

УДК 662.73, 547.992.2, 631.811.98

DOI: 10.15372/ChUR2024613

EDN: RBJLDK

Исследование гуминовых веществ из нативных и окисленных бурых углей методом аналитической сканирующей электронной микроскопии

К. С. ВОТОЛИН, С. А. СОЗИНОВ, С. И. ЖЕРЕБЦОВ, К. М. ШПАКОДРАЕВ

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия**E-mail: votolin_ks@mail.ru*

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Образцы нативных и естественно окисленных бурых углей Тисульского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна, а также выделенных из них компонентов (гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК) и остаточный уголь (ОУ)), исследованы с применением метода аналитической сканирующей электронной микроскопии, технического и элементного анализа. Установлено, что окисленный бурый уголь отличается повышенным выходом ГК, ФК и летучих веществ, зольностью, содержанием кислорода, азота и серы, но меньшим содержанием углерода и водорода по сравнению с нативным углем. Выделенные из углей фракции ГК характеризуются более высоким содержанием углерода по сравнению с фракциями ФК, но уступают последним по содержанию кислорода, азота и серы. Электронно-микроскопические исследования показали, что естественное окисление значительно влияет на морфологию частиц угля путем их разрушения, измельчения, округления и образования поверхностных дефектов. Подобные изменения в морфологии отчасти прослеживаются у частиц порошков ГК, ФК и ОУ, выделенных из окисленной формы бурого угля. Поверхность окисленного бурого угля насыщена кислородом, а также обогащена минеральными компонентами, преимущественно состоящими из Si, Ca, Fe и Al, в виде отдельной фазы и включений в органическую массу угля. Для нативного угля содержание этих элементов значительно ниже. Поверхность порошков ГК, ФК и ОУ содержит унаследованные от исходных бурых углей минеральные компоненты, а также крупные кристаллы NaCl, которые являются побочным продуктом процесса щелочной экстракции. На поверхности ОУ установлено повышенное содержание оксидов кремния и глинистых минералов, которые извлекаются из исходных углей на стадии выделения ГК и ФК в незначительных количествах, и поэтому преимущественно депонируются в ОУ. В целом, поверхность производных угля (ГК, ФК и ОУ) из окисленного сырья, также как и исходный уголь, характеризуется повышенным содержанием кислорода и минеральных компонентов по сравнению с поверхностью неокисленных аналогов.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты, остаточный уголь, аналитическая сканирующая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ) благодаря многокомпонентному составу, с одной стороны, представляют трудности для исследования, с дру-

гой – обладают рядом свойств, востребованных для промышленности. Исследование состава и свойств ГВ определяет основное направление работы международного гуминового общества (International Humic Substances Society, IHSS) [1],

созданного в 1981 г. с целью объединения усилий и обмена опытом химиков, почвоведов, геологов и экологов. На настоящий момент IHSS насчитывает около 900 действительных членов и считается лидером по распространению и углублению знаний в области ГВ. Основное внимание IHSS уделяется исследованиям ГВ из почвы, которые рассматриваются в качестве маркера для оценки состояния плодородного горизонта почвы и биоценоза в целом.

В последнее время стали популярными ГВ, получаемые из перспективной и огромной по запасам сырьевой базы – бурых углей. Особый интерес вызывают окисленные в пластах формы бурых углей, которые практически не востребованы для энергетики. Эти ископаемые в значительных объемах депонируются в отвалах в качестве отходов угледобычи и считаются источником загрязнения окружающей среды. При этом для окисленных углей свойственна повышенная реакционная способность и более высокий количественный выход ГВ по сравнению с неокисленными аналогами [2].

Важными инструментами в накоплении данных по химии окисленных и неокисленных бурых углей, составу и свойствам выделяемых ГВ служат современные физико-химические методы исследования. Они позволяют оценить перспективность глубокой переработки угля и отходов угледобычи в востребованную гуминовую продукцию. Данный научный подход на практике уже доказал свою эффективность при получении информации о химии бурых углей и выделяемых ГВ. Например, получены убедительные доказательства связи свойств (стимулирующей активности и сорбционной емкости [3–6]) гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) из бурых углей с их структурно-групповым составом, исследованным с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C (CPMAS).

Естественное окисление углей зависит от множества факторов: характеристики нативного угля и вмещающих пород, минерализации грунтовых вод и условий их дренажа через пласты, глубины залегания угля, интенсивности окислительного процесса и пр. Данные окислительные процессы, в первую очередь, оказывают влияние на морфологию и состав поверхности – важные характеристики, которые могут влиять на сорбционные, стимулирующие, физико-механические и другие свойства углей и продуктов их переработки. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) признан эффективным инструментом для изучения химического состава и морфологии поверхности ана-

логичных объектов [7–10]. Однако в настоящее время исследований данным методом окисленных и нативных бурых углей, а также их производных, недостаточно.

Цель данной работы – сравнительное исследование методами аналитической сканирующей электронной микроскопии технического и элементного анализа окисленных и нативных углей, а также выделяемых из исходного угольного сырья ГК и ФК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны нативные и окисленные угли Канско-Ачинского угольного бассейна (Кузбасс): бурый уголь марки 2Б Тисульского месторождения (БУТС) и его естественно окисленная форма (БУТСО).

Схема выделения производных углей: ГК, ФК и остаточного угля (ОУ), приведена на рис. 1. Гуминовые вещества (ГК и ФК) извлекали из 1 г навески исходного угля (помол менее 0.2 мм) 1 % водным раствором NaOH (100 мл) в течение 2 ч при 98 °С. Непрореагировавший ОУ отделяли фильтрованием, далее его промывали дистиллированной водой, высушивали и исследовали. Маточный раствор подкисляли соляной кислотой до pH 1–2, выпавший осадок ГК отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали. Высушенный порошок ГК далее использовали для исследования.

Фульвокислоты выделяли экстрагированием *n*-бутанолом. Для этого водный солянокислый раствор, полученный при осаждении ГК и содержащий ФК, переливали в стеклянную колбу объемом 1000 мл и приливали к нему 100 мл *n*-бутанола. Колбу с раствором переносили на водяную баню, нагретую до 70–80 °С, где он подогревался до 70 °С в течение 30 мин при постоянном перемешивании. Далее раствор переливали в делительную воронку. Делительную воронку встряхивали в течение 15 мин, после чего ее закрепляли на штативе в вертикальном положении и дожидались расслоения содержимого на водную и органическую (*n*-бутанольную) фазы. При этом ФК из водной кислой фазы экстрагировались в бутанольную фазу. Водную фазу, содержащую неизвлеченные остатки ФК, повторно экстрагировали в тех же условиях с целью наиболее полного извлечения ФК. О завершении процесса экстракции судили по достижению постоянства показателя преломления водной фазы (n), равному 1.343 при 20 °С (n дис-

