

ISSN 0023-1177

Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2023



ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 5, 2023

Памяти Зинфера Ришатовича Исмагилова	3
Сорбция гуминовыми веществами ионов металлов из водных растворов <i>З. Р. Исмагилов, В. Г. Смирнов, Н. В. Малышенко, С. И. Жеребцов</i>	5
Состав и свойства экстракционных смол битумов и фульвокислот бурых углей <i>К. М. Шнакодраев, С. И. Жеребцов, Н. В. Малышенко, К. С. Вотолин, З. Р. Исмагилов, Су Синтай</i>	15
Влияние механохимической модификации гуминовых кислот на формирование коллоидов в растворе <i>Н. В. Юдина, А. В. Савельева</i>	22
Композитные материалы на основе аминированных гуминовых кислот <i>Е. П. Василец, А. Х. Жакина, О. В. Арнт, А. Альжанкызы, Т. С. Животова, А. М. Газалиев, З. М. Мулдахметов</i>	27
Влияние компонентного состава водоугольных суспензий на объемы антропогенных газов, образующихся при их сжигании <i>Д. Ю. Малышев, Ж. А. Косторева, М. С. Тамашевич</i>	34
Исследование водостойкости топливных брикетов <i>Н. И. Буравчук, О. В. Гурьянова</i>	38
Оценка эмпирической формулы Мэзона с использованием цепочечной модели поликристаллического графита <i>А. А. Ершов, А. В. Дмитриев, А. А. Ершова</i>	43
Оценка связывания Cs-137 верховым торфом Европейского севера России <i>А. С. Орлов, И. Н. Зубов, Е. Ю. Яковлев, Н. И. Богданович</i>	50
Интенсификация процесса воспламенения каменного угля путем добавления биомассы в условиях факельного сжигания <i>А. В. Жуйков, Д. О. Глушков, А. И. Цепенюк, А. О. Плешко</i>	55
Получение углеродных сорбентов из отсеков среднетемпературного кокса коксохимических предприятий Центрального Казахстана <i>З. М. Мулдахметов, А. М. Газалиев, М. Г. Мейрамов, А. Т. Ордабаева</i>	69

Уважаемые авторы!

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

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

Редакция

ПАМЯТИ ЗИНФЕРА РИШАТОВИЧА ИСМАГИЛОВА

DOI: 10.31857/S0023117723050092, EDN: POOBQN



21 июня 2023 г. на 76-м году жизни скончался учёный с мировым именем в области углехимии, углеродных материалов и катализа — Зинфер Ришатович Исмагилов, директор Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, научный руководитель Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, академик РАН, заслуженный деятель науки РФ, лауреат премии им. В. А. Коптюга и премии “Глобальная энергия”.

Исмагилов Зинфер Ришатович родился в 1947 г. В 1969 г. он окончил Новосибирский государственный университет, по специальности “Химия”. В 1974 г. защитил кандидатскую, а в 1988 г. — докторскую диссертации. В 1991 г. ему было присвоено ученое звание профессора.

В 2010 г. он был избран директором Института углехимии и химического материаловедения СО РАН (ИУХМ СО РАН) в Кемерово. Под его руковод-

ством состоялось успешное становление нового Института, который в 2015 г. вошел в состав Федерального Исследовательского Центра угля и углехимии СО РАН (ФИЦ УУХ СО РАН).

В 2011 г. Зинфер Ришатович был избран членом-корреспондентом РАН по Отделению химии и наук о материалах, а в 2019 г. — академиком РАН. С 2020 г. он — научный руководитель ФИЦ УУХ СО РАН.

Область научных интересов и сфера научной деятельности З.Р. Исмагилова охватывают несколько направлений — углехимия, химия углеродных материалов, гетерогенный катализ и охрана окружающей среды. Под его руководством выполнены фундаментальные исследования структуры углей современными физико-химическими методами, разработаны научные основы пиролиза и газификации углей, получения индивидуальных продуктов углехимии и коксохимии и методов их очистки, установлены закономерности содержания полиароматических углеводородов в ряду метаморфизма углей.

В области гетерогенного катализа под его руководством выполнены исследования и организован ряд производств экологического направления:

- производство сотовых блочных катализаторов,
- производство катализатора алкилирования бензола типа “Алкар”,
- демонстрационная установка утилизации жидких радиоактивных отходов с псевдоожиженным слоем катализатора,
- производство каталитических аппаратов с кипящим слоем катализатора по отработке конкретных технологий обезвреживания промышленных отходов и экологически чистого сжигания низкосортных топлив.
- производство катализаторов и промышленная технология каталитической очистки попутных нефтяных газов от сероводорода. Эти катализаторы и технология прямого каталитического окисления сероводорода запатентованы в ведущих западных странах и реализованы в промышленных установках очистки попутного нефтяного газа от сероводорода на предприятиях ПАО “Татнефть”.

З.Р. Исмагилов — соавтор более 160 авторских свидетельств СССР, патентов РФ и зарубежных

патентов на изобретения. Некоторые из них были реализованы, в частности в последние годы по контракту с фирмой *Saudi Aramco* выполнен большой цикл исследований по очистке моторных топлив от сернистых соединений методом каталитического окисления. Полученные результаты по катализаторам и технологии позволили получить более 20 совместных патентов (США, Китай, Сингапур, Корея и Европейское патентное общество).

Под руководством З.Р. Исмагилова успешно выполнен ряд международных и российских проектов экологического направления: 9 проектов Международного научно-технического центра (МНТЦ); 7 проектов Нидерландского фонда содействия науке (*NWO*, Нидерланды); 2 проекта *COPERNICUS*; 4 проекта *INTAS*; 3 проекта Японского фонда развития энергетики и развития (*NEDO*); более 15 интеграционных проектов СО РАН, СО РАН с Академиями наук Азербайджана, Беларуси, Казахстана, Украины и др. Ряд международных проектов направлены на решение проблем в области рационального природопользования, экологии и охраны окружающей среды, например реализация Федеральной целевой программы “Разработка технологии получения эффективных сорбентов, создание опытно-промышленных стендов производства сорбентов в России и в Республике Казахстан для очистки воды и повышения качества жизни 2017–2020 гг.”, направленная на развитие производства сорбентов в России с использованием собственного сырья, прежде всего углей Кузбасса. Решается актуальная проблема очистки промышленных сточных вод от различного рода загрязнений, включая тяжелые металлы, органические вещества, углеводороды и нефтепродукты.

З.Р. Исмагилов был главным редактором журнала СО РАН “Химия в интересах устойчивого развития”, членом редколлегии журнала “Химия твердого топлива”, а также ряда других российских и международных журналов:

- International Advisory Board, *Encyclopedia of Catalysis*, Editor-in-Chief Istvan T. Horvath (2002 г.)
- Advisory Board, *RSC Catalysis Book Series*, Editor J James Spivey (2008 г.)
- *Applied Catalysis B Environmental* (1998–2002 гг.)
- *Eurasian Chemico -Technological Journal* (с 2000 г.)
- Горение и плазмохимия (с 2003 г.)
- Альтернативная энергетика и экология (с 2007 г.)
- Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности (ВостНИИ) (с 2016 г.)

С 1977 г. научно-исследовательскую работу Зинфер Ришатович успешно совмещал с преподавательской деятельностью в отечественных и

зарубежных университетах: 1977–1989 гг. — доцент кафедры “Физической химии” Новосибирского государственного университета;

1978–1979 гг. — приглашенный исследователь в университете Райс (Хьюстон, Техас, США); 1979–1982 гг. — первый заместитель декана факультета естественных наук Новосибирского государственного университета; 1992 и 1994 гг. — приглашенный профессор (НАТО) в Университете Луи Пастера (Страсбург, Франция); 1993 г. — приглашенный профессор в Северо-Западном Университете и Тихоокеанской Северо-Западной Национальной Лаборатории (*PNNL*, Ричлэнд, Вашингтон, США); в 2008 и 2010 гг. он читал курс лекций для аспирантов в Университете им. Аль-Фараби (Алматы, Казахстан); с 2011 г. заведовал кафедрой “Углекислоты, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды” Кузбасского государственного технического университета. Был приглашенным оппонентом по диссертациям, а также входил в составы диссертационных советов нескольких зарубежных университетов (*Utrecht, Twente, Turku, Oulu, Al-Ain*).

Академик З.Р. Исмаилов вел активную работу по подготовке научных кадров. Среди его учеников 6 докторов и 29 кандидатов наук.

Награды Зинфера Ришатовича:

- Почетная грамота Президиума СО РАН (1993, 2017)
- Медали ВВЦ (1995, 2000)
- Медаль выставки “Эврика”, Брюссель (1997)
- Заслуженный деятель науки РФ (1999)
- Почетная грамота Президиума РАН (1999, 2007, 2017)
- Премия имени В. А. Коптюга (2005)
- Медаль им. акад. В. П. Макеева Федерации космонавтики России (2007)
- Медаль “70 лет Кемеровской области” (2008)
- Благодарность Губернатора Новосибирской области (2008)
- Орден Почёта Кузбасса (2013)
- Почётный член Академии наук Республики Татарстан (2016)
- Почётный профессор Кузбасса (2017)
- Медаль “60 лет СО РАН” (2017)
- Почётная грамота от ФАНО (2017)
- Премия “Глобальная энергия” (2021)
- Премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники (2021)
- Орден Дружбы (2023)
- Многочисленные грамоты РХО им. Д. И. Менделеева

Редакционная коллегия журнала и коллектив ФИЦ угля и углекислоты СО РАН глубоко скорбят по поводу безвременной кончины академика РАН Зинфера Ришатовича Исмагилова и выражают соболезнования его родным и близким.

УДК 665.7.032.56662.73547.992.2

СОРБЦИЯ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. З. Р. Исмагилов^{1,*}, В. Г. Смирнов^{1,**}, Н. В. Малышенко^{1,***}, С. И. Жеребцов^{1,****}

¹ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

*e-mail: zinfer1@mail.ru

**e-mail: smirnovvg@mail.ru

***e-mail: profkemsc@yandex.ru

****e-mail: sizh@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 07.07.2023 г.

Гуминовые вещества (ГВ), извлекаемые из бурого угля, торфа и других источников, рассматриваются как эффективный и доступный сорбент, используемый для улавливания и связывания ионов тяжелых металлов, опасных для окружающей среды. В представленной статье выполнен обзор современных работ по данной тематике. Описаны типичные структурные характеристики и свойства ГВ, способы их извлечения из бурого угля, торфа, болотных вод и других сред, а также приведены количественные результаты широкого спектра экспериментов по сорбции ионов металлов ГВ. Значительные колебания в измеренной сорбционной емкости ГВ в разных экспериментах, вероятно, возникают не столько из-за вариаций элементного состава и структуры ГВ, извлеченных из разных источников, а связаны с условиями проведения экспериментов, такими как кислотность раствора pH, ионная сила, концентрация ионов металлов и концентрация ГВ в растворе. По порядку величины максимальная сорбционная емкость ГВ сравнима с суммарной концентрацией поверхностных карбоксильных и гидроксильных групп и составляет несколько мили молей ионов металла на грамм ГВ.

Ключевые слова: Гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты, сорбция, ионы тяжелых металлов

DOI: 10.31857/S0023117723050109, EDN: VIXGWM

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ) – сложные органические вещества, устойчивые к деградации под действием внешних условий. ГВ также можно рассматривать как органические вещества, остающиеся после деградации биологических тканей растений, микробов, живых организмов. ГВ составляют существенную долю органической массы ископаемых углей, торфа, почв. ГВ растворены в речной и морской воде, водах болот и озер. В торфе и буром угле ГВ составляют от 20 до 90% органической массы [1]. Одна из наиболее распространенных классификаций гуминовых веществ основывается на их способности к растворению в различных средах, экстракции. Чаще всего рассматривают три основные группы: гумин – остаток после экстракции, не растворимый ни в кислотах, ни в щелочах; гуминовые кислоты (ГК) – вещества, растворимые в щелочах, но не растворимые в кислотах ($\text{pH} < 2$); фульвокислоты (ФК) – растворимые в воде, кислотах и щелочах [1]. В качестве обобщающего названия гуминовых и фульвокислот применяют термин гуму-

совые кислоты. Растворимые в этаноле ГВ называют гиматомелановыми кислотами. В углехимии гумусовыми кислотами называют остаток после извлечения гиматомелановых кислот [2, 3].

Разветвленная поверхность молекул ГВ, большая концентрация поверхностно-активных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных) обеспечивают высокую сорбционную емкость ГВ по отношению к ионам металлов. Сорбционные свойства природных ГВ в значительной мере определяют связывание и содержание ионов тяжелых металлов в естественных условиях в почве, наземных и подземных водах [4]. Коммерческие ГК и ФК получаемые из бурого угля, торфа или другого сырья рассматриваются как доступный и эффективный реагент в технологиях улавливания и снижения концентрации ионов тяжелых металлов в природной среде. Рост промышленного производства, урбанизация приводят к возрастанию загрязнения окружающей среды, почвы, грунтовых вод, а также вод и донных осадков рек ионами тяжелых металлов, многие из которых – металлы переходной группы – способны накапливаться в

Таблица 1. Распределение атомов углерода по функциональным группам, по данным ^{13}C ЯМР. В основном поле таблицы значения соответствуют % площади ЯМР-спектра, внутри диапазона хим. сдвига, соответствующего данному типу функциональных групп

№	Тип функциональных групп, ЯМР сдвиг $\rightarrow$ Тип ГВ $\downarrow$	Алкильные 5–48 ppm	Крабогидратные, метоксильные 48–108 ppm	Ароматические 108–145 ppm	Фенольные 145–165 ppm	Крабоксильные Карбонильные 165–220 ppm	Библиография
1	ГК БУ, ГК БУО	27–51	14–34	18–32	5.4–8.5	11–12	[8]
2	ГК БУ, ГК БУО	Нет данных	6.7–11	Нет данных.	3.7–11	6.2–15	[9]
3	ГВ болотных вод	15	23	14	11	36	[7]
4	ФК торфа	40–41	26–28	14–15	2	18–19	[10]
5	ГК торфа	29–31	32–40	21–23	1–3	11–15	[10]
6	ГК торфа	16–34	22–40	20–26	7.5–14	10–26	[11]
7	ФК почвы	17–19	22–27	19–22	9–11	25–28	[11]
8	ГК почвы	15–28	24–28	19–29	9–10	10–22	[11]
9	ГК речных вод	18	26	25	14	17	[11]
10	ФК лигнита, фракция 0.5–1.0 кДа	28.5	10.6	9.9	5.1	51	[6]

Примечание. ГВ – гуминовые вещества, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты, БУ – бурый уголь, БУО – окисленный бурый уголь.

живых организмах и оказывать токсическое действие даже при малой концентрации. Такие металлы как цинк, медь, никель, кадмий, хром, свинец при высоких концентрациях являются канцерогенными [5], поэтому актуальны исследования, определяющие количественные закономерности при сорбции ионов тяжелых металлов на ГВ, механизмы сорбции, влияние внешних факторов на процесс сорбции. Исследуется также состав и способы извлечения ГВ.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ГВ

ГВ рассматривают как композицию органических макромолекул, связанных сильными и слабыми связями, они состоят из углерода, кислорода, водорода, азота, содержат серу и фосфор, а также в небольших количествах включают в себя атомы железа, марганца и других неорганических элементов. При контакте прочные за счет ковалентных связей участки молекул ГВ связываются с ближайшим окружением силами Ван-дер-Ваальса, водородными и слабыми ионными связями. Слабые связи возникают как между атомами одной молекулы ГВ, так и между атомами разных молекул, что затрудняет измерение молекулярной массы ГВ, а также приводит к тому, что

молекулярная масса ГВ зависит от способа измерения. Количество крупных и мелких молекул в составе ГВ описывается распределением по молекулярной массе. Среднечисловая молекулярная масса ГВ лежит в диапазоне от сотен единиц до десятков тысяч Дальтон [1]. При количественных измерениях кислотность и сорбционную емкость ГВ выражают на единицу массы (грамм ГВ), предполагая, что одинаковые по массе фрагменты ГВ в среднем содержат примерно одинаковое количество активных функциональных групп, сорбционных центров. Более тщательный анализ показывает, что при разделении ФК на фракции по молекулярной массе (до 500, 500–1000, 1000–2500, выше 2500 Дальтон) более крупные молекулы содержат немного больше углерода и меньше кислорода, а в расчете на единицу массы кислотность несколько убывает с увеличением размера молекул [6]. Кислород в функциональных группах способствует обрыву полимерных углеводородных цепей и остается, преимущественно, на периферии молекул ГВ.

Молекулы ГВ неоднородны и не одинаковы. Функциональные группы ГВ имеют разное окружение и создают широкие пики на ^{13}C ЯМР спектрах. В табл. 1 для нескольких гуминовых веществ показано распределение атомов углерода по

функциональным группам [5–11]. Численные значения выражены в процентах от общего количества атомов. В заголовках столбцов табл. 1 диапазоны химсдвига каждого типа функциональных групп взяты из работ [8, 9]. Диапазоны химсдвига в других работах, использованных для построения табл. 1, близки к указанным, но не всегда совпадают. ГВ, полученные из разных источников, содержат схожий набор функциональных групп, но отличаются долями функциональных групп каждого типа, например в строках 4 и 5, а также 7 и 8 видно, что ГК в сравнении с ФК обладают большей ароматичностью, а ФК характеризуются более высокой долей карбонильных и карбоксильных групп.

Структуру молекул ГВ, ковалентные связи внутри молекул, а также взаимодействие ГВ с соседними атомами и молекулами анализируют методом ИК спектроскопии [10–17]. На основе ИК спектров ГК и ФК показано, что концентрация карбоксильных групп у ФК больше, чем у ГК [10]. При увеличении показателя pH и концентрации ионов металла в растворе ГВ на ИК спектрах ФК и ГК уменьшается интенсивность линии группы COOH и одновременно увеличивается интенсивность линий COO[–], что отражает трансформацию карбоксильных групп ГК и ФК в соответствующие анионы и соли [10, 13–16]. Данный эффект в несколько большей мере проявляется при сорбции ГК ионов Pb, Ag, Cu, при этом интенсивность ИК карбоксильных линий ГК снижается сильнее, если ионы металлов введены в раствор как ацетатные соли, в сравнении с нитратными, сульфатными солями [14]. Интенсивность OH–линий ИК спектра ГК в водном растворе увеличивается из-за гидратации. При сорбции ионов Pb, Ag, Cu интенсивность фенольных линий ИК меньше, чем при сорбции Mg, Ni, Al [14, 15]. Наряду с карбоксильными и фенольными группами в сорбции ионов участвуют также сильные азотсодержащие группы [17]. Авторы работы [17] объясняют значительное увеличение интенсивности OH–линий на ИК спектре ГК и ФК тем, что сорбция ионов As происходит совместно с их гидратированной оболочкой.

ГВ характеризуют также величиной E_4/E_6 , равной отношению коэффициентов поглощения раствором ГВ монохроматических излучений видимого диапазона с длинами волн 465 и 665 нм [18]. Величина E_4/E_6 уменьшается с увеличением размера (молекулярной массы) макромолекул ГВ [18, 19] и степени ароматичности [10]. Например, для ФК, извлеченных из двух образцов торфа, величина E_4/E_6 составляет 6.8 и 11.9, что больше, чем 3.8 и 5.9 для ГК из тех же образцов торфа, и отражает меньший размер макромолекул ФК [10].

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГВ

Основным механизмом выделения гуминовых веществ из твердых сред (почва, торф, бурый уголь, окисленный бурый уголь – леонардит) является экстракция щелочью 0.1 М NaOH и последующее осаждение полученного раствора соляной кислотой 6 М HCl при понижении pH до 2. Осадок деминерализуют, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, получая тем самым гуминовые кислоты (ГК). Оставшиеся в растворе фульвокислоты (ФК) выделяют высушиванием в вакууме или осаждают на колонке со смолой XAD-8. Концентрированные на колонке ФК смывают в реверсивном направлении щелочью, у полученного экстракта соляной кислотой понижают pH до 1, промывают нейтральной водой, чтобы удалить NaCl и остатки хлора, затем ФК отделяют диализом, либо высушивают в замороженной форме [20, 21]. Выход ФК из бурого угля примерно в десять раз меньше, чем выход ГК. Например, в работе [22] для нескольких образцов БУ выход ГК меняется от 22 до 42% даф, а выход ФК – от 0.1 до 4.6%, а для окисленного БУ выход ГК 61–68%, а ФК 7.4–9.6%.

Содержание ГВ в водах морей, рек, болот редко превышает 5 мг/л [23], при pH ~ 4. Для извлечения ГВ большое количество природной воды предварительно пропускают через тонкий фильтр (0.45 мкм) – затем – через сорбционную колонку со смолой XAD-8. На колонке селективно сорбируется растворенное в воде органическое вещество, в значительной мере состоящее из ГВ. После накопления достаточного количества ГВ колонку промывают обратным потоком щелочи, объем которой примерно в 100 раз меньше объема первоначальной воды. Затем кислотность раствора понижают до pH = 2, пропускают через аналогичную колонку, но меньшего объема, извлекают сорбированное вещество раствором щелочи, объем которого в несколько десятков раз меньше объема второго раствора. Из полученного концентрированного раствора извлекают ГК понижая pH, затем выделяют ФК, как описано выше. ГВ, извлекаемые из водных растворов, содержат большое количество ФК. Сорбционная колонка XAD-8 задерживает до 50% растворенного органического вещества природных вод, при этом сорбируется, в основном, гидрофобная фракция ГВ, а гидрофильная фракция покидает колонку вместе с прошедшей водой [20, 21, 23].

Описанные методы выделения ГВ используются несколько десятилетий. Многие ученые вносят в эти методы небольшие или существенные дополнения [12]. В работе [9] показано, что использование калийной щелочи вместо натриевой повышает выход ГК из бурого угля и окисленного в пласте бурого угля на 26 и 12%, при этом выход ГК из окисленного бурого угля в 2.5–2.9 раз

больше, чем из неокисленного. Сорбционная емкость по ионам меди у ГК, извлеченных калийной щелочью, примерно на 40% больше [24]. При извлечении ГК из предварительно дебитумизированного угля в ГК больше доля ароматического и меньше алифатического углерода, в сравнении с ГК исходного угля, однако сорбционные свойства обоих ГК примерно одинаковы [8]. В работе [6] для экстракции ФК из лигнита использован пероксид водорода и, в качестве катализатора, оксид меди, таким образом получены ФК с высокой концентрацией кислородсодержащих групп (более 11 ммоль/г ФК). Пероксид водорода используют также для модификации ГК с целью повышения сорбционной емкости [9, 24]. Предварительное окисление угля азотной кислотой, пероксидом водорода, перманганатом калия в несколько раз увеличивает выход гуминовых веществ из угля [25].

Сравнивая ГК, извлеченные раствором NaOH различной концентрации (0.5 М и 0.05 М), авторы работы [26] отмечают, что низкая концентрация щелочи способствует растворению минеральной части угля и последующему переходу Al, Si, Fe в гуминовые кислоты, повышая их зольность. У ГК, извлеченных слабой щелочью, сорбционная емкость меньше. Сорбционная емкость остатка после экстракции (гумина) больше, чем сорбционная емкость ГК данного угля. Для извлечения гуминовых веществ из бурых углей (БУ) или окисленных бурых углей (БУО) применяют также последовательную экстракцию несколькими веществами, иногда с умеренной термической обработкой [8, 9].

Примеры сред, которые могут быть источниками ГК и ФК, с указанием способов извлечения и элементного состава выделенных ГК и ФК, приведены в табл. 2. Содержание элементов, состав, и свойства природных ГВ варьируются; численные значения в табл. 1 соответствуют только указанным образцам. Сорбционные свойства ГВ, концентрация функциональных групп напрямую не коррелируют с содержанием элементов. Измеренное методом ЯМР ^{13}C распределение углерода по функциональным группам для нескольких ГВ показано в табл. 1. Наряду с природными исследуют синтетические ГК (табл. 2), в них существенно меньше буферный объем фрагментов молекул, не участвующих в сорбции, более высокая концентрация и более однородная структура функциональных групп, сорбционных позиций [5, 13, 27].

Концентрация поверхностных кислородсодержащих групп — одна из важных характеристик ГК. Максимальная сорбционная емкость ГК по ионам металлов (см. табл. 3), выраженная в миллимолях, совпадает по порядку величины с концентрацией кислородсодержащих групп, например у ГК, извлеченных из болотных вод (табл. 2,

строка 4) концентрация карбоксильных групп и полная концентрация кислотных функциональных групп составляет 5.65 и 9.69 ммоль/г [7]. Концентрация карбоксильных групп, определенных методом ^{13}C ЯМР для извлеченных из торфа (табл. 2, строки 6, 7) ГК и ФК составляет, соответственно, 3.9–5.9 и 6.5–7.1 ммоль/г [10]. Концентрация карбоксильных, фенольных и общая концентрация кислотных групп для синтетических ГК (табл. 2, строка 10) равна 5.03, 6.55, 11.58 ммоль/г, соответственно [13]. В другом образце синтетических ГК (строка 11, табл. 2) концентрация карбоксильных, фенольных групп и полная концентрация кислотных групп, соответственно, равны 4.59, 14.61, 19.19 ммоль/г [5]. Полученные из бурого угля коммерческие ГК Sigma Aldrich содержат 1.22 и 2.65 ммоль/г карбоксильных и фенольных групп, соответственно, при полной концентрации кислотных групп 3.87 ммоль/г [5]. Для коммерческих ГК из бурого угля (*Acros Organics*, табл. 2, строка 13) концентрация, соответственно, сильных, слабых и полная концентрация функциональных групп равна 4.32, 2.86 и 7.18 ммоль/г [15]. Концентрацию функциональных групп [5, 15] определяли титрованием ацетатом кальция и хлоридом бария.

СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ГВ

Типичная схема экспериментов по измерению сорбции ионов металлов (Pb, Cu, Cd, Zn и др.) состоит в создании водного раствора, содержащего в заданных количествах ГК и ионы сорбируемого металла (табл. 3). Измерения выполняют при комнатной или близкой к комнатной температуре, отстаивая или перемешивая раствор в течение времени, достаточном для установления равновесия. Добавлением минеральных солей легких металлов (Na, K) регулируется ионная сила раствора, доливанием минеральных кислот и щелочей поддерживается выбранное значение pH раствора. В некоторых экспериментах [8, 9, 14, 24, 29] ионная сила (ИС) и pH раствора направленно не регулируется. В таких экспериментах сорбция ионов металлов сопровождается понижением ИС раствора, а также депротонированием кислотных групп ГК, что приводит к уменьшению показателя pH раствора. Отметим, что постоянная ИС раствора и постоянный показатель pH задают одинаковые условия сорбции ионов из растворов, что существенно при проведении серии сравнительных экспериментов.

