

Научная статья
УДК 543(2+421)
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.014

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА БУРЫХ УГЛЕЙ БРИНЁВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**Александр Александрович Бышик¹, Марк Сергеевич Мохорт², Олег Борисович Дормешкин³,
Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

^{1–4}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹fxguru29@gmail.com

²markmohort@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Аннотация

Методами ИК-спектроскопии, химического и рентгенофазового анализа исследован состав бурого угля Бринёвского месторождения Республики Беларусь. Установлено наличие в составе бурого угля примесей кварца, микроклина и фенгита, органическая масса бурого угля представлена ароматическими фрагментами и функциональными группами различного строения. Показано распределение функциональных групп между компонентами бурого угля.

Ключевые слова:

бурый уголь, химические методы анализа, ИК-спектроскопия, гуминовая кислота, фульвокислота

Для цитирования:

Исследование химического и структурно-функционального состава бурых углей Бринёвского месторождения Республики Беларусь / А. А. Бышик [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 92–97. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.014.

Original article

STUDY OF CHEMICAL AND STRUCTURAL-FUNCTIONAL COMPOSITION OF LIGNITE COALS FROM BRINEVSKOYE DEPOSIT OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Alexander A. Byshyk¹, Mark S. Mokhart², Oleg B. Dormeshkin³, Andrei N. Hauryliuk⁴

^{1–4}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹fxguru29@gmail.com

²markmohort@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Abstract

The composition of lignite from the Brinevskoye brown coal deposit of the Republic of Belarus has been studied by R spectroscopy and chemical and X-ray phase analysis methods. The presence of quartz and microcline impurities in the composition of lignite has been established, while the organic mass of lignite is represented by aromatic fragments and functional groups of different structures. The distribution of functional groups between the components of brown coal is shown.

Keywords:

lignite, chemical methods of analysis, IR spectroscopy, humic acid, fulvic acid

For citation:

Study of chemical and structural-functional composition of lignite coals from Brinevskoye deposit of the Republic of Belarus / A. A. Byshyk [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 92–97. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.014.

Введение

Запасы бурого угля в Беларуси оцениваются в 1,5 млрд т, разведанные — в 160 млн т. Буроугольные формации распределены в республике в нескольких районах и представлены четырьмя основными месторождениями: Житковичским, Бринёвским, Тонежским, Лельчицким; кроме этого, в южной части Припятского прогиба были выявлены отдельные углепроявления [1].

Глубокая переработка бурых углей — перспективное направление для экономического развития Республики Беларусь, однако в настоящих условиях использование бурого угля в энергетических целях экономически неэффективно, поэтому данный ресурс наиболее целесообразно использовать для производства продуктов нетопливого назначения (органоминеральных удобрений, стимуляторов роста и других продуктов на основе гуминовых веществ).

Поскольку при выборе способов переработки и вида получаемой продукции на основе гуминовых веществ главным фактором является химический и структурно-функциональный состав бурого угля, стоит задача в определении качественных и количественных характеристик его компонентов.

Результаты исследований

Образцы бурого угля исследовались методами химического и рентгенофазового анализов, инфракрасной спектроскопией. Результаты химического анализа представлены в таблице.

Химический состав бурого угля Бринёвского месторождения

Компоненты бурого угля								
1. Органическая масса угля (ОМУ) — 45,970 %, в том числе, %								
гуминовые кислоты			фульвокислоты			гумус		
35,209			1,913			8,848		
2. Неорганическая масса угля (НМУ) — 17,421 %, в том числе, %:								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	P ₂ O ₅
10,492	2,069	1,838	1,495	0,603	0,253	0,124	0,061	0,055
3. Влага — 36,609 %								

На основании данных химического и рентгенофазового анализа было установлено, что в составе бурого угля присутствуют примеси кварца, микроклина и фенгита.

Для установления структурно-функционального состава ОМУ был выполнен ИК-спектральный анализ образца бурого угля, гуминовых кислот, фульвокислот и гумуса, полученных на его основе.

На ИК-спектре поглощения бурых углей (рис. 1) широкая интенсивная полоса поглощения при 3358 см⁻¹ обусловлена колебаниями групп -ОН и -NH, связанных межмолекулярными водородными связями. Бурые угли характеризуются наличием интенсивных полос поглощения валентных колебаний С-Н в СН₃- и СН₂-группах при 2925 и 2851 см⁻¹.