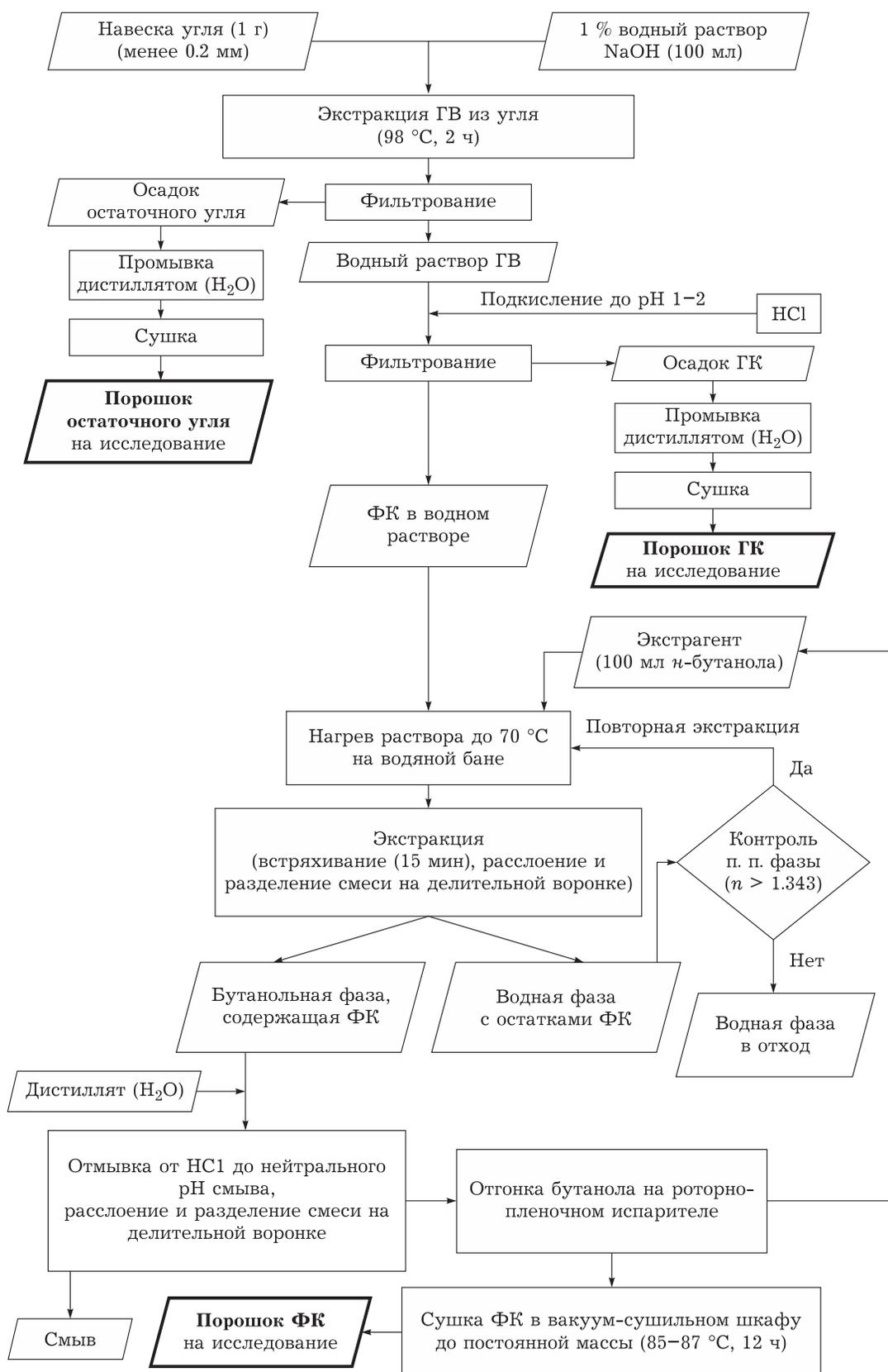


Рис. 1. Схема выделения остаточного угля, гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК) из исходного сырья.

тиллированной воды – 1.333, *n*-бутанола – 1.399). Показатель преломления контролировался на рефрактометре ИРФ-454 (АО “Казанский оптико-механический завод”, Россия). Отделенную фазу, содержащую ФК, переносили в делительную воронку и отмывали водой (дистиллят) от избытка HCl до нейтрального pH смыва. Затем раствор ФК в *n*-бутаноле помещали в роторно-пленочный испаритель для отгонки *n*-бутанола. Сконцентрированные таким образом ФК затем переносили в вакуумный сушильный шкаф (см. рис. 1), где они сушились до постоянной массы (12 ч, 85–87 °С, средний вакуум – 3.0 Па). Полученный порошок ФК далее использовали для исследования.

Электронно-микроскопические исследования проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LA (JEOL, Япония) с рентгеновским энергодисперсионным анализатором JED 2300. Электронно-микроскопические изображения получали в режиме регистрации обратнорассеянных электронов (контраст, зависящий от химического состава) при остаточном давлении в колонне микроскопа 150 Па для снятия заряда с поверхности частиц образца (образцы сильно заряжаются при наблюдении в режиме регистрации вторичных электронов в высоком вакууме). Определение химического состава образцов осуществляли регистрацией

характеристического рентгеновского излучения проб с участков площадью 9 мм² при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1 нА. Разрешающая способность энергодисперсионного детектора 133 эВ. Расчет процентного содержания каждого элемента в анализируемой пробе проводили по полученным спектрам с помощью программного обеспечения Analysis Station версии 3.62.07 (JEOL Engineering, Япония) с использованием нестандартного метода ZAF. Предел обнаружения 0.01 % массы.

Технический и элементный анализ выполняли по стандартным методикам согласно ГОСТ 33503-2015 “Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе”; ГОСТ 11022-95 “Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности”; ГОСТ 6382-2001 “Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ”; ГОСТ 2408.1-95 “Топливо твердое минеральное. Методы определения углерода и водорода” (по методу Либиха).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты технического и элементного анализа исходных бурых и ОУ, а также выделенных ГК и ФК представлены в табл. 1. Естественно окисленный бурый уголь отличается от нативного аналога по техническим характеристикам

ТАБЛИЦА 1

Результаты анализа образцов угля и выделенных из них продуктов

Образец	Технический анализ, мас. %			Элементный анализ, мас. %		
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O + N + S) ^{daf}
БУТС						
Уголь	8.3	10.3	48.3	61.4	5.1	33.5
ГК	6.1	1.1	–	56.3	5.1	38.6
ФК	1.5	12.4	–	43.2	6.0	50.8
ОУ	11.8	27.4	49.5	53.7	6.0	40.4
БУТСО						
Уголь	13.5	46.6	90.8	55.1	2.7	42.2
ГК	10.6	10.9	–	59.7	6.2	34.1
ФК	1.9	6.6	–	40.6	5.2	54.2
ОУ	2.2	72.2	66.9	49.1	3.9	47.0

Примечания: 1. W^a – влага аналитическая по ГОСТ Р 52917-2008; A^d – зольность на сухую пробу по ГОСТ 11022-95; V^{daf} – содержание летучих веществ по ГОСТ 6382-2001; C^{daf}, H^{daf} – содержание углерода и водорода соответственно по ГОСТ 2408.1-95; (O + N + S)^{daf} – содержание кислорода, азота и серы; daf – сухое беззольное состояние образца. 2. Сходимость и воспроизводимость результатов находится в рамках указанных методов ГОСТ. 3. Прочерк – не определяли. 4. Здесь и в табл. 2, 3: БУТС – исходный нативный бурый уголь; БУТСО – естественно-окисленный бурый уголь; ГК, ФК, ОУ – гуминовые кислоты, фульвокислоты, остаточный уголь соответственно.

