

УДК 665.7.032.54:553.96

СОСТАВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ)

© 2021 г. А. П. Сорокин^{1,*}, Л. П. Носкова^{1,**}

¹ ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО СО РАН, 675000 Благовещенск, Россия

*e-mail: sorokinap@ignm.ru

**e-mail: noskova@ascnet.ru

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.

После доработки 09.06.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

Исследована взаимосвязь распределения битумов (сырого горного воска) по разрезу с природой органического вещества Сергеевского бурогоугольного месторождения. Установлено, что в максимальной концентрации (15%) представлены битумы террагенного генезиса, в минимальной (4%) – битумы аквагенного происхождения. Гуминовые кислоты (70%) распределены по месторождению равномерно. В составе восков идентифицировано четыре группы соединений, главная из которых – эфирно-алифатическая фракция (около 60%). Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии исследован индивидуальный состав восков, смол и гуминовых кислот. В качестве наиболее вероятных направлений использования химического потенциала Сергеевского бурогоугольного месторождения рекомендовано извлечение дефицитного горного воска и гуминовых веществ.

Ключевые слова: бурый уголь, генезис, горный воск, битумы, смолы, гуминовые кислоты, функциональные группы

DOI: 10.31857/S002311772106013X

ВВЕДЕНИЕ

Значительная часть твердых горючих ископаемых, залегающих на территории Приамурья, представлена низкоуглефицированными топливами. Они не отвечают требованиям теплоэнергетики, но могут быть использованы для получения химических продуктов. К таким топливам относятся бурые угли Тыгдинского, Свободного и Сергеевского месторождений, суммарные запасы которых достигают 2.3 млрд т. Наиболее перспективным способом их переработки является экстракционное извлечение дефицитного горного воска, смол, гуминовых кислот (ГК) и получение продуктов на их основе [1–3]. На протяжении 20 лет модельным объектом изучения химического потенциала низкоуглефицированных топлив Приамурья является Сергеевское бурогоугольное месторождение. Оно расположено в юго-западной части Зейско-Буреинского осадочного бассейна и приурочено к северо-западному борту одноименного прогиба. Месторождение представлено четырьмя горизонтально залегающими пластами угля. Три нижних пласта мощностью 8.9, 1.3 и 1.5 м относятся к раннемеловой поярко-ковской свите. Основной рабочий пласт мощно-

стью до 11.2 м залегает в бузулинской свите ранне-среднемиоцевого возраста. Исследованиями, проведенными в Институте геологии и природопользования ДВО РАН, установлено, что из угля юго-восточной части месторождения можно извлекать различными растворителями от 11 до 15% сырого горного воска (битумов) и 70–74% ГК [4]. Подробно исследован состав обессмоленного горного воска и гуминовых веществ [5–7]. Показано [8], что около 35% органического материала сергеевского угля представлено алифатическими структурами. Определено [9, 10], что предварительная активация угля методом жидкофазного каталитического алкилирования низкомолекулярными спиртами способствует углублению процесса экстракционной переработки угля, приводит к формированию модифицированного воска и позволяет исключить из производственного цикла многоступенчатую стадию удаления смол. Предложен химический механизм модификации угля, установлены функции катализатора в процессе алкилирования.

Данные о значительном содержании битумов в составе угля были подтверждены геохимическими исследованиями углей Сергеевского место-

Таблица 1. Характеристика образцов исходного угля

Глубина залегания угля, м	A^d , %	W^a , %	V^{daf} , %	Элементный состав, отн. %				Атомное отношение	
				C	H	N	O+S	H/C	O/C
2.5	11.9	12.2	61.3	55.0	6.6	0.8	37.6	1.43	0.51
3.0	13.5	11.4	60.5	53.8	6.5	0.9	38.8	1.45	0.54
3.5	13.8	10.1	63.7	54.7	6.4	0.8	38.1	1.40	0.52
4.0	15.9	9.1	67.3	55.3	6.6	0.6	37.5	1.43	0.53
4.5	17.5	9.9	69.1	56.7	6.5	0.8	36.0	1.38	0.48
5.0	10.7	12.4	63.0	63.7	6.4	0.7	29.2	1.20	0.34
5.5	9.6	10.7	63.7	64.5	6.2	0.5	28.8	1.15	0.33
6.0	7.6	12.3	62.9	65.8	6.0	0.7	27.5	1.09	0.31
6.5	18.8	8.5	65.1	65.0	6.4	0.7	28.2	1.18	0.33
9.1	22.1	8.1	69.5	67.3	6.5	0.8	25.4	1.16	0.28

Таблица 2. Петрографический состав исходного угля

Глубина залегания угля, м	Группа микрокомпонентов, %			Показатель отражения витринита, %
	витринит (V)	семивитринит (Sv)	инертинит (I)	R'_{cp}
Верхний пласт				
2.5–4.5	43	46	11	0.287
Нижний пласт				
5.0–9.1	44	40	16	0.298

рождения, проведенными в Институте нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука СО РАН [11]. Установлено, что уголь Сергеевского месторождения характеризуется террагенным типом ОВ и низкой степенью зрелости. Определены типы битумоидов, исследован их состав. Изучены химический состав, распределение и соотношение углеводородов-биомаркеров. Показано, что основным источником биомаркеров являются липиды высшей наземной растительности. Участие аквагенного биоматериала свидетельствует о повышении степени обводненности залежи на отдельных этапах угленакопления.

Цель настоящей работы – изучение химического состава и распределения по разрезу органических компонентов угля, отвечающих за химический потенциал углей Сергеевского бурогоугольного месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы угля отбирали в разрезе угленосных отложений центральной части месторождения. Пласты угля опробовали секциями длиной 0.5 м с весом проб 12–15 кг. Уголь измельчали до размера 0.25 мм и определяли в нем показатели технического анализа и элементного состава (табл. 1). Петрографический анализ угля выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей “SIAMS-620” (Россия) в среде масляной иммерсии. Петрографические характеристики приведены в табл. 2.