Масса сорбированных на ГК ионов рассчитывается как произведение изменения концентрации ионов в растворе на объем раствора, либо измеряется после выделения ГК из раствора, как масса ионов, связанных с ГК. При загрузке в каждом эксперименте обычно известно полное количество ионов металлов. Для измерения распределения ионов исследуемого металла между раство-

Таблица 2. Примеры источников, способов получения гуминовых веществ, элементный состав полученных ГК и ФК

№	Источник ГВ	Способ извлечения	C^{daf} ,	H^{daf} ,	N^{daf} ,	O^{daf} ,	Библио- графия
			%				
1	БУ, БУО	Извлечение ГК щело- чами КОН, или NaOH, осаждение HCl	46–62	3.2–5.4	0.5–1.3	12–29	[9]
2	БУ, БУО	Извлечение ГК NaOH, осаждение HCl	59–63	4.9–5.8	31–36, O+N		[8]
3	БУ без битумов	Извлечение ГК NaOH, осаждение HCl	52	4.8	44, O+N		[8]
4	Верхний слой почвы 0–5 см	Метод IHSS (Swift, 1996), извлечение ГК NaOH, осаждение HCl	48	5.5	4.0	42	[32]
5	Болотные воды, Австралия	Сорбция ГК из воды на колонке со смолой Amberlite XAD-7	49	3.4	0.9	47	[7]
6	Торф, область Луго, Испания	Метод IHSS (Swift, 1996), гуминовые кис- лоты	57–59	4.3–4.5	1.5–1.6	35–37	[10]
7	Торф, область Луго, Испания	Метод IHSS (Swift, 1996), фульвокислоты	52–53	4.7	0.7–0.8	42	[10]
8	БУ	Экстракция ГК силь- ной щелочью 0.5 М NaOH	62	4.6	1.2	31	[26]
9	БУ, тот же, как в строке 8	Экстракция ГК слабой щелочью 0.05 М NaOH	60	6.2	1.2	30	[26]
10	Синтетические ГК	Синтез ГК из глицина, катехина и глюкозы, в присутствии MnO ₂	48	3.0	5.1	44	[13]
11	Синтетические ГК	Синтез ГК из глицина и катехина, с MnO ₂	54	3.0	4.6	39	[5]
12	БУ	Коммерческие ГК, Sigma-Aldrich	46	3.0	0.9	50	[5]
13	БУ	Коммерческие ГК, Acros Organics, метод IHSS (Swift, 1996)	52	4.0	0.7	41	[15]
14	БУ	Коммерческие ГК, Sigma-Aldrich	56	5.5	4.5	34	[28]
15	Почва, верхний слой 0–2.5 см	Метод IHSS (Swift, 1996), ГК	45	4.9	3.9	46	[27]
16	Синтетические ГК	Синтез из пара-бензо- хинона, в присутствии щелочей, кислорода воздуха	56	3.4	0.3	41	[27]
17	БУ (лигнит)	Экстракция ФК перок- сидом водорода и CuO	49	3.5	2.4	44	[6]

Примечание. БУ – бурый уголь. C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , O^{daf} – содержание в органической массе ГК или ФК, соответственно, углерода, водорода, азота, кислорода, выраженное в массовых процентах относительно сухой, беззольной массы. Отличие в табл. 2 суммы этих элементов от 100% связано с округлением, а также с неуказанными в табл. 2 сведениями о содержании серы. Более полная информация – в литературных источниках.

Таблица 3. Параметры экспериментов по измерению сорбции ионов металлов гуминовыми веществами, на основе литературных данных

№	ГВ ¹	Металл ² ; анион; концентрация ионов	ИС ³	pH ⁴	Метод ⁵	T ⁶ , °C	t ⁷ , ч	Q _m ⁸ , ммоль(Ме)/г(ГВ)	Q _m ⁸ , мг(Ме)/г(ГВ)	Библио-графия ⁹
1	ГК и ФК торфа; 50–200 мг/л	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ ; –(NO ₃) ₂ ; 10 ^{–6} –10 ^{–4} М	0.1 М KNO ₃	5.5 и 6.0	ISE	25	Нет данных	5.04 (ФК)/3.44 (ГК)	320/219 (Cu); 1044/712 (Pb); 566/387 (Cd)	[30]
2	ГК и ФК из ДО реки; 100–500 мг/л	Cu ²⁺ ; (NO ₃) ₂ ; 0.1–0.5 мМ	0.1 М NaNO ₃	2.5–10	ISE	25	15	2.88	183 (Cu)	[12]
3	ФК, рек; 0–64 мг/л	Cu ²⁺ ; (NO ₃) ₂ ; 16–256 мгCu/л	0.34 М морская вода	8.1	ISE	23	24	0.11	6.8 (Cu)	[4]
4	ФК почв; 0–25 мгC/л	La ³⁺ , Ce ³⁺ , Gd ³⁺ , Sm ³⁺ , Y ³⁺ ; до 0.1 мМ; La(NO ₃) ₃ , CeCl ₃ , Gd ₂ O ₃ , SmCl ₃ , Y ₂ O ₃	0.045 М KCl	6.0	ICP/AES	25	24	0.8 (La, Ce); 1.0 (Gd, Sm); 4.4 (Y)	111 (La); 112 (Ce); 157 (Gd); 150 (Sm); 391 (Y)	[34]
5	Лигнин из соломы; 2–10 г/л	Fe(II)–, Mn(I)–; –(NO ₃) ₃ ; до 0.5 мМ; Ca(NO ₃) ₂ , 5 мМ	0.1 М KNO ₃	3.3 (Fe); 8.5 (Mn)	ICP/AES	20	2	0.014 (Fe) 0.085 (Mn)	0.784 (Fe) 4.7 (Mn)	[35]
6	ГК БУ; 10 г/л	Cu(II)–, Ni(II)–, Co(II); –Cl ₂ ; до 12.8 мМ	0.05 М NaCl	2.0	AAS	25	24	4.54 (Cu); 1.50 (Ni); 3.68 (Co)	289 (Cu); 88 (Ni); 217 (Co)	[15]
7	ГК БУ; ГК синтетич. 50 мг/л	Cu(II)–; –(NO ₃) ₂ ; 0.002–0.15 мМ	0.1 М NaNO ₃ ; 0.01–0.5 М	4.0, 6.0, 7.0, 8.0	ISE	25, 35, 45	Нет данных	2.61 (синт. ГК); 2.31 (ГК БУ)	166 (Cu, синт. ГК); 147 (Cu, ГК БУ)	[5]
8	ГК БУ; ГК БУО 40 г/л	Cu(II)–; –(NO ₃) ₂ ; 0.1 М	–	4.5 → 2.0	ТТ	25	72	0.11 (ГК БУ) 1.05 (ГКО БУ); 0.7 (ГК БУ) 2.6 (ГК БУО)	7 (ГК БУ); 67 (ГКО БУ); 44 (ГК БУ); 165 (ГК БУО)	[8], [24]
9	ГК БУ; ГК БУО, 40 г/л	Zn(II), Zn(NO ₃) ₂ ; 0.1 М	–	4.96 → ?	ТТ	25	72	0.04 (ГК БУ) 0.30 (ГКО БУ)	2.6 20	[9]

Таблица 3. Окончание

№	ГВ ¹	Металл ² , анион; концентрация ионов	ИС ³	pH ⁴	Метод ⁵	T ⁶ , °C	t ⁷ , ч	Q ⁸ _m , ммоль(Ме)/г(ГВ)	Q ⁸ _m , мг(Ме)/г(ГВ)	Библио- графия ⁹
10	ГК БУО 1–5 г/л	Cu(II), CuSO ₄ ; Zn(CH ₃ COO) ₂ ; 0.1 г(Ме)/л	–	1.0–5.0	ФТ	20	24	0.82 (Cu) 0.86 (Zn)	52 (Cu) 56 (Zn)	[29]
11	ГК БУ	Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ (–Cl), 0.2 М; Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ (–NO ₃), 0.2 М; VO ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Cd ²⁺ (–SO ₄), 0.2 М; (м.↑ – минеральные соли) (а.↓ – ацетаты) Cd ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , (–CH ₃ COO), 0.2 М	–	1.5–5.4 (м.↑) (а.↓) 5.8–7.0	ICP/AAS	Нет данных	Нет данных	1.16 (Pb); 1.41 (Ag); 0.82 (Cd); 1.09 (Cu); 0.49 (Ba); 0.69 (Zn); 0.71 (Mn); 0.56 (Co); 0.61 (Ni); 0.65 (Ca); 0.39 (V); 0.30 (Fe); 0.16 (Mg); 0.41 (Al); 0.15 (Cr) (м.↑) (а.↓) 1.76 (Pb); 1.37 (Ba); 1.54 (Cd); 2.49 (Cu); 0.72 (Hg); 1.65 (Zn); 1.83 (Co); 1.64 (Mn); 1.60 (Ni); 1.75 (Ca); 1.32 (Mg)	240 (Pb); 152 (Ag); 92 (Cd); 69 (Cu); 67 (Ba); 45 (Zn); 39 (Mn); 33 (Co); 36 (Ni); 26 (Ca); 20 (V); 17 (Fe); 14 (Mg); 11 (Al); 8 (Cr) (м.↑) (а.↓) 365 (Pb); 188 (Ba); 173 (Cd); 158 (Cu); 144 (Hg); 108 (Zn); 108 (Co); 90 (Mn); 94 (Ni); 70 (Ca); 32 (Mg)	[14]
12	ГК БУ; ГК РШ из рисо- вой шелухи 3.3 г/л	Pb(II), Pb(NO ₃) ₂ ; 200–1200 мг(Pb)/л	0.01–1.0 М NaNO ₃	1.0–6.0; 5.0	ICP/MS	25; 35; 45	1	1.11 (Pb, ГК БУ) 1.07 (Pb, ГК РШ)	230 (Pb, ГК БУ) 222 (Pb, ГК РШ)	[36]
13	ГК БУ 1–4 г/л	Cr(VI), K ₂ Cr ₂ O ₇ , 0.1–1.0 мМ (Cr(VI))	0.1 М NaNO ₃	2.0–5.0	ФТ	20–65	1	0.40–0.55 (при pH 3.2)	21–29	[37]

Примечание. ДО – донные отложения. БУ – бурый уголь, БУО – бурый уголь, окисленный в пласте. Столбцы таблицы содержат следующую информацию:

¹Исследуемое гуминовое вещество (ГВ), ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты, а также исходное сырье, концентрация ГВ в растворе; ²Металл, сорбция ионов которого исследуется, тип соли, используемой для создания требуемой концентрации ионов металла в растворе, характерная концентрация ионов в растворе; ³ ИС, величина ионной силы раствора (ИС), тип соли, регулирующий ионную силу; ⁴pH показатель раствора, при котором выполняли эксперименты, тип кислоты и щелочи, используемых для регулирования кислотности; ⁵ Метод, которым измеряют сорбированное количество либо установившуюся концентрацию ионов в растворе; ISE – использование ион-селективных электродов, ICP – индуктивно-связанная плазма, AAS – атомно-адсорбционная спектроскопия, AES – атомно-эмиссионная спектроскопия, MS – масс-спек-троскопия, ТТ – трилометрическое титрование, ФТ – фотоколориметрирование ⁶ Температура, при которой выполнялись измерения; ⁷Время, задаваемое для достижения равновесного состояния ионов в растворе; ⁸Q_m, количество сорбированных ионов металла (Ме), выраженное в ммоль(Ме)/г(ГВ) или в мг(Ме)/г(ГВ); ⁹ Библиография, литератур-ный источник.

ром и сорбированным состоянием достаточно определить либо конечную, установившуюся концентрацию ионов в растворе, либо массу связанных на ГК ионов. Оставшаяся величина определяется по разности. Ион-селективные потенциометрические зонды позволяют измерять концентрацию ионов в рабочем растворе в заданные моменты времени. Работы, в которых используется данный метод, обозначены ISE (табл. 3, столбец 6). В других способах малую порцию из раствора делят на ультрафильтре или центрифугированием на сорбирующие ионы ГВ и жидкую часть раствора. Затем либо прошедший через фильтр раствор со свободными ионами или твердый остаток ГВ со связанными ионами разлагают на атомы методом индуктивно-связанной плазмы (ICP) и определяют концентрацию искомых ионов спектроскопическими методами. Концентрацию ионов в фильтрованном растворе определяют также трилометрическим титрованием или фотоколориметрированием (ТТ или ФТ, табл. 3, столбец 6).

В табл. 3 приведены параметры экспериментов, а также указаны результаты измерения сорбционной емкости ГК по выбранным ионам металлов. Сорбционная емкость указана так, как ее определяют авторы, либо как самое большое экспериментальное значение. Для удобства сравнения сорбционная емкость ионов металла (Me) на ГВ в табл. 3 выражена одновременно в молярных, а также массовых количествах: ммоль(Me)/г(ГВ), а также мг(Me)/г(ГВ). В работах [4, 12, 30] по экспериментальным данным вычислено молярное количество сорбционных центров (табл. 3, строки 1–3), а масса сорбируемых ионов рассчитана нами. Реальная сорбционная емкость в молярном выражении для ионов разных металлов на одном и том же ГВ может отличаться в несколько раз.

В работе [14] измерена сорбционная емкость ГК БУ по 17 ионам различных металлов, вводимых синглетно в виде минеральных солей или ацетатов в раствор ГК. Сорбция ионов различных металлов отличается существенно. Из однокомпонентных растворов в большом количестве сорбируются ионы свинца, серебра, кадмия, меди, в малом количестве сорбируется магний и хром. Ацетатный анион способствует сорбции, вероятно, за счет повышения pH раствора. Исследована [14] также конкурентная сорбция при введении в водный раствор ГК набора из трех, четырех или пяти типов ионов. При конкурентной сорбции ионы свинца или серебра подавляют сорбцию других ионов. Интересно, что из раствора, содержащего пять металлов: кадмий, железо, медь, хром, никель, ГК сорбируют больше хрома, чем из однокомпонентного раствора хрома. Для некоторых многокомпонентных растворов общее количество сорбированных ГК ионов превосходит количество ионов, сорбированных из одно-

компонентных растворов [14]. В работе [31] при $pH = 3.5$ сорбция ионов металлов ГВ убывает в ряду $Fe > Al > Pb > Cu > Zn$. Сорбционные позиции ГК обладают универсальными, а также селективными свойствами по отношению к ионам металлов, в отдельных случаях происходит кооперативная сорбция разных ионов. Вес и размер иона, химическое сродство к определенным участкам ГК влияют на связывание ионов при сорбции.

Существенные различия в количестве ионов, сорбируемых на ГВ, вероятно, определяются не только свойствами конкретного химического элемента или образца ГВ (табл. 3). Как говорилось выше, ГВ даже из разных источников имеют схожий набор функциональных групп. Среди них поверхностные карбоксильные и фенольные группы определяют основные сорбционные свойства ГВ. Существенные различия в сорбционной емкости, представленные в табл. 3, вероятно, вызваны условиями проведения экспериментов.

Качественно обсудим основные факторы, влияющие на сорбцию ионов металлов. В очень кислой области, с показателем $pH < 2$ сорбция ионов металлов на ГВ мала или отсутствует. Уменьшение показателя pH раствора ГВ с ионами металла приводит к десорбции ионов металлов из ГВ в раствор. Повышение показателя pH раствора способствует депротонированию функциональных групп, при этом формируются отрицательно заряженные центры, способные сорбировать катионы металлов. В диапазоне значений pH 3–5 депротонируются карбоксильные, а в диапазоне значений pH 7–9 депротонируются фенольные и гидроксильные группы. На зависимости [26] количества сорбированных ионов от pH проявляются две ступени сорбции ионов, соответствующие указанным диапазонам. В щелочной области, при $pH > 10$ в растворе из свободных ионов металлов формируются гидроксиды, которые выпадают в осадок, понижая равновесную концентрацию ионов в растворе, и, вслед за этим, понижая количество ионов, сорбированных на ГВ.

На сорбцию ионов влияет также концентрация ГВ в растворе. Частичное или полное депротонирование превращает молекулу ГВ в отрицательно заряженный анион, а вокруг молекулы ГВ в растворе формируется двойной электрический слой. Молекулы ГВ обладают сложной, разветвленной структурой, с жесткими и гибкими связями. При малой концентрации молекул ГВ увеличение полного заряда приводит к отталкиванию частей молекулы и вытягиванию молекул. Если полный заряд мал, то взаимодействие между разноименно заряженными точками одной молекулы сворачивает ее в клубок. Если концентрация ГВ велика, то развитая система связей и способность к обмену электронами ГВ формирует взаимную ориентацию молекул ГВ в растворе, их аг-

регацию [16, 32, 33]. При этом внутри агрегата формируются гидрофобные полости, обладающие особыми сорбционными свойствами, а на наружной поверхности агрегата в водном растворе преобладают гидрофильные участки молекул ГВ. Связывание молекул ГВ между собой приводит к гашению части сорбционных центров, понижению сорбционной емкости ГК по ионам металлов.

Сорбционные свойства ГВ рассматриваются чаще всего в отношении тяжелых металлов, таких как свинец, медь, цинк, ртуть и др., являющихся опасными загрязнителями естественной среды. Сорбцию в растворах моделируют при невысокой, близкой к природной, концентрации изучаемого металла. При этом полная минерализация природных вод на один или два порядка больше. Высокая концентрация легких ионов, таких как калий, натрий определяет ионную силу (ИС) раствора. В части представленных в табл. 3 эксперимента значение ИС раствора на один или два порядка превосходит концентрацию ионов исследуемых тяжелых металлов [4, 5, 12, 15, 30, 34–37]. Высокая концентрация легких ионов в растворе, с одной стороны, оказывает вытесняющее действие на тяжелые ионы, присутствующие в растворе, способствуя их сорбции, а с другой — легкие ионы конкурируют за сорбционные позиции на ГВ, что препятствует сорбции тяжелых ионов. Такое двунаправленное влияние ИС, вероятно, позволяет находить значения ИС, оптимальные для сорбции исследуемых ионов.

Отметим также, что высокая температура раствора ведет к возрастанию сорбционной емкости ГВ по ионам металлов [5, 36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гуминовые вещества продукты деградации остатков органического материала растений, животных, бактерий, содержатся в почве, торфе, буром угле, а также в водах рек и болот. В структуре ГВ — большое количество алкильного, ароматического, карбогидратного углерода, а также углерода, входящего в карбоксильные и гидроксильные функциональные группы.

Основным способом извлечения ГВ из бурого угля и других твердых сред является щелочная экстракция и последующее осаждение растворенных продуктов кислотой. Предварительное окисление органической массы угля увеличивает выход ГВ из бурого угля до 70% и более. Основной компонент ГВ бурого угля — гуминовые кислоты. Выход фульвокислот из бурого угля на порядок меньше.

Извлечение органического вещества, растворенного в водах озер, болот, рек выполняется осаждением на сорбционных колонках со смолой

XAD-8 с последующей щелочной экстракцией осадка. Для концентрирования ГВ выполняют последовательно несколько этапов сорбции на разных колонках с уменьшением объема раствора. ГВ, извлеченное из природных вод, содержит большую долю гидрофобных компонентов, а также фульвокислот.

Максимальная сорбционная емкость по ионам металлов гуминовых кислот и фульвокислот совпадает по порядку величины с полной концентрацией поверхностных кислых групп и составляет несколько единиц милли моль ионов металла на грамм ГВ. Однако при проведении сорбционных экспериментов наблюдаются существенные колебания в количестве сорбированных ионов, вызванные различиями в условиях проведения экспериментов. Сорбция зависит от концентрации в растворе ионов металла и концентрации гуминовых веществ, текущего значения кислотности pH и ионной силы раствора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект №121031500124-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот // Дисс. ... д.-ра хим. наук, М.: МГУ, 2000. 359 с.
2. *Русьянова Н.Д.* Углекислотная химия. М.: Физматлит, 2000. 316 с.
3. *Лештван И.И. и др.* Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.
4. *Qiu J.-W., Tang X., Zheng Ch., Li Ya., Huang Ya.* // Marine Environmental Res. 2007. V. 64. P. 563. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2007.06.001>
5. *Yang T., Hodson M.E.* // Environmental Sci. and Pollution Res. 2018. V. 25. P. 15873. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1836-2>
6. *Gong G., Li Z., Zhang Y., Ma L., Wang Z., Li R., Liang S., Lu S., Ma L.* // J. Molecular Struct. 2022. V. 1260. P. 132766. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132766>
7. *Lu X.Q., Johnson W.D.* // Sci. Total Environment. 1997. V. 203. P. 199–. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00141-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00141-1)
8. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Брюховецкая Л.В., Лырищikov С.Ю., Исмаилов З.Р.* // ХТТ. 2015. № 5. С. 30. <https://doi.org/10.7868/S0023117715050114>
9. *Малышенко Н.В., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Брюховецкая Л.В., Исмаилов З.Р.* // ХИУР. 2015. Т. 23. № 4. С. 451. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150415>
10. *Gondar D., Lopez R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F.* // Geoderma. 2005. V. 126. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.10.006>

11. *Yabuta H., Fukushima M., Kawasaki M., Tanaka F., Kobayashi T., Tatsumi K.* // *Organio Geochem.* 2008. V. 39. P. 1319.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.05.007>
12. *Du Q., Sun Zh., Forsling W., Tang H.* // *Wat. Res.* 1999. V. 33. № 3. P. 693.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00263-2)
13. *Yang T., Hodson M.E.* // *Sciio Total Environment.* 2018. V. 635. P. 1036.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.176>
14. *Martyniuk H., Wieckowska Ja.* // *Fuel Proc. Technol.* 2003. V. 84. P. 23.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00246-1)
15. *Alvarez-Puebla R.A., Valenzuela-Calahorra C., Garrido J.J.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 3657.
<https://doi.org/10.1021/la0363231>
16. *Paul A., Stosser R., Zehl A., Zwirrmann E., Vogt R., Steinberg C.* // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 5897.
<https://doi.org/10.1021/es060742d>
17. *Fakour H., Lin T.-F.* // *J. Hazardous Materials.* 2014. V. 279. P. 569.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.039>
18. *Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.* // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1977. V. 41. № 2. P. 352.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100020037x>
19. *Palmer N.E., Wandruszka R.* // *Environ Sci Pollut Res.* 2010. V. 17. P. 1362.
<https://doi.org/10.1007/s11356-010-0322-2>
20. *IHSS*, 2022. <https://humic-substances.org>
21. *Swift R.S.* Organic matter characterization (Chapter 35). In: *D. L. Sparks* (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods / Soil Sci. Soc. Amer. Book Ser. 5.* Madison, WI. 1996. P. 1018.
22. *Мальшенко Н.В., Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Захаров Н.С., Шнакодраев К.М., Исмаилов З.Р.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2022. Т. 30. С. 526.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2022410>
23. *Thurman E.M., Malcolm R.L.* // *Environmental Sci. Technol.* 1981. V. 15. № 4. P. 463.
<https://doi.org/10.1021/es00086a012>
24. *Жеребцов С.И., Мальшенко Н.В., Смотрина О.В., Брюховецкая Л.В., Исмаилов З.Р.* // *ХИУР.* 2016. Т. 24. № 3. С. 399.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160316>
25. *Новикова Л.Н., Эрдэнэчимэг Р., Пурэвсүрэн Б., Вакульская Т.И., Кушнарёв Д.Ф., Рохин А.В.* // *ХТТ.* 2010. № 2. С. 14.
26. *Havelcova M., Mizera J., Sykorova I., Pekar M.* // *J. Hazardous Materials.* 2009. V. 161. P. 559.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.136>
27. *Barriquello M.F., Saab S.C., Filhoc N.C., Martin-Neto L.* // *J. Braz. Chem. Soc.* 2010. V. 21. № 12. P. 2302.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532010001200018>
28. *Gomes de Melo B.A., Motta F.L., Andrade Santana M.H.* // *Mater. Sci. Enging. C.* 2016. V. 62. P. 967.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
29. *Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Хантургаева Г.И., Жамбалова Б.С.* // *ХИУР.* 2008. Т. 16. С. 143.
30. *Gondar D., López R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F.* // *Geoderma.* 2006. V. 135. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.12.003>
31. *Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C.* // *Polish J. Environ. Stud.* 2007. V. 16. № 5. P. 671.
32. *Ferreira J.A., Nascimento O.R., Martin-Neto L.* // *Environmental Sci. Technol.* 2001. V. 35. № 4. P. 761.
<https://doi.org/10.1021/es0010251>
33. *Wershaw R.L.* // *Environmental Health Perspectives.* 1989. V. 83. P. 191.
<https://doi.org/10.1289/ehp.8983191>
34. *Gu Zh., Wang Xi., Gu Xu., Cheng J., Wang L., Dai L., Cao M.* // *Talanta.* 2001. V. 53. P. 1163.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00606-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00606-8)
35. *Merdy P., Guillon E., Aplincourt M.* // *New J. Chem.* 2002. V. 26. P. 1638.
<https://doi.org/10.1039/b206352b>
36. *Zhao P., Zhanbin Huang Zh., Wang P., Wang An.* // *J. Mol. Liquids.* 2023. V. 369. P. 120875.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120875>
37. *Arslan G., Edebalı S., Pehlivan E.* // *Desalination.* 2010. V. 255. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.006>

УДК 662.73 547.992.2 631.811.98

СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМОЛ БИТУМОВ И ФУЛЬВОКИСЛОТ БУРЫХ УГЛЕЙ

© 2023 г. К. М. Шпакодраев^{1,*}, С. И. Жеребцов^{1,**}, Н. В. Малышенко^{1,***},
К. С. Вотопин^{1,****}, З. Р. Исмаилов^{1,*****}, Су Синтай^{2,*****}

¹ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

²Школа окружающей среды и энергетики, Центральная лаборатория контроля загрязнения и переработки
твердых отходов провинции Гуандун, Южно-Китайский технологический университет,
Гуанчжоу, Гуандун 510006, Китай

*e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

**e-mail: sizh@yandex.ru

***e-mail: profkemsc@yandex.ru

**** e-mail: kostvot@mail.ru

*****e-mail: zinfer1@mail.ru

*****e-mail: suxintai@scut.edu.cn

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Методами технического и элементного анализа, ¹³С ЯМР-, ИК-спектроскопии охарактеризованы образцы бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ), и естественно-окисленной в пласте формы бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО) Канско-Ачинского бассейна и полученные из него фульвокислоты. Компонентный состав битумов исследован с привлечением метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Приведены данные исследования фитостимулирующей активности фульвокислот и их смеси с омыляемой составляющей смолы экстракционных битумов по отношению к семенам пшеницы сорта “Ирень”. Показано, что применение омыляемой составляющей смол битумов способствует увеличению фитостимулирующей активности.

Ключевые слова: бурый уголь, буроугольные битумы, экстракционные смолы, фульвокислоты, фитостимулирующая активность

DOI: 10.31857/S0023117723050067, EDN: GZLBVC

ВВЕДЕНИЕ

Твердые горючие ископаемые (ТГИ) являются важнейшим источником энергии. Способ переработки ТГИ для использования в сфере энергетики не способен раскрыть заложенный в них огромный потенциал. Химическая переработка ТГИ отвечает современным требованиям рационального и безопасного использования природных ресурсов и открывает возможности получения ряда экологически чистых, эффективных и недорогих продуктов. Особое место среди способов химической переработки занимает экстракция. Применение экстракционного метода переработки позволяет получить такие ценные продукты, как битумы и гуминовые вещества (ГВ). При этом максимальный выход этих продуктов достигается при использовании в качестве сырья углей бурого угольной стадии образования.

В экстракционных битумах выделяют восковую и смоляную составляющие. Групповой состав воска представлен углеводородами (алканы, алкены), спиртами, кислотами, сложными эфирами [1]. Воск — ценный продукт, применяющийся в литейном производстве, бумажной промышленности, бытовой химии, косметике, медицине и т.д. Экстрагированные смолы обеднены длинными алкильными цепями и включают больше алициклических непредельных и ароматических соединений. В смолах присутствуют карбоновые кислоты, сложные алифатические и ароматические эфиры, спирты, в том числе с ненасыщенными связями [2, 3]. Экстракционные смолы, на данный момент, являются отходом производства воска. При этом в битумах как в восковой, так и в смоляной составляющей установлено присутствие различных биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения — терпены,

Таблица 1. Технический и элементный анализ образцов углей и фульвокислот

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O + N + S)^{daf}$ по разности
	мас. %					
Бурый уголь БУТ	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	36.4
Бурый уголь БУТСО	10.0	43.5	—	69.3	6.0	24.7
ФК из Гум К	1.1	13.2	—	41.1	7.0	52.0

Примечание. Показатель W^a — влага аналитическая; A^d — зольность на сухую пробу; V^{daf} — выход летучих; C, H, — содержание углерода, водорода, (O+N+S) — содержание кислорода, азота и серы по разности; *daf* — сухое беззольное состояние образца.

стерины, жирные карбоновые кислоты и др. [1, 4, 5]. БАВ в чистом виде или в виде узких фракций могут найти свое применение в ветеринарии, фармацевтике, медицине и сельском хозяйстве. Обнаружено, что омыляемая составляющая смол битумов проявляют фитостимулирующую активность по отношению к семенам пшеницы [6].