и элементному составу в значительной степени. Для образца БУТСО характерны повышенные значения аналитической влаги, зольности, выхода летучих веществ, а также суммарной концентрации кислорода, азота и серы, определяемой по разности: $(O + N + S)^{daf} = 100 - (C + H)^{daf}$, где *daf* – сухое беззольное состояние угля. Соответственно содержание углерода и водорода (в пересчете на *daf*) меньше, чем в нативном угле. Такие особенности технических характеристик и состава свойственны углям, подвергшимся естественному окислению [2, 11].

Фракции ГК, выделенные из исследуемых бурых углей, отличаются от ФК более высоким содержанием углерода, при этом содержание

кислорода, азота и серы (по разности) в ГК ниже. Элементный состав полученных образцов ФК и ГК сопоставим с составом стандартных образцов данных кислот из торфа (Pahokee Peat) и почвы (Elliott Soil) международного гуминового общества IHSS [1] и с усредненным составом более 200 образцов кислот из торфа, почвы, природных вод и донных отложений [12].

Остаточные угли отличаются от исходных более высокой зольностью, содержанием кислорода, азота, серы (по разности) и водорода, но меньшим содержанием углерода.

Наибольший выход кислот характерен для БУТСО: ГК – 60.9 %, ФК – 9.6 % на *daf* угля. Для БУТС выход значительно меньше: ГК –

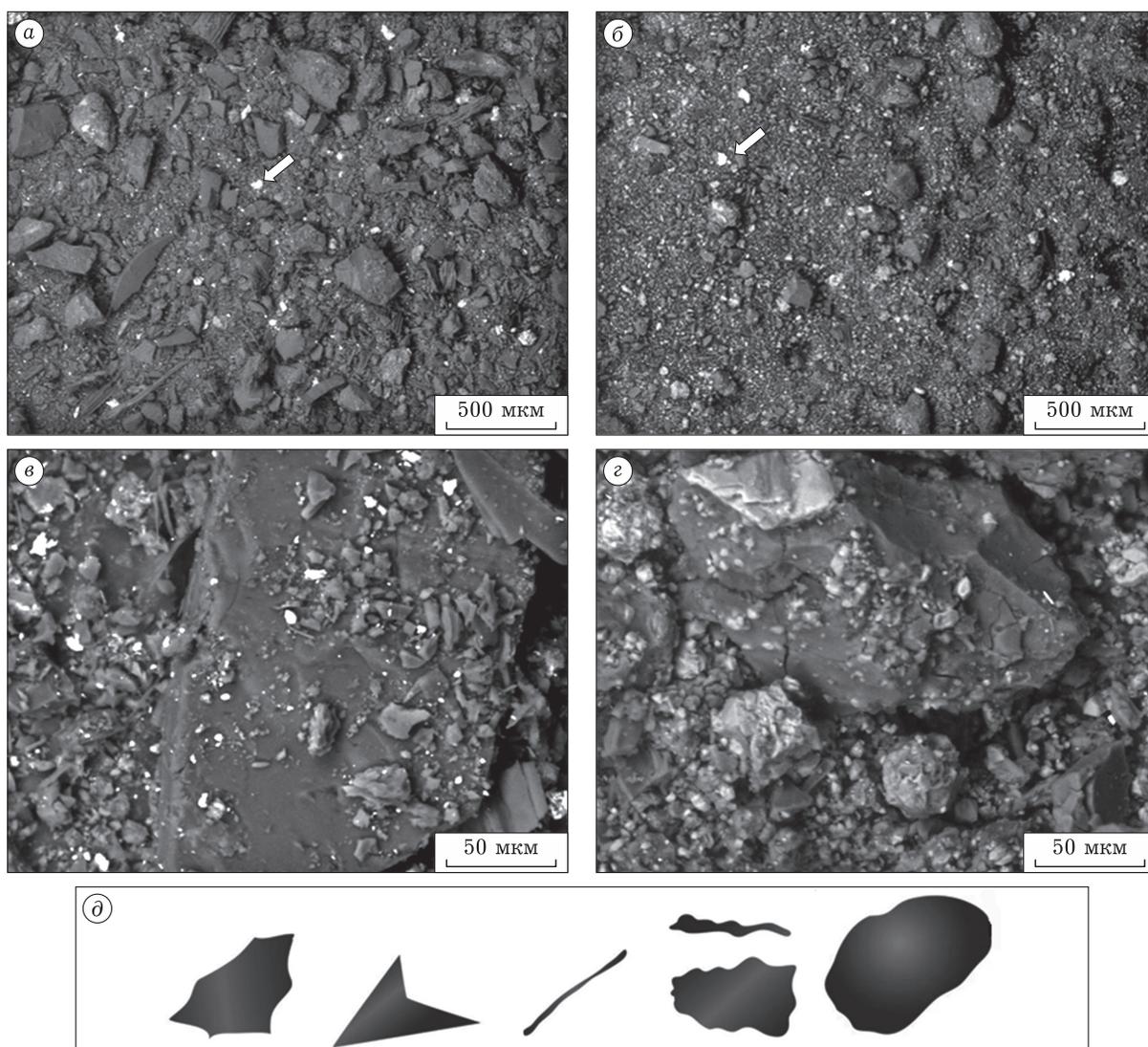


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образцов БУТС (а, в) и БУТСО (б, г), полученные в обратнорассеянных электронах; схематичное изображение частиц различной формы (д): слева направо – оскольчатая неправильная, угловатая неправильная, игольчатая, пластинчатая, округлая. Здесь и на рис. 3, 4: стрелками указаны частицы минеральных включений, отличающиеся контрастом от углеродной матрицы (более светлые частицы). Здесь и на рис. 3–8: БУТС – бурый уголь Тисульского месторождения, БУТСО – естественно-окисленная форма угля.