Извлечение битумов осуществляли экстракционным бензином (фракция, выкипающая до 70°C) по методу Грефе до прекращения окрашивания свежей порции растворителя. Средняя продолжительность экстракции каждого образца составляла 36 ч. Полученные после отгона растворителя битумы разделяли экстракцией диэти-

ловым эфиром на восковую и смоляную фракции при температуре -5°C . Из освобожденного от битумов угля выделяли гуминовые кислоты по ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85), согласно которому уголь заливали щелочным раствором пирофосфорнокислого натрия и выдерживали в течение 1 ч при постоянном встряхивании. Полученную смесь разделяли на твердую и жидкую фазы. Твердый остаток 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 гуматов 5%-ным раствором соляной кислоты. Осадок гуминовых кислот отфильтровывали, отмывали на фильтре до нейтрального уровня pH и высушивали. Компонентный состав восковой части битумов определяли методом щелочного гидролиза [5]. Неомыляемые вещества фракционировали на углеводороды (УВ) и спирты методом колоночной хроматографии на силикагеле "Дюрасил Н". Углеводороды элюировали октаном, спирты – четыреххлористым углеродом. Из спиртовой фракции на колонках с оксидом алюминия вымывали октаном остаточное количество УВ, имеющих на хроматограммах времена удерживания, близкие к алифатическим спиртам. Более подробное описание метода подготовки компонентов воска для исследования приведено в [6]. Фракцию кислот подвергали этерификации диазометаном, преобразуя их в доступные для идентификации летучие метиловые эфиры. Полноту метилирования контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах АТСХ (силикагель марки КСКГ, фракция 5–20 мкм) в системе бензол : уксусная кислота 99 : 1. Свидетелем служил метилстеарат, проявителем – 10%-ный раствор серной кислоты в этиловом спирте.

Анализ индивидуального состава УВ и спиртов осуществляли на хроматографе *Agilent 6890N* с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке *HP-5* (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) в условиях программирования температуры от 100°C (выдержка в течение 2 мин), далее со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 340°C (выдержка в течение 2 мин). Температура испарителя 320°C . Ввод проб 1 мкл без деления потока. Индивидуальный состав метиловых эфиров жирных кислот анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС): прибор *Agilent 6890N*, область определения 15–500 а. е. м., капиллярная колонка *HP-5MS* (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Программирование температуры от 100°C (выдержка 2 мин) до 280°C со скоростью $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (выдержка 18 мин). Газ-носитель – гелий (1 мл/мин). Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Идентификацию индивидуальных веществ осуществляли по библиотеке масс-спектров *NIST-2* (надежность выше 90%).

Элементный анализ угля и экстрагируемых веществ проводили на микроанализаторе *Termo-Flash EA 2000 CHNS* (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН). Инфракрасные спектры снимали на приборе *Perkin-Elmer "Spectrum One"* с приставкой НПВО в таблетках с бромидом калия (Аналитический центр минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН). Регистрацию количественных спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{13}C осуществляли на ЯМР-спектрометре *BrukerDRX-250* (Аналитический центр Иркутского государственного университета).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые пробы сергеевского угля являются среднезольными (7.6–18.9%), малосернистыми (0.38%) и характеризуются высоким содержанием летучих веществ (табл. 1). Высшая теплота сгорания угля составляет 6347 ккал/кг, низшая – 2006 ккал/кг. Показатель отражения витринита (R_{cp}^r) близок 0.3%, содержание в угле микрокомпонентов группы инертинита не превышает 16% (табл. 2). Для состава золы характерно высокое содержание оксидов алюминия (20.0–32.5%) и кремния (14.0–48.6%). Их количественное отношение ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 0.9$) свидетельствует об алюмосиликатном типе минеральной части с преобладанием в ней компонентов глинистой природы [11]. Повышенное содержание оксида кальция (7.0–18.5%) указывает на присутствие в углях органоминеральных комплексов в форме гуматов.

По ряду важнейших характеристик изучаемый разрез можно условно разделить на две группы горизонтов. Верхний пласт угля, залегающий на глубине 2.5–4.5 м, по сравнению с нижним (5.5–9.1 м) содержит меньше углерода, но больше кислорода и наиболее насыщен водородом (показатель Н/С). Распределение битумов (сырого воска) по горизонтам (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о том, что они сконцентрированы в угле верхнего пласта в количестве 15% на *daf*, а уголь нижней части разреза содержит от 8.4 до 9.9% битумов. Исключением является горизонт мощностью 0.5 м, залегающий на глубине 6 м. Его органический материал содержит не более 4% сырого воска. С учетом данного минимума средняя концентрация битумов в угле нижней части разреза составляет 8%. Это почти вдвое меньше, чем в верхнем пласте, и связано с отличиями в генезисе ОВ угля на разных этапах угленакопления. Как показано ранее [11], органический материал верхних участков Сергеевского месторождения принадлежит террагенному типу и содержит битумы аллохтонного происхождения. Уголь нижнего пласта, сформированного в более влажных условиях, занимает промежуточное положение между