Создание препаратов для повышения эффективности продукционного процесса сельскохозяйственных культур — актуальная задача. Одними из перспективных природных источников таких препаратов являются гуминовые вещества. Фульвокислоты (ФК) как компонент ГВ представляют собой гетерогенные макромолекулы, образовавшиеся в результате микробиологического разложения органических веществ. Согласно спектроскопическим исследованиям, в структуре ФК присутствуют ароматические кольца, фенольные гидроксилы, хиноидные, карбонильные, карбоксильные и алкоксильные группы [7]. Среди гуминовых веществ ФК растворимы в щелочных и кислых средах, характеризуются более высоким содержанием карбоксильных групп и являются наиболее биологически активными [8, 9]. Ряд авторов предполагают [8–14], что ФК при меньших молекулярных размерах и молекулярной массе (несколько сот Дальтон) способны транспортировать вещества из почвы через поверхность органов растений в клетки, улучшая усвоение растениями питательных веществ. По физиологическому воздействию на растения они аналогичны антитранспирантам и ауксинам [10]. Использование ФК при замачивании или протравливании семян значительно улучшает всхожесть, увеличивает площадь листьев и надземную массу проростков, снижает их повреждаемость [11, 12]. Установлено, что применение ФК уменьшает средние сроки прорастания семян ряда сельскохозяйственных культур (сахарная свекла, яровая пшеница, яровой ячмень) и снижает вероятность поражения их фузариозом [11]. Однако обработка семян раствором фульвокислот при высоких концентрациях негативно сказыва-

ется на вегетации растений [13]. ФК способствуют стабилизации pH почвы и снижению выщелачивания удобрений. Биологическая активность ФК в почвах может оставаться на высоком уровне даже при высокой концентрации солей в широком диапазоне pH. Наиболее ярко их положительное действие проявляется при засухах [14].

Цель работы — исследование фитостимулирующей активности фульвокислот по отношению к семенам пшеницы сорта “Ирень”, а также возможного эффекта синергизма совместного применения ФК с определенной фракцией экстракционных смол бурого углей.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для получения битумов был выбран бурый уголь Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ), который характеризуется высокой битуминозностью (содержание битумов до 16%) и поэтому является одним из наиболее перспективных видов сырья для комплексной экстракционной переработки с получением восков, смол и гуминовых веществ. Фульвокислоты извлекали из водного раствора гумата калия, полученного из естественно-окисленной формы бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТСО). Степень извлечения гуминовых и фульвокислот (60–68% и 7–9% соответственно) из этого угля значительно превышает выход из других бурых углей [15]. Данные технического и элементного анализа исходных углей и фульвокислот приведены в табл. 1. Исследование совместного применения фракций битумов и фракций гуминовых веществ разных образцов углей, возможно, даст ответ на наличие синергизма в их биоактивности.

Выделение восков и смол (См) из БУТ проводили в соответствии со схемой на рис. 1. Экстракции битумов предшествовала стадия О-алкилирования бурого угля БУТ под воздействием ультразвука частотой 22 kHz [4, 16]. Воздействие ультразвуком значительно снижает продолжи-

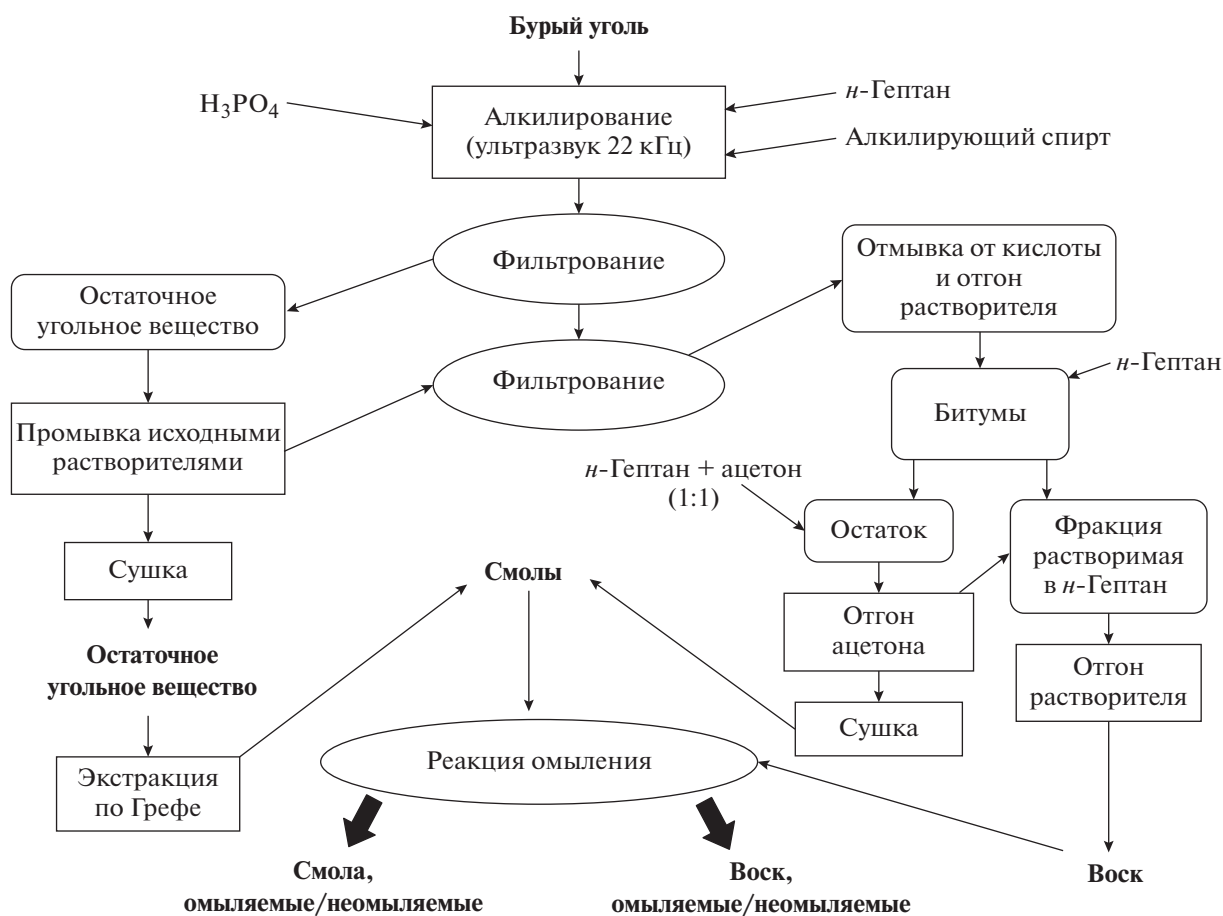


Рис. 1. Схема процесса алкилирования угля и получения восков и смол с последующим фракционированием их на омыляемые и неомыляемые составляющие.

тельность процесса алкилирования и увеличивает выход битумов (в условиях эксперимента [16, 17], с 39.1 до 56.4%). В качестве алкилирующего агента использовали *n*-бутанол, в качестве растворителя — *n*-гептан, в качестве катализатора — ортофосфорную кислоту. Полученные фракции битумов (воск и смола) дополнительно фракционировались в условиях реакции омыления (рис. 1).

Фульвокислоты извлекали из солянокислых растворов, полученных при осаждении ГК из водных растворов гумата калия по методике [15]. Схема процесса извлечения ФК представлена на рис. 2.

Групповой и компонентный состав исследуемых, предварительно высушенных до постоянной массы, образцов битумов и ФК изучали с привлечением методов ИК (FTIR)- и ^{13}C ЯМР (CPMAS)-спектроскопии. Образцы битумов также исследовались методом хромато-масс-спектрометрии.

Запись ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье-спектрофотометре “Инфралюм-ФТ 801” при

разрешении 4 см^{-1} с накоплением 16 сканов в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ в сухом KBr. Интерпретация спектров проводилась согласно работам [18, 19].

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе *Avance III 300* фирмы *Bruker* на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS).

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) проводилась на хроматографе *Agilent 6890N* с масс-селективным детектором *Agilent 5973* при условиях: капиллярная колонка *HP-5ms*; температура испарителя 290°C ; удаление растворителя 4 мин; деление потока 50:1; скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин; объем пробы для анализа 5.0 мкл; программируемое повышение температуры колонки от 50°C с выдержкой 3 мин до 280°C со скоростью 5°C мин; выдержка при 280°C — 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току. Идентификация компонентного состава исследуемых образцов

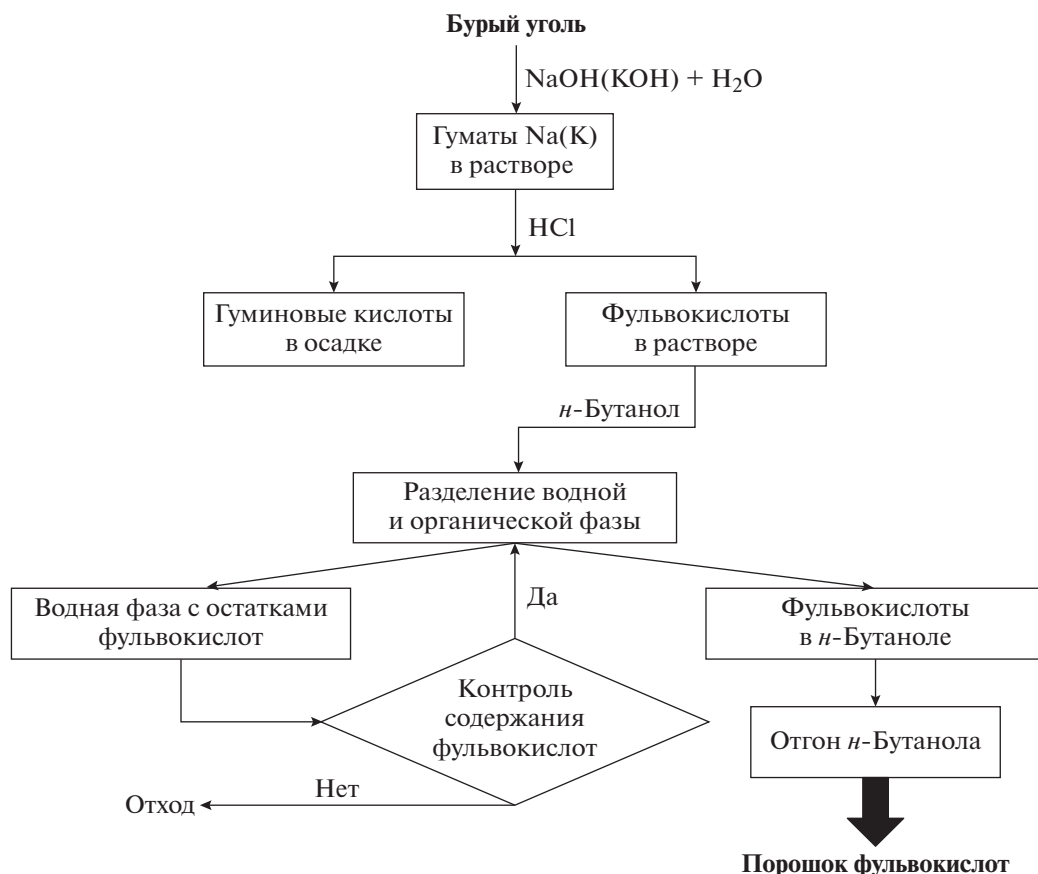


Рис. 2. Схема выделения фульвокислот.

осуществлялась с использованием библиотеки спектров *NIST-11* и *Wiley*.

Для исследования фитостимулирующей активности использовали полученные ФК и фракцию омыляемой составляющей смолы битумов (ОСм), так как данная фракция полностью растворима в воде. Для обработки семян пшеницы готовили водные растворы ФК (концентрации 0.00025% и 0.00038%); ФК (0.00025%) + ОСм (0.0005%); ФК (0.00038%) + ОСм (0.0005%). Выбор концентраций обусловлен результатами предварительных опытов.

Биологическую активность ФК, смеси ФК и ОСм определяли по величине индекса фитоактивности (ИФ) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). ИФ – обобщающий индекс, вычисляется как средняя величина суммы показателей ДК, ВП и ЭП, выраженная в долях единицы:

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ДК} + \text{ВП} + \text{ЭП})}{3 \cdot 100},$$

где ДК, ВП и ЭП – средние величины по трем лоткам (% к контролю) [20].

Для контрольного опыта семена обрабатывались дистиллированной водой (ИФ = 1.0). Величина рН растворов составляла 7–8.2 и находилась в допустимых пределах для использованной культуры. Семена проращивали в специальных растительных-лотках между слоями увлажненной фильтровальной бумаги. Повторность эксперимента трехкратная: по 50 семян в лотке для каждой концентрации используемых растворов и столько же для контроля. ЭП, ВП и ДК замеряли на 5 сут [21–23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для ИК-спектров поглощения выделенных ФК (рис. 3) характерно наличие интенсивных полос поглощения в интервале частот 3500–3400 см^{-1} – валентные колебания водородосвязанных О–Н-групп; 2960 и 2870 см^{-1} – валентные колебания С–Н в CH_3 - и CH_2 -группах; 1730 см^{-1} – валентные колебания С=О-кислот; 1620 см^{-1} – колебаниям С=C-связей; в области 1460–1380 см^{-1} – деформационные колебания связи С–Н в CH_3 - и CH_2 -группах; 1240 см^{-1} – валентные колебания С–О-связи карбоновых кислот, сложных эфиров

и О–Н-связи фенолов. Менее интенсивные полосы поглощения в области $1100\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ – колебания С–О-спиртов, эфиров, а также могут относиться к оксидам кремния (Si–O) минеральной части фульвокислот [17, 18]. Интенсивные полосы в спектрах фульвокислот в области 2920 , 2870 , 1730 и 1240 см^{-1} свидетельствуют о преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов, карбоновых кислот, спиртов и эфиров.

На ИК-спектрах выделенных смол (см. рис. 3) присутствуют наиболее интенсивные полосы поглощения в области $3650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания О–Н-групп спиртов и фенолов. Полосы поглощения в области 2920 , 2850 см^{-1} – валентные колебания CH_2 - и CH_3 -групп. Поглощение в области 1720 см^{-1} характерны для валентных колебаний С=О-групп карбоновых кислот, эфиров. Полосу при 1560 см^{-1} можно отнести к колебаниям С=C-связи моноароматических структур. Полосы поглощения в области $1475\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ характерные для деформационных колебаний CH_2 -групп, в области $1440\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания группы CH_2 в $-\text{CH}_2-\text{CO}$ алкановых цепочек, в области 1210 см^{-1} – валентные колебания группы С–О в спиртах и фенолах. Интенсивный пик в области $\approx 1002\text{ см}^{-1}$ характерен для валентных колебаний группы С–О в первичных и вторичных спиртах.

Данные ^{13}C ЯМР (CPMAS)- исследования приведены в табл. 2. Для ФК (рис. 4) свойственно более высокое содержание углерода карбонильных групп С=О ($220\text{--}187$ м.д.), карбоксильных и сложноэфирных групп COOH(R) ($187\text{--}165$ м.д.),

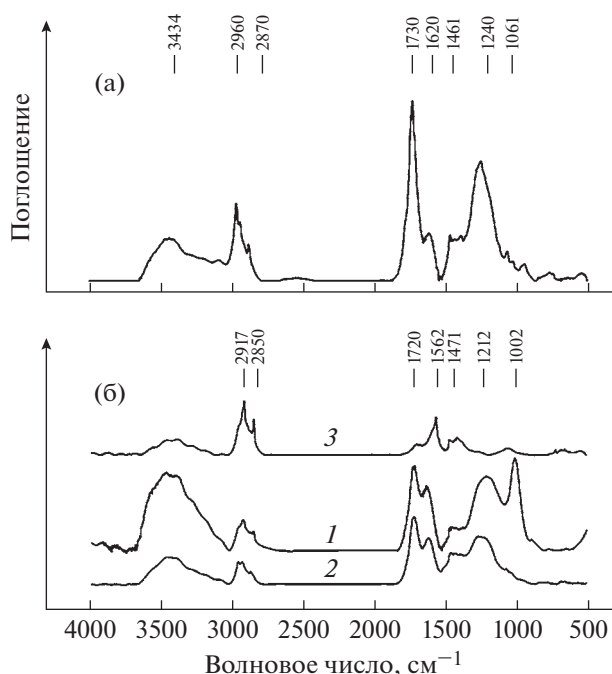


Рис. 3. ИК-спектры: (а) – фульвокислот; (б) – смолы (1), ее омыляемой (2) и неомыляемой (3) составляющей.

алифатического углерода C_{alk} ($48\text{--}5$ м.д.) и более низкое содержание ароматического углерода C_{ar} ($145\text{--}108$ м.д.) и C_{ar-O} ($165\text{--}145$ м.д.) по сравнению с исходным углем. О преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов свидетельствует низкий параметр $f_{ar/al} = 0.34$ (табл. 2). Структур-

Таблица 2. Интегральные интенсивности (%) спектральных областей спектров ^{13}C ЯМР (CPMAS) исследуемых образцов

Образец	220-187	187-165	165-145	145-108	108-90	90-48	48-5	$f_{ar/al}$
	C=O	COOH(R)	C _{ar-O}	C _{ar}	C _{O-alk-O}	C _{alk-O}	C _{alk}	
БУТСО								
Уголь	2.6	6	8.9	31.9	5.4	12.7	30.3	0.84
ФК Гум К	5.0	8.6	5.6	16.6	3.5	18.7	42.0	0.34
БУТ								
Уголь	1.2	3.4	6.6	24.6	5.5	20.4	38.3	0.48
Битум	3.1	4.0	2.9	9.2	3.2	13.8	61.8	0.15
Смолы	6.5	7.3	7.8	23.6	4.7	16.3	31.1	0.60
Фракция ОСм	5.6	7.4	6.7	20.5	4.4	17.4	35.8	0.47

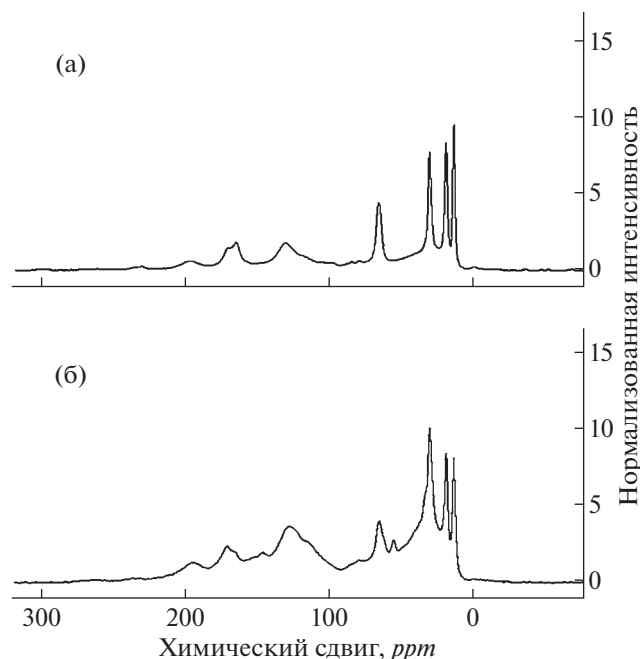


Рис. 4. ^{13}C ЯМР- спектры: (а) — фульвокислот; (б) — омыляемой составляющей смолы битума.

но-групповые параметры рассчитывались по формулам [24]:

степень ароматичности f_{ar} , где

$$f_{ar} = C_{ar-O} + C_{ar};$$

степень алифатичности f_{al} , где

$$f_{al} = C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk};$$

Таблица 3. Биологически активные вещества в составе битума

Название вещества	Совпадение с NIST 11, %
Ferruginol	94
Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl (Sugiol)	94
Docosanoic acid	91
Tricosanoic acid	90
Podocarpa-8,11,13-triene-7 β ,13-diol, 14-isopropyl	83
n-Tetracosanol-1	95
1-Heptacosanol	95
Behenic alcohol	95
Betulin	82

ароматичность/алифатичность f_{ar}/f_{al} , где

$$f_{ar}/f_{al} = (C_{ar-O} + C_{ar}) / (C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk}).$$

По данным ^{13}C ЯМР (CPMAS) исследования, полученные битумы представлены преимущественно веществами алифатического характера, на что указывает низкий параметр $f_{ar}/f_{al} = 0.15$ (см. табл. 2). Вещества ароматического характера концентрируются в смоляной составляющей битумов, и при фракционировании в условиях реакции омыления значительная их часть переходит в омыляемую составляющую смол (см. рис. 4) [16, 25].

При исследовании состава битумов бурого угля БУТ методом хромато-масс спектрометрии был идентифицирован ряд индивидуальных соединений [16, 25] (совпадение с NIST 11 более 90%): *Tetradecanoic acid*, *Pentadecanoic acid*, *Hexadecanoic acid*, *Oleic acid*, *Octadecanoic acid*, *1-Heneicosanol*, *Octacosanol* и др. [25]. Среди идентифицированных соединений обнаружены биологически активные вещества (БАВ) [25, 26], некоторые из них (совпадение с NIST 11 более 80%) представлены в табл. 3. В последнее время в мировой фармакологии наблюдается рост интереса к применению этих веществ, однако, в литературе очень малое число систематических работ по изучению их свойств и механизма воздействия на клетки живых организмов и растений. Известно, что БАВ проявляют противовирусную, антибактериальную, антиоксидантную активность, а также обладают противогрибковыми свойствами.

Результаты лабораторных испытаний фитостимулирующего действия растворов ФК и ФК+ОСм приведены в табл. 4. Видно, что обработка семян пшеницы растворами ФК (0.00025 и 0.00038%) положительно влияет на все ростовые показатели, ИФ равен 1.24 и 1.27 соответственно. При концентрации ФК 0.00025% энергия прорастания составляет 31% к контролю, при концентрации 0.00038% — всего 10%. Добавление к раствору фульвокислот ОСм практически не изменяет этот показатель (32 и 11% соответственно). Также обработка семян раствором ФК (0.00025%) и ОСм (0.0005%) не оказывает существенного влияния на рост ДК и ВП и, как следствие, на ИФ (1.24). Высокие показатели ДК и ВП при обработке семян пшеницы раствором ФК (0.00038%) и ОСм (60 и 80% к контролю) обуславливает более высокий ИФ (1.50). Вероятно, присутствие биологически активных веществ в составе экстракционных смол битумов усиливает фитостимулирующее действие фульвокислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, выделенные из естественно-окисленного тисульского бурого угля фульвокислоты преимущественно состоят из алифатических фрагментов, карбоновых

Таблица 4. Величины тест-функций фитоактивности препаратов на основе фульвокислот и экстракционных смол

Образец	Концентрация раствора,%		ДК	ВП	ЭП	ИФ
	ФК	ОСм	% к контролю			
ФК Гум К	0.00025	—	119.8	123.3	131.5	1.24
	0.00025	0.0005	117.0	124.2	132.6	1.24
	0.00038	—	129.5	144.2	110.2	1.27
	0.00038	0.0005	160.0	179.7	111.0	1.50

кислот, спиртов и эфиров. В составе битумов Тюльганского бурого угля идентифицированы биологически активные вещества (*Ferruginol*, *Sugiol*, *Betulin* и т.д.). Обработка семян растворами фульвокислот и фульвокислот с добавлением омыляемой смолянистой части битумов оказывает стимулирующее действие на прорастание семян пшеницы. Лабораторные испытания показали, что максимальную биологическую активность проявляют препараты, содержащие ФК (0.00038%) и ОСм (0.0005%). Дальнейшие исследования зависимости фитостимулирующей активности от концентрации ФК и ОСм будут способствовать созданию наиболее эффективных препаратов для сельскохозяйственных культур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500124-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белькевич П.И. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
2. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника, 1980. 176 с.
3. Karabon B. // Fette-Seifen-Anstrichmittel. 1981. Bd. 3. P. 113.
4. Жеребцов С.И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2017. 317 с.
5. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. // ХТТ. 2009. № 2. С. 12. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 2. p. 71. <https://doi.org/10.3103/S0361521909020037>]
6. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмаилов З.Р. // ХТТ. 2022. № 4. С. 11. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 4, p. 244. <https://doi.org/10.3103/S0361521922040085>]
<https://doi.org/10.31857/S0023117722040089>
7. Stevenson F.J. Humus Chemistry. Second Edition. N. Y.: John Wiley&Sons, Inc. 1994. 496 p.
8. Кошелев А.В., Деревягина И.Д., Головкин В.Ф., Каабак Л.В., Епифанова О.А., Мамонтов С.П., Елев Ю.А., Глухан Е.Н. // Химия и технология органических веществ. 2019. Т. 9. № 1. С. 25.
9. Zanin L., Tomasi N., Cesco S., Varanini Z., Pinton R. // Frontiers in plant science. 2019. vol. 10. Article number 675.
10. Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. // Sci. Hortic. 2015. vol. 196. p. 15.
11. Braziene Z., Paltanavicius V., Avizienyte D. // Environmental Research. 2021. vol. 195. Article number 110824.
12. Kamel S.M., Afifi M.M.I., El-shoraky F., El-Sawy M.M. // International Journal of Phytopathology. 2014. vol. 3. no. 2. p. 101.
13. Qin Y., Zhu H., Zhang M., Zhang H., Xiang C., Li B. // Molecules. 2016. vol. 21. no 10. p. 1363.
14. Anjum S.A., Wang L., Farooq M., Xue L., Ali S. // J. Agron. Crop Sci. 2011. vol. 197. p. 409.
15. Малышенко Н.В., Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Захаров Н.С., Шпакодраев К.М., Исмаилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. № 5. С. 526.
16. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмаилов З.Р. // ХТТ. 2021. № 5. С. 45. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 5, p. 312. <https://doi.org/10.3103/S0361521921050050>]
<https://doi.org/10.31857/S0023117721050054>
17. Шпакодраев К.М. Выделение и идентификация компонентного состава фракций буроугольных битумов Тюльганского бурого угля: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХТ СО РАН, 2022. 155 с.
18. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
19. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 216 с.
20. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. // Агрохимия. 2012. № 6. С. 50.
21. Вавилов П.П., Гриценко В.В., Кузнецов В.С. Практикум по растениеводству. М.: Колос, 1983. 352 с.
22. ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
23. ГОСТ Р 54221–2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.
24. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
25. PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)
26. PubMed (<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov>)

УДК 532.61544.77.03:665.7.032.54

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДОВ В РАСТВОРЕ

© 2023 г. Н. В. Юдина^{1,*}, А. В. Савельева^{1,**}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

**e-mail: anna@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Проведены исследования коллоидно-химических свойств гуминовых кислот (ГК) в зависимости от механохимической модификации их структуры. Повышение количества кислых ионогенных групп и гидрофильных фрагментов в составе модифицированных ГК способствует уменьшению избыточной энергии поверхностных молекул. В щелочном растворе с увеличением концентрации ГК формируется 2 типа коллоидов, характеризующихся снижением энергии адсорбции и константы адсорбционного равновесия.

Ключевые слова: бурый уголь, механоактивация, гуминовые кислоты, коллоидные свойства

DOI: 10.31857/S0023117723050079, EDN: HAIBOG

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) являются природными органическими коллоидами, строение которых представлено ароматическим каркасом, замещенным кислородсодержащими, азотсодержащими группами, включает также полисахаридные и пептидные фрагменты. Макромолекулы ГК обладают комплексообразующими, адсорбционными, солюбилизирующими и детоксицирующими свойствами, что позволяет им выполнять роль природного фильтра в окружающей среде [1, 2]. Способность ГК связывать токсичные вещества (пестициды, ПАУ, тяжелые металлы) обусловлена структурными особенностями природных коллоидов [3–7]. Поверхностно-активные свойства ГК определяются наличием гидрофобного ароматического каркаса, алифатических цепей и гидрофильных полисахаридных, пептидных фрагментов и функциональных групп различной природы, что позволяет им вступать в ионные, донорно-акцепторные, гидрофобные взаимодействия. Рядом авторов установлена зависимость поверхностной активности, сорбционных и солюбилизирующих свойств ГК от их структуры, диссоциации кислых групп, концентрации, pH водной среды, природы противоиона [8–13].