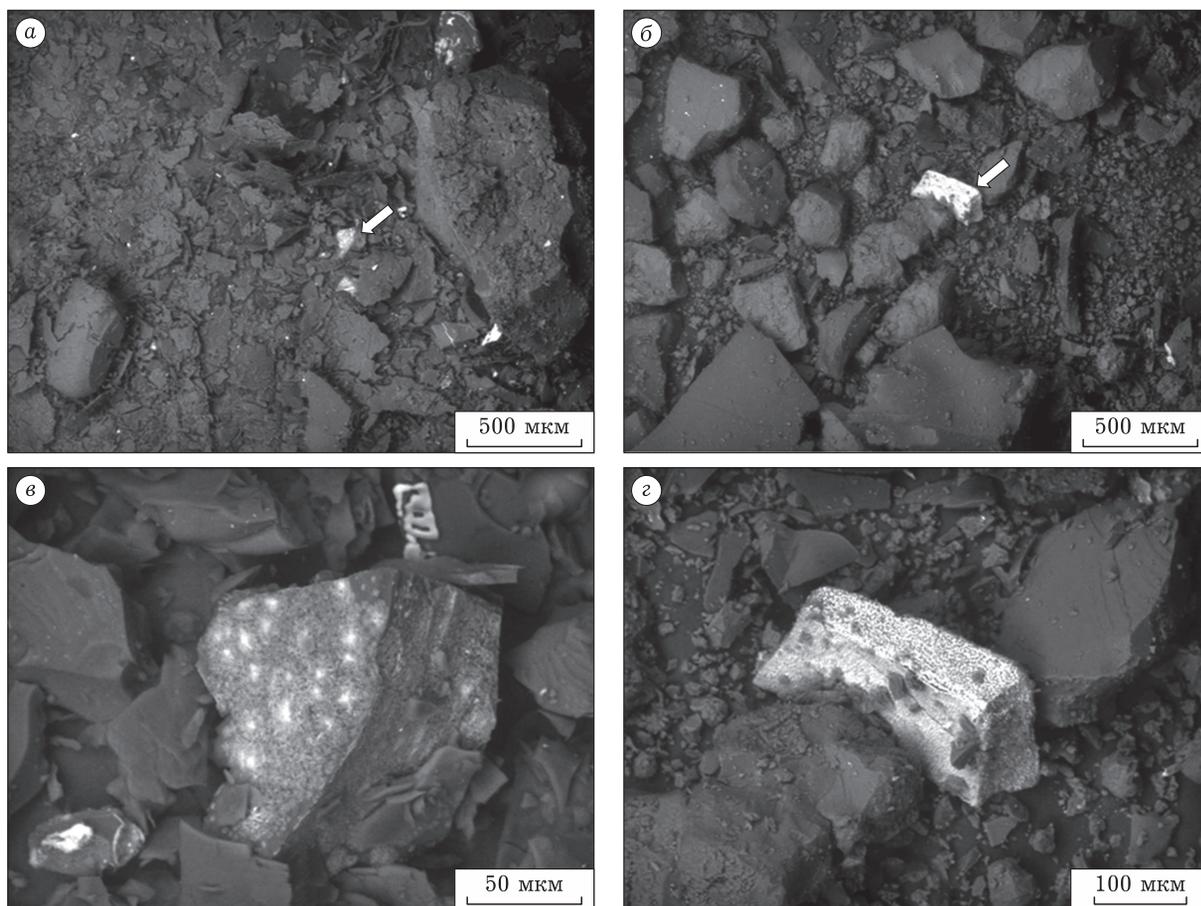


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образцов гуминовых кислот из разных форм сырья: БУТС (а, в) и БУТСО (б, г). Обозн. см. рис. 2.

22.1 %, ФК – 0.1 % на даф угля. Согласно [2], увеличение количественного выхода ГВ из угля свидетельствует о факте его окисления.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения образцов БУТС и БУТСО. Образцы различаются дисперсным составом, морфологией частиц угля, а также количеством минеральных компонентов.

Образец БУТС (см. рис. 2, а, б) преимущественно состоит из крупных частиц (~200 мкм), которые имеют угловатую неправильную, игольчатую и пластинчатую формы, и, вероятно, являются осколками мацералов, сохранивших волокнистую структуру растительных остатков. Края угольных частиц ровные, а изломы поверхности гладкие. Схематичное представление частиц различных форм прилагается (см. рис. 2, д).

Образец БУТСО в основном состоит из пылевидных частиц угольного вещества, имеющих округлую форму и большое количество дефектов, свидетельствующих о протекании процессов окисления данного угля в пласте. Частицы

игольчатой и пластинчатой формы практически отсутствуют. Видно, что образец БУТСО отличается от БУТС более высоким содержанием включений микрочастиц минеральных компонентов (см. рис. 2, в, г).

Образцы ГК из БУТС и БУТСО представляют собой порошки, состоящие из частиц, размеры которых варьируют в широком диапазоне (~10–2000 мкм). Морфология частиц фракции ГК представлена на рис. 3. Видно, что образец ГК из БУТС (см. рис. 3, а, в) состоит из осколков частиц неправильной угловатой или пластинчатой формы. Морфология ГК из БУТСО (см. рис. 3, б, г) представлена частицами угловатой либо округлой неправильной формы.

Кроме частиц органической природы в образцах ГК обнаруживаются микрокристаллы минеральных компонентов (см. рис. 3), которые находятся в виде отдельной фазы или включений в органической матрице. На поверхности исследуемых образцов ГК преобладают крупные кристаллы NaCl (до 250 мкм), которые являют-