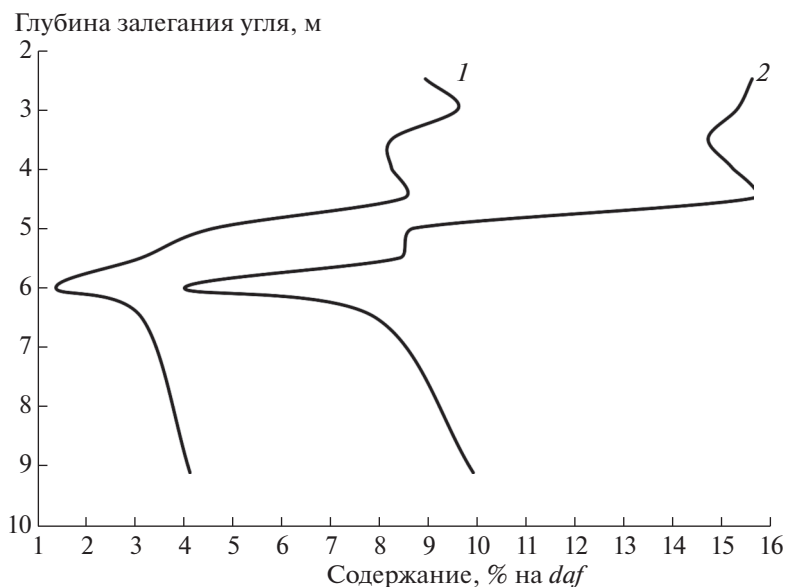


Рис. 1. Распределение восков (1) и битумов (2) по глубине залегания угля.

террагенным и аквагенным типом органического вещества. В минимальном количестве присутствуют битумы автохтонного типа аквагенного генезиса.

Согласно экспериментальным данным, в составе битумов верхних участков месторождения преобладает восковая часть. Максимальная концентрация восков (9.6% на *daf*) зафиксирована на глубине 3–4 м (рис. 1, кривая 1). При переходе к нижней группе горизонтов в битумах возрастает доля смолистых компонентов, а содержание восковой фракции снижается до 3–4%. Среднее процентное отношение воски : смолы по разрезу составляет 55/45.

В отличие от количественного распределения по месторождению, индивидуальный состав экстрактивных веществ мало зависит от принадлежности угля определенным участкам разреза. Восковая часть битумов характеризуется высоким содержанием водорода и показателем H/C , но малым присутствием кислорода (табл. 3). По данным ИК-спектроскопии (рис. 2, кривая 1) в составе восков доминируют насыщенные углеводородные группы: интенсивные полосы при 2920, 2850, 1470, 1380, 720 cm^{-1} . Преобладание поглощения при 1460 над полосой 1380 cm^{-1} , а также интенсивная полоса при 720 cm^{-1} указывают на то, что главными структурными составляющими восков являются полиметиленовые цепи. По данным ЯМР-спектроскопии (табл. 3, 4, рис. 3) им принадлежит около 85% содержащегося в восках водорода ($H_{\beta 2}$) и до 90% углерода (CH_2 -, CH -группы). На долю коротких алкильных заместителей

(H_{γ}) приходится не более 6% водорода. Воски практически не содержат олефинов ($H_{C=C}$), в них слабо представлены разветвленные и нафтеновые компоненты ($H_{\beta 1}$). Ароматических углеводородов в восках не обнаружено.

Углеводородные структуры, преимущественно насыщенные, присутствуют в составе восков в виде индивидуальных УВ, а также в форме алкильных радикалов связаны в составе различных функциональных соединений. Главные из них — алифатические сложные эфиры — идентифицированы по ИК-спектральному поглощению при 1740 и 1170 cm^{-1} (рис. 2, кривая 1) и сигналу COO -групп в области 180–170 м.д. спектров ЯМР ^{13}C (табл. 4, рис. 3). Кроме того, установлено присутствие жирных спиртов (поглощение 3420, 1100, 1030 cm^{-1} и сигналы $C_{алк}O$ -групп в области 75–45 м.д. спектров ЯМР ^{13}C (рис. 3) и свободных карбоновых кислот (полосы 1710, 1410, 920 cm^{-1}), что подтверждается присутствием водорода, связанного в составе карбоксильных групп (табл. 3).

Из элементного состава следует (табл. 3), что смоляные компоненты отличаются от восковых веществ пониженным содержанием водорода и меньшей степенью восстановленности (H/C). По сравнению с восками на ИК-спектрах смол зафиксированы изменения в области поглощения карбонилсодержащих соединений. Взамен полосы поглощения сложных эфиров (1740 cm^{-1}), которые из-за низкой растворимости накапливаются в составе восков (рис. 2, кривая 1), спектры смол фиксируют поглощение карбоновых кислот

Таблица 3. Характеристика восков и смол

Показатель	Глубина залегания угля, м							
	верхний пласт		нижний пласт		верхний пласт		нижний пласт	
	3.0	4.5	5.5	9.1	3.0	4.5	5.5	9.1
Элементный состав, мас. %	Воски				Смолы			
C^{daf}	78.64	76.53	82.84	76.94	78.84	83.62	76.35	81.29
H^{daf}	12.00	13.08	12.85	13.30	10.88	11.36	10.28	11.81
N^{daf}	0.19	0.32	0.22	0.23	0.07	<0.01	0.30	0.12
S_t^d	<0.01	<0.01	<0.01	0.44	<0.01	0.22	0.19	0.25
O^{daf} (по разности)	8.09	11.15	4.09	9.09	10.21	4.80	12.88	6.53
H/C	2.00	1.88	1.86	2.07	1.65	1.63	1.67	1.74

Распределение водорода, отн. % (из спектров ЯМР 1H)

H_{COOH}	0.28	0.90	0.36	0.31	–	–	–	–
$H_{ар}$	–	–	–	–	6.20	5.33	2.82	4.08
$H_{C=C}$	0.25	0.07	0.08	0.12	0.65	0.10	0.11	0.97
$H_{\alpha 1}$	2.41	1.90	2.17	0.82	3.09	1.68	3.80	2.33
$H_{\alpha 2}$	2.80	3.27	2.93	2.49	4.57	5.10	4.40	3.45
$H_{\beta 1}$	5.74	5.79	6.08	5.91	24.13	22.36	20.53	21.68
$H_{\beta 2}$	85.11	84.85	84.27	84.10	42.43	46.03	45.71	48.05
H_{γ}	3.42	3.22	4.10	6.24	18.94	18.43	21.64	19.44