Ввиду сложности состава макромолекул, их стохастического характера важной задачей является установление взаимосвязи поверхностно-активных свойств ГК с их структурой и агрегатным состоянием. Для решения этой задачи тре-

буются структурная модификация макромолекулы и оценка гидрофобно-гидрофильного баланса молекулярного ансамбля. Один из способов подобной модификации структуры природного коллоида ГК — метод механоактивации (МА) твердых каустобиолитов.

Механохимическое воздействие заключается обработки бурого угля в присутствии окислительно-щелочных реагентов, направленная на модификацию структуры ГК с целью увеличения количества фенольных и карбоксильных групп.

Цель работы — исследование поверхностно-активных свойств гуминовых кислот, выделенных из бурых углей, механоактивированных в окислительно-щелочных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись гуминовые кислоты, выделенные из окисленного бурого угля (ОУ) месторождения Чуй-Кэнул (Китай) и бурого угля (БУ) месторождения Чинг-Чай (Китай), характеризующиеся зольностью 16.7 и 29.9 мас. % и влажностью — 16.8 и 6.7 мас. %, соответственно.

Уголь предварительно измельчался в дезинтеграторе *Nossen* 8255 до размера частиц 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 3000 об/мин). Механообработку (МО) углей проводили в мельнице планетарного типа АГО-2 в присутствии 8 мас. % NaOH (ОУ1 и БУ1) и окислительно-щелочного комплекса, включающего —

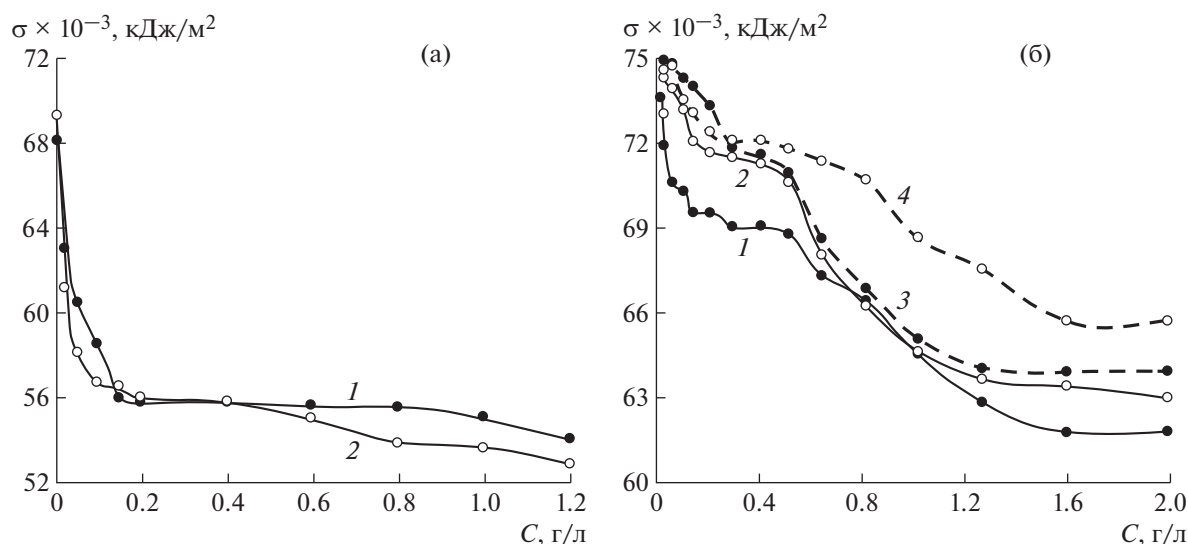


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – ГК из необработанного ОУ, 2 – из необработанного БУ (а); 1 – МА ОУ с 8 NaOH, 2 – МА ОУ с комплексом реагентов, 3 – МА БУ с 8% NaOH; 4 – МА БУ с комплексом реагентов (б).

5% NaOH, 2% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (ОУ2 и БУ2), в следующем режиме: частота вращения барабанов 1820 об/мин, центробежное ускорение 600 м/с^2 , время 2 мин. Мелющими телами являлись стальные шары диаметром 8–10 мм.

Методом обратного потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп на лабораторном рН-метре “Анион 4100” (Россия). Во время титрования ГК ионную силу раствора поддерживали на постоянном уровне насыщенным раствором хлорида натрия. На полученных кривых титрования выделяли три четких перегиба в области рН 10–11 ед. (фенольные гидроксилы $\text{C}_{\text{Ar}}\text{OH}$), рН 6.5–9.5 ед. (карбоксильные группы при ароматическом кольце $\text{C}_{\text{Ar}}\text{COOH}$), рН 2.5–6.5 ед. (карбоксильные группы при углеводородных цепочках $\text{C}_{\text{Alk}}\text{COOH}$). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Исследование структурно-группового состава проводили на ЯМР-спектрометре *Avance 400* фирмы *Bruker* с рабочей частотой для ядер ^{13}C 100 МГц. Навеску ГК растворяли в $\text{NaOD/D}_2\text{O}$.

Поверхностное натяжение растворов измеряли на цифровом тензиометре *K20 (EasyDyne)* методом отрыва кольца Дю Нуи при температуре 24°C. Точность измерения поверхностного натяжения для растворов составляет 0.08%. Ионную силу поддерживали добавлением 2 М раствора KCl. Рабочие растворы с концентрациями от 0.01 до 2.0 г/л получали растворением образца ГК в гидроксиде натрия (рН 8).

Критическую концентрацию (ККМ) определяли по точке перегиба кривой $\sigma = f(\lg C)$ [11].

Стандартную энергию Гиббса ΔG_M^0 , отнесенную к одному молю функциональной группы, рассчитывали по формуле

$$\Delta G_M^0 = RT \cdot \ln C_{\text{ККМ}}, \quad (3.1)$$

где $C_{\text{ККМ}}$ – концентрация функциональных групп в точке критической концентрации; R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)); T – температура, К.

Предельную адсорбцию на границе газ-жидкость Γ_{max} определяли, построив графическую зависимость $C/\Gamma = f(C)$. Константы адсорбционного равновесия (K_a л/г) рассчитывали на основании полученных изотерм мономолекулярной адсорбции образцов ГК [2, 18].

Площадь S , приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое, определяли по формуле:

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}} \cdot N_a, \quad (3.2)$$

где N_a – число Авогадро (6.02×10^{23} моль $^{-1}$).

Толщину адсорбционного слоя δ рассчитывали по формуле

$$\delta = \frac{\Gamma_{\text{max}}}{K \cdot C_{\text{ККМ}}}. \quad (3.3)$$

Свободную энергию адсорбции $-\Delta G_{\text{адс}}$, кДж/моль определяли по формуле

$$\Delta G_{\text{адс}} = -\Delta G_M^0 - (0.6022 \cdot \Delta \delta \cdot S), \quad (3.4)$$

где $\Delta \sigma = \sigma_{\text{в}} - \sigma_{\text{ККМ}}$ – эффективность снижения поверхностного натяжения; $\sigma_{\text{в}}$ – поверхностное натяжение воды; $\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение при ККМ.

Таблица 1. Критические концентрации образования гуминовых коллоидов, энергия Гиббса и энергия адсорбции

Образец	КК, г/дм ³		C _{кк} × 10 ³ , моль/дм ³		–ΔG°, кДж/моль		–ΔG _{адс} , кДж/моль	
	1С	2С	1С	2С	1С	2С	1С	2С
ГКОУ	0.20		3.40		14.1		20.4	
ГКБУ	0.17		3.18		14.3		20.9	
ГК1ОУ	0.22	1.32	4.75	28.50	12.9	8.7	16.0	11.1
ГК2ОУ	0.32	1.15	4.92	26.22	12.0	8.7	14.2	11.5
ГК1БУ	0.25	1.15	5.70	26.22	12.6	8.9	16.2	11.1
ГК2БУ	0.30	1.05	6.18	21.63	12.4	9.3	14.4	11.2

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гуминовые кислоты в водных растворах в зависимости от pH среды, концентрации могут существовать в различной форме – отдельных макромолекул, ассоциатов, надмолекулярных структур и мицелл [8, 17]. Ассоциаты ГК при домицеллярных концентрациях выше 5 мг/дм³ относят к надмолекулярным структурам [18, 19]. Поведению гуминовых коллоидов в водных растворах в зависимости от концентрации и структуры молекулярного ансамбля посвящено незначительное количество исследований, хотя этим определяются многие процессы в экосистемах [8, 18, 19].

Коллоидные свойства ГК определяют их склонность концентрироваться на поверхности раздела фаз вода–воздух, и при этом ориентироваться: неполярная часть направлена к неполярной фазе, полярная часть направлена в воду. В результате уменьшается разница между полярностями фаз, что, по правилу Ребиндера, снижает значение поверхностного натяжения σ . Из-за увеличения взаимодействия ГК с водой снижается результирующая сила, направленная внутрь фазы, что приводит к уменьшению избыточной энергии поверхностных молекул.

Полученные изотермы поверхностного натяжения, приведенные на рисунке, показывают зависимость от структурных изменений макромолекул ГК после МА углей. Для ГК, выделенных из ОУ и БУ, изотермы поверхностного натяжения идентичны (рис. 1, б). Снижение величины σ с 70×10^{-3} до 56×10^{-3} кДж/м² свидетельствует о невысокой поверхностной активности ГК. При определенном значении критической концентрации ГК 0.17 – 0.2 г/дм³ в щелочном растворе формируются определенного типа коллоиды из макромолекул ГК, не обладающих поверхностной активностью. Дальнейшее повышение концентрации ГК в растворе не приводит к снижению σ на границе раздела фаз, значения которого остаются постоянными.

На рис. 1, а представлены изотермы σ водных растворов ГК, выделенных из ОУ и БУ после МА с 8% NaOH и комплексом реагентов. На кривых

зависимости $\sigma = f(C)$ выделяются две ступени, характеризующиеся разными значениями ККМ. Если в системе присутствует несколько поверхностно-активных веществ, резко различающихся по поверхностной активности, то изотерма поверхностного натяжения в ряде случаев имеет ступенчатый вид, что объясняется присутствием двух типов коллоидов и двумя значениями ККМ.

После математической обработки полученных изотерм σ ГК с учетом функциональных групп, участвующих в формировании ККМ, рассчитана свободная энергия Гиббса, ΔG° , свободная энергия адсорбции $\Delta G_{адс}$, отнесенные к одному молю функциональной группы (табл. 1). Критические концентрации для механообработанных ГК1ОУ, ГК2ОУ, ГК1БУ и ГК2БУ возрастают на первой ступени в 1.4–1.9 раза и в 7–9 раз на второй ступени по сравнению с ККМ для исходных ГК. Процесс формирования коллоидов первого типа в механообработанных и исходных ГК характеризуется близкими значениями энергии Гиббса. Второй тип коллоидов формируется при более высоком значении ККМ и более низкой энергии Гиббса и энергии адсорбции. Для механообработанных образцов ГК наблюдается снижение энергии адсорбции по сравнению с исходными ГК. Энергия адсорбции для всех образцов ГК выше, чем энергия Гиббса, что свидетельствует о предпочтении процесса адсорбции.

В табл. 2 приведены значения адсорбционных параметров ГК в зависимости от условий механообработки. Максимальная адсорбция ГКОУ и ГКБУ в мономолекулярном слое в расчете на элементарное звено цепи, составляющая 0.3×10^{-5} и 0.2×10^{-5} г/м², достигается при концентрации растворов 0.20 и 0.17 г/дм³ соответственно. В ГК1ОУ, ГК2ОУ, ГК1БУ и ГК2БУ формирование коллоидов первого типа характеризуется снижением величины адсорбции Γ_{max} до 0.1×10^{-5} г/м² в тех же концентрационных интервалах. Максимальная адсорбция коллоидов второго типа в механообработанных ГК достигает значений, аналогичных образцам ГКОУ и ГКБУ, но при концентрациях в растворе 1.05–1.32 г/дм³.

Таблица 2. Адсорбционные параметры гуминовых кислот

Образец	$\Gamma_{\max} \times 10^5, \text{ г/м}^2$		$S, \text{ нм}^2$		$\delta \times 10^7, \text{ м}$		$K_a, \text{ дм}^3/\text{г}$	
	1С	2С	1С	2С	1С	2С	1С	2С
ГКОУ	0.3		0.55		15.0		9.9	
ГКБУ	0.2		0.80		11.0		10.5	
ГК1ОУ	0.1	0.3	1.7	0.55	4.5	9.4	4.0	2.4
ГК2ОУ	0.1	0.3	1.7	0.55	7.6	9.3	4.1	2.8
ГК1БУ	0.1	0.25	1.7	0.50	6.4	8.4	6.2	4.0
ГК2БУ	0.1	0.18	1.7	0.55	5.9	9.5	6.7	1.4

Площадь S , занимаемая сегментом молекул ГК1ОУ, ГК2ОУ, ГК1БУ и ГК2БУ на первой ступени формирования коллоидов, возрастает в 3 раза, по сравнению с ГКОУ и ГКБУ. Это может быть связано с увеличением размеров структурного звена за счет замещения атомов водорода на карбоксильные и гидроксильные группы, что хорошо согласуется с результатами определения функциональных групп.

В табл. 3 приведено содержание в ГК кислых ионогенных групп. Карбоксильные группы в гуминовых кислотах, выделенных из необработанных углей, частично находятся в форме устойчивых комплексов, которые не полностью диссоциируют в водном растворе и не реагируют с гидроксидом натрия для обмена на ионы водорода.

Механохимическая обработка в присутствии кислотного-основных, окислительно-восстановительных реагентов приводит к изменению выхода и качественных характеристик основных компонентов углей. В составе гуминовых кислот, выделенных из углей после МА с NaOH 8 мас. % и комплексом окислительно-щелочных реагентов, возрастает содержание гидроксильных и карбоксильных групп (табл. 3).

Увеличение количества полярных функциональных групп способствует горизонтальному расположению молекул, тем самым уменьшая их

концентрацию в поверхностном слое (табл. 2). За счет этого снизилась в 2–3.5 раза расчетная толщина слоя δ для механообработанных образцов ГК на первой ступени.

Близкие значения площади S , занимаемой сегментом молекул механообработанных образцов ГК на второй ступени изотерм σ , и ГКОУ и ГКБУ, свидетельствуют о снижении роли функциональных групп по сравнению с первой ступенью формирования коллоидов. В результате этого возрастает толщина адсорбционного слоя (табл. 2).

Более высокие значения констант адсорбционного равновесия для молекул ГК механообработанных образцов отмечаются на первой ступени изотерм σ , но ниже в 1.5–2.0 раза, чем для ГКОУ и ГКБУ, что объясняется структурными различиями в результате механохимической модификации. Характеристика структуры всех образцов ГК дана на основании результатов ^{13}C ЯМР (табл. 4). Для оценки гидрофобно-гидрофильного баланса молекулярного ансамбля ГК использовали отношение содержания гидрофобных ароматических и алифатических фрагментов $\Sigma C_{Ar} + C_{Ar}O + C_{Alk}$ к содержанию гидрофильных фрагментов $\Sigma C_{COOH} + C_{Alk}O$, в составе которых преобладают углеводы, пептиды. Гидрофобная составляющая молекул механоактивированных ГК снизилась по сравнению с ГКОУ и ГКБУ, что привело к уменьшению энергии Гиббса, энергии адсорбции и констант адсорбционного равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить, что в щелочном растворе гуминовые кислоты, выделенные из необработанных углей, образуют ассоциаты с минимальным средним радиусом частиц, возрастанием диссоциации кислотных групп и поверхностной активности на границе газ – жидкость. Формирующиеся коллоиды характеризуются более высокими значениями энергии адсорбции и констант адсорбционного равновесия по сравнению с механообработанными образцами ГК.

Таблица 3. Содержание кислых ионогенных групп (мг-экв/г) в гуминовых кислотах

Образец	$C_{Ar}OH$	$C_{Ar}COOH$	$C_{Alk}COOH$
ГКОУ	9.1 ± 0.1	7.5 ± 0.1	1.6 ± 0.1
ГК1ОУ	11.8 ± 0.1	8.0 ± 0.1	2.4 ± 0.1
ГК2ОУ	12.1 ± 0.2	8.4 ± 0.2	2.9 ± 0.2
ГКБУ	10.5 ± 0.1	6.1 ± 0.2	2.4 ± 0.1
ГК1БУ	12.1 ± 0.2	8.3 ± 0.2	2.5 ± 0.2
ГК2БУ	13.0 ± 0.3	7.0 ± 0.2	2.6 ± 0.4

Таблица 4. Фрагментный состав ГК по данным ЯМР ^{13}C

Образец	$\text{COOH}-\text{C}=\text{O}$	$\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}$	$\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}$	$\text{C}_{\text{Alk}}\text{O}$	C_{Alk}	$\frac{\Sigma \text{C}_{\text{Ar}} + \text{C}_{\text{Ar}}\text{O} + \text{C}_{\text{Alk}}/\Sigma \text{C}_{\text{COOH}} + \text{C}_{\text{Alk}}\text{O}}{\Sigma \text{C}_{\text{COOH}} + \text{C}_{\text{Alk}}\text{O}}$
ГКОУ	16.9	12.9	37.1	13.3	19.8	2.31
ГК1ОУ	17.8	12.0	37.8	15.2	17.2	2.03
ГК2ОУ	19.2	11.6	38.2	14.9	16.1	1.93
ГКБУ	11.6	13.0	31.5	16.0	27.9	2.62
ГК1БУ	13.1	12.0	34.0	16.5	24.4	2.37
ГК2БУ	12.9	11.2	33.9	16.8	25.2	2.36

При структурной механохимической модификации гуминовых кислот повышается количество кислотных ионизированных групп и гидрофильных фрагментов, в составе которых преобладают углеводы, пептиды, снижаются гидрофобность молекул и результирующая сила, направленная внутрь фазы, что способствует уменьшению избыточной энергии поверхностных молекул. С увеличением концентрации ГК в растворе формируется второй тип коллоидов, характеризующихся снижением энергии Гиббса, энергии адсорбции и константы адсорбционного равновесия по сравнению с исходными ГК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. // *Environmental Chem. Lett.* 2015. V. 13. P. 197. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0497-3>
2. Gamboa C., Olea A.F. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. V. 278. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.12.026>
3. Мальцева Е.В., Филатов Д.А., Юдина Н.В., Чайковская О.Н. // *ХТТ.* 2011. № 1. С. 65. [*Solid Fuel Chemistry*, 2011, vol. 45, p. 62. <https://doi.org/10.3103/S0361521911010071>].
4. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Kovalevskii D.V., Kudryavtsev A.V., Petrosyan V.S., Matorin D.N. // *J. Environ. Sci. Tech.* 2001. V. 35. P. 3841. <https://doi.org/10.1021/es001699b>
5. Wang H.B., Zhang Y.J. // *J. Environ. Sci. Health A. Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.* 2014. V. 49. P. 78.
6. Plaza C., Brunetti G., Senesi N., Polo A. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 386. P. 2133. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0844-0>
7. Панкратов Д.А., Анучина М.М., Константинов А.И., Перминова И.В. // *ЖФХ.* 2019. Т. 93. № 7. С. 992. [*Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 93, no. 7, p. 1235. <https://doi.org/10.1134/S0036024419070203>. <https://doi.org/10.1134/S0044453719070203>]
8. Тарасевич Ю.И., Доленко С.А., Трифонова М.Ю., Алексеенко Е.Ю. // *Коллоидный журнал.* 2013. Т. 75. № 2. С. 230. [*Colloid Journal*, 2013, vol. 75, no. 2, p. 207. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13020166>. <https://doi.org/10.7868/S0023291213020171>]
9. Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Акулова З.Г., Сатымбаева А.С. // *Коллоидный журнал.* 2009. Т. 71. № 5. С. 716. [*Colloid Journal*, 2009, vol. 71, no. 5, p. 729. <https://doi.org/10.1134/S1061933X09050226>].
10. Панкратов Д.А., Анучина М.М., Борисова Е.М., Воликов А.Б., Константинов А.И., Перминова И.В. // *ЖФХ.* 2017. Т. 91. № 6. С. 1042. [*Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 91, no. 6, p. 1109. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060176>. <https://doi.org/10.7868/S0044453717060206>]
11. Terashima M., Fukushima M., Tanaka S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. V. 247. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.075>
12. El-Bayaa A.A., Al-Amir Asmaa // *Al-Azhar Bulletin of Scie. — Basic Science Sector. (ABSB).* 2017. V. 28. № 3. P. 17. <https://doi.org/10.21608/ABSB.2017.8174>
13. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 4. С. 568–573. <https://doi.org/10.31857/S0044453720040093>. [*Russian Journal of Physical Chemistry*, 2020, vol. 94, no. 4, p. 742. <https://doi.org/10.1134/S0036024420040093>].
14. Мальцева Е.В., Шеховцова Н.С., Шияева Л.П., Юдина Н.В. // *ЖФХ.* 2017. Т. 91. № 7. С. 1174. [*Rus. J. Phys. Chem. A*, 2017, vol. 91, no. 7, p. 1273. <https://doi.org/10.7868/S0044453717070238>]
15. Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И. // *ХТТ.* 2018. № 6. P. 16. [*Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no. 6, p. 356. <https://doi.org/10.3103/S0361521918060101>. <https://doi.org/10.1134/S0023117718060117>]
16. Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I. // *Environ. Technol. Innov.* 2018. V. 11. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.010>
17. Gerke J. // *Agronomy.* 2018. V. 8. № 5. P. 76. <https://doi.org/10.3390/agronomy8050076>
18. Лаврик Н.Л., Мулюев Н.У. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2006. № 4. С. 379.
19. Sutton R., Sposito G. // *Environ. Technol. Innov.* 2005. V. 39. № 23 P. 9009. <https://doi.org/10.1021/es050778q>

УДК 662.73:547.992:533.582

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМИНИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. Е. П. Василец^{1,*}, А. Х. Жакина^{1,**}, О. В. Арнт^{1,***}, А. Альжанкызы^{1,****}, Т. С. Животова^{1,*****}, А. М. Газалиев^{1,*****}, З. М. Муддахметов^{1,*****}

¹ТОО “Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан”, 100008 Караганда, Казахстан

*e-mail: vassilets88@mail.ru

**e-mail: alzhakina@mail.ru

***e-mail: oxana230590@mail.ru

****e-mail: arailym_aljan@mail.ru

*****e-mail: zhts2004@mail.ru

*****e-mail: iosu.rk@mail.ru

Поступила в редакцию 31.12.2022 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

С использованием метода молекулярного импринтинга получены композитные материалы на основе аминокислотсодержащих гуминовых кислот с внедрением углеродных нанотрубок, способные к молекулярному распознаванию и селективному связыванию целевого металла, исследованы их состав и физико-химические свойства.

Ключевые слова: композитные материалы, гуминовые кислоты, функционализация, сорбент, сорбция

DOI: 10.31857/S0023117723040114, EDN: OMZWCN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных тем для исследователей являются сорбенты с молекулярными отпечатками, способные распознавать и селективно сорбировать определенные ионы. Особое внимание привлекают природные полимерные сорбенты, с высокой селективностью распознающие целевые молекулы или ионы [1–4]. Потенциальная область их применения чрезвычайно широка [5–10], однако, такие полимерные сорбенты пока не получили широкого практического применения. В литературе методам получения природных полимерных сорбентов с молекулярными отпечатками, механизму и кинетике сорбции ионов посвящено сравнительно небольшое число исследований [11–16].

В последние десятилетия все больше внимания уделяется композитным сорбентам на основе гуминовых кислот (ГК). В структуре ГК присутствует множество разнообразных кислородсодержащих функциональных групп, а также ароматические, гетероциклические и другие функциональные группы. Обилие и разнообразие функциональных групп обеспечивают способность ГК вступать практически в любые виды взаимодействий: ионные, окислительно-восстано-

вительные, донорно-акцепторные и сорбционные взаимодействия. Многочисленные исследования показывают, что ГК могут связывать ионы переходных металлов и другие виды экотоксикантов [17–19], а модифицирование поверхности ГК все чаще применяется в создании композиционных материалов для избирательной сорбции.

Цель работы – разработка методов получения композитных материалов на основе аминокислотсодержащих продуктов переработки углеводородного сырья с участием углеродных нанотрубок, исследование их состава и физико-химических свойств. Для достижения поставленной цели предполагалось из местных сырьевых ресурсов на основе аминокислотсодержащих гуминовых кислот с внедрением в их состав многостенных углеродных нанотрубок получить композитные материалы, предварительно “настроенные” и способные к молекулярному распознаванию и селективному связыванию целевого металла, и исследовать их физико-химические и сорбционные свойства на селективное связывание и извлечение ионов меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения гуминовых кислот использованы окисленные угли

Шубаркольского месторождения Центрального Казахстана. Гуминовые кислоты были получены по разработанной ранее нами методике [20] с выходом 72.0% и со следующими характеристиками (%): влажность 12.1, зольность 22.0, углерод 36.3, водород 3.7, азот 0.7, сера 1.1, кислород 58.3; содержание карбоксильных групп 5.0 мг-экв/г.

В качестве наполнителя использованы функционализированные многостенные углеродные нанотрубки (ФМУНТ) марки “Таунит” (производство — ООО “Нанотехцентр”, Тамбов). Функционализацию нанотрубок смесью серной и азотной кислот проводили по разработанной ранее методике [21]. В качестве шаблона (М) использованы ионы Cu^{2+} . Раствор сульфата меди(II) с концентрацией 0.1 н готовили, растворяя в дистиллированной воде (ГОСТ Р 58144-2018) водную соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 19347-2014, $M = 249.68$ г/моль). Раствор *n*-аминофенола готовили, растворяя 5 г ПАФ ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, $M = 109.13$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 186^\circ\text{C}$, производство *Sigma-Aldrich*) в 100 мл этанола. (ГОСТ Р 55878-2013). Формальдегид (раствор 37% водный, $d = 1.09$ г см⁻³, производство *Sigma-Aldrich*) использовали в исходном виде. Раствор соляной кислоты готовили из стандарт-титра (ТУ2642-001-33813273-97, производство ЗАО “Уралхиминвест”).

Синтез композитных материалов проводили в водно-щелочной среде при соотношении ГК : ФМУНТ : ПАФ = 2 : 0.1 : 1, pH = 8 по разработанной ранее методике [22, 23]. Содержание ионов меди, введенных при “настройке”, составляло 2 мг-экв/г. Синтез сорбента методом молекулярного импринтинга осуществлен в четыре стадии. На первой стадии проводилась адсорбция ионов меди на поверхности гуминовых кислот, на второй — аминирование, на третьей — сшивание поликомпозиата формальдегидом. На четвертой стадии происходила “настройка”, в ходе которой с помощью кислотного гидролиза проводилась десорбция ионов меди и образование пор заданного размера.

На первой стадии в стакан объемом 250 мл помещали 0.1 г ФМУНТ, добавляли 100 мл воды и облучали ультразвуком в течение 30 мин. В качестве источника ультразвука использовали ультразвуковой диспергатор ИЛ-100-6/2 с вертикальным цилиндрическим волноводом. Затем в смесь присыпали 5 г гуминовых кислот, перемешивали до равномерного распределения осадка по реакционной смеси и облучали ультразвуком в течение 15 мин. После чего в смесь приливали 20 мл 0.05 н раствора CuSO_4 , и еще раз облучали ультразвуком в течение 15 мин. Выдерживали в течение 16–24 ч при постоянном перемешивании для завершения адсорбции ионов меди на поверхности ГК. Происходит образование устойчивого предполимеризационного комплекса (ГК : ФМУНТ : М)

между молекулами гуминовых кислот, ФМУНТ и шаблоном. Благодаря образованию такого предполимеризационного комплекса молекулы ГК определенным образом располагаются и фиксируются вокруг шаблона. Внедрение ФМУНТ в предполимеризационный комплекс осуществлено с помощью ультразвукового диспергирования. Ультразвук способствует увеличению и регулированию пористой структуры, изменению химической природы поверхности.

На втором этапе проводили сополиконденсацию предполимеризационного комплекса (ГК : ФМУНТ : М) с амином. Введение в состав предполимеризационного комплекса атомов азота, более склонных к образованию донорно-акцепторных связей с ионами металлов по сравнению с кислородными атомами, позволит повысить как комплексообразующие свойства композита, так и одновременно придать им полиамфолитные свойства.