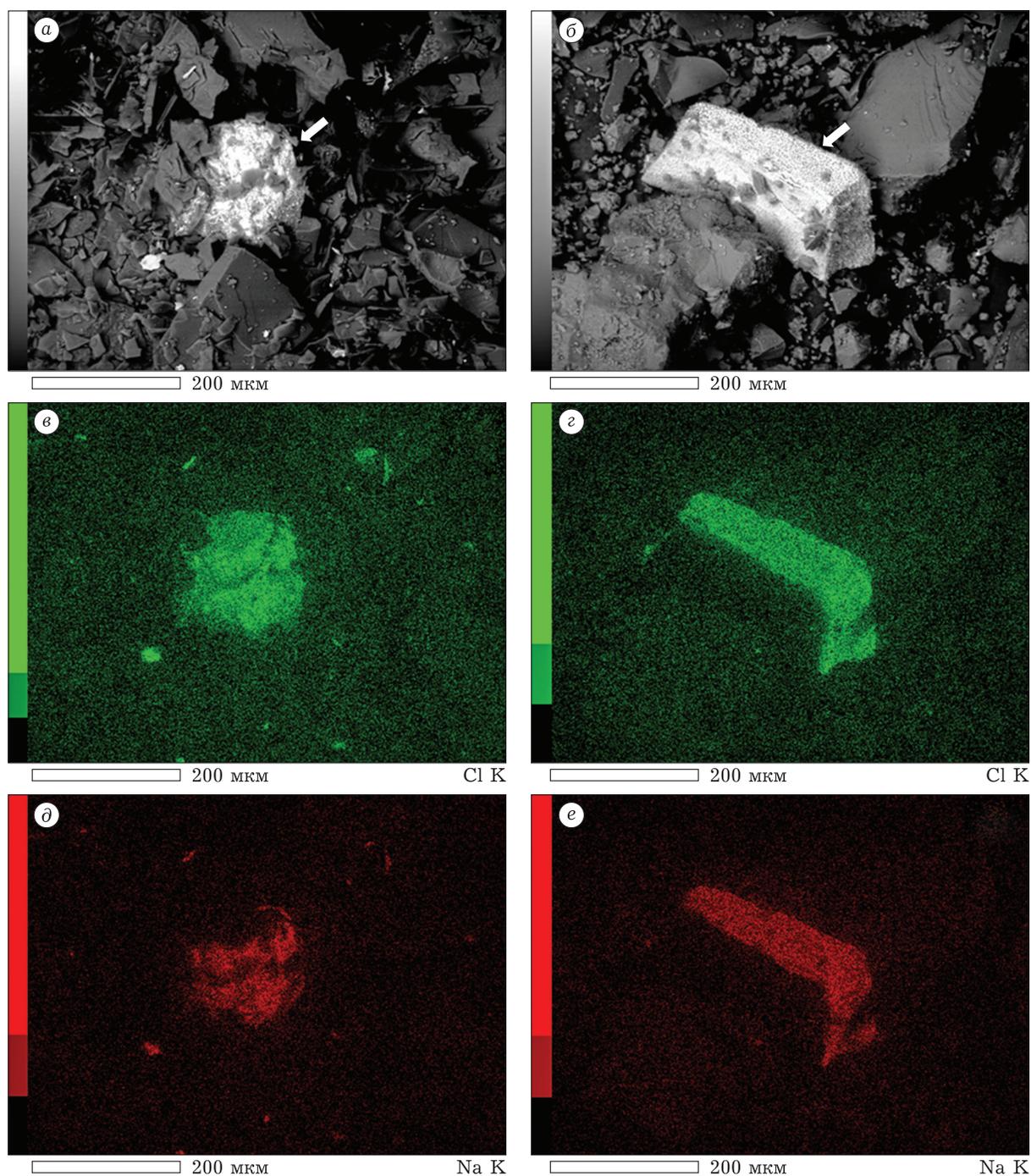


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения и карты распределения химических элементов образцов гуминовых кислот из БУТС (а, в, д) и БУТСО (б, г, е). Обозн. см. рис. 2.

ся побочным продуктом щелочной экстракции ГК из БУТС (рис. 4, а, в, д) и ГК из БУТСО (рис. 4, б, г, е).

Образцы ФК из различных форм угля отличаются между собой дисперсным составом (рис. 5). Так, размеры частиц порошка ФК из БУТС находятся в интервале от 50 мкм до 1000–2000 мкм, а в образце ФК из БУТСО кро-

ме частиц 50–2000 мкм наблюдаются пылевидные частицы. Также образцы различаются морфологией частиц. Образец ФК из БУТС (см. рис. 5, а) представлен частицами с разнообразной формой (оскольчатые, пластинчатые и округлые). Поверхность некоторых частиц имеет пористую структуру. Образец ФК из БУТСО в основном состоит из частиц с угловатой формой (см. рис. 5, б).

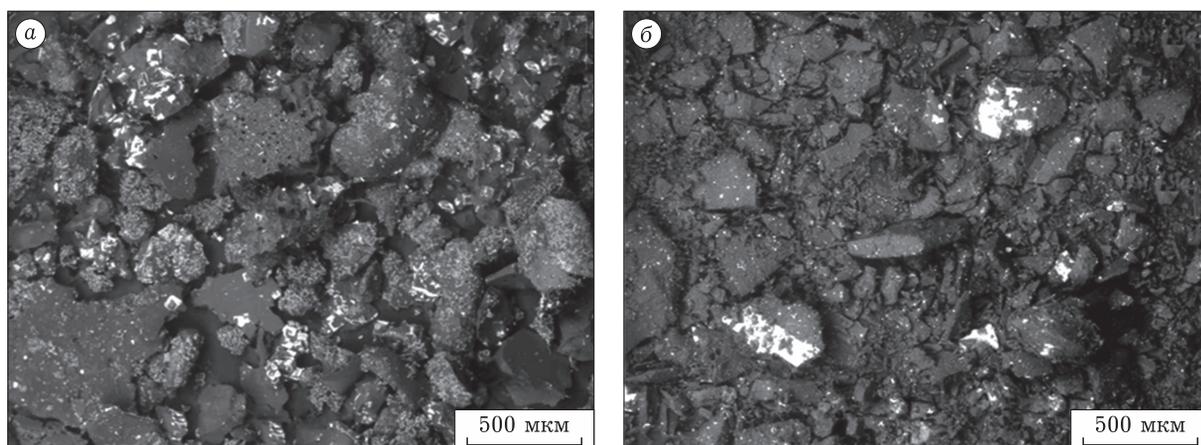


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения образцов фульвокислот из различных форм сырья: БУТС (а) и БУТСО (б). Обозн. см. рис. 2.

Кроме частиц органической природы в образцах обнаруживаются микрокристаллы минеральных компонентов, которые присутствуют в виде отдельной фазы или в виде стяжек в органической матрице (рис. 6). Исследование химического состава золообразующих элементов ФК из БУТС (см. рис. 6, а, в, д) и ФК из БУТСО (см. рис. 6, б, г, е) показало, что они содержат элементы Na и Cl, образующих крупные кристаллы NaCl. Кроме этих элементов в образцах ФК, также как и в образцах ГК, содержатся Fe, Ca, Al и S.

Наблюдаемые между образцами ГВ различия в морфологии частиц могут быть связаны с различным химическим составом этих кислот, который, в свою очередь, зависит от химического состава органической массы и минеральных компонентов исходного сырья.

Исследование ОУ из нативной формы БУТС показало, что поверхность образца после извлечения ГК и ФК становится более рыхлой, пористой и покрывается сетью протяженных трещин (рис. 7, а, в). Для образца ОУ из БУТСО поверхность частиц приобретает характер землистого излома (см. рис. 7, б, г). Необходимо отметить, что в ОУ из БУТС практически не обнаруживаются частицы с игольчатой и пластинчатой формой, а также снижается количество пылевидных частиц в сравнении с исходным сырьем. Отмеченные изменения в морфологии и дисперсном составе частиц ОУ связаны с фрагментарным переходом органических и минеральных компонентов ископаемых углей в раствор в результате щелочной экстракции, вызывающей частичное разрушение нативной матрицы углей. При этом пылевидные частицы органической

массы полностью растворяются, переходя в экстракт. После экстракции кислот происходит увеличение содержания минеральных компонентов в угольных остатках.

Анализ карт распределения химических элементов на поверхности образцов ОУ из БУТС (рис. 8, а, в, д) и БУТСО (см. рис. 8, б, г, е) показал преобладание оксидов кремния и глинистых минералов, которые преимущественно депонируются в остаточном угле и лишь незначительно извлекаются вместе с ГК и ФК.

В табл. 2 приведены данные о химическом составе исходных бурых углей и их производных: ОУ, ГК и ФК. Результаты получены методом рентгеновского энергодисперсионного анализа участков поверхности (см. рис. 4, 6 и 8). Показано, что в образцах содержатся практически все золообразующие химические элементы.

Необходимо отметить сниженное содержание углерода и повышенное содержание кислорода на поверхности образца естественно окисленного бурого угля и его производных по сравнению с нативными аналогами. Кислород может быть сосредоточен на поверхности в виде кислородсодержащих органических соединений, оксидов, силикатов, карбонатов, сульфатов и др. [13].