Таблица 4. Фрагментный состав восков из спектров ЯМР ^{13}C

Глубина залегания угля, м	C_{COO}	$C_{алкO}$	CH_2, CH	$CH_3-изо$	$CH_3-н$
Верхний пласт					
3.0	0.0368	0.0315	0.8788	0.0316	0.0212
4.5	0.0152	0.0213	0.8910	0.0434	0.0293
Нижний пласт					
5.5	0.0288	0.0172	0.8998	0.0300	0.0241
9.1	0.0348	0.0329	0.8821	0.0287	0.0215

(1710 cm^{-1}), освободившихся при фракционировании битумов вследствие нарушения межмолекулярных водородных связей (рис. 2, кривая 2). Кроме того, при анализе ИК-спектров в составе смол выявлена более высокая концентрация метильных групп (1380 cm^{-1}) по сравнению с восками. Это подтверждается результатами 1H ЯМР-спектральных исследований (табл. 3), согласно которым смолы содержат значительное количе-

ство укороченных алкильных фрагментов (H_{γ}), тогда как воски обогащены полиметиленовыми структурами ($H_{\beta 2}$). Наряду с парафинами в составе смол идентифицированы ароматические, нафтеновые, олефиновые структуры (табл. 3, 5, рис. 2, кривая 2). Они находятся в составе индивидуальных УВ, спиртов (1100, 1040 cm^{-1}), свободных кислот (1710 cm^{-1}) и относительно низкомолекулярных сложных эфиров (1250, 1170 cm^{-1}). Таким

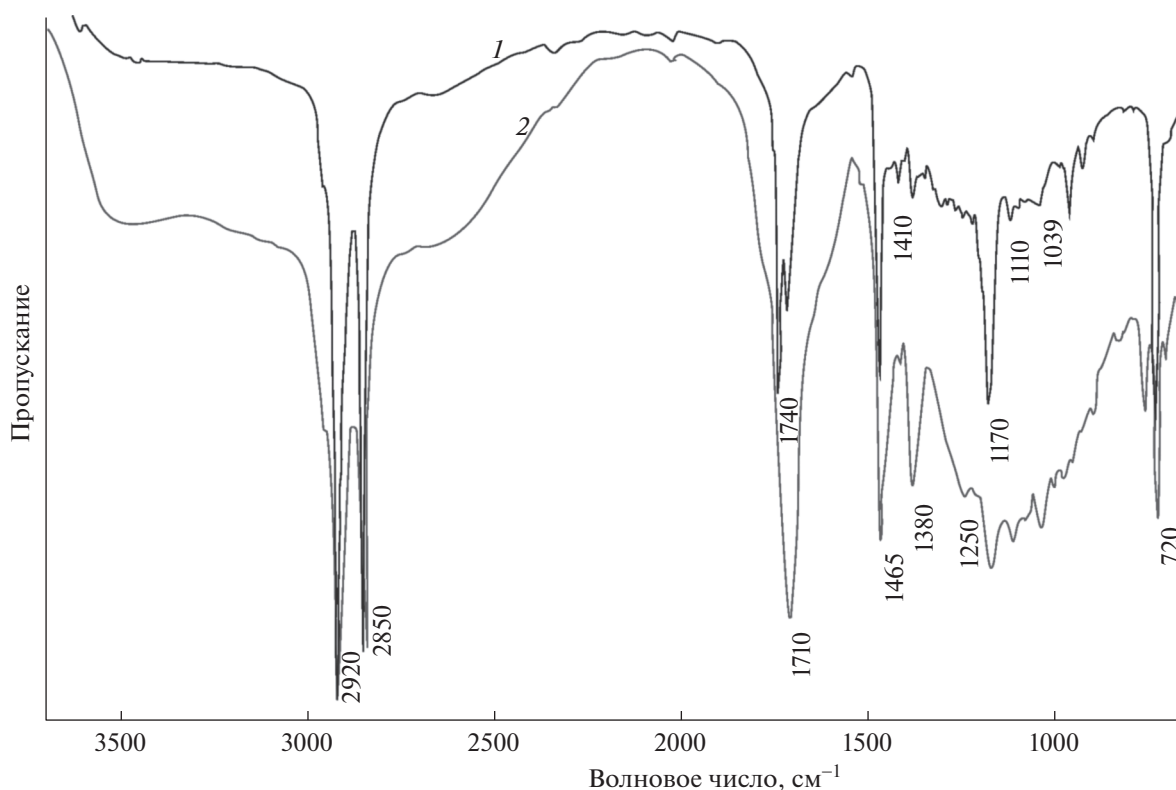


Рис. 2. ИК-спектры восков (1) и смол (2).

образом, смолы по сравнению с восками обладают значительно более широким набором компонентов, в том числе трудно идентифицируемых. Возможно, именно слабая изученность состава смол сдерживает разработку способов их применения.

Изучение принадлежности восковых веществ отдельным классам органических соединений указывает на стабильность их группового состава по глубине залегания угля (табл. 6). Согласно экс-

периментальным данным, в восках присутствуют четыре основные группы органических веществ.