На третьей стадии в остывшую реакционную смесь добавляли 15 мл формальдегида, при постоянном перемешивании нагревали смесь до 80°C и выдерживали в течение 2 ч pH среды находился в интервале 5–6, при этом наблюдалось расслоение реакционной смеси. Полученную суспензию центрифугировали при скорости 4000 об./мин, промывали водой до нейтральной среды, сушили при 120°C до постоянной массы. Сущность двух этапов заключается во взаимодействии модифицированного полимера и сорбируемого иона в условиях, когда звенья макромолекул еще имеют достаточную подвижность, с последующей фиксацией возникающих оптимальных для сорбции конформаций, что в свою очередь должно привести к существенному улучшению сорбционных характеристик композита.

На заключительной стадии синтезированный композит подвергали кислотному гидролизу для десорбции ионов меди. Для этого 2.0 г “ненастроенного” композита помещали в химический стакан, приливали 20 мл 0.1 н раствора HCl, при периодическом перемешивании нагревали до 50 – 60°C и выдерживали в течение 1 ч. Отфильтровывали осадок, промывали водой от ионов Cl^- , сушили при 120°C до постоянной массы.

Структура полученных композитов подтверждена данными ИК-спектроскопии, полученными на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201. Диапазон волновых чисел составлял 4000 – 400 см⁻¹, погрешность определения волновых чисел не превышала 2 см⁻¹. Математическая обработка была осуществлена с использованием программы для аппроксимации кривых и анализа данных *Fityk* 1.3.1.

Прочность взаимодействия полученных композитов изучена методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с помощью синхронно-

Таблица 1. Характеристики синтезированных композитов с внедрением ФМУНТ

Образец	C ^r , %	H ^r , %	N ^r , %	O ^r , %	Выход	$\Sigma(\text{COOH} + \text{OH})$, мг-экв/г
ГК	36.30	3.73	0.70	58.25	72.0%	5.0
ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	50.29	3.41	2.84	42.76	86.1%	4.9
ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)	53.40	3.29	3.11	40.52	86.6%	5.0

го термогравиметрического дифференциального анализатора *Perkin Elmer STA 6000* в интервале измерений: $T_{\text{пл}}$ до 900°C в атмосфере азота, $\nu = 10^\circ/\text{мин}$.

Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода проведен на элементном анализаторе *Elementar Unicube*.

Морфология поверхности полученных образцов была изучена с использованием растрового электронного микроскопа фирмы *TESCAN*, а элементный состав подтвержден рентгеновским энергодисперсионным микроанализом и картированием.

Текстурные характеристики полученных образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на измерительном комплексе *Sorbi-MS* (META, Россия) с использованием устройства “*SorbiPrep*” при температуре жидкого азота 77 К, особой чистоты Марки А (99.99%). Для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам регистрировалась равновесная изотерма адсорбции–десорбции азота на поверхности исследуемых образцов. По полученным изотермам с использованием методов Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенды (БДЖ) были определены удельная площадь поверхности и распределение пор по радиусам. Удельную поверхность мезопор обрабатывали методом *STSA*.

Содержание кислородсодержащих функциональных групп в каждом образце определяли методом обратного кондуктометрического титрования с использованием лабораторного кондуктометра Анион-4100. Строили графики зависимости электропроводности от объема добавленной кислоты и по точкам эквивалентности и соответствующим им объемам рассчитывали количество кислородсодержащих функциональных групп. Измерения проводили последовательно на трех навесках композита, за итоговое значение бралось среднее значение трех экспериментов. Погрешность в измерениях составляет $\pm 0.2\%$.

Для исследования сорбционной способности сшитых композитов с “настройкой” были проведены эксперименты по статической адсорбции ионов меди. Процессы сорбционной очистки сточной воды осуществляли в статическом режи-

ме при 22°C, в жидкостном модуле, при соотношении сорбент : сорбат = 1 : 25 и перемешивании в течение 24 ч. Сорбцию меди осуществляли в статических условиях из растворов CuSO_4 . Содержание металла изменялось от 2 до 4 мг-экв/г. Связывающую способность гидролизованных “настроенных” сшитых композитов оценивали по величине статической обменной емкости (СОЕ, мг-экв/г) и величине сорбции (I , %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования синтезированных композитов различного состава до и после гидролиза представлены в табл. 1, из которой видно, что с введением в состав композита ФМУНТ и амина возрастает содержание углерода и азота, а также происходит незначительное изменение содержания кислотных групп. Выход композитов ГК : ФМУНТ : М : А (до гидролиза) и ГК : ФМУНТ : А (после гидролиза) составляет 86.1 и 86.6% соответственно.

Структура полученных композитов также подтверждается данными ИК-спектроскопии, которые приведены на рис. 1.

ИК-спектры сшитых с “настройкой” композитов характеризуются следующими пиками: полосы поглощения при 1628 см^{-1} (плоскостные колебания скелета $\text{C}=\text{C}$), а также при $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания OH ароматических групп) характеризуют наличие конденсированных ароматических систем. Поглощение при 1723 и 1386 см^{-1} вызвано деформационными колебаниями в структуре композитов связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}$ соответственно. Пик при 1623 см^{-1} относится к деформации связи $\text{N}-\text{H}$ в первичных аминах, тогда как пик при 1455 см^{-1} выражает деформационные колебания $\text{C}-\text{N}$ в карбоксильных группах. Поглощения при 1266 и 1155 см^{-1} относятся к деформации связи $\text{C}-\text{N}$ в первичных и вторичных ароматических аминах. Значительные изменения у композитов наблюдаются в области $1640\text{--}1740\text{ см}^{-1}$. Ослабляется характеристическая полоса колебаний карбонила карбоксильных групп, что свидетельствует о протекании реакции за счет поглощения карбонильных групп гуминовых кислот. Появление “плеча” на максимуме поглощения $\text{C}=\text{O}$ скелетных колебаний (при 1600--

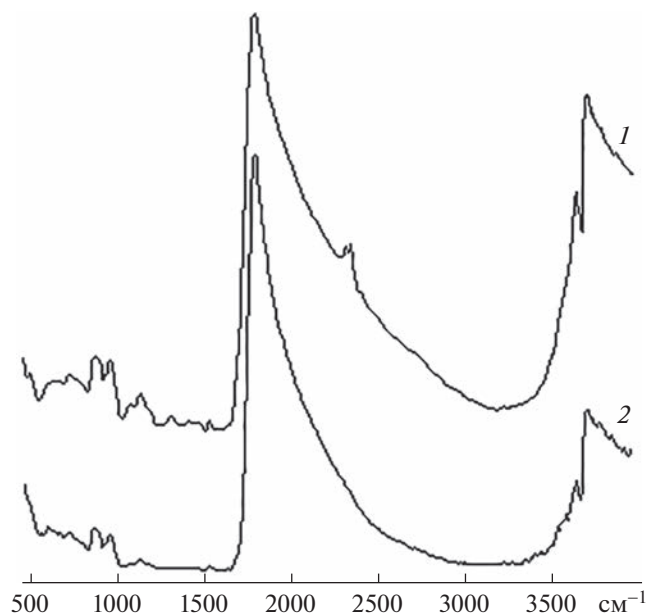


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных композитов. 1 – ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза), 2 – ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза).

1640 см^{-1}) свидетельствует о включении в структуру молекул продуктов реакции группы —C=N . Широкая полоса поглощения с максимумом в области 3000–3500 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Полосы поглощения в областях 1020, 1081, 1160 и 1200–1300 см^{-1} могут быть вызваны С–О валентными и ОН деформационными колебаниями в спиртовых группировках. Следует отметить, что в этой же области могут обладать заметным поглощением группы N–H в различных положениях. Пики при 400–600 см^{-1} могут относиться к валентным колебаниям связи Cu–O. Доказательством координационных узлов на поверхности композитов служат поглощения в области 600–800 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям карбоксилатов в комплексах и характеризуют образование координационных узлов с участием С–О на поверхности и в объеме композитов. В спектрах композитов с “настройкой” после гидролиза происходит распад связей, об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения, характеризующих валентные колебания связи Cu–O.

С использованием метода дифференциально-термического анализа изучена прочность взаимодействия полученных композитов. По результатам термогравиметрии исходных гуминовых кислот изменение массы происходит в несколько этапов. Небольшой эндотермический эффект и убыль массы в интервале до 120°C (10 мас. %), связаны с высвобождением физически адсорби-

рованной воды. Следующий этап убыли массы (до 50 мас. %) в интервале температур выше 250°C обусловлена деструкцией алифатических составляющих периферических фрагментов гуминовых кислот, а также протеканием первичных реакций разложения органических веществ, которые достигают максимума при 350°C. При 400°C практически заканчивается процесс декарбоксилирования гуминовых кислот. При температуре до 500°C процессы термодеструкции протекают в “ядре” гуминовых кислот. Кроме того, была оценена общая потеря массы – примерно 80 мас. %.

Аналогичные изменения массы образцов происходят при нагревании также у композитов, предварительно “настроенных” на ионы меди до и после кислотного гидролиза. Сравнительный анализ термического поведения образца ГК : ФМУНТ : М : ПАФ показал потерю массы в диапазоне температур 175–180°C (11 мас. %) и при 500°C (13 мас. %). У образца после кислотного гидролиза (ГК : ФМУНТ : ПАФ) основная потеря массы начинается при температуре 375–450°C и составляет 9–17 мас. %. Общая потеря массы композитов оценена примерно 23–25 мас. %.

На рис. 2, 3 приведены топографические изображения морфологии поверхности синтезированных композитных материалов, полученных путем “настройки” с использованием метода молекулярного импринтинга.

При анализе микроснимков композитных материалов выявлено, что введение в состав композита нанонаполнителя и шаблона значительно меняет структуру полученных образцов. На микроснимке композита ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (рис. 2) можно заметить мелкие крупинки, как и на микроснимках предыдущих композитов. Однако дальнейшее увеличение микрофотографии позволяет рассмотреть сферические образования, которые являются частью композита. Аналогичные сферы можно увидеть и на микроснимках композита ГК : ФМУНТ : ПАФ, прошедшего стадию кислотного гидролиза (рис. 3). Дальнейшее увеличение показывает строение этих глобул – слоистая структура с наноразмерными порами.

В табл. 2 представлены данные, характеризующие физические параметры синтезированных композитов. Видно, что на поверхности гуминовых кислот и синтезированных композитов присутствуют поры диаметром более 50 нм (58–63% поверхности) и нанопоры размером до 6 нм (до 23% поверхности). Наличие пор с диаметром <50 нм у всех полученных композитов связано с пустотами, образующимися между фрагментами меди при их упаковке, что хорошо видно на снимках, зарегистрированных методом просвечивающей электронной микроскопии. Сравнительный анализ полученных композитов по сравнению с

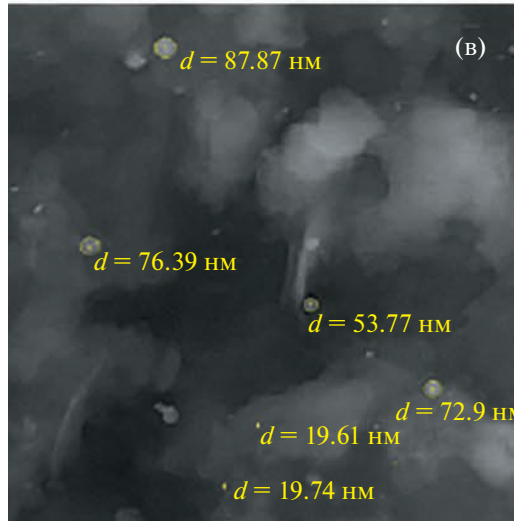
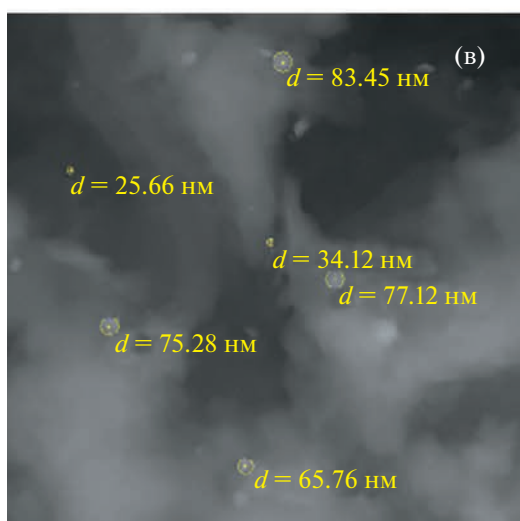
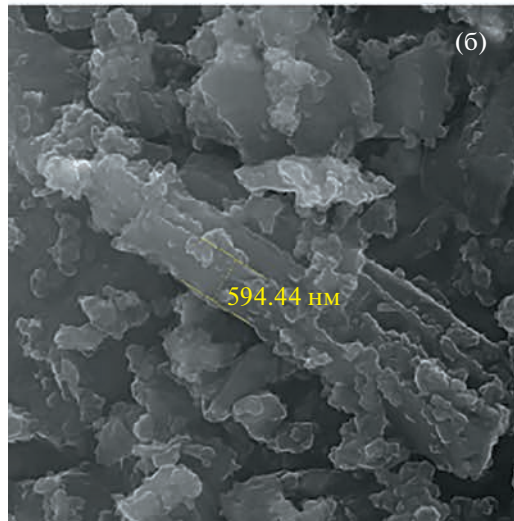
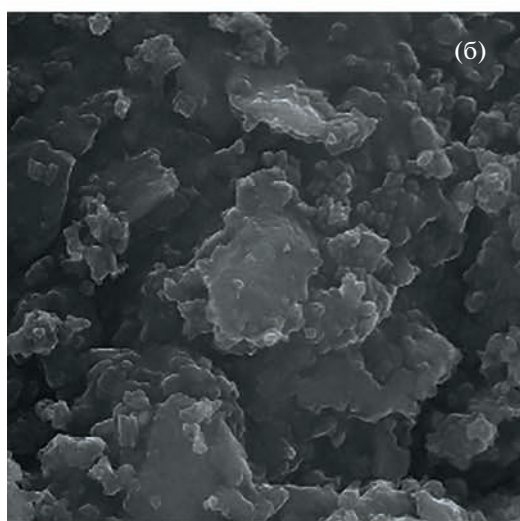
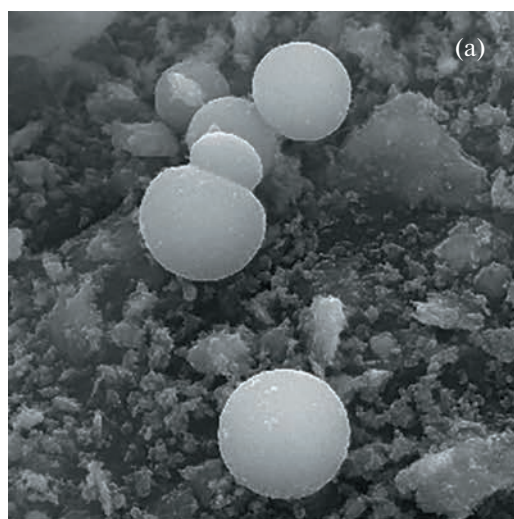
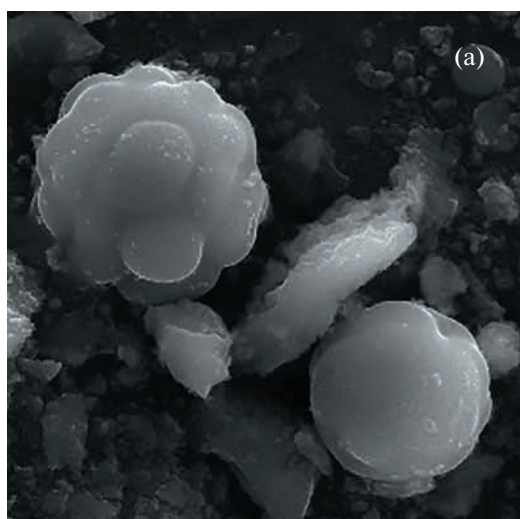


Рис. 2. Топографические изображения поверхности композита ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза). Увеличение: 8440 (а); 32500 (б); 118000 (в).

Рис. 3. Топографические изображения поверхности композита ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза). Увеличение: 8910 (а); 39 500 (б); 118000 (в).

Таблица 2. Результаты определения удельной поверхности синтезированных композитов

Показатель	ГК	ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)
Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г (метод БЭТ)	14.1	50.0	54.1
Удельный объем монослоя, мл НТД/г (мБЭТ)	3.24	1.15	1.18
Удельная поверхность мезопор, м ² /г (метод <i>STSA</i>)	54.4	54.0	60.0
Полный объем пор с R меньшим 47.7 нм, см ³ /г	0.050	0.013	0.025
Распределение пор относительно их общего объема			
Диаметр пор, нм	Содержание общее, %		
3.5	12.1	3.6	2.3
4.4	13.2	2.1	4.0
5.9	6.8	2.1	4.7
8.4	0.0	6.4	6.8
15.0	0.0	13.1	11.3
29.3	6.0	8.5	7.0
43.6	4.0	0.0	0.0
56.1	43.7	27.4	35.9
79.6	14.2	36.4	27.5

исходными гуминовыми кислотами показал увеличение площади удельной поверхности.

Сорбционные свойства полученных сшитых композитов, “настроенных” на ионы меди, приведены в табл. 3. В качестве объекта исследования использованы гидролизованные сшитые с “настройкой” композиты.

Исследование сорбционных свойств композитов, предварительно “настроенных” на ионы меди, показало, что после кислотного гидролиза резко увеличивается емкость по сравнению с аналогичным композитом, сшитым без “настройки”. Эффект улучшения сорбционных свойств по Cu^{2+} для композитов ГК : ФМУНТ : М : ПФА составляет 4.2 мг/г, а для композитов, сшитых без “настройки” – 2.5 мг/г. Это еще раз подтверждает, что в системе присутствуют поры, которые со-

ответствуют ионному радиусу гидролизованного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода молекулярного импринтинга на основе аминокислотных продуктов переработки углеводородного сырья с участием углеродных нанотрубок получены композитные материалы, предварительно “настроенные” на селективное связывание и извлечение целевого металла. Установлено, что введение в состав композитных материалов углеродных нанотрубок повышает их устойчивость к термической деградации. Определены оптимальные условия их получения. Исследование сорбционных свойств, предварительно “настроенных” на металл композитов, показало, что предварительная “настройка” сшитых композитов в 2 раза увеличивает их емкость по сравнению с аналогичными композитами, сшитыми без “настройки”. Предложенный метод дает возможность получать композиты, предварительно “настроенные” на селективное связывание и извлечение целевых металлов, и рекомендовать их к использованию в качестве одного из наиболее дешевых сорбентов, получаемых из отходов угледобычи.

Таблица 3. Сорбционная способность “настроенных” сшитых композитов

Композит	Сорбция	
	СОЕ, мг/г	I , %
ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	2.5	53.47
ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)	4.2	89.83

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств МОН РК (проект ПЦФ № BR10965230 “Разработка “зеленых” технологий получения полифункциональных материалов на основе глубокой переработки органоминерального сырья Казахстана”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popov S.A., Irkha V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A., Getmanova E.V., Muzafarov A.M. // Moscow University Chem. Bull. 2008. V. 63. P. 36.
<https://doi.org/10.1007/s11967-008-1008-y>
2. Fresco-Cala B., Batista A.D., Cárdenas S. // Molecules. 2020. V. 25 (20). 4740.
<https://doi.org/10.3390/molecules25204740>
3. Zarejousheghani M., Rahimi P., Borsdorf H., Zimmermann S., Joseph Y. // Sensors. 2021. V. 21 (7). 2406.
<https://doi.org/10.3390/s21072406>
4. Khimchenko S.V., Blank T.A., Belikov K.N., Bryleva K.Yu., Shcherbakov I.B.-Kh., Chebanov V.A., Muravyova E.A., Saraev V.E., Zviagin I.M., Komykhov S.A., Ostras K.S., Chernenko V.N. // Functional Materials. 2017. V. 24 (4). P. 706.
<https://doi.org/10.15407/fm24.04.706>
5. Beyazit S., Tse Sum Bui B., Haupt K., Gonzato C. // Progress in Polymer Science. 2016. V. 62. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.001>
6. Pichon V., Delaunay N., Combes A. // Anal. Chem. 2020. V. 92 (1). P. 16.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04816>
7. Haupt K., Medina Rangel P.X., Tse Sum Bui B. // Chem. Reviews. 2020. V. 120 (17). P. 9554.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00428>
8. Kamaruzaman S., Nasir N.M., Faudzi S.M.M., Yahaya N., Hanapi N.S.M., Ibrahim W.N.W. // Polymers. 2021. V. 13 (21). 3780.
<https://doi.org/10.3390/polym13213780>
9. Bondareva L., Kudryasheva N. // Agronomy. 2021. V. 11 (2). P. 198.
<https://doi.org/10.3390/agronomy11020198>
10. Interiano López M.L., Ramírez Coutiño V.A., Zamudio Pérez E., Godínez L.A., Rodríguez-Valadez F.J. // Rev. Int. Contam. Ambie. 2019. V. 35 (3). P. 705.
<https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.15>
11. Kadhem A.J., Gentile G.J., Fidalgo de Cortalezzi M.M. // Molecules. 2021. V. 26 (20). 6233.
<https://doi.org/10.3390/molecules26206233>
12. Zaidi S.A. // Biomaterials Sci. 2017. V. 5. P. 388.
<https://doi.org/10.1039/C6BM00765A>
13. Shakerian F., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., Ahmad abadi M.N. // Food Chemistry. 2014. V. 145. P. 571.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.110>
14. Vetrova O.V., Konovalov K.B., Gavrilenko M.A. // Proc. Chem. 2014. V. 10. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.022>
15. Erny G.L., Gonçalves B.M., Esteves V.I. // J. Chromatography A. 2013. V. 1306. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.057>
16. Ćwieląg-Piasecka I., Medyńska-Juraszek A., Jerzykiewicz M., Debicka M., Bekier J., Jamroz E., Kawałko D. // J. Soils Sediments. 2018. V. 18. P. 2692.
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-1976-5>
17. Suner S.S., Sahiner N. // Polymers Advan. Technolog. 2018. V. 29 (1). P. 151.
<https://doi.org/10.1002/pat.4097>
18. Kloster N., Brigante M., Zanini G., Avena M. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 427. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.030>
19. Town R.M., van Leeuwen H.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 15. P. 10049.
<https://doi.org/10.1039/C6CP01229A>
20. Мулдахметов З.М., Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П. Композитные материалы на основе горелой породы карагандинского угольного бассейна. Караганда: Гласир, 2020. 168 с. ISBN 978-601-7655-04-4.
21. Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В., Кудрявцева Е.В., Животова Т.С., Газалиев А.М., Мулдахметов З.М. // ХТТ. 2020. № 5. С. 24. [Solid Fuel Chemistry. 2020. V. 54 (5). P. 274.
<https://doi.org/10.3103/S0361521920050109>.
<https://doi.org/10.31857/S0023117720050102>
22. Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В., Кудрявцева Е.В., Альжанкызы А. // Universum: химия и биология. 2021. № 11-2 (89).
<https://doi.org/10.32743/UniChem.2021.89.11.12512>
23. Muldakhmetov Z.M., Gazaliev A.M., Zhakina A.Kh., Vassilets Ye.P., Arnt O.V. // Bull. Univer. Karaganda Chem. 2022. № 4 (108). P. 182.
<https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-14>

УДК 621.311.22

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОБЪЕМЫ АНТРОПОГЕННЫХ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИХ СЖИГАНИИ

© 2023 г. Д. Ю. Малышев^{1,*}, Ж. А. Косторева^{1,**}, М. С. Тамашевич^{1,***}

¹ФГАОУ ВО НИ ТПУ Инженерная школа энергетики, НОЦ Бутакова, 634050 Томск, Россия

*e-mail: dmitry.mlv@gmail.com

**e-mail: zhanna.kostoreva@yandex.ru

***e-mail: maksimtamashovich@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Проведены экспериментальные исследования с водоугольными суспензиями (ВУС) на основе бурого угля (марки 2Б), с добавлением различной концентрации биомассы (2%/4%/6%) по массе топлива и вида древесной биомассы (опилки сосны, хвоя сосны) с содержанием воды 50%. Показана перспективность добавления в состав водоугольных суспензий древесной биомассы. Установлено, что увеличение массовой концентрации биомассы в составе ВУС существенно снижает объемы антропогенных выбросов, образующихся при сжигании топлива.

Ключевые слова: водоугольная суспензия, биомасса, антропогенные выбросы, эксперимент, утилизация отходов лесопромышленного комплекса

DOI: 10.31857/S0023117723040072, EDN: OMNYPK

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных способов использования угля является технология сжигания угля в виде водоугольных суспензий (ВУС) [1]. Уже неоднократно учеными многих стран экспериментально установлено, что при сжигании угля в составе ВУС образуется значительно меньше оксидов серы (SO_x) и азота (NO_x) [2, 3]. Но существенным недостатком водоугольных суспензий, сдерживающих их широкомасштабное применение на тепловых электрических станциях (ТЭС), являются достаточно высокие времена задержек зажигания, которые могут достигать несколько десятков секунд [4]. Решением данной проблемы могут стать различного рода добавки, позволяющие ускорить процесс воспламенения ВУС. К таким добавкам можно отнести и растительную биомассу (в частности, отходы лесопиления и лесозаготовки). Как показали результаты экспериментов [5], введение древесины в состав ВУС оказывает положительный синергетический эффект на экологические характеристики процессов сжигания. По результатам экспериментальных исследований (например, [6]) достоверно известно, что при сжигании биомассы объемы выбросов антропогенных газов существенно ниже, чем при сжигании однородного угля.

Цель работы – экспериментальное исследование объемов антропогенных оксидов (CO_x , NO_x , SO_x), образовавшихся при горении водоугольных суспензий с добавлением древесной биомассы при различных температурах окислительной среды.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ПОДГОТОВКИ СУСПЕНЗИИ

При проведении экспериментальных исследований было использовано оборудование, позволяющее с достаточно высокой степенью точности выполнить оценку средних значений объемов антропогенных газов, образующихся при горении ВУС с добавлением биомассы. Температура внутри печи соответствовала камерам сгорания реальных котельных агрегатов (температура варьировалась от 873 до 1273 К).

Подготовка суспензии проходила в несколько этапов. Сначала кусковой уголь марки 2Б Бородинского месторождения (размер 3–7 см) измельчался в щековой дробилке до фракции 2–3 мм. Далее уголь помещался в шаровую мельницу для дальнейшего доизмельчения. Полученная угольная пыль просеивалась через вибросито с размер ячейки 90 мкм. Просев использовался для приготовления суспензии, а частицы, не прошедшие

Таблица 1. Состав исследуемых топливных композиций

Уголь бурый (2Б)	Биомасса		Вода
содержание, %	содержание, %	вид	содержание, %
44	6	Хвоя сосны	50
46	4	Опилки сосны	50
48	2		
44	6		
46	4		
48	2		

через ячейки сита, отправлялись повторно на измельчение. В качестве добавки рассматривалась древесная биомасса (опилки и хвоя сосны). Выбор древесины опирался на том, что наиболее типичными отходами лесопереработки является крона дерева, которая практически нигде в дальнейшем не используется. Также в больших объемах образуются опилки при лесозаготовке и лесопереработке. Исследуемая древесная биомасса проходила несколько стадий подготовки. Сначала производилась сушка древесины в сушильном шкафу, где выдерживалась в течение 2 ч при температуре 373 К (влажность древесной биомассы при окончании процесса сушки составляла 5–7%). Затем высушенная биомасса также подвергалась измельчению и просеиванию через вибросито с размером ячейки 90 мкм. Полученная угольная и древесная пыль смешивались в необходимых пропорциях с водой. Приготовление суспензии осуществлялось по методике, приведенной в [7]. Массовые концентрации компонентов суспензии приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведен элементный и технический анализ компонентов суспензии [8–10].