Слабая полоса поглощения при 1512 см⁻¹ указывает на наличие ароматических колец. Спектр содержит также полосу 1419 см⁻¹, относящуюся к симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов, и полосу 1607 см⁻¹, характеризующую их асимметричные колебания. Он, кроме того, содержит частоту 1711 см⁻¹, указывающую на валентные колебания связей С=О в недиссоциированных карбоксильных группах.

В спектре БУ имеется ряд полос в интервале 1080–1270 см⁻¹. Полосы средней интенсивности при 1150, 1168 и 1269 см⁻¹ связаны с колебаниями С-О-С («эфирная полоса») и С-ОН карбоксильных групп, спиртов и фенолов. Полоса поглощения 1082 см⁻¹ характерна для СО-групп углеводородов.

Узкие пики 460, 519, 695, 779 и 798 см⁻¹ относятся к колебаниям Al-O-Si и Si-O-Si кремнекислородной подрешётки силикатов. Полосы ИК-поглощения можно отнести к кварцу, микроклину и фенгиту.

С целью подробного исследования структуры бурого угля Бринёвского месторождения, на его основе были получены гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК) и гумус (нерастворимый в любом диапазоне рН остаток органической массы) путём щелочной экстракции угля гидроксидом натрия по методу Шнитцера [2].

Далее был выполнен ИК-спектральный анализ полученных веществ (рис. 2).

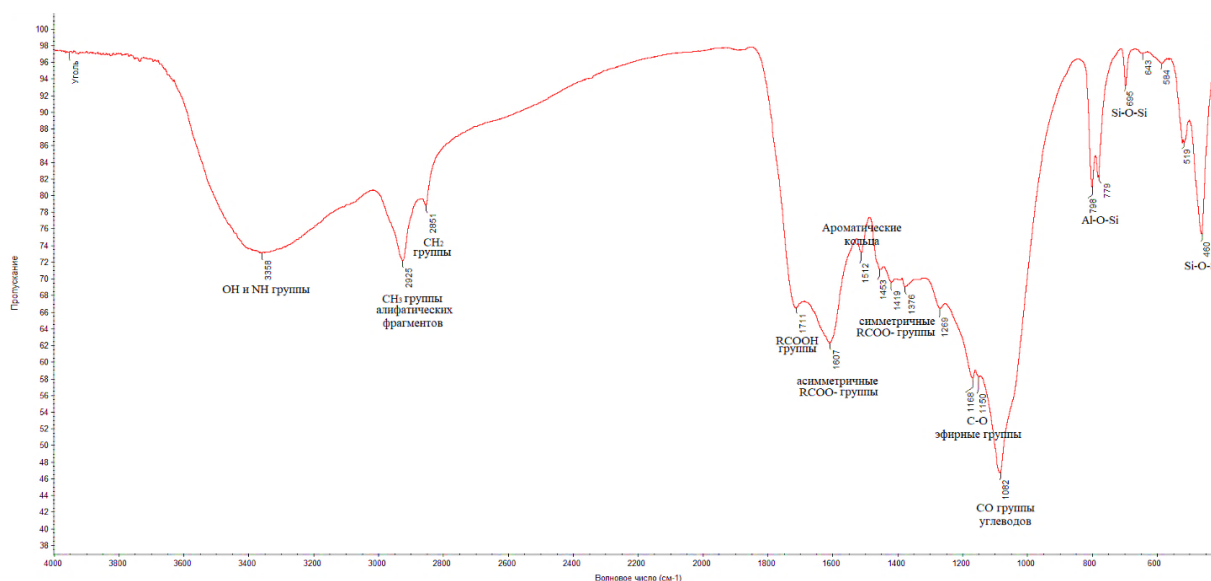
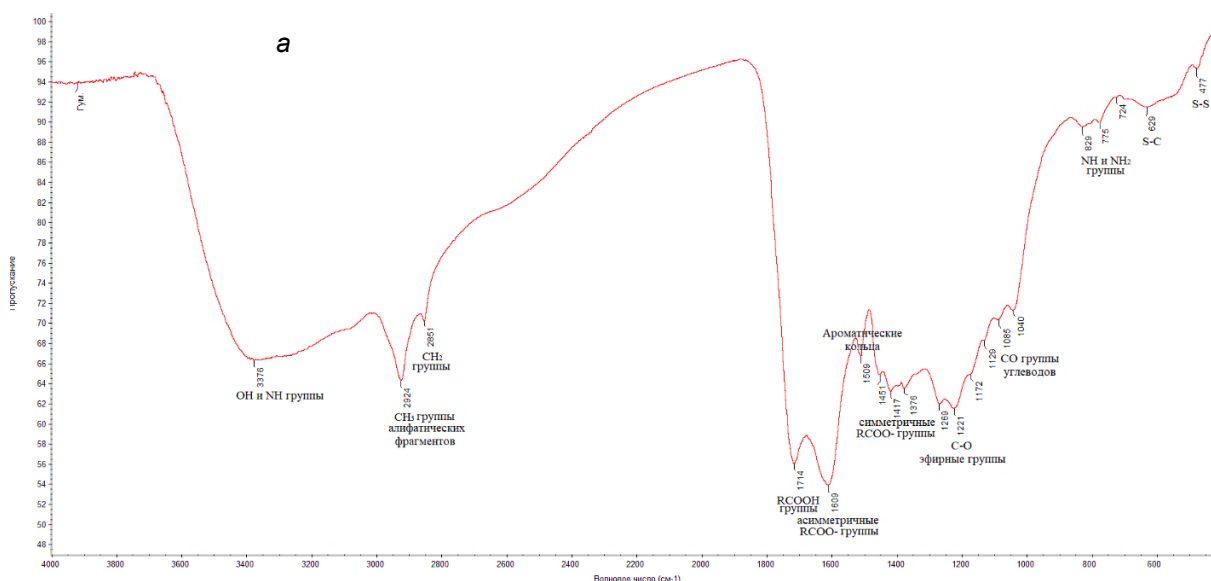