Спирты – наименьшая по количеству восковая фракция представлена алифатическими соединениями жирного ряда C_{14} – C_{30} , преимущественно “четными”. Алифатические спирты равномерно распределены по глубине месторождения, но несколько различаются молекулярно-массовым составом. Так, в угле верхнего пласта преобладают соединения C_{20} – C_{26} , а в нижнем –

Таблица 5. Групповой состав смоляной фракции, отн. % (из спектров 1H ЯМР)

Глубина залегания угля, м	Олефины, кислородсодержащие соединения	Ароматические углеводороды	Нафтыны (циклопарафины)	Парафины
Верхний пласт				
3.0	5.2	30.5	11.2	53.1
4.5	8.9	23.3	15.2	52.6
Нижний пласт				
5.5	9.2	28.4	16.5	45.8
9.1	8.0	22.6	14.6	54.7

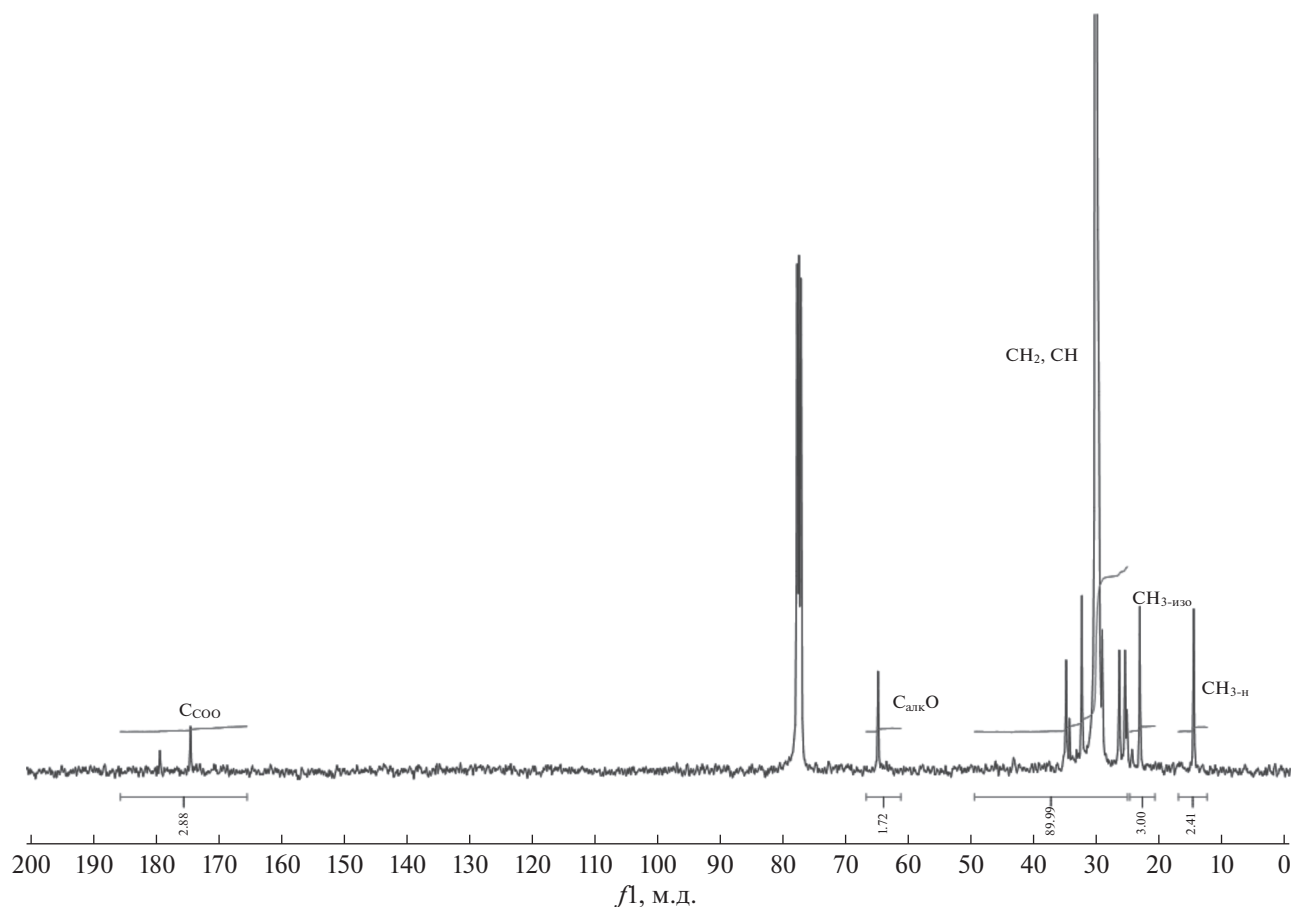


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр восков из угля верхнего пласта.

C_{22} – C_{28} (рис. 4). В максимальной концентрации представлен тетракозановый спирт (C_{24}).

Доля углеводородов в групповом составе восков равна 12–15.5%. Методами ГХ и ХМС среди УВ установлено доминирование насыщенных

структур, образующих непрерывный гомологический ряд *n*-парафинов C_{13} – C_{40} и содержащих преимущественно нечетное число атомов углерода в молекуле (рис. 5). Наибольший коэффициент нечетности (4.6) имеют парафины верхних участков

Таблица 6. Характеристика восков

Глубина залегания угля, м	Выход воска, % на <i>daf</i>	Показатель качества			Групповой состав, отн. %			
		температура каплепадения, °С	число, мг КОН / г		УВ	спирты	кислоты	сложные эфиры
			кислотное	омыления				
Верхний пласт								
3.0	9.6	81	28.1	122.3	11.6	12.1	16.7	59.6
4.5	8.2	80	26.3	107.5	15.7	10.7	16.0	57.6
Нижний пласт								
5.5	4.6	78	33.6	98.1	14.2	9.5	23.4	52.9
9.1	4.1	79	35.3	105.3	12.7	10.1	21.1	56.1

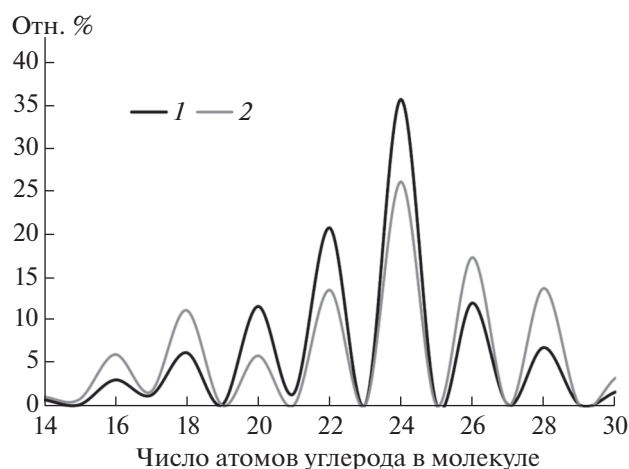


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение восковых жирных спиртов из угля верхнего (1) и нижнего (2) пласта.

