимость логарифма которой от температуры приводится в [17],

$$\lg(K_1) = \frac{2203.24}{T} + 5.1588 \cdot 10^{-5} + 2.5426 \cdot 10^{-7} T^2 - 7.4617 \cdot 10^{-11} T^3 - 2.3, \quad (20)$$

где  $T$  – температура, К.

Учитывая связь парциальных давлений и мольных долей компонент, а также зависимости (10), (11), (14) и (15), уравнение (19) запишется в виде

$$\frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{CO}_2} m_{\text{H}_2}}{m_{\text{CO}} m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x(b-z)}{y(c+z)} = K_1. \quad (21)$$

Уравнения (17), (18) и (21) являются системой уравнений для определения трех неизвестных  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

Из (17) и (18) можно выразить  $x$  и  $y$  через  $z$ :

$$x = 2d - a - z, \quad (22)$$

$$y = 2(a - d) + z. \quad (23)$$

Подставляя полученные выражения (22) и (23) в (21), получаем квадратное уравнение для определения  $z$

$$\begin{aligned} (2d - a - z)(b - z) &= K_1[2(a - d) + z](c + z), \\ (2d - a)b - (2d - a + b)z + z^2 &= \\ = 2K_1(a - d)c + K_1[2(a - d) + c]z + K_1z^2, \\ (K_1 - 1)z^2 + Az + B &= 0, \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$A = K_1[2(a - d) + c] + 2d - a + b,$$

$$B = 2K_1(a - d)c - (2d - a)b.$$

Решение уравнения (24) имеет вид

$$z = \frac{-A + \sqrt{A^2 - 4(K_1 - 1)B}}{2(K_1 - 1)}.$$

Мольные доли  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  рассчитываются по формулам (10), (11), (14) и (15), а мольная доля  $\text{N}_2$  – по формуле

$$m_{\text{N}_2} = \frac{e}{s}, \quad (25)$$

где  $s = a + b + c + e$ .

Проверка правильности расчетных формул была выполнена путем сравнения результатов расчета при температуре  $700^\circ\text{C}$  по вышеприведенным формулам и программе *NASA*. В качестве тестовой смеси была выбрана смесь следующего состава (моль): С 0.871,  $\text{H}_2$  0.7,  $\text{H}_2\text{O}$  4.167,  $\text{O}_2$  1.114,  $\text{N}_2$  3.652. Эта смесь по составу соответствует осадку сточных вод массой 100 г (табл. 2) при недостатке воздуха  $\alpha = 0.9$ . Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Во втором столбце приведены результаты расчета по программе *NASA*, в третьем и четвертом столбцах – по предлагаемой методике, но в третьем столбце константа равновесия рассчитана на основе зависимости (20), а в четвертом – на основе данных первого столбца по формуле (19). Сравнение показывает, что второй и четвертый столбцы полностью совпадают, а различие второго и третьего столбцов наблюдается в четвертом знаке после запятой. Таким образом, предлагаемая методика позволяет рассчитывать равновесный состав смеси при отсутствии углерода в равновесной смеси.

*Появление углерода в равновесной смеси.* При уменьшении количества кислорода в исходной смеси углерод появляется в системе, как только выполнится условие химического равновесия для реакции



Данная реакция является линейной комбинацией реакций (2) и (3). Уравнение химического равновесия для нее имеет вид

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = K_2. \quad (27)$$

Зависимость  $K_2(T)$  можно получить на основе зависимостей от температуры констант равновесия для реакций (2) и (3), приведенных в [17]. Для сравнения была также построена зависимость  $K_2(T)$  на основе программы *NASA*, которая в диапазоне температур 650–800°C хорошо описывается формулой

$$K_2(T) = \exp\left(\frac{20528}{T} - 21.072\right). \quad (28)$$

Поскольку зависимость  $K_2(T)$  (28) практически совпадает с зависимостью, полученной на основе [17], то в расчетах использовалась формула (28).

Учитывая, что процесс рассматривается при атмосферном давлении и парциальные давления измеряются в атмосферах, уравнение (27) запишется в виде

$$\frac{x(d)s(d)}{y(d)^2} = K_2, \quad (29)$$

где зависимости  $x(d)$  (22) и  $y(d)$  (23) приведены в предыдущем параграфе, а

$$s(d) = a + b + c + e(d).$$

Зависимость  $e(d)$  – это связь количества азота с количеством кислорода. Количество азота равняется сумме азота, содержащегося в топливе, и азота, входящего в состав воздуха.

Уравнение (29) не решается аналитически, но его можно решить численно, например используя программу *Mathcad*. Найденное значение параметра  $d$ , показывает, при каком количестве молей кислорода в исходной смеси начинает появляться углерод в равновесной смеси.