Экспериментальный стенд по определению компонентного состава продуктов горения водоугольных суспензий и методика проведения исследований подробно описаны в [11]. При проведении экспериментальных исследований особое внимание уделялось различного рода неопределенностям и ошибкам. Перед каждой серией экспериментов осуществлялась калибровка газоана-

лизатора по воздуху с последующей продувкой газо-воздушного тракта с целью удаления твердых продуктов сгорания. Для каждой смеси в идентичных условиях проводилась серия из пяти экспериментов. Далее по результатам проведенных экспериментов определялись средние значения концентрации газообразных продуктов горения. На следующем этапе находились средне-квадратичные отклонения серии экспериментов $S_{\bar{x}}^n$. Далее рассчитывался доверительный интервал $\varepsilon = t S_{\bar{x}}^n$, который не превышал 12.1% (где t – коэффициент Стьюдента, при доверительной вероятности 0.95).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из важнейших характеристик топлива является уровень выбросов антропогенных газов в окружающую среду, формирующих при его сжигании. Последние определяют режимы работы котельных агрегатов, а также технологические решения по очистке продуктов горения, выбрасываемых в окружающую среду.

На рис. 1, а, б приведены диаграммы объемов газообразных продуктов горения (CO , CO_2), образующихся при сжигании частиц водоугольных суспензий. Анализ результатов экспериментальных исследований показывает (рис. 1, а), что увеличение температуры окислительной среды (кислород воздуха) приводит к существенному снижению интенсивности образования окиси углерода (CO). Это обусловлено тем, что в условиях относительно низкой температуры окислительной среды 873 К происходит неполное окисление углерода кокса с образованием большого объема монооксида углерода. Повышение температуры внутри печи (T_g) приводит к интенсификации процесса окисления ($\text{CO} + \text{O}_2$), в результате образуется диоксид углерода (CO_2). Также происходит процесс “догорания” окиси углерода, образовавшегося при пиролизе органической части топлива. Последнее подтверждается ростом значений концентраций диоксида углерода в зоне горения (рис. 1, б). При увеличении температуры окислительной среды скорость термохимической реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ растет. Вследствие этого концентрация CO в малой окрестности частиц умень-

Таблица 2. Свойства и элементный состав компонентов топлива

Компонент	Технический анализ			Элементный состав				
	A^d , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} , МДж/кг	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N^{daf} , %	S_t^d , %	O^{daf} , %
Уголь 2Б	7.42	43.39	23.72	66.47	4.66	0.74	0.22	—
Хвоя сосны	1.60	83.40	18.60	52.32	6.39	0.24	0.02	40.70
Опилки сосны	0.30	80.30	21.70	58.90	6.90	0.01	0.01	34.20

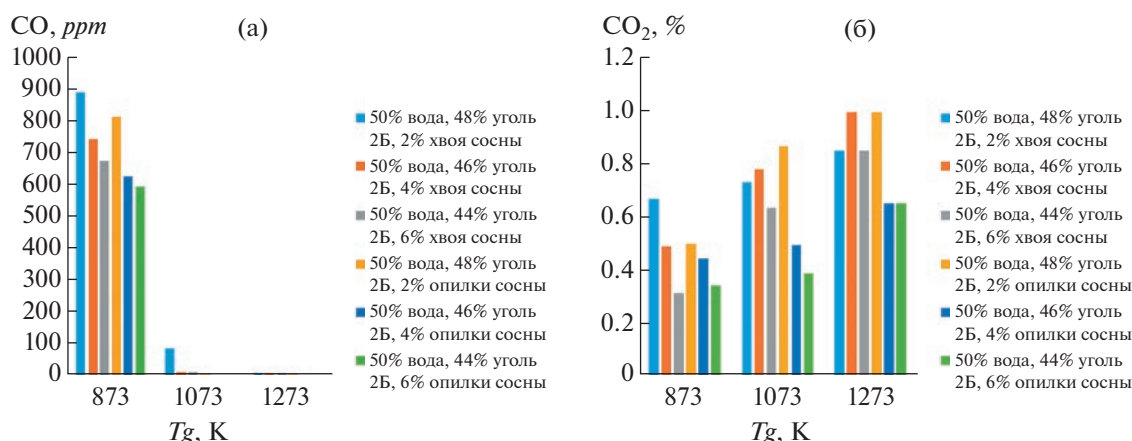


Рис. 1. Усредненные по времени концентрации (оксида углерода (а), диоксида углерода (б)) в малой окрестности частиц ВУС при различных температурах окислительной среды для различных концентраций и видов растительной биомассы.

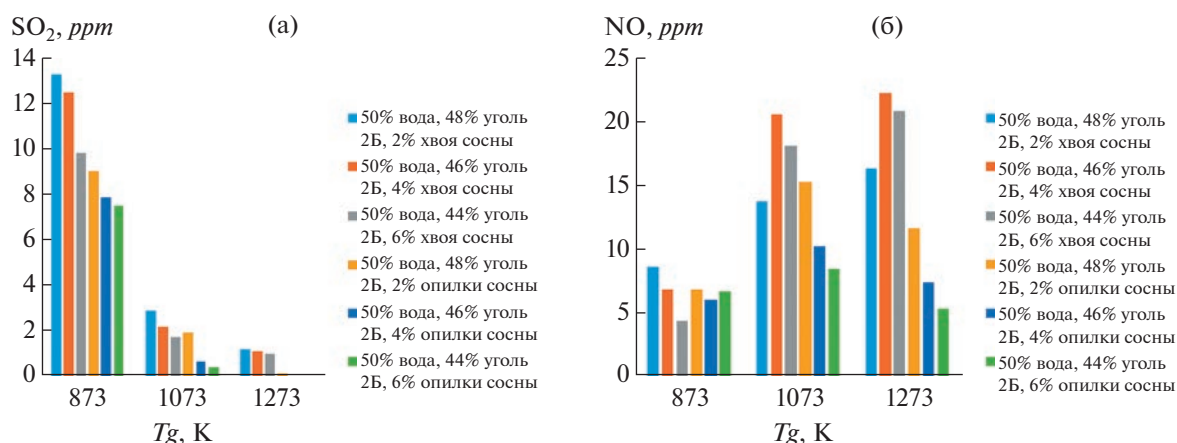


Рис. 2. Усредненные по времени концентрации (диоксида серы (а), оксида азота (б)) в малой окрестности вблизи частиц ВУС при различных температурах окислительной среды для различных концентраций и видов растительной биомассы.

шается, а концентрация CO_2 растет. Данная закономерность характерна для всех составов суспензий.

Необходимо отметить, что увеличение массовой концентрации биомассы в составе водоугольного композита приводит к снижению выбросов окиси углерода (рис. 1, а). Это объясняется тем, что содержание углерода в биомассе существенно меньше, чем в угле. Соответственно, общее содержание углерода в топливной композиции (уголь/биомасса/вода) также меньше, чем по сравнению с водоугольной суспензией (в том случае, когда угольная часть не заменена биомассой).

Известно, что наиболее опасными для здоровья человека являются антропогенные оксиды азота (NO_x) и серы (SO_x) [12], поэтому имеет смысл изучить интенсивность образования выбросов NO_x и SO_x , формирующихся при сжигании исследуемых суспензий. На рис. 2, а, б приведены объемы выхода антропогенных газов от температуры внутри печи при различных концен-

трациях биомассы. Анализ диаграмм, приведенных на рис. 2, а, показывает, что с увеличением T_g содержание SO_2 в дымовых газах уменьшается (примерно в 9 раз). Это, скорее всего, можно объяснить тем, что повышение температуры окислителя приводит к ускорению реакции диоксида серы с кислородом воздуха и последующим образованием триоксида серы ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$). При этом, как показали результаты математического моделирования [13] термохимических процессов, SO_3 может вступать во взаимодействие с парами воды, образовавшимися в период термической подготовки топлива (содержание воды в ВУС составляет $\approx 50\%$ по массе). В результате образуются пары серной кислоты ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$).

В результате комплекса совместно протекающих теплофизических и термохимических процессов происходит связывание оксидов серы водяными парами.

Также известно [14], что в зольном остатке древесной биомассы содержится достаточно много соединений щелочноземельных металлов (таких, как CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mg , Fe и др. [15]). Можно обоснованно предположить, что пары серной кислоты вступают в термохимическую реакцию с ними, в результате образуются соли (например, реакции: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$), которые удаляются из продуктов сгорания совместно с золой и шлаком. Это приводит к общему снижению концентраций SO_2 и SO_3 в газообразных продуктах сгорания суспензий.

Стоит отметить, что, как показали эксперименты, увеличение массовой концентрации биомассы в составе водоугольных суспензий приводит к снижению выхода SO_2 . Известно [15], что сера в растительной биомассе практически не содержится. В результате, после замещения части угля биомассой в составе водоугольной суспензии, происходит общее уменьшение серосодержащих соединений в топливе, что оказывает положительное синергетическое влияние на экологические характеристики процессов топливосжигания.

В [16] показано, что азотосодержание древесной биомассы существенно зависит от вида древесины, более того, даже в пределах одной породы древесины содержание соединений азота может варьироваться в зависимости от локализации в дереве (например, ствол или крона). Концентрация азота в листьях выше, чем в стволе древесины (по некоторым данным более чем в 4 раза [16]), поэтому при сжигании ВУС с добавлением хвой выбросы NO выше, чем при сжигании ВУС с добавлением опилок (рис. 2, б).

На рис. 2, б приведены значения выбросов NO , образующихся при горении водоугольных суспензий. Можно отметить, что значения концентраций оксидов азота варьировалось в достаточно широком диапазоне от 4.4 до 22.2 ppm в зависимости от вида древесной биомассы (хвоя или опилки). Такая стохастическая динамика образования NO_x объясняется, скорее всего, следующим: в условиях высокотемпературного нагрева скорость образования оксидов азота незначительна (при температурах до 1073 К), вследствие низкой интенсивности окисления синильной кислоты (HCN), образующейся в результате термического разложения топлива. Рост температуры окислителя интенсифицирует этот процесс ($4\text{HCN} + 7\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$). Соответственно растет массовый выход NO_x . Дальнейшее же увеличение T_g приводит к секвестрованию оксидов азота водяными парами по аналогии с [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам экспериментальных исследований установлено снижение объемов образова-

вшихся антропогенных газов (CO_x , NO_x , SO_x) при горении водоугольных суспензий с добавлением растительной биомассы. Установлен положительный синергетический экологический эффект от введения растительной биомассы в состав ВУС. Наибольшее снижение объемов выбросов антропогенных оксидов зарегистрировано при относительно низких температурах окислительной среды ($T_g = 873$ К) CO до 26%, SO_2 до 29%, NO до 90%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (2.0047.РНФ.2022 (РНФ 22-79-00223)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делягин Г.Н., Давыдова И.В. Сжигание твердого топлива в виде водоугольных суспензий. М.: ЦНИЭИ Уголь, 1969. 49 с.
2. Делягин В.Н., Иванов Н.М., Батищев В.Я., Бочаров В.И., Мурко В.И., Федяев В.И., Карпенко В.И. // Ползуновский вестн. 2011. № 2/1. С. 239.
3. Долинский А.А., Халатов А.А. // Промышленная теплотехника. Т. 29. 2007. № 5. С. 70.
4. Kuznetsov G.V., Malyshev D.Yu., Kostoreva Zh.A., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu. // Energy. 2020. V. 201. P. 1.
5. Syrodoy S.V., Kuznetsov G.V., Gutareva N.Y., Purin M.V. // Energy. 2020. V. 203. P. 1.
6. Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Salomatov V.V., Malyshev D.Y., Kostoreva Z.A., Purin M.V., Yankovsky S.A. // Combustion and Flame. 2022. V. 246. P. 1.
7. Gao P., Wu Y., He L., Wang L., Fu Y., Zhang F., Krafft T., Martens P. // Chemosphere. 2022. V. 287. P. 1.
8. Yankovsky S.A., Kuznetsov G.V., Tolokolnikov A.A., Cherednik I.V., Ivanov A.A. // Fuel. 2021. V. 291. P. 1.
9. Nyashina G., Strizhak P. // Energies. 2018. V. 11. P. 1.
10. Kuznetsov G.V., Yankovsky S.A., Tolokolnikov A.A., Zenkov A.V., Cherednik I.V. // Energy. 2020. V. 194. P. 1.
11. Pallares J., Herce C., Bartolome C., Pena B. // Energy. 2017. V. 140. P. 58.
12. Syrodoy S.V., Kuznetsov G.V., Gutareva N.Yu., Nigay (Ivanova) N.A. // Renewable Energy. 2022. V. 185. P. 1392.
13. Soares E.G., Castro-Gomes J. // J. Cleaner Prod. 2022. V. 380. P. 1.
14. Янковский С.А., Кузнецов Г.В. // ХТТ. 2019. № 1. С. 26. [Solid Fuel Chemistry. 2019. V. 53, № 1, P. 22. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010087> <https://doi.org/10.1134/S0023117719010080>
15. Тарасов С.М., Кононов Г.Н. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01. М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. 122 с.
16. Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu., Nigay N.A. // J. Energy Inst. 2021. V. 96. P. 280.

УДК 662.8:678.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ

© 2023 г. Н. И. Буравчук^{1,*}, О. В. Гурьянова^{1,**}

¹ФГАОУ ВО Южный федеральный университет, 344 006 Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: nburavchuk@sfedu.ru

**e-mail: oguryanova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по подбору модифицирующих добавок к связующим для обеспечения водостойкости топливных брикетов из антрацитовых штыбов, угольных шламов, имеющихся в Ростовской области. Проведено сравнительное исследование влияния модифицирующих добавок на водостойкость изготавливаемых топливных брикетов. Приведен технический анализ экспериментальной партии топливных брикетов. Рассмотрен механизм формирования структуры и свойств топливных брикетов, содержащих различные добавки.

Ключевые слова: антрацитовый штыб, угольный шлам, связующее, меласса, кубовые остатки термокрекинга парафинов, фильтрационный осадок, кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот, брикетирование, топливный брикет, влагоустойчивость, водостойкость, технические характеристики топливных брикетов

DOI: 10.31857/S002311772305002X, EDN: NIEAGL

В промышленно развитых районах страны накапливаются угольные отходы — антрацитовые штыбы, шламы обогатительных фабрик, угольная и коксовая мелочь. Эти отходы имеют определенный энергетический потенциал. Запасы горючих отходов велики. Однако использование их в том виде, в каком они находятся в отвалах и хранилищах, затруднено. Утилизация энергетически потенциальных горючих, практически неиспользованных отходов, является весьма актуальной проблемой. Эта проблема привлекает внимание многих исследователей [1–5]. Поэтому при наличии огромного резерва неиспользованных энергетических ресурсов возникает необходимость в разработке технологии, обеспечивающей эффективное производство топливной продукции с заданными показателями качества. Получить продукт с необходимыми свойствами из мелкозернистых отходов, имеющих определенный энергетический потенциал, можно по технологии брикетирования. Метод брикетирования позволяет повысить полноту использования энергетических ресурсов отходов, вовлечь их в переработку и получать полезную продукцию — топливные брикеты. При этом решается ряд экологических проблем по снижению загрязнения окружающей среды. Горючие отходы дешевле природного углеродсодержащего сырья, на их разработку не требуются капитальные затраты. В исследованиях по брикетированию угольных

отходов и других углеродсодержащих материалов уделяется внимание разработке связующих веществ и составов брикетов с определенными свойствами [6–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы — получение топливных брикетов, обладающих высокими значениями технических характеристик и не теряющих прочность при длительном хранении и транспортировке за счет повышения их влагоустойчивости и водостойкости. Эти свойства характеризуют качество топливных брикетов. Водостойкость — свойство материала сохранять прочность при насыщении его водой. Критерием водостойкости служит коэффициент размягчения (K_p), равный отношению прочности при сжатии топливного брикета, насыщенного водой, к прочности сухого брикета. Коэффициент водостойкости изменяется от 0 до 1. Влагоустойчивость — это способность брикетов долговременно сопротивляться разрушающему действию влаги при попеременных увлажнении и высыхании, в понижении прочности и развитии деформаций. В работе приведены результаты исследований различных способов повышения водостойкости топливных брикетов. Водостойкие брикеты практически не теряют прочность при водонасыщении и смене влажностных и температурных факторов окружающей среды. Такие

Таблица 1. Характеристика углеродсодержащих продуктов

Компонент	Элементный состав, %				Технический анализ			
	C^{daf}	H^{daf}	$O^{daf} + N^{daf}$	S^{daf}	A^d , %	W_t^r , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} , МДж/кг
Штыб антрацитовый	94.9	1.4	0.7	1.7	5.3	10.7	4.5	33.22
Шлам угольный	65.8	2.3	0.4	1.2	28.5	24.6	23.7	24.56

брикеты могут храниться и транспортироваться без упаковки.

В исследованиях в качестве углеродсодержащих материалов использованы антрацитовые штыбы и угольный шлам. Характеристика углеродсодержащего сырья приведена в табл. 1. Крупность антрацитовых штыбов 0–6 мм, их гранулометрический состав включает (%) частиц >6 мм – 5–7; 3–6 мм – 25–30; 1–3 мм – 30–33; 0–1 мм – 35–45. В зерновом составе угольного шлама крупностью 0–3 мм содержание фракций 1–3 и 0–1 мм – по 40–45%, частиц свыше 3 мм – не более 10%. Зерна самой крупной фракции образуют скелет брикетной композиции. Пустоты каркаса заполняют следующие фракции, включая угольный шлам. Угольный шлам менее жесткий по сравнению со штыбом. Он облегчает перемешивание зерен и их контактирование.

Основным компонентом затворяющей смеси при изготовлении брикетов является меласса. В качестве добавок к мелассе вводили кубовые остатки термокрекинга парафинов, фильтрационный осадок и кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот. Эти добавки использовались главным образом для обеспечения водостойкости брикетов.

Меласса – отход свеклосахарного производства, густая сиропобразная вязкая жидкость от коричневого до темно-бурого цвета. Меласса содержит до 20% воды, 45–50% сахара, 20–25% органических веществ и 10% минеральных несугарных веществ. Меласса хорошо растворяется в любых соотношениях в холодной и горячей воде. Растворы характеризуются высокой вязкостью, плотность изменяется от 1.30 до 1.52 г/см³.

Кубовые остатки термокрекинга парафинов – отходы Новочеркасского завода синтетических продуктов (Ростовская область), температура плавления 35–38°C, температура застывания 46–48°C. Высоковязкие застывшие продукты темно-го цвета с удельным весом 0.88–1.0 г/см³. В состав кубовых остатков входят главным образом углеводороды состава $C_{19}H_{40}$ – $C_{35}H_{72}$ и состава $C_{37}H_{76}$ – $C_{53}H_{108}$.

Фильтрационный осадок как отход свеклосахарного производства содержит в основном карбонат кальция и гашеную известь 75–85% и до

19–25% органического вещества, состоящего из кальциевых солей щавелевой, лимонной, яблочной кислот, сахарозы, пектиновых веществ.

Кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот являются крупнотоннажным отходом пищевой промышленности. Они получают после дистилляции натуральных жирных кислот из жиров животного и растительного происхождения, и представляют собой вязкую жидкость черного или темно-коричневого цвета, содержат до 87 мас. % смеси жирных кислот и их производных, до 5 мас. % неомыляемых веществ и до 1 мас. % механических примесей. Данные кубовые остатки – это однородная вязко текучая масса плотностью 0.98–0.99 г/см³.

Изготовление брикетов включало подготовку углеродсодержащего сырья, связующего и шихты. В антрацитовом штыбе частицы крупнее 6 мм следует, так как углистые частицы с размерами более 6 мм снижают механическую прочность брикетов. Формование брикетов из рыхлой шихты в камнеподобное тело одинаковой формы и веса происходит при прессовании. Брикеты изготавливали на гидравлическом прессе в цилиндрической матрице с линзообразной формой верхних и нижних рабочих поверхностей пуансонов. Испытание прочности брикетов на сжатие проводилось на образцах-цилиндрах высотой и диаметром 50 мм. Усилие давления прессования 25 МПа. Отформованные образцы имеют достаточную прочность для транспортирования их к месту хранения. Упрочнение брикетов происходит в условиях естественного твердения при температуре окружающего воздуха 18–20°C и относительной влажности 55–60%. Естественная сушка дает возможность получить брикеты с минимальным количеством дефектов, так как при этом происходит медленная усадка материала. Главным критерием оценки брикетируемости углеотходов и качества получаемого продукта являлась прочность брикетов на сбрасывание и сжатие. Для оценки качества исходных компонентов и полученных топливных брикетов проведено испытание их технических характеристик по гостовским методам оценки качества углей и топливных брикетов [10].

В составе брикета содержание мелассы для за-творения шихты составляло 6.0%, добавок – от

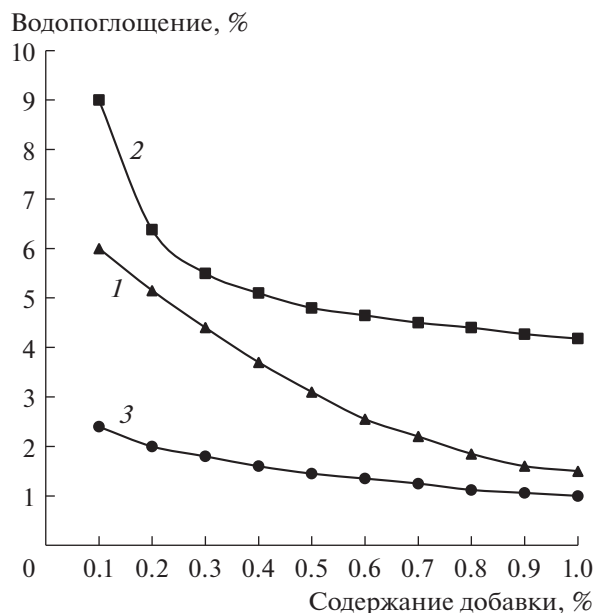


Рис. 1. Влияние вида добавки на водопоглощение топливных брикетов: 1 — кубовые остатки органического синтеза; 2 — фильтрационный осадок; 3 — кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот.

0.1 до 1.0%. Процентное соотношение между антрацитовым штыбом и угольным шламом составляло 80 : 20. Все используемые добавки хорошо смешиваются с мелассой. Кубовые остатки термкрекинга парафинов смешивали с мелассой при температуре 40–45°C.

На рис. 1 показано влияние содержания модифицирующих добавок на водопоглощение топливных брикетов. Как следует из экспериментальных данных, наименьшее водопоглощение отмечается в составах, содержащих кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот (кривая 3). Водопоглощение такой системы не превышает 2.5%. Водопоглощение топливных брикетов с добавкой кубовых остатков термкрекинга парафинов находится в пределах 1.0–6.0% (кривая 1). Наибольшие значения водопоглощения до 9.0% у составов с добавкой фильтрационного осадка (кривая 2). На рис. 2 показано изменение коэффициента размягчения топливных брикетов, содержащих в составе к связующему модифицирующие добавки. Изменения коэффициента размягчения брикетов от вида добавок коррелируют с полученными результатами по водопоглощению.

Для придания брикетам водостойкости использовали еще один прием — термообработку топливных брикетов [11]. Термообработку брикетов проводили при температурах от 100 до 200°C. Время термообработки от 0.5 до 3.0 ч. На рис. 3 приведена диаграмма изменения коэффициента размягчения топливных брикетов на связующем с мелассой при различных температурах и про-

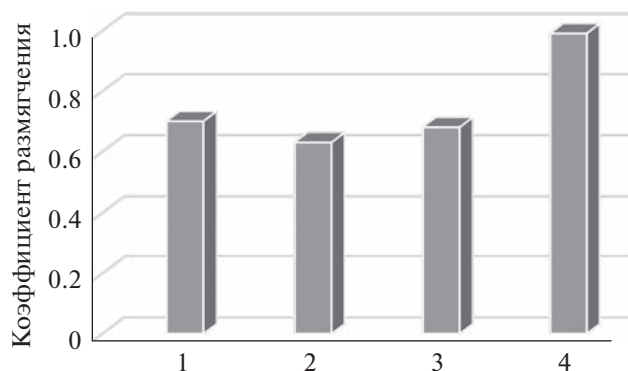


Рис. 2. Изменение коэффициента размягчения топливных брикетов в зависимости от вида добавок: 1 — кубовые остатки органического синтеза; 2 — карбидный ил; 3 — фильтрационный осадок; 4 — кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот.

должительности времени обработки. Термообработка обеспечивает брикетам влагоустойчивость и водостойкость. Однако с повышением температуры и продолжительности времени термообработки коэффициент размягчения может снижаться. Экспериментально было установлено, что необходимые и достаточные показатели водостойкости достигаются при температурах 150 и 170°C при продолжительности термообработки 1.0 и 1.5 ч. С экономической точки зрения предпочтительнее термообработка топливных брикетов при температуре 150°C в течение 1 ч.

Из полученных результатов следует, что наибольшее значение коэффициента размягчения отмечается при введении в состав топливного брикета кубовых остатков дистилляции натуральных жирных кислот. Термическая обработка также повышает водостойкость топливных брикетов. Однако с экономической точки зрения целесообразнее использовать кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот.

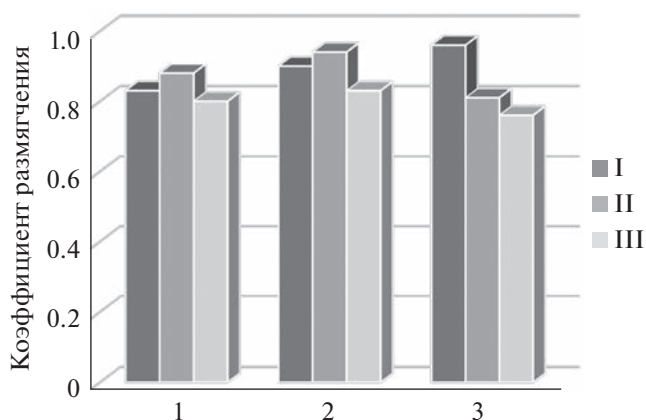


Рис. 3. Изменение коэффициента размягчения топливных брикетов в зависимости от температурного режима: 1 — 150°C; 2 — 170°C; 3 — 200°C; время воздействия (ч.): I — 1.0; II — 1.5; III — 2.0.

Таблица 2. Технические характеристики топливных брикетов экспериментальных партий

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива (W_t^r), %	3.8–5.7
Зольность (A^d), %	6.4–18.1
Выход летучих веществ (V^{daf}), %	3.2–5.5
Механическая прочность при испытании сбрасыванием ($R_{сб}$), %	98.4–99.8
Механическая прочность на сжатие ($R_{сж}$), МПа	12.0–36.3
Коэффициент размягчения (показатель водостойкости)	0.65–0.99
Низшая теплота сгорания рабочего топлива (Q_t^r), МДж/кг	23.27–29.05
Высшая теплота сгорания рабочего топлива (Q_t^r), МДж/кг	28.38–34.29
Массовая доля общей серы (S_t^d), %	0.53–0.86
Массовая доля хлора (Cl^d), %	0.025–0.030
Массовая доля мышьяка (As^d), %	0.0013–0.0015

лот для обеспечения водостойкости топливных брикетов. Кубовые остатки дистилляции натуральных жирных кислот в составе топливного брикета создают гидрофобизирующий и пластифицирующий эффект. За счет их пластифицирующего эффекта уменьшается трение между компонентами шихты, облегчается их перемешивание и сокращается время приготовления шихты.

Показатели качества топливных брикетов, предназначенных для использования, как топлива на внутреннем рынке, как альтернатива рядовому углю, приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кубовые остатки в составе брикета создают объемную гидрофобизацию брикетной композиции и, как следствие, обеспечивают водостойкость брикетов. Однако такая добавка не предотвращает гигроскопичность мелассы при хранении брикетов в условиях повышенной влажности. Вследствие гигроскопичности мелассы топливные брикеты в условиях повышенной влажности поглощают влагу из окружающего воздуха и теряют прочность вплоть до разрушения. Это явление носит обратимый характер. При снижении влажности среды прочность брикетов может восстановиться.