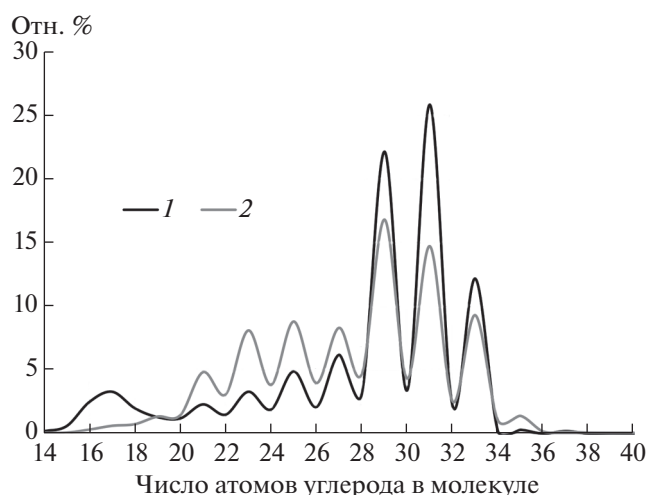


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение восковых n-алканов из угля верхнего (1) и нижнего (2) пласта.

залежи. При углублении профиля данный показатель снижается до 2.9. Молекулярно-массовое распределение углеводородов имеет особенности на отдельных участках разреза. Так, на кривых распределения n-алканов, представляющих нижний пласт месторождения, присутствуют две группы максимумов (рис. 5). Во-первых, – это “нечетные” соединения $C_{29}-C_{33}$ (40.6%), среди них лидирует нонакозан (C_{29}). Во-вторых, – соединения $C_{23}-C_{27}$, доля которых составляет 25%. В отличие от этого распределение восковых алканов верхней части разреза характеризуется одним максимумом в области “нечетных” компонентов $C_{29}-C_{33}$ (60%). При этом пиковая концентрация УВ, равная 26%, смещается на гентриаконтан (C_{31}).

Разветвленные углеводородные структуры ($H_{\beta 1}$) представлены изо-парафинами малой сте-

пени замещения (табл. 3), а также ациклическими изопреноидами, среди которых преобладают пристан ($i-C_{19}$) и фитан ($i-C_{20}$) – производные хлорофилла [11].

Концентрация карбоновых кислот в составе восков незначительно возрастает при переходе от верхних горизонтов к нижним (табл. 6). В составе восковых кислот всех образцов идентифицированы в основном предельные монокарбоновые жирные кислоты (ЖК), которые содержат в молекуле от 14 до 36 атомов углерода при доминировании четных гомологов (табл. 7, рис. 6). Восковые кислоты сохраняют по разрезу свой качественный состав, но отличаются количественным распределением индивидуальных соединений. Так, в составе предельных ЖК верхнего пласта пиковое содержание приходится на компоненты $C_{24}-C_{30}$.

Таблица 7. Распределение карбоновых кислот, отн. %

Глубина залега- ния угля, м	Монокарбоновые кислоты			Дикарбоновые кислоты C_{14}, C_{16}
	насыщенные $C_{14}-C_{36}$	мононенасыщен- ные $C_{16:1}-C_{26:1}$	полиненасыщен- ные $C_{18:2}, C_{20:2}$	
Верхний пласт				
3.0	92.5	6.7	0.5	0.3
4.5	94.2	4.8	0.4	0.6
Нижний пласт				
5.5	88.1	9.5	0.6	1.8
9.1	92.2	6.3	<0.2	1.3

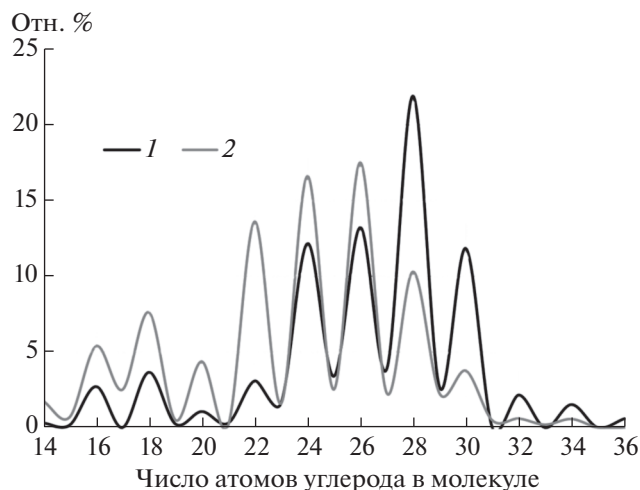


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение насыщенных восковых кислот из угля верхнего (1) и нижнего (2) пласта.