Для проверки правильности расчетных формул был выполнен расчет при 700°C для следующей упрощенной тестовой смеси (моль): С 0.871, Н<sub>2</sub> 0.7. Это соответствует сухому ОСВ без кислорода и азота. Был выбран сухой ОСВ, так как наличие воды подавляет появление углерода. При этом  $K_1 = 1.619$ ,  $K_2 = 1.026 \text{ атм}^{-1}$ . Установлено, что при количестве О<sub>2</sub> в составе воздуха, равном 0.549 моль, что соответствует  $\alpha = 0.45$ , в равновесной смеси появляется углерод. Для сравнения

**Таблица 4.** Равновесный состав смеси, рассчитанный по разным методикам

Методика	[16]	Предлагаемая	Предлагаемая
$K_1$	–	1.537 [17]	1.619 [16]
$m_{\text{CO}}$	0.0023	0.0024	0.0023
$m_{\text{CO}_2}$	0.0905	0.0904	0.0905
$m_{\text{H}_2}$	0.0205	0.0204	0.0205
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	0.4978	0.4979	0.4978
$m_{\text{N}_2}$	0.3889	0.3889	0.3889

были также выполнены расчеты равновесной смеси по программе *NASA*. Согласно расчетам, углерод появлялся при количестве кислорода 0.539. Отличие составляет 2%. Таким образом, предложенная методика хорошо предсказывает начало появления углерода.

*Случай наличия углерода в равновесной смеси.* Исходными уравнениями для расчета  $x$ ,  $y$  и  $z$  будут:

- 1) Отсутствие кислорода в равновесной смеси

$$d - x - \frac{y}{2} - \frac{z}{2} = 0. \quad (30)$$

- 2) Равновесие по реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

$$\frac{x(b-z)}{y(c+z)} = K_1. \quad (31)$$

- 3) Равновесие по реакции  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$

$$\frac{x \cdot s}{y^2} = K_2, \quad (32)$$

где  $s = a + b + c + e$ .

Из уравнения (32) следует

$$x = \frac{K_2}{s} y^2 = k_2 y^2, \quad (33)$$

где  $k_2 = K_2/s$ .

Выражая из (30)  $z$  и используя (33), получим

$$z = 2d - 2x - y = 2d - 2k_2 y^2 - y. \quad (34)$$

Подставляя (33) и (34) в (31), получим уравнение для расчета  $y$ :

$$k_2 y^2 (b - 2d + 2k_2 y^2 + y) = K_1 y (c + 2d - 2k_2 y^2 - y). \quad (35)$$

Уравнение (35) сводится к кубическому уравнению относительно  $y$ :

$$2k_2^2 y^3 + k_2(1 + 2K_1)y^2 + [k_2(b - 2d) + K_1]y - K_1(c + 2d) = 0. \quad (36)$$

Решение уравнения (36) можно выписать аналитически, используя формулу Кардано, однако она слишком громоздкая и проще решить уравнение численно, используя программу *Mathcad*.

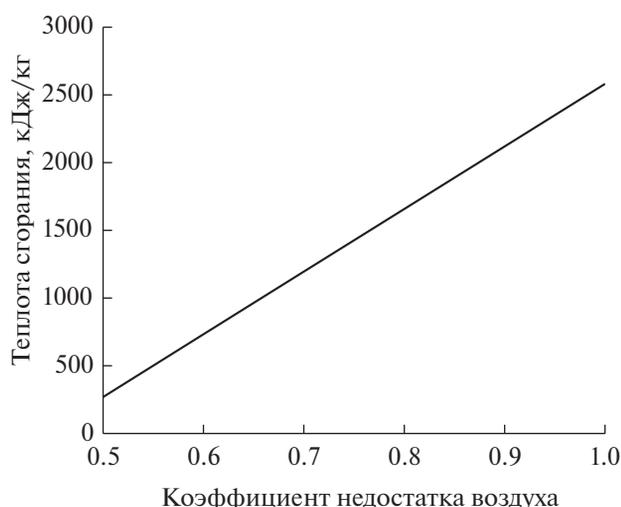
**Таблица 5.** Равновесный состав смеси, рассчитанный по программе *NASA* и предлагаемой методике

Методика	[16]	Предлагаемая
$m_{CO}$	0.191	0.190
$m_{CO_2}$	0.038	0.037
$m_{H_2}$	0.177	0.183
$m_{H_2O}$	0.022	0.022
$m_{N_2}$	0.544	0.539
$m_C$	0.025	0.028

Проверка правильности расчетных формул была выполнена путем сравнения результатов расчетов при температуре 700°C по программе *NASA* и по приведенным выше формулам. В качестве тестовой была выбрана смесь ( $C$  0.871,  $H_2$  0.7,  $O_2$  0.488,  $N_2$  1.836 моль), соответствующая сухому осадку сточных вод при недостатке воздуха  $\alpha = 0.4$ . Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Во втором столбце расчет выполнен по программе *NASA*, а в третьем – по предлагаемой методике. Как видно из табл. 5, отличие в данных наблюдается в третьем знаке после запятой, что можно считать вполне приемлемым для практических расчетов.