Достижение повышенных прочностных свойств топливного брикета достигается за счет взаимодействия гашеной извести и кальцийсодержащих веществ, содержащихся в фильтрационном осадке, с сахарами мелассы с образованием комплексных нерастворимых органоминеральных соединений, устойчивых к колебаниям влажностного и температурного режима окружающей среды, и обеспе-

чивающим необходимые физико-механические свойства и качество топливных брикетов. Преимущество использования этого отхода состоит в том, что он не требует предварительной подготовки, смешивается с мелассой в любых соотношениях при комнатной температуре, понижает вязкость мелассы. Образующаяся затворяющая смесь равномерно распределяется на поверхности частиц, обволакивая все компоненты, придает пластичность формуемой шихте и обеспечивает хорошую формуемость и высокую прочность брикета-сырца после прессования, стабилизирует прочность брикетов в условиях повышенной влажности. Однако водостойкость таких брикетов недостаточна для транспортировки их в упакованном виде.

Наилучшие результаты по влагоустойчивости и водостойкости топливных брикетов достигаются при сочетании мелассы с добавкой отвердителем — фильтрационным осадком и гидрофобизирующей добавкой — кубовыми остатками дистилляции натуральных жирных кислот [12, 13]. В составе кубовых остатков содержатся высшие жирные кислоты с C_{12} — C_{20} и выше. Гидрофильные группы ($-COOH$ и $-COONa$) высших жирных кислот взаимодействуют с оксидом кальция и карбонатом кальция, содержащимся в фильтрационном осадке, образуя на поверхности частиц тонкие слои нерастворимых в воде кальциевых солей, обладающих гидрофобными свойствами. Такие образования препятствуют проникновению влаги к частицам топливного брикета и поглощению паров воды из воздуха. Эти соединения также не подвержены разложению при воздействии ультрафиолетовых лучей и перепадах температур. Одно из свойств кубовых остатков заключается в

повышении интенсивности взаимодействия органических связующих (в данном случае — меласы) с веществами минерального происхождения: а именно, углеродсодержащими компонентами шихты топливного брикета: антрацитовым штыбом, угольным шламом. Это увеличивает количество новообразований, ответственных за прочность топливной композиции. В результате образуется устойчивая связь в системе “адсорбент—адгезив”. Дополнительное упрочнение брикетов достигается также за счет образования нерастворимых соединений кальция при взаимодействии кубовых остатков с карбонатами и оксидами фильтрационного осадка.

При термообработке в структуре топливной композиции происходят физико-химические превращения, которые влекут за собой изменение структуры материала, возникновение связей конденсационно-кристаллизационного типа, образующих нерастворимые продукты твердения и придающих композиции водостойкость и влагуустойчивость. Однако при высоких температурах обработки происходит дегидратация новообразований, возрастает вероятность деструктивных изменений, снижается плотность и повышается пористость структуры материала. Эти факторы снижают водостойкость и влагуустойчивость брикетов.

Структурообразование топливной композиции основано на принципах физико-химической механики дисперсных систем [14]. Образование устойчивого структурного каркаса обусловлено проявлением сил механического, молекулярного, капиллярного взаимодействия и сил поверхностного натяжения [15]. В начальный период твердения появляются связи коагуляционного типа. По мере уплотнения и упрочнения эти связи переходят в конденсационно-кристаллизационные и кристаллизационные, обеспечивающие высокие значения технических характеристик топливных брикетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования подтверждают целесообразность брикетирования мелкозернистых угольных отходов, практически неиспользуемых, но потенциально пригодных для получения кускового топлива. Потребность в твердом топливе неуклонно возрастает. Композиционное топливо из потенциально горючих отходов может пополнить угольно-сырьевую базу, уменьшить дефицит угля для топочных устройств коммунально-бытового сектора и тепловых агрегатов промышленной энергетики, быть предметом экспорта. Продукция ориентирована на любого потребителя с учетом, как его покупательной способности, так и имеющихся в наличии различных по устройству тепловых агрегатов и котлов, включая тепловые агрегаты передвижных установок

по выработке электроэнергии. Использование для брикетирования углеродсодержащего техногенного сырья отходов сахарно-свекловичного производства и органического синтеза способствует снижению себестоимости топливной продукции. Топливные брикеты — это экономичное, калорийное, транспортабельное и удобное к употреблению кусковое топливо для нужд населения и промышленных предприятий. Потребность в облагороженном топливе высокая, производство его перспективно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственное задание в области научной деятельности, научный проект № FENW-2023—0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фуфаева М.С., Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Буяков А.С. // ХТТ. 2021. № 3. С. 24. <https://doi.org/10.31857/S0023117721030063>
2. Попов С.Н., Буренина О.Н., Николаева Л.А., Соловьев Т.М. // ХТТ. 2018. № 4. С. 69. <https://doi.org/10.1134/S0023117718040096>
3. Александрова Т.Н., Рассказова А.В. // Записки Горного института. 2016. Т. 220. С. 573. <https://doi.org/10.18454/PMI.2016.4.573>
4. Папин А.В., Игнатова А.Ю., Нефедов А.В., Черкасова Т.Г. // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. 2015. № 5. С. 43.
5. Шувалов Ю.В., Тарасов Ю.Д., Никулин А.Н. // Горно-информационный бюллетень. 2011. № 8. С. 243.
6. Попов Е.М. Обоснование и разработка малотоксичного связующего и технологии производства на его основе бездымных угольных брикетов из антрацитовых штыбов. Автореф. дис. канд. техн. наук. М.: ИПКОН РАН, 2021. 23 с.
7. Нифонтов Ю.А. Обогащение руд. 2020. № 6. С. 41.
8. Николаева Л.А., Попов С.Н. // Изв. вузов. Горный журнал. 2013. № 3. С. 127.
9. Абдрахманов Е.С., Бозымбаев Г.Д., Нургалиева М.С. // Наука и техника Казахстана. 2011. № 1—2. С. 7.
10. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра. 1983. 301 с.
11. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. // ХТТ. 2015. № 5. С. 25. [Solid Fuel Chemistry, 2015. V. 49. № 5. P. 289. <https://doi.org/10.3103/S361521915050043>. <https://doi.org/10.7868/S0023117715050047>
12. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. Состав для получения топливного брикета. Пат. 2629365 РФ // Б.И. 2017. № 25. С. 8.
13. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. Состав для получения водостойкого топливного брикета. Пат. 2785437 РФ // Б.И. 2022. № 34. С. 10.
14. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. тр. М.: Наука, 1979. 384 с.
15. Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых. Одесса. Лидыбь. 1990. 296 с.

УДК 537.311.322

ОЦЕНКА ЭМПИРИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ МЭЗОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕПОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2023 г. А. А. Ершов^{1,2,*}, А. В. Дмитриев^{3,**}, А. А. Ершова^{2,***}

¹ФГБУН Институт математики и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

²ФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”,
620002 Екатеринбург, Россия

³ФГБОУ ВО “Челябинский государственный университет”, 454001 Челябинск, Россия

*e-mail: ale10919@yandex.ru

**e-mail: avdm@yandex.ru

***e-mail: anya.erygina@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Проведен расчет зависимости температуры минимума удельного электрического сопротивления от размеров блоков мозаики искусственного графита марки ГМЗ на основе изотропного кокса. Использована цепочечная модель электрического подключения ламелярных структурных элементов (графитовых чешуек). Показано соответствие расчетных результатов с эмпирической формулой Мэзона. Рассмотрены два случая: случай независимости размеров блоков мозаики и анизотропии ламелярных структурных элементов и случай, когда размеры блоков мозаики пропорциональны анизотропии ламелярных структурных элементов.

Ключевые слова: *цепочечная модель, поликристаллический графит, удельное электрическое сопротивление, изотропный кокс, формула Мэзона, ламелярный структурный элемент*

DOI: 10.31857/S0023117723050031, EDN: GTKNEG

ВВЕДЕНИЕ

Искусственный графит представляет собой поликристаллический графит со специально спроектированными характеристиками. Широкое применение искусственных графитов в электротермических промышленных агрегатах, а также в качестве легкого и прочного конструкционного материала (в том числе в виде основного компонента композитного материала) обуславливает необходимость современных исследований их свойств и структуры [1–6].

Одна из важнейших характеристик микроструктуры поликристаллического графита — средний диаметр кристаллитов L_a в базисной плоскости [7] или, иначе говоря, размер блоков мозаики. В случае, когда чувствительность рентгенографических методов оказывается недостаточной (для $L_a > 1000$ А), целесообразно применять оценки L_a по экстремальным точкам теплопроводности и удельного электрического сопротивления (УЭС). Как отмечается в [8], эти методы удовлетворительно согласуются с друг другом. Кроме того, средний диаметр кристалли-

тов (размер блоков мозаики) можно определить по магнетосопротивлению [9, 10].

В статье рассмотрен метод определения L_a по температуре, при которой достигается минимум УЭС искусственного графита. Этот метод заключается в том, что средний диаметр кристаллитов можно рассчитать по формуле, предложенной Мэзоном [11, 12]:

$$L_a = \frac{1}{aT_{\min}^2}, \quad (1)$$

где $T_{\min}$ — температура минимума температурной зависимости УЭС, $a = 0.143 \times 10^{-4}$ мкм⁻¹ К⁻² — коэффициент пропорциональности.

Кинчин [13] экспериментально подтвердил формулу (1) для образцов, изготовленных из американского кокса Кендалла. Исследованиями Луткова [14, с. 70] установлено, что формула (1) является универсальной, т.е. она справедлива как для графитов на основе композиций нефтяной кокс — каменноугольный пек, так и для пироли- тического графита.

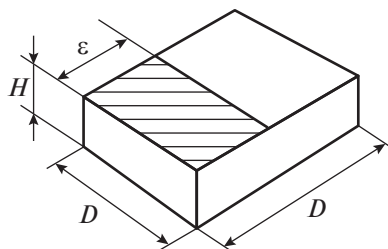


Рис. 1. Чешуйка графита в форме параллелепипеда.

Отметим также, что в монографии [15, с. 144] формула (1) записана в несколько ином, но полностью эквивалентном виде:

$$L_a = \frac{\alpha}{T_{\min}^2}, \quad (2)$$

где $\alpha = 7 \times 10^4$ мк·К² — коэффициент пропорциональности. В дальнейшем, в силу более удобного “круглого” значения коэффициента пропорциональности, будет использован именно этот вид.

Цель статьи — проверка цепочечной модели проводимости поликристаллического графита [16, 17]. Формула Мэзона получена до разработки цепочечной модели пластинчатого поликристалла графита, поэтому важно ее вывести на основе математического моделирования в рамках этой модели. Данная модель представляет поликристалл графита в виде агрегации ламелярных структурных элементов (в ряде случаев, графитовых чешуек), состоящих, в свою очередь, из блоков мозаики (кристаллитов) меньшего масштаба. Для таких структур важно получить математические зависимости между интегральными свойствами и параметрами унимодальных элементов микроструктуры. С этой целью ранее был произведен расчет размеров блоков мозаики [17] и анизотропии графитовых чешуек [10]. Настоящее исследование открывает перспективы теоретического выражения эмпирического коэффициента α в формуле (2) через параметры микроструктуры поликристаллического графита, такие как анизотропия, анизотропия чешуек и средний эффективный диаметр кристаллитов в базисной плоскости.

Отметим, что в данной работе не рассматривались крупночешуйчатые графиты с существенным температурным растрескиванием, так как оно меняет температурную зависимость УЭС поликристаллического графита [18]. Напротив, для калибровки расчетов по модели пластинчатого поликристалла графита использован искусственный графит на основе кокса КНПС. Этот кокс относят к изотропным, и температурная зависимость УЭС у искусственного графита на основе кокса КНПС остается неизменной при вариации плотности исследуемых образцов, поэтому для таких материалов возможно определение разме-

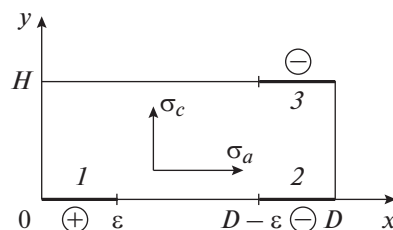


Рис. 2. Возможные расположения пятен контактов на структурных элементах цепочечной модели.

ров блоков с использованием эмпирической формулы Мэзона.

ЦЕПОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА

Представление о протекании электрического тока в поликристалле графита в соответствии с цепочечной моделью приведено в [11, рис. 3.20], математическое описание цепочечной модели было изложено в [16]. В дальнейшем данная модель была применена для усовершенствования методики определения размеров кристаллитов по магнетосопротивлению [10] и моделирования температурного растрескивания искусственного графита [18]. В [17] данная модель была дополнена важной поправкой на УЭС параллельно графитовой плоскости, учитывающей размер блоков мозаики. Без этой поправки размер кристаллитов никак не сказывался бы на общем УЭС модели поликристалла графита и настоящее моделирование формулы Мэзона было бы невозможно.

Кратко напомним описание цепочечной модели электрической проводимости поликристалла графита. Согласно этой модели, пластинчатый поликристалл графита представляется в виде множества проводящих цепочек. Звеньями этих цепочек будем считать графитовые чешуйки (ламели) в форме параллелепипедов (рис. 1) с эффективными средними размерами $D \times D \times H$. Для них выделяют два основных вида подключения: подключение контактов по одну сторону основания 1–2 и подключение по противоположным сторонам оснований 1–3 (рис. 2).

Через P_3 обозначим вероятность того, что случайно взятая чешуйка имеет подключение вида 1–3. Иначе говоря, это доля графитовых чешуек в материале, подключенных с протеканием электрического тока наискосок от направления слоев графита. Тогда среднее сопротивление одной чешуйки

$$\bar{r} = (1 - P_3) \cdot r_1 + P_3 \cdot r_2, \quad (3)$$

где r_1 — электрическое сопротивление чешуйки при подключении контактов с одной стороны,

r_2 — электрическое сопротивление чешуйки при подключении контактов наискосок.

Благодаря унимодальной форме модельных чешуек в виде параллелепипедов величины r_1 и r_2 можно вычислить в виде сумм рядов, решив для этого краевую задачу Неймана в прямоугольнике методом Фурье, что и было осуществлено в [16]. Далее, в [17, 18] с помощью аккуратных аппроксимаций сумм рядов из формулы (3) была получена следующая теоретическая формула для УЭС поликристаллического графита:

$$\rho^* = K \cdot S(\epsilon) \cdot \left[\chi \left(v^{-1} \eta^{-0.5} \right) + v^{-1} \eta^{-0.5} \ln \left(\frac{D}{\epsilon} \right) + v^{-2} \eta^{-1} \cdot P_3 \right], \quad (4)$$

где ρ^* — УЭС поликристаллического графита, Ом·мк; K — коэффициент на текстуру; $S(\epsilon)$ — коэффициент на плотность; $\chi(\mu) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{th} \left(\frac{1.2}{\mu} - \frac{\mu^2}{9} \right) \right)$ — срезающая функция; $\eta = \rho_a / \rho_c$ — анизотропия чешуек; ρ_a — УЭС графитовых чешуек параллельно графитовой плоскости, Ом·мк; ρ_c — УЭС графитовых чешуек перпендикулярно графитовой плоскости, Ом·мк; $v = D/H$ — анизометрия чешуек, D — эффективный средний размер чешуек, мк; H — эффективная средняя толщина чешуек, мк; ϵ — эффективный линейный размер электрических контактов между чешуйками, мк; P_3 — доля чешуек, подключенных по противоположным сторонам оснований.

Теоретическая оценка коэффициентов K и $S(\epsilon)$ была проведена в [17]. В качестве значений $\rho_a = \rho_a(T)$ и $\rho_c = \rho_c(T)$, зависящих от температуры T , в работах [16] и [17] использовались данные для квазимонокристалла пирографита [19, табл. IV–24] с поправкой на размер блоков мозаики L_a .

В соответствии с оценкой $L_a = 2$ мк для квазимонокристалла пирографита, оценкой $L_p = 0.07$ мк при температуре $T = 300$ К [20, 21] и формулой Маттисена [22–24]

$$\rho_a = C \cdot (L_p^{-1} + L_a^{-1}),$$

где L_p и L_a — длина свободного пробега при рассеянии носителей заряда на фонах и на границах мозаики, C — некоторый коэффициент пропорциональности, в работе [17] была приведена следующая формула для УЭС кристаллитов в базисной плоскости:

$$\begin{aligned} \rho_a(T, L_a) &= 0.04 \cdot (0.025 \cdot T + L_a^{-1}) = \\ &= 0.001 \cdot T + 0.04 \cdot L_a^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

С учетом последней формулы зависимость УЭС поликристаллического графита от температуры имеет следующий вид:

Таблица 1. Удельное электрическое сопротивление отожженного пирографита (квазимонокристалла) УПВ-1Т параллельно и перпендикулярно графитовой плоскости

T , К	УЭС параллельно графитовой плоскости для УПВ-1Т, Ом·мк	УЭС перпендикулярно графитовой плоскости для УПВ-1Т, Ом·мк
300	0.6	2100
400	0.7	1650
500	0.8	1300
600	0.9	1050
700	1.0	850
800	1.1	700
900	1.2	570
1000	1.3	470
1500	1.8	180
2000	2.3	120
2500	2.8	80

$$\begin{aligned} \rho^*(T) &= K \cdot S(\epsilon) \cdot \rho_a(T, L_a) \cdot \left[\chi \left(v^{-1} \sqrt{\frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + v^{-1} \sqrt{\frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)}} \ln \left(\frac{D}{\epsilon} \right) + v^{-2} \frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)} \cdot P_3 \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где $\rho_a(T, L_a)$ определяется формулой (5), а $\rho_c(T)$ — по табл. 1 [19, табл. IV–24].

Кроме того, при описании цепочечной модели необходимо обозначить два случая, которые будут рассмотрены ниже. Первый заключается в том, что в графитовом коксе, на основе которого создается исследуемый материал, анизометрия образующихся графитовых чешуек v никак не зависит от размера кристаллитов L_a . Второй случай предполагает, что условия, снижающие анизометрию чешуек v , также уменьшают средний размер кристаллитов L_a в той же базисной плоскости. Оба условия являются лишь предположением. Более того, в следующем разделе мы рассмотрим обратную задачу: какой должна быть зависимость $v = v(L_a)$ для наиболее точного выполнения формулы Мэзона (2).

ПРОВЕРКА СООТВЕТСТВИЯ ЦЕПОЧНОЙ МОДЕЛИ ФОРМУЛЕ МЭЗОНА ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННОГО ГРАФИТА МАРКИ ГМЗ НА ОСНОВЕ ИЗОТРОПНОГО КОКСА КНПС

В качестве параметров микроструктуры поликристаллического графита использовали значе-

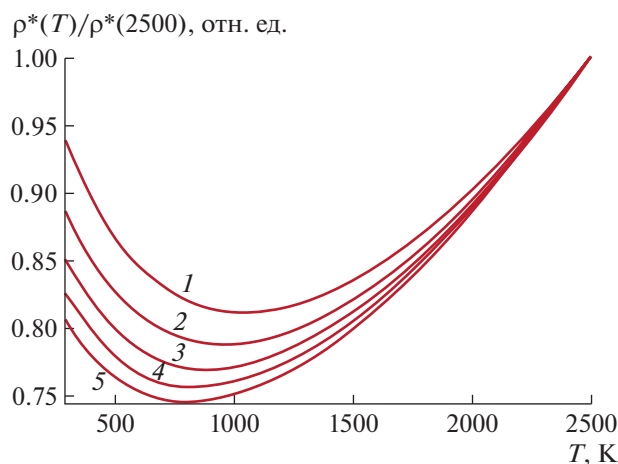


Рис. 3. Зависимость $\rho^*(T)$ при различных эффективных средних размерах кристаллитов: 1 – $L_a = 0.06$ мк; 2 – $L_a = 0.08$ мк; 3 – $L_a = 0.10$ мк; 4 – $L_a = 0.12$ мк; 5 – $L_a = 0.14$ мк.

ния, ранее подобранные для графита марки ГМЗ в работе [11], а именно: $P_3 = 0.25$, $\nu = 26.2$, $\varepsilon/D = 1/4$.

При изменении параметра L_a у температурной зависимости $\rho^*(T)$, определяемой формулой (6), изменяется точка минимума $T_{\min}$ (рис. 3).

В результате можно построить зависимость $L_a = L_a(T_{\min})$ и сравнить ее с эмпирической формулой Мэзона (рис. 4).

При этом расхождение зависимостей $L_a(T_{\min})$, вычисленных с помощью цепочечной модели и формулы Мэзона, вполне укладывается в наблюдаемое. Например, по данным работы [11] средний диаметр кристаллитов кокса КНПС составляет 0.127 мк, а по формуле Мэзона можно вычислить $L_a = 7 \times 10^4 / 700^2 = 0.143$ мк. Степень погрешности формулы Мэзона также можно оценить по [8, рис. 2]. Для ГМЗ – типичного представителя искусственных графитов на основе изотропных коксовых теоретическая зависимость $T_{\min} = T_{\min}(L_a)$, вычисленная с применением цепочечной модели, хорошо согласуется с эмпирической формулой Мэзона.

Тем не менее можно добиться большего соответствия, если, например, заменить анизометрию $\nu = 26.2$ на $\nu = 28$ (рис. 5).

Отметим, что соответствия, изображенные на рис. 4 и рис. 5, были получены при условии $\nu = \text{const}$. А если решить обратную задачу по максимальному совпадению температурных зависимостей УЭС для графита ГМЗ и цепочечной модели, то ее приблизительным решением будет являться

$$\nu(L_a) = 28 + 15 \cdot (L_a - 0.12). \quad (7)$$

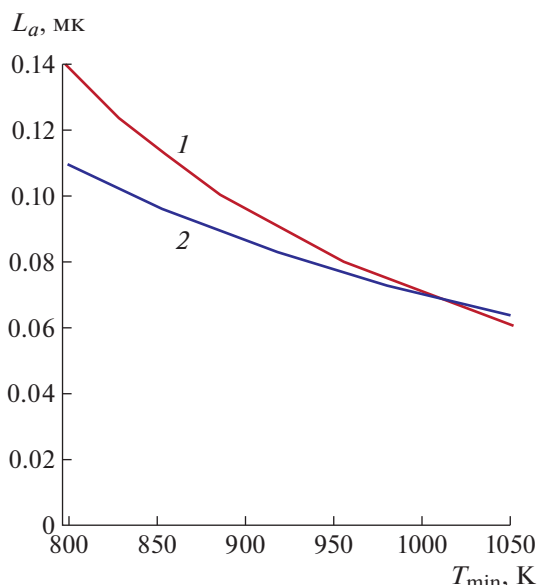


Рис. 4. Сравнение зависимости $T_{\min}(L_a)$, вычисленной по цепочечной модели, с эмпирической формулой Мэзона: 1 – по цепочечной модели (6); 2 – по формуле (2).

При выполнении зависимости (7) получаем практически точное совпадение зависимостей $T_{\min}(L_a)$, вычисленных по цепочечной модели и по эмпирической формуле Мэзона (рис. 6).

Отметим, что качественный характер зависимости (8) совпадает с результатами работы [10] о вычислении размеров блоков мозаики по магне-

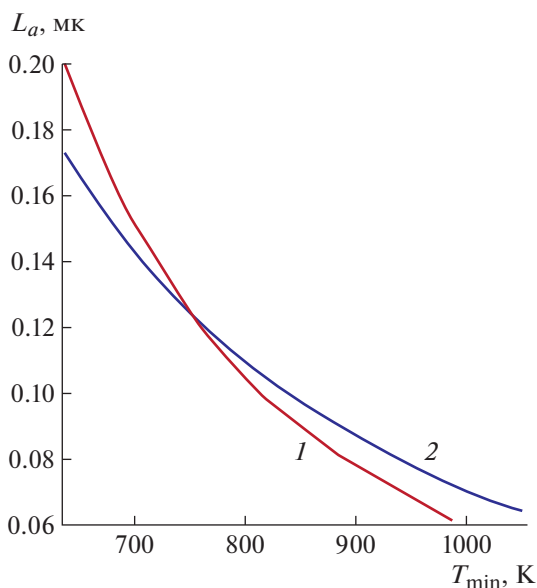


Рис. 5. Сравнение зависимости $T_{\min}(L_a)$, вычисленной по цепочечной модели, с эмпирической формулой Мэзона при анизометрии $\nu = 28$: 1 – по цепочечной модели (6); 2 – по формуле (2).

тосопротивлению: анизотропия ν растет вместе с ростом размеров блоков мозаики. Хотя количественные результаты вычисления анизотропии по магнетосопротивлению [10, табл. 1] существенно отличаются от оценки $\nu = 26.2$, полученной в [17, табл. 3].

СЛОЖНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКОГО ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ В ФОРМУЛЕ МЭЗОНА

Интересной теоретической задачей представляется выражение константы α из формулы Мэзона (2) через параметры микроструктуры поликристалла графита, участвующие в описании цепочечной модели. Такое выражение может позволить объяснить или хотя бы оценить устойчивость значения α к изменениям этих параметров. Кроме того, поскольку известно, что $\alpha(\nu, P_3, \varepsilon) \approx 7 \times 10^4$ мк·К², то это уравнение можно будет использовать для выражения неизвестных параметров микроструктуры через известные.

Выражение α через параметры микроструктуры поликристалла можно произвести по формуле $\alpha = L_a \cdot T_{\min}^2(L_a, \nu, P_3, \varepsilon)$, в которой $T_{\min}$ вычисляется из уравнения (необходимого условия экстремума функции)

$$\frac{d\rho^*(T)}{dT} = 0, \quad (8)$$

где $\rho^*(T)$ определяется формулой (6). Однако такое выражение будет не только крайне громоздко, но и, скорее всего, неявным, поэтому рассмотрено приближенное выражение α через ν , P_3 и ε , после отбрасывания несущественных слагаемых из уравнения (8).

Для этого формула (7) для УЭС будет записана как

$$\rho^*(T) = K \cdot S(\varepsilon) \cdot (\varepsilon_1(T) + \varepsilon_2(T) + \varepsilon_3(T)), \quad (9)$$

$$\text{где } \varepsilon_1(T) = \rho_a(T, L_a) \chi \left(\nu^{-1} \sqrt{\frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)}} \right), \quad \varepsilon_2(T) = \nu^{-1} \sqrt{\rho_a(T, L_a) \rho_c(T)} \cdot \ln \left(\frac{D}{\varepsilon} \right), \quad \varepsilon_3(T) = \nu^{-2} P_3 \rho_c(T).$$

Соответственно, уравнение (8) примет вид

$$\varepsilon'_1(T) + \varepsilon'_2(T) + \varepsilon'_3(T) = 0. \quad (10)$$

Далее можно максимально упростить уравнение (10).

Во-первых, при температурах минимума УЭС (при $T > 700$ К) срезающая функция

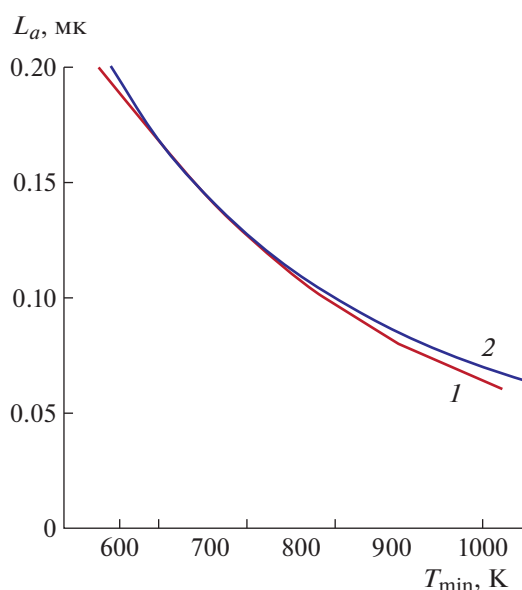


Рис. 6. Сравнение зависимости $T_{\min}(L_a)$, вычисленной по цепочечной модели при выполнении зависимости (7) с эмпирической формулой Мэзона: 1 — по цепочечной модели (6) с учетом (7); 2 — по формуле (2).

$$\chi \left(\nu^{-1} \sqrt{\frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)}} \right) \approx 1,$$

а

$$\varepsilon_1(T) = \rho_a(T, L_a) = k \cdot T + b \cdot L_a^{-1}, \quad (11)$$

где $k = 10^{-3} \frac{\text{Ом} \cdot \text{мк}}{\text{К}}$, $b = 0.04 \text{ Ом} \cdot \text{мк}^2$. Соответственно, $\varepsilon'_1(T) = k$.