В составе минеральных компонентов поверхности образца БУТСО преобладают Si, Ca, Fe и Al. Минеральные компоненты образца БУТС представлены теми же элементами, но отличаются относительно высоким содержанием S по сравнению с окисленной формой угля. Сера может находиться как в составе органической массы, так и в виде серосодержащих минералов: FeS_2 , CaSO_4 , MgSO_4 и др. [13]. Исследуемые угли содержат сопоставимые количества Fe, однако со-

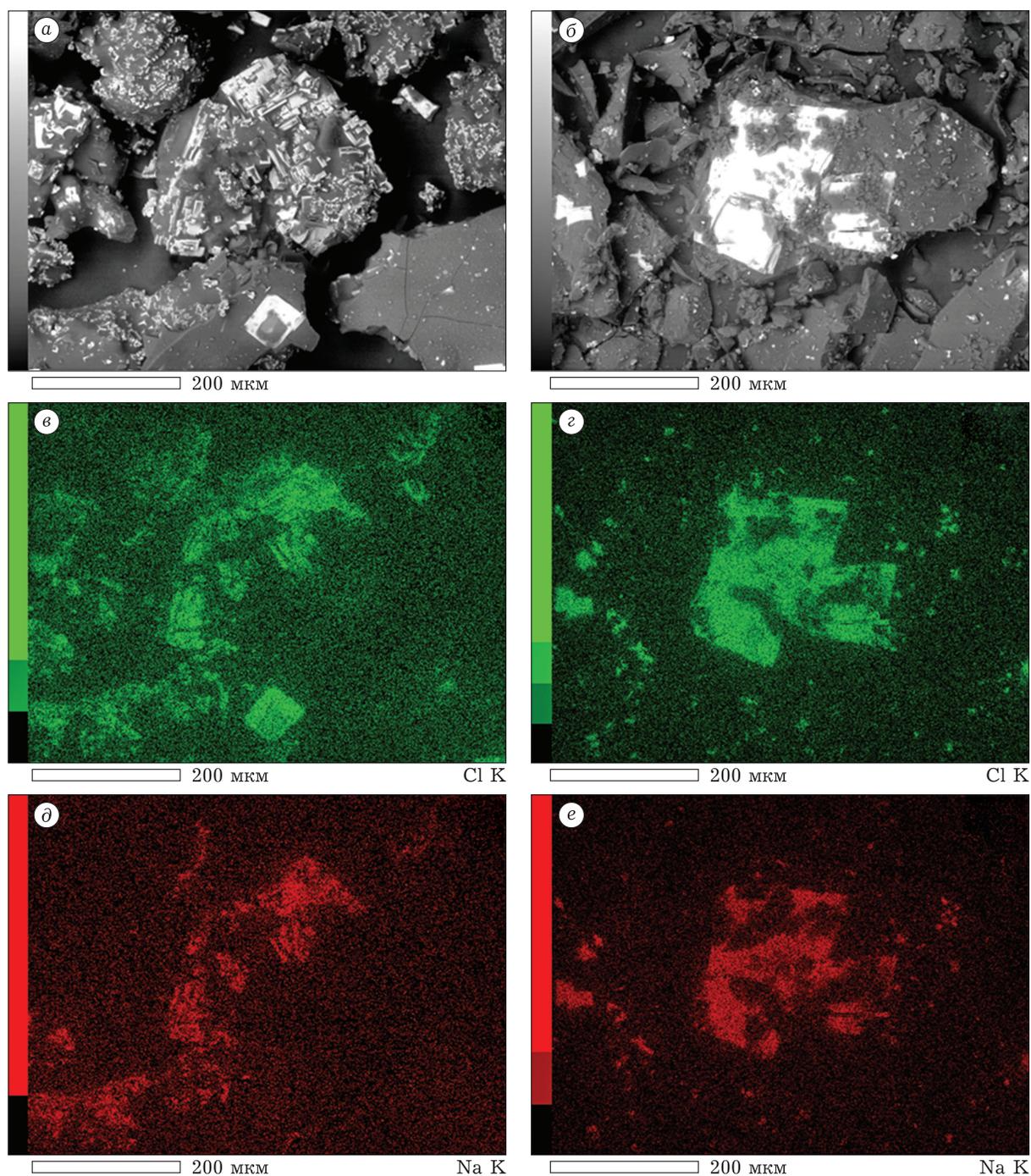


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения (а, б) и карты распределения химических элементов (в–е) образцов фульвокислот из БУТС (а, в, д) и БУТСО (б, г, е). Обозн. см. рис. 2.

держание Ca и Mg в образце БУТСО выше, чем в БУТС. Более высокое содержание минеральных компонентов и кислорода на поверхности БУТСО является результатом протекания окислительных процессов в пласте.

В продуктах экстракции бурых углей минеральные компоненты могут распределяться следующим образом: органоминеральные комплексы с ГК и ФК; водорастворимые хлориды, обра-

зованные при осаждении гуминовых кислот HCl; ОУ [14, 15]. Для всех фракций ГК и ФК характерно высокое содержание Cl, Na, Al и S. Присутствующие на поверхности кислот Cl и Na являются побочным продуктом процесса щелочной экстракции, согласно приведенной схеме (см. рис. 1). Необходимо отметить относительно высокое содержание Ca, Fe и Al для образцов ГК и ФК из БУТСО, что косвенно указывает на