*Расчет теплоты сгорания ОСВ в зависимости от степени недостатка воздуха.* В качестве примера рассчитана теплота сгорания ОСВ, состав которого приведен в табл. 2, при 700°C в зависимости от коэффициента недостатка воздуха  $\alpha$ . Расчет выполнен на основе уравнений химического равновесия с использованием зависимости

**Рис. 1.** Зависимость теплоты сгорания ОСВ в зависимости от коэффициента недостатка воздуха при 700°C.

(20),  $K_1 = 1.537$ . При данных условиях углерода в равновесной смеси не наблюдалось.

Результаты расчета приведены на рис. 1, из которого видно, что зависимость является практически линейной.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика оценки теплоты сгорания ОСВ в условиях недостатка воздуха, основанная на модифицировании формулы Д.И. Менделеева и расчете химического равновесия в исходной смеси. Равновесный состав смеси предлагается рассчитывать на основе прикладных программ или уравнений химического равновесия. Для второго метода приводятся исходные уравнения и методы их решения. Для условий недостатка воздуха рассмотрены два случая. Первый случай – отсутствие углерода в равновесной смеси (при  $\alpha^* < \alpha < 1$ ) и второй – присутствие углерода (при  $\alpha < \alpha^*$ ) в равновесной смеси. Предложена методика расчета  $\alpha^*$ , при котором начинает появляться углерод в равновесной смеси. Для проверки правильности метода, основанного на уравнениях химического равновесия, расчеты химического равновесия для влажного и сухого ОСВ при 700°C и недостатке воздуха сравнивались с результатами расчетов по программе *NASA*. Расчеты показали удовлетворительное совпадение. Для иллюстрации выполнен расчет теплоты сгорания ОСВ при 700°C и  $\alpha = 0.5-1$ . Предлагаемая методика может использоваться для других топлив, у которых вкладом серы в теплоту сгорания можно пренебречь.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-73-30032).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менделеев Д.И. О теплоте горения углей и другого топлива. Сочинения. Т. XV. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 584 с.
2. БСЭ. М.: Советская энциклопедия, 1976. Т. 25. 600 с.
3. Dolmatov V.Y., Ozerin A.N., Eidelman E.D., Kozlov A.S., Naryzhny S.Y., Martchukov V.A., Vehanen A., Myllymäkie V. // J. Adv. Mater. Technol. 2022. V. 7. P. 122.
4. Yin C. -Y. // Fuel. 2011. V. 90. P. 1128.
5. Parikh J., Channiwala S.A., Ghosal G.K. // Fuel. 2005. V. 84. P. 487.
6. Языков Н.А., Симонов А.Д., Яковлев В.А. // Журнал СФУ. Химия. 2018. Т. 11. С. 93.
7. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977. 344 с.

8. Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу, 1960. 303 с.
9. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). Издание 3-е, переработанное и дополненное. СПб.: Изд-во НПО ЦКТИ, 1998. 256 с.
10. Kushwah A., Reina T.R., Short M. // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 834. P. 155243.
11. Silva I.P., Lima R.M.A., Santana H.E.P., Silva G.F., Ruzene D.S., Silva D.P. // *Energy*. 2022. V. 241. P. 122894.
12. Ajorloo M., Ghodrati M., Scott J., Strezov V. // *J. Energy Inst.* 2022. V. 102. P. 395.
13. Safarian S., Unnthorsson R., Richter C. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2020. V. 131. P. 109982.
14. Ferreira S., Monteiro E., Brito P., Vilarinho C. // *Energies*. 2019. V. 12. P. 160.
15. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.В., Конович М.Н., Корчунов Ю.Н., Рундыгин Ю.А., Шагало-ва С.Л., Шестаков С.М. Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, Ленинград. отд-ние, 1986. 312 с.
16. Gordon S., McBride B.J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations. NASA SP-273, Interim Revision, March 1976. 136 p.
17. Туболкин А.Ф., Тумаркина Е.С., Тарат Э.Я., Румянцева Е.С., Авербух А.Я., Холоднов В.А., Мужленов И.П. Расчеты химико-технологических процессов. Л.: Химия, 1982. 248 с.