Рис. 1. ИК-спектр образца бурого угля Бринёвского месторождения

ИК-спектр гуминовых кислот (см. рис. 2а) характеризуется схожим набором полос поглощения со спектром бурого угля. Широкая интенсивная полоса поглощения при 3376 см^{-1} обусловлена колебаниями групп OH и NH, связанных межмолекулярными водородными связями. Присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний C-H в CH_3 - и CH_2 -групп при 2924 и 2851 см^{-1} .

Наличие интенсивных полос частотой 1417 см^{-1} характерно симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов частотой 1609 см^{-1} — их асимметричным колебаниям, частотой 1714 см^{-1} , указывающей на валентные колебания связей C=O в недиссоциированных карбоксильных группах. Полоса поглощения при 1509 см^{-1} указывает на наличие ароматических колец. В спектре ГК имеется ряд полос в интервале $1080\text{--}1270\text{ см}^{-1}$. Полосы низкой интенсивности при 1172 , 1221 и 1269 см^{-1} связаны с колебаниями C-O-C («эфирная полоса») и C-OH карбоксильных групп, спиртов и фенолов. Небольшие полосы поглощения 1040 , 1085 и 1129 см^{-1} характерны для CO-групп углеводов. В спектре ГК также присутствуют незначительные спектры поглощения 724 , 775 и 829 см^{-1} , характерные для NH- и NH_2 -групп, и 477 и 629 см^{-1} , характерные для связей C-S и S-S.



ИК-спектр фульвокислот (см. рис. 2б) характеризуется меньшим набором полос поглощения, так, колебания групп OH и NH выражены уже двумя отдельными спектрами при 3195 и 3379 cm^{-1} , а полосы поглощения валентных колебаний C-H в алифатических фрагментах отсутствуют.

Полосы поглощения в интервале 1400–1750 cm^{-1} аналогичны спектру ГК. Полоса частотой 1404 cm^{-1} характерна симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов, 1624 cm^{-1} — их асимметричным колебаниям. Полоса поглощения 1717 cm^{-1} указывает на валентные колебания связей C=O в недиссоциированных карбоксильных группах, 1514 cm^{-1} — на наличие ароматических колец.

Полоса поглощения при 1321 cm^{-1} связана с колебаниями алифатических фрагментов. Полосы поглощения 1097, 1113, 1154 и 1212 cm^{-1} характерны для CO-групп углеводов. В спектре ФК также присутствуют более интенсивные (в сравнении с ГК) полосы поглощения 475, 526, 601, 635, 559 cm^{-1} , характерные для связей C-S и S-S, и одна полоса 785 cm^{-1} , характерная для NH- и NH₂-групп.