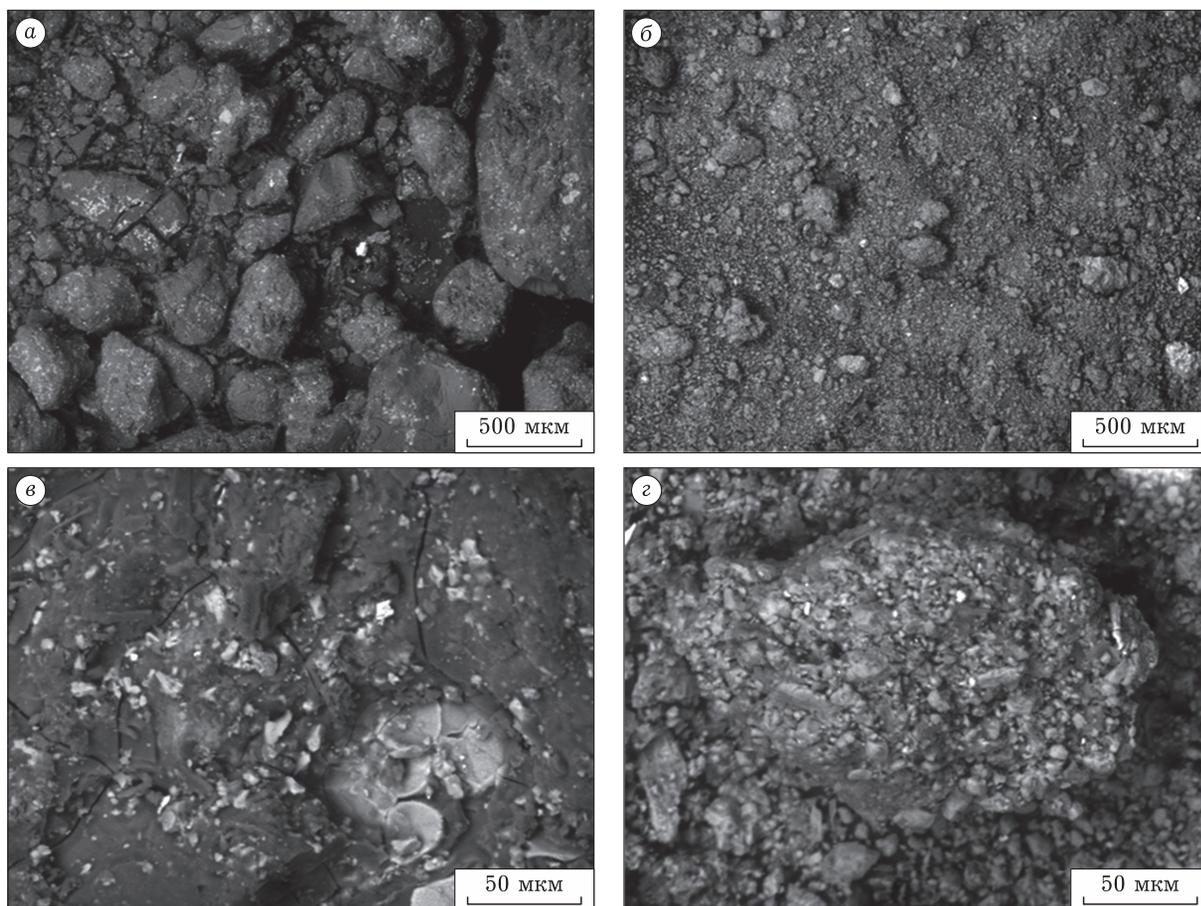


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения образцов остаточного угля из различных форм сырья: БУТС (а, в) и БУТСО (б, г). Обозн. см. рис. 2.

наличие полуторных оксидов. На поверхности ГК и ФК из БУТС кальций не обнаруживается или его количество меньше предела чувствительности метода рентгеновского энергодисперсионного анализа.

Исследование химического состава поверхности ОУ показало увеличенное содержание Na, Si, Mg и K и меньшие количества S и Fe по сравнению с исходным углем. Наличие на поверхности образцов остаточного угля Na обусловлено теми же причинами, что и в исходных углях, т. е. внесением при щелочной экстракции раствором NaOH. Остаточный уголь из БУТС характеризуется более высоким содержанием Ca, но меньшим количеством Al по сравнению с исходным сырьем. При этом для ОУ из БУТСО свойственна обратная тенденция. Отсутствие общей закономерности объясняется тем, что состав ОУ определяется не только характеристиками исходного угля, но и количественным выходом экстрагируемых ГК и ФК, их органическим минеральным составом.

Полученные данные о составе минеральных компонентов на участках поверхности образцов БУТС и БУТСО (см. табл. 2) качественно сопоставимы с результатами анализа их золы методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [11] (табл. 3). Однако соотношения минеральных компонентов на поверхности (см. табл. 2) и в объеме (зольная часть) исследуемых углей (см. табл. 3) закономерно имеют некоторые различия. В основном это связано с наличием так называемых “внешних” минеральных компонентов, попавших на поверхность углей при залегании, добыче и переработке, а также протеканием окислительных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам технического и элементного анализа установлено, что естественно окисленный бурый уголь отличается повышенным выходом гуминовых и летучих веществ, зольностью,

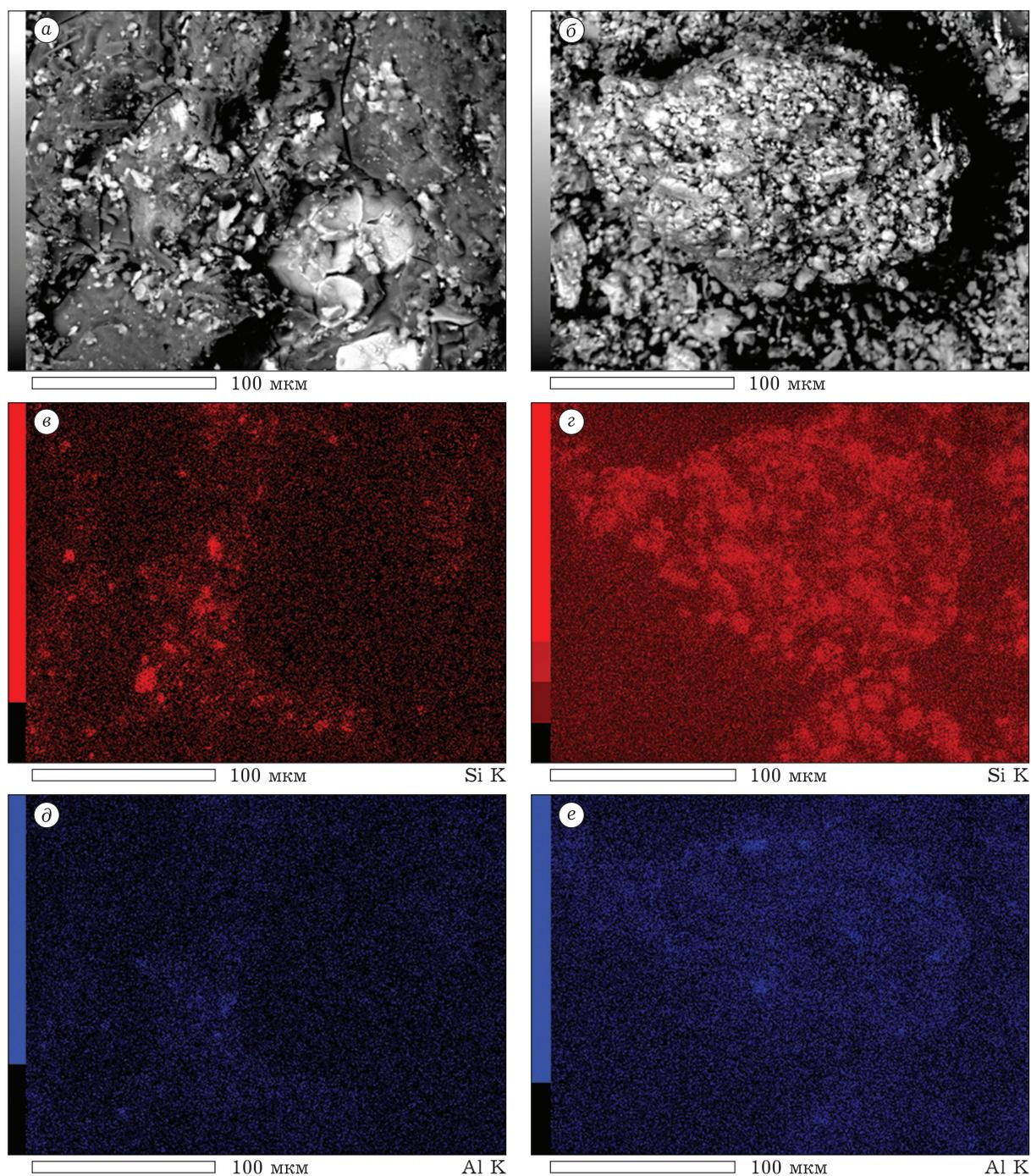


Рис. 8. Изображения, полученные в обратнорассеянных электронах, и карты распределения химических элементов (Si и Al) на поверхности образцов остаточного угля из БУТС (а, в, д) и БУТСО (б, г, е). Обозн. см. рис. 2.