Доля данной фракции равна 59%, а лидирующая позиция в ней принадлежит монтановой кислоте (C_{28}). В отличие от верхних горизонтов, для распределения ЖК в нижней части разреза характерно присутствие двух максимумов. Главный из них, включающий 58% веществ, составляют компоненты C_{22} – C_{28} при доминировании церотиновой кислоты (C_{26}). Вторая группа максимумов — это жирные кислоты C_{14} – C_{18} . Их содержание в

нижнем пласте месторождения возрастает более чем в 2 раза по сравнению с верхним, что свидетельствует об увеличении роли аквагенной биопродукции в составе органического материала нижней части разреза. Кроме того, во фракции предельных ЖК C_{14} – C_{18} выявлено заметное содержание нечетных гомологов C_{15} и C_{17} , вероятно, бактериального происхождения.

В составе непредельных карбоновых кислот идентифицированы (табл. 7) мононенасыщенные соединения $C_{16:1}$ – $C_{26:1}$, наибольшая концентрация принадлежит олеиновой кислоте $C_{18:1}$. Главным компонентом полиненасыщенных ЖК является линолевая кислота ($C_{18:2}$).

Дикарбоновых кислот в составе восков мало (табл. 7), несмотря на установленное ранее их значительное представительство в угле Сергеевского месторождения [12]. Это может свидетельствовать об их концентрировании в составе смол.

В отдельную группу восковых веществ были выделены не поддающиеся омылению сложные эфиры, доля которых во всех образцах приближается к 60% (табл. 6). Эфирно-алифатические структуры отличаются высокой молекулярной массой и слабой растворимостью, а идентификация их индивидуального состава составляет отдельную задачу, требующую применения деструктивных методов исследования. Согласно литературным данным [2, 13], высшие восковые эфиры содержат в среднем от 40 до 48 атомов углерода в молекуле и являются продуктами взаи-

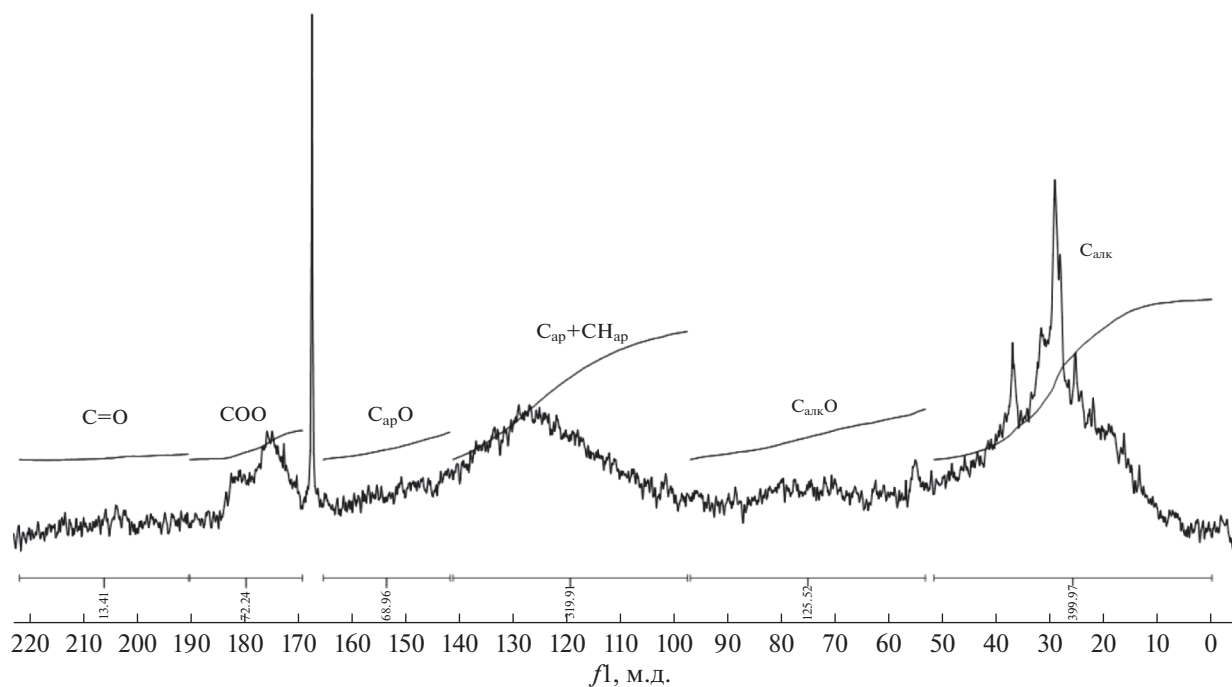


Рис. 7. ^{13}C ЯМР-спектр гуминовых кислот из угля верхнего пласта.

Таблица 8. Характеристика гуминовых кислот

Показатель	Верхний пласт		Нижний пласт	
	Глубина залегания угля, м			
	3.0	4.5	5.5	9.1
Элементный состав, % на <i>daf</i>				
C	58.78	54.43	55.30	54.61
H	5.38	5.30	4.84	4.59
S	0.67	3.16	1.11	2.85
N + O	35.17	37.11	38.75	37.95
Атомные отношения				
C/H	0.91	0.85	0.95	0.99
O/C	0.45	0.51	0.53	0.52
Фрагментный состав из спектров ЯМР ¹³ C				
C=O	1.34	2.91	1.17	2.30
COO	7.22	7.21	9.85	8.79
C _{ар} O	6.89	3.07	5.01	5.96
C _{ар} + CH _{ар}	32.00	31.57	36.92	35.79
C _{алк} O	12.55	10.73	6.38	11.03
C _{алк}	40.00	44.51	40.67	36.13
<i>f_a</i>	38.89	34.64	41.93	41.75
ФА	0.37	0.28	0.27	0.36

модействия высших предельных жирных кислот и высших одноатомных спиртов. От концентрации и свойств эфирно-алифатической группы веществ во многом зависят важнейшие показатели качества восков.