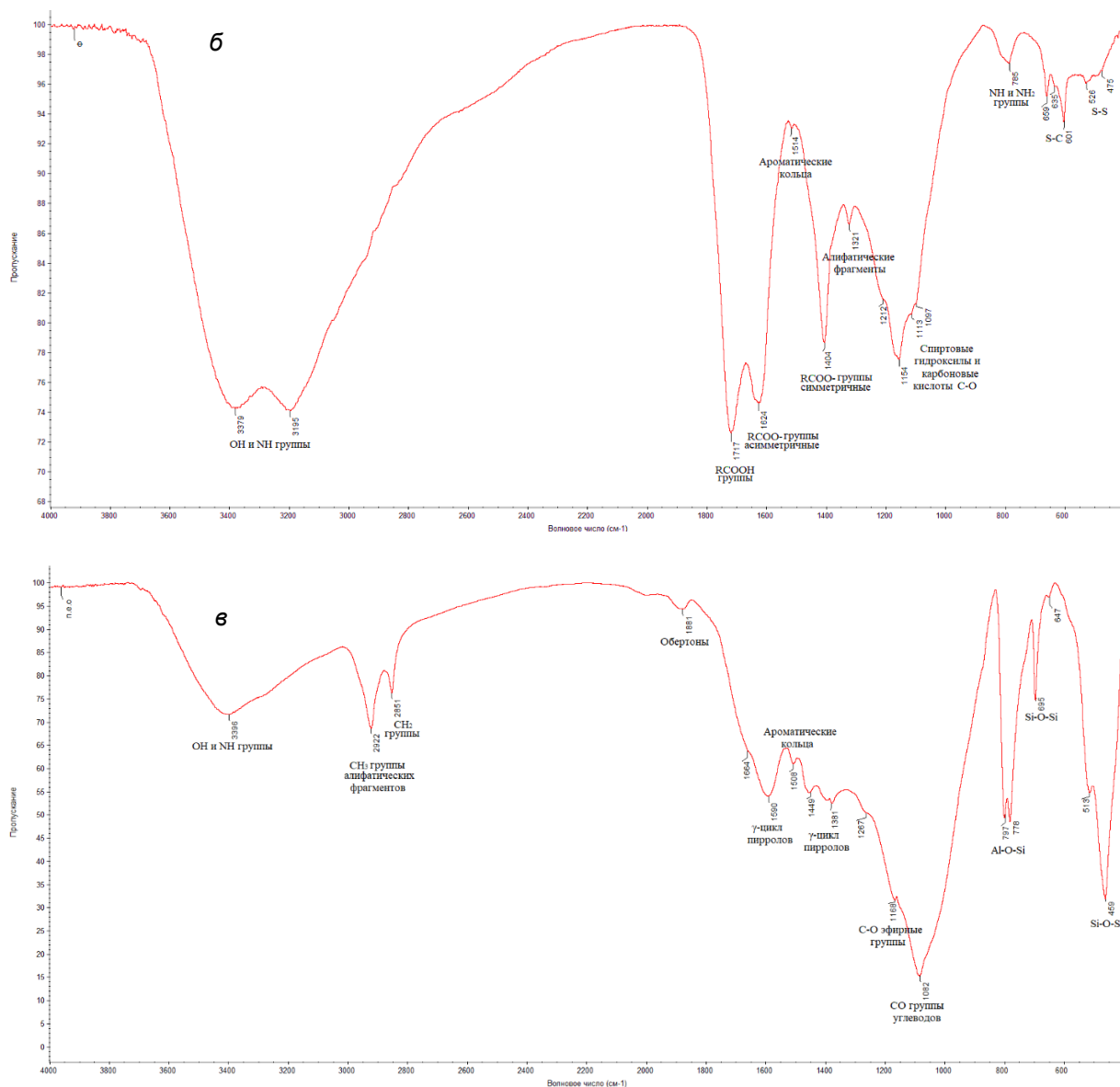


Рис. 2. ИК-спектр гуминовых кислот (а), фульвокислот (б) и гумуса (в) в бурых углях Бринёвского месторождения

ИК-спектр гумуса (см. рис. 2а) имеет существенные различия со спектрами фульво- и гуминовых кислот; характерные для исходного угля, ГК и ФК недиссоциированные карбоксильные группы и карбоксилат-ионы отсутствуют полностью. Значительно снижена интенсивность пика 3396 см^{-1} , характерного колебаниями групп ОН и NH, и пиков 2851 и 2922 см^{-1} , характерных для валентных колебаний С-Н в CH_3 - и CH_2 -групп.