содержанием кислорода, азота и серы (по разности), но пониженным содержанием углерода и водорода по сравнению с нативным углем. Выход гуминовых веществ из образца БУТСО выше, чем у неокисленного аналога БУТС, и составил: ГК – 60.9 %, ФК – 9.6 % на daf угля. Фракции ГК, выделенные из исследуемых углей, обладают более высоким содержанием углерода по сравнению с фракциями ФК, но уступают им

по содержанию кислорода, азота и серы. Остаточные угли отличаются от исходного сырья повышенной зольностью, содержанием кислорода, азота, водорода, серы (по разности) и меньшей концентрацией углерода.

Сравнительные электронно-микроскопические исследования показали, что естественное окисление существенно влияет на морфологию частиц угля, вызывая их разрушение, измельче-

ТАБЛИЦА 2

Химический состав образцов исходного угля и выделенных из него компонентов

Образец	Элемент, мас. %												Σ Ash/C	O/C
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe		
БУТС														
Уголь	64.54	30.63	–	0.14	1.00	0.94	0.24	–	0.04	0.93	0.04	1.49	0.07	0.5
ГК	66.78	29.45	1.13	–	0.54	0.12	0.35	1.52	–	–	–	0.12	0.06	0.4
ФК	62.94	25.70	3.26	0.01	0.15	0.14	0.3	5.33	2.06	–	–	0.11	0.18	0.4
ОУ	54.01	35.52	4.72	0.16	0.85	1.84	0.16	–	0.06	1.99	0.04	0.67	0.19	0.7
БУТСО														
Уголь	49.49	37.33	–	0.2	1.17	8.23	0.07	–	0.07	1.79	0.07	1.58	0.27	0.8
ГК	59.83	35.22	0.86	0.02	0.56	0.09	0.15	0.95	0.01	0.7	–	1.61	0.08	0.6
ФК	64.65	30.43	1.62	0.01	0.22	0.07	0.15	2.15	0.02	0.25	–	0.44	0.08	0.5
ОУ	35.36	42.06	1.15	0.26	1.86	16.59	0.02	–	0.21	1.13	0.12	1.26	0.64	1.2

Примечания. 1. Σ Ash - сумма золообразующих элементов. 2. Прочерк – не определяли. 3. Обозн. см. табл. 1.

ТАБЛИЦА 3

Состав зольной части исходных углей [11]

Уголь	Элемент, мас. %											
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si	Ti	Ba	Sr
БУТС	18.44	18.28	19.42	2.29	1.18	0.40	0.76	8.79	29.52	0.67	0.09	0.16
БУТСО	22.04	15.26	11.30	2.17	1.43	0.17	0.35	0.82	45.35	0.72	0.22	0.15

ние, округление и образование поверхностных дефектов. Подобные изменения в морфологии отчасти прослеживаются у частиц порошков ГК, ФК и ОУ, выделенных из БУТСО.

Поверхность образца БУТСО обогащена минеральными компонентами в виде отдельной фазы и включений в органическую массу угля, а также насыщена кислородом в составе кислородсодержащих органических соединений, оксидов, силикатов, карбонатов, сульфатов. Минеральные компоненты на поверхности БУТСО преимущественно состоят из Si, Ca, Fe и Al. В неокисленной форме БУТС содержание Si, Ca и Al значительно ниже.

Поверхность порошков ГК, ФК и ОУ содержит унаследованные от исходных бурых углей минеральные компоненты, а также крупные кристаллы NaCl, которые вносятся извне в процессе щелочной экстракции. Картирование поверхности ОУ показало наличие оксида кремния и глинистых минералов, которые преимущественно депонируются в остаточных фракциях из исходных углей и только частично извлекаются вместе с ГК и ФК. Поверхность отдельных компонентов естественно окисленных углей (ГК, ФК и ОУ) характеризуется повышенным содержанием кислорода и минеральных компонентов по сравнению с компонентами из нативного угля.

Таким образом, естественное окисление в пластах существенно влияет на характеристики бурого угля и продуктов его переработки: изменение технических характеристик, увеличение реакционной способности, деструктивные изменения поверхности, образование новых кислородсодержащих групп, обогащение минеральными компонентами и пр. Это может предопределять сорбционные, стимулирующие, физико-механические и другие свойства бурых углей и их производных, что подтверждает актуальность подобных исследований, накопления и систематизации данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-77-01067, <https://rscf.ru/project/23-77-01067/>) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 International Humic Substances Society: site. URL: <https://humic-substances.org/> (accessed: 10.07.2024).
- 2 Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 215 с.
- 3 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андрюханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот, полученных из бурых углей России и Монголии // Химия твердого топлива. 2019. № 3. С. 19–25.

- 4 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Шпакодраев К. М., Исмагилов З. Р. Исследование зависимости биологической активности от структурных параметров нативных и модифицированных бурогольных гуминовых кислот // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2020. Т. 28, № 2. С. 152–158.
- 5 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. Сорбция катионов меди нативными и модифицированными гуминовыми кислотами // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24, № 3. С. 399–403.
- 6 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Исмагилов З. Р. Сорбция катионов металлов бурыми углями и гуминовыми кислотами // *Кокс и химия*. 2020. № 3. С. 40–47.
- 7 Вялых Е. А., Иларионов С. А., Вялых И. А. Исследование гуминовых кислот методом сканирующей электронной микроскопии // *Вестн. Пермского ун-та. Сер.: Химия*. 2013. № 1 (9). С. 75–81.
- 8 Song, Y., Xie J., Xin L., Fu H. SEM image analysis of pore and fracture characteristics of lignite under temperature gradient // *Geotech. Geol. Eng.* 2019. Vol. 37, No. 6. P. 4815–4823.
- 9 Wang C.-F., Fan X., Zhang F., Wang S.-Z., Zhao Y.-P., Zhao X.-Y., Zhao W., Zhu T.-G., Lu J.-L., Wei X.-Y. Characterization of humic acids extracted from a lignite and interpretation for the mass spectra // *RSC Adv.* 2017. Vol. 33, No. 7. P. 20677–20684.
- 10 Masoud M. S., Zidan A. A., El Zokm G. M., Elsamra R. M. I., Okbah M. A. Humic acid and nano-zeolite NaX as low cost and eco-friendly adsorbents for removal of Pb (II) and Cd (II) from water: characterization, kinetics, isotherms and thermodynamic studies // *Biomass Convers. Biorefin.* 2024. Vol. 14, No. 3. P. 3615–3632.
- 11 Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Шпакодраев К. М., Пыкин А. Л., Шаймухаметова Д. Д. Сравнительное исследование гуминовых веществ, выделенных из ряда нативных и окисленных углей // *Кокс и химия*. 2024. № 1. С. 31–38.
- 12 Rice J. A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // *Org. Geochem.* 1991. Vol. 17, No. 5. P. 635–648.
- 13 Авгушевич И. В., Сидорук Е. И., Броновец Т. М. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. М.: Трек, 2008. 368 с.
- 14 Шпирт М. Я., Середин В. В., Горюнова Н. П. Формы соединений редкоземельных элементов в углях // *Химия твердого топлива*. 1999. № 3. С. 91–99.
- 15 Шпирт М. Я., Рашевский В. В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. 383 с.