Результаты исследования химико-технологической пригодности восковых продуктов, извлекаемых из сергеевского угля (табл. 6), указывают на то, что по таким показателям, как температура каплепадения и число омыления, они близки воскам, содержащимся в угле Александрийского месторождения [1, 14]. Это говорит о сырьевых перспективах угля Сергеевского месторождения для извлечения горного воска.

Особое место в структуре ОВ угля Сергеевского месторождения занимают гуминовые кислоты – природные полимеры, образованные из растительных и животных остатков [15, 16]. Гуминовые кислоты распределены по месторождению в интервале от 67 до 73% на *daf*. Лишь горизонт мощностью 0.5 м автохтонного генезиса, сформированный в условиях повышенного увлажнения, содержит не более 31% ГК. В целом гуминовые

кислоты сергеевского угля имеют однородный элементный состав, а результаты исследования их структурно-групповых показателей свидетельствуют о характерном для низкоуглефицированных топлив наборе функциональных групп: карбоксильных, карбонильных, спиртовых, фенольных и др. (табл. 8, рис. 7). Благодаря насыщенности функциональными группами, обладающими способностью к адсорбционным, ионным и донорно-акцепторным взаимодействиям, ГК проявляют биологическую и химическую активность [16–18]. Присутствие фенольных (C_{ар}O) и карбоксильных групп (COOH) обеспечивает гуминовым кислотам ионообменные свойства и солеобразующую активность [19, 20]. Как было установлено ранее [4], предпосевная обработка семян гуминовыми удобрениями, полученными из угля Сергеевского месторождения, способствует повышению урожайности сои на 15–20% и сокращает сроки ее созревания в открытом грунте на 10 дней. Расчет показателя физиологической активности ФА (табл. 8), характеризующего соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств макромолекул ГК [21], указывает на то, что наибольшей реакционной способностью при взаимодействии с клетками растений обладают гуминовые соединения, выделенные из угля верхних горизонтов (2.5–3.5 м) и нижней части месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органическое вещество Сергеевского бурого угольного месторождения практически целиком состоит из битумов (горного воска) и гуминовых веществ – ценного сырья природного происхождения. В зависимости от типа ОВ и концентрации в нем сырого горного воска месторождение можно разделить на два основных пласта. Пласт угля террагенного генезиса содержит максимальное количество битумов (15% на *daf*). В их составе преобладает восковая часть (около 60%), на долю смол приходится 40%. Переход к органическому веществу смешанного типа (нижний пласт месторождения) сопровождается уменьшением концентрации битумов до 9% и относительного содержания в них восков до 41%. Независимо от количественного распределения по разрезу восковые и смоляные компоненты горного воска сохраняют стабильный качественный состав. Типичная структурная черта восков – доминирование полиметиленовых фрагментов в составе основных групп соединений. Наиболее представительная из них – фракция сложных эфиров – является главным носителем ценных физико-химических свойств горного воска. Ароматические и нафтеновые структуры накапливаются в составе смол. Содержание гуминовых кислот (70% на *daf*) мало зависит от глубины залегания исследуе-

мого угля, но связано с условиями угленакопления. Проведенные исследования свидетельствуют о высоком химико-технологическом потенциале Сергеевского бурогоугольного месторождения. Полученные результаты могут быть использованы для разработки комплексной технологии экстракционной переработки исследуемого угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малолетнев А.С. // ГИАБ (научно-технический журнал). 2018. № 10. С. 58.
2. Wei X., Yuan C., Li B., Zhang H. // J. Chem. Pharmaceut. res. 2014. V. 6. № 6. P. 1230.
3. Носкова Л.П. // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. 2012. Т. 68. № 9. С. 195.
4. Носкова Л.П., Рохин А.В., Сорокин А.П. // ХТТ. 2007. № 3. С. 9.
5. Носкова Л.П. // ХТТ. 2008. № 5. С. 70.
6. Носкова Л.П. // ХТТ. 2010. № 5. С. 35. [Solid Fuel Chemistry, 2010. V. 44. № 5. P. 319. <https://doi.org/10.3103/S0361521910050071>].
7. Носкова Л.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. № 1. С. 61.
8. Носкова Л.П. // ХТТ. 2014. № 4. С. 12. [Solid Fuel Chemistry, 2014. V. 48. № 4. P. 224. <https://doi.org/10.3103/S0361521914040090>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040094>].
9. Носкова Л.П., Савченко И.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 5. С. 581.
10. Носкова Л.П., Сорокин А.П. // ХТТ. 2014. № 5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2014. V. 48. № 5. P. 275. <https://doi.org/10.3103/S0361521914050097>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714050090>].
11. Носкова Л.П., Сорокин А.П. // ХТТ. 2020. № 3. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 3. P. 125. <https://doi.org/10.3103/S036152192003009X>. <https://doi.org/10.31857/S0023117720030093>].
12. Носкова Л.П. // Фундаментальные исследования. 2015. № 9-3. С. 497.
13. Li B.C., Sun S.H., Wu Q.H. // Journal of Yunnan institute of technology. 1988. № 2. P. 8.
14. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника. 1980. 176 с.
15. Савельева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. // ХТТ. 2010. № 5. С. 21. [Solid Fuel Chemistry, 2010, V. 44, № 5, P. 305. <https://doi.org/10.3103/S0361521910050046>].
16. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Наука, 1990. 325 с.
17. Zech W., Haumaier L., Kogel-Knabner I. // Sci. Total Environ. 1989. V. 81/82. P. 179.
18. Zhao J., Wang Z., Ghosh S., Xing B. // Environ. Pollution. 2014. V. 184. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.028>
19. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А. // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 145.
20. Иванов А.А., Юдина Н.В., Савельева А.В., Сизова Н.В. // ХТТ. 2013. № 5. С. 36. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 47. № 5. P. 288. <https://doi.org/10.3103/S0361521913050042>. <https://doi.org/10.7868/S0023117713050046>].
21. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.