Значительно возросла интенсивность полосы поглощения 1082 см^{-1} , характерной для СО-групп углеводов, и полосы 1168 см^{-1} , характерной колебаниями «эфирной полосы» С-О-С. Полоса поглощения при 1508 см^{-1} указывает на наличие ароматических колец.

Ещё одним несходством является наличие полос поглощения 1381 , 1449 и 1590 см^{-1} , характерных для γ -циклов пирролов, входящих в состав угольной смолы, а также их обертоны при 1881 см^{-1} .

Интенсивные узкие пики 459 , 513 , 647 , 695 , 778 и 797 см^{-1} относятся к колебаниям Al-O-Si и Si-O-Si кремнекислородной подрешётки силикатов, присутствующей в неорганических примесях БУ.

Выводы

Анализ полученных результатов показал, что основная часть неорганической массы бурого угля Бринёвского месторождения Республики Беларусь представлена кварцем, микроклином и фенгитом. Существенные различия плотности бурого угля ($0,8$ – $1,5\text{ г/см}^3$) и примесей (кварц — $2,6\text{ г/см}^3$, микроклин — $2,57\text{ г/см}^3$, фенгит — $2,85\text{ г/см}^3$) обуславливают возможность его обогащения гравитационными методами. При этом наиболее эффективными и рациональными будут мокрые методы обогащения, не имеющие своих основных недостатков при переработке бурого угля на гуминовые препараты.

Исследование структурно-функционального состава бурого угля показало, что для всех его компонентов характерно наличие ароматических колец, гидроксильных групп, С-О групп углеводов, «эфирных полос» и связей N-H. Также было установлено, что представляющие наибольший интерес гуминовые вещества бурого угля (гуминовые и фульвокислоты) характеризуются наличием недиссоциированных карбоксильных групп и карбоксилат-ионов, а также связей S-C и S-S, отсутствующих в гумусе. Для гумуса, в свою очередь, характерно высокое содержание углеводных групп С-О, кроме того, имеются пики поглощения γ -циклов пирролов, их обертонов и связей N-H, что указывает на наличие угольной смолы в его составе.

Высокое содержание гуминовых кислот ($55,543\%$ на сухое вещество) в бурых углях Бринёвского месторождения делает их перспективным сырьём для получения органических и органоминеральных удобрений, биостимуляторов роста растений и других продуктов на основе гуминовых веществ.

Список источников

1. Орехов Д. К. Бурые угли Беларуси: проблемы добычи и промышленной технологии переработки // Сборник материалов 75-й студенческой науч.-техн. конф. по актуальным проблемам недропользования: секция «Разработка месторождений полезных ископаемых» (19 апреля 2019 г.). Минск: БНТУ, 2019. С. 81–86.
2. Pansu M., Gautheyrou J. Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. 993 p.

References

1. Orehov D. K. Burye ugli Belarusi: problemy dobychi i promyshlennoj tehnologii pererabotki [Brown coals of Belarus: problems of mining and industrial processing technology]. *Sbornik materialov 75-j studencheskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii po aktual'nym problemam nedropol'zovanija: sekcija "Razrabotka mestorozhdenij poleznyh iskopaemyh"*, 19 aprelja 2019 g. [Collection of materials of the 75th student scientific and technical conference on current problems of subsoil use: section "Development of mineral deposits", April 19, 2019], Minsk, BNTU, 2019, pp. 81–86. (In Russ.).
2. Pansu M., Gautheyrou J. Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 2006, 993 p.

Информация об авторах

А. А. Бышик — магистрант;

М. С. Мохорт — аспирант;

О. Б. Дормешкин — доктор технических наук, профессор;

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой.

Information about the authors

A. A. Byshyk — Master's Student;

M. S. Mokhart — Graduate Student;

O. B. Dormeshkin — Dr. Sc. (Engineering), Professor;

A. N. Hauryliuk — PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 07.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 07.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.