Во-вторых, зависимость $\rho_c(T)$, заданную табл. 1, можно аппроксимировать функцией

$$\hat{\rho}_c(T) = 2100 \exp(-0.00244(T - 300)) + 4.35 \times 10^{-7} (T - 300)^2.$$

Однако поскольку такая функция имеет относительно громоздкую производную, то зависимость $\rho_c(T)$ приближена с помощью более “простой” экспоненты:

$$\rho_c(T) \approx 850 \cdot \exp(-0.002 \cdot (T - 700)) = c_0 \cdot e^{-\lambda T}, \quad (12)$$

где $c_0 \approx 3447 \text{ Ом} \cdot \text{мк}$; $\lambda \approx 2 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Такое приближение хорошо аппроксимирует зависимость $\rho_c(T)$ только в районе температур 700 К, т.е. в области минимума УЭС, но для решения уравнения (10) этого достаточно. Тогда

$$\varepsilon'_3(T) = -\lambda \nu^{-2} P_3 c_0 \cdot e^{-\lambda T}.$$

В-третьих, несмотря на то что вклад от контактного сопротивления относительно мало меняется при изменении температуры [16, раздел 3], слагаемое $\varepsilon'_2(T)$ из уравнения (10) как несущее

ственное отбросить нельзя, поскольку это единственное слагаемое, зависящее от L_a .

Используя формулы (11) и (12), можно вычислить:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_2(T) &= v^{-1} \cdot \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) \times \\ &\times \frac{(\rho_a(T, L_a))'_T \rho_c(T) + \rho_a(T, L_a) \rho'_c(T)}{2\sqrt{\rho_a(T, L_a) \rho_c(T)}} = \\ &= v^{-1} \cdot \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) \cdot \sqrt{c_0} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{2}T\right) \times \\ &\times \left(\frac{k}{\sqrt{kT - bL_a^{-1}}} - \lambda\sqrt{kT - bL_a^{-1}}\right).\end{aligned}$$

Суммированием производных $\varepsilon'_1(T)$, $\varepsilon'_2(T)$ и $\varepsilon'_3(T)$, из (10) получено уравнение относительно температуры $T = T_{\min}$:

$$\begin{aligned}k - \lambda v^{-2} P_3 c_0 \cdot e^{-\lambda T} + v^{-1} \cdot \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) \cdot \sqrt{c_0} \times \\ \times \exp\left(-\frac{\lambda}{2}T\right) \cdot \left(\frac{k}{\sqrt{kT - bL_a^{-1}}} - \lambda\sqrt{kT - bL_a^{-1}}\right) = 0.\end{aligned}\quad (13)$$

Данное уравнение фактически является квадратным уравнением относительно $\sqrt{kT - bL_a^{-1}}$, один из корней которого соответствует температуре $T = T_{\min}$, а второй легко отбрасывается, так как является отрицательным. В итоге из уравнения (13) получено, что

$$\sqrt{kT_{\min} - bL_a^{-1}} = \frac{k - \lambda v^{-2} P_3 c_0 \cdot e^{-\lambda T_{\min}} + \sqrt{(k - \lambda v^{-2} P_3 c_0 \cdot e^{-\lambda T})^2 + 4\lambda k v^{-2} \cdot \ln^2\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) \cdot c_0 \cdot e^{-\lambda T_{\min}/2}}}{2\lambda v^{-1} \cdot \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) \cdot \sqrt{c_0} \cdot e^{-\lambda T_{\min}/2}}.$$

Отсюда легко выразить

$$L_a = b \left(k T_{\min} - \left(\frac{k - \lambda v^{-2} P_3 c_0 \cdot e^{-\lambda T_{\min}} + \sqrt{(k - \lambda v^{-2} P_3 c_0 \cdot e^{-\lambda T})^2 + 4\lambda k v^{-2} \cdot \ln^2\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) \cdot c_0 \cdot e^{-\lambda T_{\min}/2}}}{2\lambda v^{-1} \cdot \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) \cdot \sqrt{c_0} \cdot e^{-\lambda T_{\min}/2}} \right)^2 \right)^{-1}. \quad (14)$$

Очевидно, что аппроксимация выражения (14) и сопоставление результата с формулой Мэзона (2) для аналитического выражения постоянной α являются непростой математической задачей, требующей отдельного исследования.

ВЫВОДЫ

Использование математического моделирования позволяет через задание параметров микроструктуры описать такое свойство, как температурная зависимость УЭС и ее изменение при вариации размера блоков мозаики как параметра. Математически также подтверждается эмпирическая формула Мэзона, устанавливающая связь между размером блоков мозаики и температурой минимума на температурной зависимости УЭС поликристалла графита.

Наилучших результатов моделирования можно добиться, если принять естественное предположение, что с увеличением анизотропии графитовых чешуек размеры кристаллитов, их составляющих, в среднем также растут. Возможно, анизотропия кристаллитов коррелирует с анизотропией более крупных структурных элементов, таких как графитовые чешуйки.

Получение аналитического выражения эмпирической постоянной $\alpha = 7 \times 10^4$ мк·К² через параметры микроструктуры поликристалла графита затруднено, но дальнейшие исследования теоретической зависимости $T_{\min} = T_{\min}(L_a)$ и сравнения ее с формулой Мэзона могут решить этот вопрос.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках исследований, проводимых в Уральском математическом центре при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер соглашения 075-02-2023-913).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. М.: Наука, 1966. 228 с.
2. Pedraza D.F., Klements P.G. // Carbon. 1993. V. 31. № 6. P. 951.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90197-I](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90197-I)
3. Iwashita N., Imagawa H., Nishiumi W. // Carbon. 2013. V. 61. P. 602.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.042>

4. Kyaw S.T., Tanner D.W.J., Becker A.A., Sun W., Tsang D.K.L. // *Proc. Mater. Sci.* 2014. V. 3. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.06.009>
5. Freeman H., Jones A., Ward M., Hage F., Tzelepi N., Ramasse Q., Scott A., Brydson R. // *Carbon*. 2016. V. 103. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.011>
6. Shen K., Cao X., Huang Z., Shen W., Kang F. // *Carbon*. 2021. V. 177. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.055>
7. Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К. // *Заводск. лаб.* 1973. № 10. С. 1201.
8. Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К. // *Конструкционные материалы на основе графита: сборник научных трудов НИИГрафит.* М.: Металлургия, 1969. № 4. С. 59.
9. Дмитриев А.В. // *ХТТ*. 2012. № 5. С. 34. [*Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 5, p. 310. <https://doi.org/10.3103/S0361521912050035>]
10. Дмитриев А.В., Ершов А.А. // *Математическое моделирование*. 2020. Т. 32. № 1. С. 100. [*Mathematical Models and Computer Simulations*, 2020, vol. 12, iss. 5, p. 740. <https://doi.org/10.1134/S2070048220050051>]
<https://doi.org/10.20948/mm-2020-01-07>
11. Mason I.B. // *Proceeding of the fourth conference on carbon* (Edited by S. Mrozowski). Oxford: Pergamon Press, 1960. P. 60. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90228-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90228-1)
12. Лутков А.И., Вяткин С.Е., Дымов Б.К., Волга В.И., Лукина Э.Ю. // *Конструкционные материалы на основе графита: сборник научных трудов НИИГрафит.* М.: Металлургия, 1965. № 2. С. 88.
13. Kinchin G.H. // *Proc. Roy. Soc. Lond. A*. 1953. V. 217. № 1128. P. 9. <https://doi.org/10.1098/rspa.1953.0043>
14. Лутков А.И. *Тепловые и электрические свойства углеродных материалов.* М.: Металлургия, 1990. 175 с.
15. Дмитриев А.В. *Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов: монография.* Челябинск: ЧГПУ, 2005. 198 с.
16. Дмитриев А.В., Ершов А.А. // *Математическое моделирование*. 2016. Т. 26. № 10. С. 125. [*Mathematical Models and Computer Simulations*, 2017, vol. 9, p. 318. <https://doi.org/10.1134/S2070048217030061>]
17. Ершов А.А., Дмитриев А.В., Давлетов Д.Б. // *ХТТ*. 2021. № 6. С. 41. [*Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, no. 6, p. 391. <https://doi.org/10.3103/S0361521921060069>]
<https://doi.org/10.31857/S0023117721060062>
18. Дмитриев А.В., Ершов А.А. // *ХТТ*. 2018. № 4. С. 52. [*Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no. 4, p. 260. <https://doi.org/10.3103/S036152191804002X>]
<https://doi.org/10.1134/S0023117718040023>
19. Соседов В.П. *Свойства конструкционных материалов на основе углерода (справочник).* М.: Металлургия, 1975. 336 с.
20. Klein C.A. // *Rev. Modern Phys.* 1962. V. 34. № 1. P. 56. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.34.56>
21. Spain I.L. // *Chem. Phys. Carbon*. 1973. V. 8. P. 1. URL: https://www.google.ru/books/edition/Chemistry_Physics_of_Carbon/YLVP50Lxv3gC?hl=ru&gbpv=1&dq=isbn:0824717554&printsec=frontcover
22. Matthiessen A., Vogt C. // *Philos. Trans. R. Soc. London*. 1864. V. 154. P. 167. <https://doi.org/10.1098/rstl.1864.0004>
23. Reif-Acherman S. // *Proc. IEEE*. 2015. V. 103. № 4. P. 713. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2414487>
24. Klein C.A. // *J. Appl. phys.* 1962. V. 33. № 11. P. 3338. <https://doi.org/10.1063/1.1931167>

УДК 661.183: 552.577.2

ОЦЕНКА СВЯЗЫВАНИЯ Cs-137 ВЕРХОВЫМ ТОРФОМ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

© 2023 г. А. С. Орлов^{1,*}, И. Н. Зубов^{1,**}, Е. Ю. Яковлев^{1,***}, Н. И. Богданович^{2,****}

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова УрО РАН
(ФИЦКИА УрО РАН), 163002 Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова (САФУ), 163002 Архангельск, Россия

*e-mail: alseror@yandex.ru

**e-mail: zubov.ivan@fciarctic.ru

***e-mail: yakov24lev99@mail.ru

****e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Проведено исследование сорбционных свойств верхового торфа и продуктов его последовательной разборки, а также дана оценка связывания Cs-137 исследуемыми материалами. По результатам низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность пор исследуемых материалов варьируется в диапазоне от 1.48 до 5.96 м²/г, суммарный объем пор от 0.002 до 0.009 см³/г. Величина предельной адсорбции Cs-137 для исследуемого верхового торфа варьируется в диапазоне от 1 до 51 Бк/г, что существенно превышает фоновые значения активности Cs-137, определяемые в торфяной залежи, и указывает на высокую сорбционную емкость верховых торфяников по отношению к техногенным радионуклидам. Для производных торфа, полученных методом последовательной разборки, величины предельной сорбции составляют от 2 до 61 Бк/г в области исследуемого диапазона pH. Выявлено, что pH среды и природа сорбента – ключевые факторы, определяющие эффективность сорбции Cs-137. Установлено, что значения предельной сорбции Cs-137 для торфа и продуктов на его основе увеличиваются с ростом pH.

Ключевые слова: *верховой торф, структура торфа, химическая обработка, pH, сорбционные свойства, Cs-137*

DOI: 10.31857/S0023117723050055, EDN: GVDGBN

ВВЕДЕНИЕ

Торфяные залежи, как неотъемлемый компонент болотных экосистем, выполняют роль сложного геохимического барьера. Его функционирование обусловлено в первую очередь обилием в составе торфа органических соединений с большим количеством активных функциональных групп и развитой капиллярно-пористой структурой, что позволяет связывать и удерживать экотоксиканты различной природы, в частности радионуклиды атмосферных выпадений [1, 2]. Одним из них является Cs-137 (“радиоцезий”), поступивший в окружающую среду в результате радиационных аварий и испытаний ядерного оружия [3–5]. В настоящее время он составляет наибольшую активность среди техногенных радионуклидов и, как следствие, оказывает существенное влияние на радиоэкологическую обстановку. Cs-137 является геохимическим аналогом калия и имеет высокую биодоступность [6, 7], поэтому оказывает существенную дозовую нагрузку

на биоту [8, 9]. Снижение нагрузки возможно за счет естественного распада радионуклида, а также за счет уменьшения биодоступности либо удаления радиоцезия из природных объектов с помощью сорбционных материалов. На сегодняшний день наиболее внимание исследователей сосредоточено на вопросах связывания радиоцезия различными минеральными субстратами (глины, граниты, цеолиты и др.), при этом отмечается существенное влияние физико-химических условий, таких как pH, наличие конкурирующих ионов, гранулометрический и функциональный состав поглощающих материалов [10–14]. Для торфяных залежей подобные исследования, как правило, ограничены определением вертикального распределения Cs-137, с привязкой к историческим событиям, с акцентом на возможность его миграции [1, 15, 16], однако практически никак не учитывается роль торфа и отдельных его компонентов в иммобилизации Cs-137.

Таким образом, изучение связывания Cs-137 верховым торфом и его компонентами с оценкой

влияния рН является актуальной задачей как с точки зрения исследования процессов его миграции в природных средах, так и в рамках разработки новых сорбционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали образец верхового торфа низкой степени разложения, содержащий: битумы $4.40 \pm 0.07\%$; гуминовые кислоты (ГК) $13.89 \pm 0.40\%$; фульвовые кислоты (ФК) $7.76 \pm 0.21\%$; легкогидролизуемые вещества (ЛГВ) $36.54 \pm 0.02\%$; трудногидролизуемые вещества (ТГВ) $12.64 \pm 0.09\%$; негидролизуемые вещества $24.77 \pm 0.04\%$.

В качестве сорбционных материалов использовали образец верхового торфа и его производные, полученные методом последовательной разборки согласно [17]. Образец 1 — исходный верховой торф; 2 — торф, обработанный этилацетатом, для удаления фракции битумов; 3 — гумин (остаток торфа, последовательно обработанного этилацетатом и щелочью); 4 — гумин, обработанный разбавленной кислотой; 5 — негидролизуемый остаток.

Анализ пористой структуры торфа и продукта его последовательной разборки проводился методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости *ASAP 2020 MP (Micromeritics, USA)*. Предварительно образцы подвергали дегазации при температуре 110°C в течение 2 ч до остаточного давления 667 Па. Навеска образца составила 0.4 г. По полученным изотермам адсорбции-десорбции с помощью программного обеспечения прибора рассчитывались параметры пористой структуры образцов. Исследование сорбционной емкости по метиленовому голубому (МГ) проводили согласно [18], по йоду (I_2) — согласно [19].

ИК-спектры образцов записывали в диапазоне волновых чисел $4000...390\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрофотометре *FTIR-8400 S (Shimadzu, Япония)* с помощью приставки однократного отражения *MIRacle™ Single Reflection Horizontal ATR Accessory*. Перед измерениями прописывали базовую линию. Результаты измерения подвергали *ATR*-коррекции.

Сорбцию цезия Cs-137 проводили в статических условиях. Аликвоты раствора нитрата Cs-137 объемом 25 мл (с активностью 26.7 Бк) добавляли к суспензии сорбента (0.4 г сорбента в 15 мл дистиллированной воды) в тefлоновых пробирках, при этом концентрация сорбента в полученной смеси составила 10 г/л. После добавления радионуклида рН измеряли с помощью анализатора Эксперт-001 (Эконикс, Россия) в комплекте с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603. Эксперимент проводили при трех значениях рН: 2, 4, 6. Значения рН регулировали добавлением небольших количеств разбавленных растворов HNO_3 или NaOH . Образцы выдерживали 72 ч с периодическим перемешиванием с помощью

лабораторного шейкера. После этого измеряли рН и разделяли жидкую и твердую фазы путем центрифугирования при 11000 об/мин (ЦЛн-16, Россия) в течение 10 мин.

Удельную активность радионуклида Cs-137 в жидкой и твердой фазе определяли на полупроводниковом гамма-спектрометрическом комплексе с азотным охлаждением *ORTEC* с детектором *GEM 10 (Ametek Ortec, США)* с относительной эффективностью около 15% в комплекте со свинцовой защитой по радионуклиду $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (в условиях равновесия) с линией гамма-излучения 661.65 кэВ с квантовым выходом 89.98%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая тот факт, что связывание Cs-137 может проходить как по пути физической, так и химической сорбции, то можно ожидать, что изменение способности к иммобилизации радиоцезия исследуемыми образцами связано не только с вариациями свойств их поверхности, но и с химическими особенностями структуры и функциональной природой. Физико-химические характеристики исследуемых материалов представлены в табл. 1, спектральные характеристики — в табл. 2.

В процессе последовательной разборки торфа происходит изменение структуры и химического состава исходного торфа. На стадиях извлечения битумов и гуминовых веществ (ГК и ФК) происходит снижение относительного содержания N, H и C. Минимальное содержание C и N характерно для образца 3 и составляет 43.303 и 1.671% соответственно. Минимальное содержание H характерно для образца 2 и составляет 4.503%. На стадиях удаления ЛГВ и ТГВ происходит науглероживание образцов до 52.895%, а также рост относительного содержания N и H. Более подробно происходящие изменения представлены в работе [17].

По результатам низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность пор исследуемых материалов варьируется в диапазоне от 1.48 до $5.96\text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор от 0.002 до $0.009\text{ см}^3/\text{г}$. Максимальное значение удельной поверхности характерно для образца 1, суммарного объема пор — для образца 5. Дебитумизация торфа приводит к снижению удельной поверхности пор более чем на треть (с 5.96 до $3.79\text{ м}^2/\text{г}$), и росту общего объема пор с 0.0064 до $0.0074\text{ см}^3/\text{г}$, при этом наблюдается увеличение среднего размера пор с 4.3 до 7.8 нм . Данный факт обусловлен, в первую очередь, процессами укрупнения микропор как за счет извлечения экстрактивных соединений, заполняющих поры, так и слияния последних в более крупные.

Извлечение гуминовых веществ (ГК и ФК) приводит к дальнейшему снижению удельной поверхности пор (до $1.81\text{ м}^2/\text{г}$) и общего объема пор (до $0.002\text{ см}^3/\text{г}$), что является минимальным значением для исследуемых материалов. При этом

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбционных материалов

Показатель	1	2	3	4	5
Выход, % от исходного торфа	100	95.6	73.95	37.41	24.77
Элементный состав, %:					
N	2.076 ± 0.063	2.076 ± 0.107	1.671 ± 0.051	1.779 ± 0.024	1.941 ± 0.026
C	47.151 ± 1.248	46.778 ± 1.153	43.303 ± 1.651	49.419 ± 1.383	52.895 ± 0.331
H	7.559 ± 0.215	4.503 ± 0.126	6.641 ± 0.186	9.073 ± 0.254	6.215 ± 0.178
Удельная поверхность пор (BET), м ² /г	5.96	3.79	1.81	1.48	3.23
V _{Σпор} (BET), см ³ /г	0.0064	0.0074	0.0020	0.0020	0.0089
Средний размер пор (BET), нм	4.3	7.8	4.4	5.3	11.1
Осветляющая способность по МГ, мг/г	94.7 ± 1.6	91.1 ± 1.5	63.1 ± 0.4	34.8 ± 0.8	31.8 ± 0.7
Сорбция I ₂ , мг/г	183.8 ± 5.9	158.2 ± 6.5	158.75 ± 6.3	145.9 ± 6.3	247.4 ± 6.2

Таблица 2. Спектральные характеристики сорбционных материалов

Волновое число, см ⁻¹	Происхождение полосы	ООП*				
		1	2	3	4	5
1720	Карбоксильные группы	0.821	0.796	0.401	0.828	0.861
3000–3400	Фенольные и спиртовые – OH	0.963	0.960	0.868	0.846	0.573
2950	CH – алифатические	0.905	0.795	0.676	0.831	0.749
1025	C–O–C – углеводные	3.292	3.177	2.873	2.554	1.272

*Величину ООП рассчитывали как отношение поглощения при заданном волновом числе к поглощению при 1630 см⁻¹.

средний размер пор снижается до значений, характерных для исходного торфа (4.4 нм). Эти изменения, вероятно, связаны с отмывкой фрагментов гумуса с поверхности растительных остатков, а также извлечением биополимеров гумусовой природы из частично гумифицированных оболочек [17]. Дальнейшая обработка материалов разбавленными и концентрированными растворами кислот приводит к увеличению удельной поверхности пор (до 3.23 м²/г), общего объема пор (до 0.0089 см³/г) и их среднего диаметра до 11.1 нм.

Сорбционная емкость по МГ и I₂ также позволяет дать оценку структурных особенностей сорбционных материалов. Осветляющая способность исследуемых материалов по красителю метиленовому голубому изменяется в диапазоне от 31.8 до 94.7 мг/г. Максимальные значения характерны для образцов 1, 2. Сорбционная способность исследуемых материалов по I₂ изменяется в интервале от 145 до 247 мг/г. Максимум характерен для образца 5. В целом полученные данные согласуются с результатами по низкотемпературной сорбции азота.

Некоторые представления о влиянии последовательной обработки торфа органическими и неорганическими реагентами щелочной и кислотной природы на его структурно-функциональные

свойства могут быть получены, в частности, методом ИК-спектроскопии (табл. 2).

Для исследованного образца торфа и продуктов последовательной разборки на ИК-спектрах четко проявляются максимумы на волновых числах 3000–3400, 2950, 1720, 1630 и 1025 см⁻¹. Полоса поглощения 1025 см⁻¹ обусловлена симметричными валентными колебаниями в группах C–O–C. Поглощение на 1630 см⁻¹ указывает на наличие ароматических колец в химических структурах органического вещества торфа. Полоса на 1720 см⁻¹ показывает наличие свободных карбоксильных групп, при этом ее интенсивность напрямую зависит от их содержания и снижается по мере замещения H⁺ катионами металлов. Поглощение на 2950 см⁻¹ относится к валентным колебаниям C–H-связей в алифатических CH₂-группах. Исследователями отмечается высокая интенсивность этой полосы для органического вещества переувлажненных почв, в частности торфа [20], что, по-видимому, связано с высокой сохранностью углеводной составляющей. Наличие широкой полосы в области 3000–3400 см⁻¹, как правило, относят к спиртовым и фенольным группам, связанным водородными связями.

Сопоставление данных по отношениям оптического поглощения для характеристических

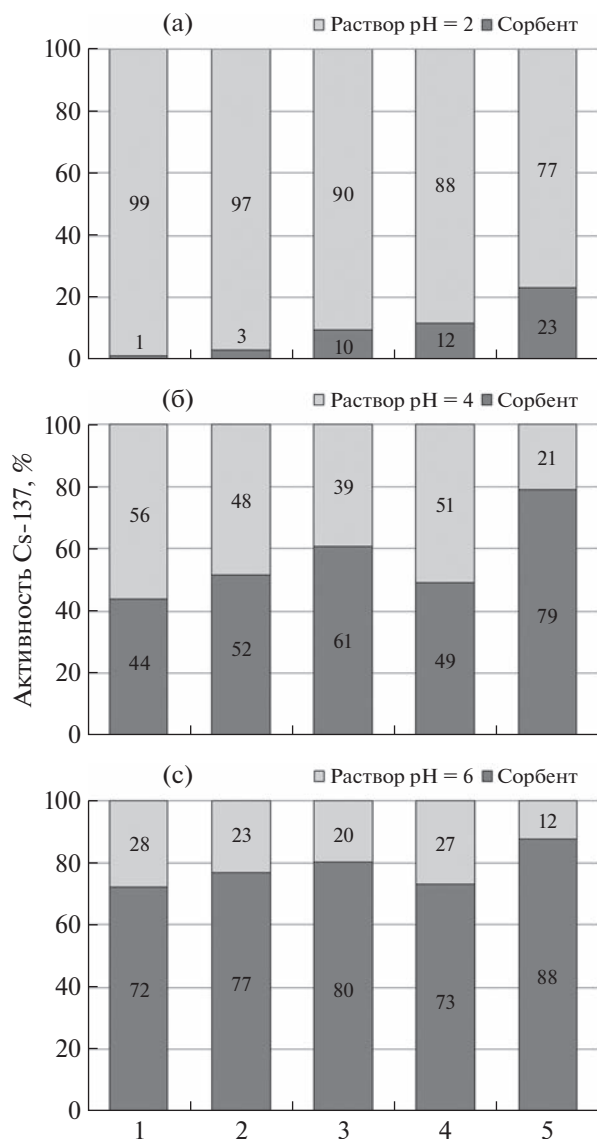


Рис. 1. Диаграммы распределения Cs-137 в системе раствор–сорбент при различных значениях pH: (а) pH = 2; (б) pH = 4; (в) pH = 6.

волновых чисел указывает в первую очередь на существенное снижение доли углеводных фрагментов, содержащих С–О–С-связи, в ходе последовательной обработки торфа этилацетатом, 0.1 N NaOH, 5% HCl и 80% H₂SO₄. Также снижается интенсивность поглощения, обусловленного фенольными и спиртовыми гидроксилами, что для образцов 2 и 3 обусловлено, по-видимому, удалением битумной составляющей, а также гуминовых и фульвокислот. Дальнейшее снижение данного параметра для образцов 4 и 5, вероятно, является следствием окислительных и конденсационных процессов в ходе воздействия кислотными реагентами (гидролиза) при повышенных температурах. Удаление битумов и гуминовых кислот (образец 2 и 3) сопровождается снижением поглощения, характерного для С–Н-связей

в алифатических СН₂-группах, что является закономерным, поскольку битумы и гуминовые кислоты верхового торфа низкой степени разложения представлены преимущественно соединениями с преобладанием алифатических структур. При этом для образцов 2 и 3 наблюдается снижение поглощения, обусловленного свободными карбоксильными группами. Последовательная обработка кислотами (образцы 4 и 5), напротив, приводит к увеличению поглощения при 1720 см⁻¹, что, по-видимому, обусловлено замещением остаточного Na⁺, а также образованием дополнительных карбоксильных групп в ходе окислительных процессов.

Результаты эксперимента по сорбции цезия представлены на рис. 1. Согласно полученным данным в сильноокислой области (pH = 2) сорбция Cs-137 исследуемыми материалами из раствора минимальна и варьируется в диапазоне от 1.31 до 23.27%. Исходным торфом из раствора извлекается менее 1.5%. Последовательное извлечение отдельных групп компонентов торфа приводит к постепенному увеличению степени извлечения Cs-137 из раствора. Максимум приходится на негидролизующий остаток (образец 5). При pH = 4 (в условиях, максимально приближенных к естественным) наблюдается резкий скачок связывания Cs-137 из раствора. Твердой фазой связывается от 44.02 до 79.12% Cs-137. Минимум также характерен для исходного торфа, максимум для негидролизующего остатка. Промежуточный минимум наблюдается для образца 4 и составляет 49.38%. В нейтральных условиях (pH = 6) процент связываемого из раствора Cs-137 максимален, и варьируется в диапазоне от 72.33 до 87.77%. Минимальные значения 72.33 и 73.09% характерны для образцов 1 и 4 соответственно.

На рис. 2 представлена зависимость предельной сорбции Cs-137 от pH среды. Величина предельной адсорбции Cs-137 для исследуемого верхового торфа варьируется в диапазоне от 1 до 51 Бк/г, что существенно превышает значения, определяемые в торфяной залежи [21], и указывает на высокую сорбционную емкость верховых торфяников по отношению к техногенным радионуклидам. Для производных торфа, полученных методом последовательной разборки, величины предельной сорбции составляют от 2 до 61 Бк/г в области исследуемого диапазона pH, что позволяет сделать вывод о перспективности использования верхового торфа и продуктов на его основе в качестве эффективных сорбентов для связывания Cs-137.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным данным последовательное извлечение отдельных групп компонентов лигноуглеводного комплекса верхового торфа приводит к существенным изменениям структуры и сорбционных свойств.

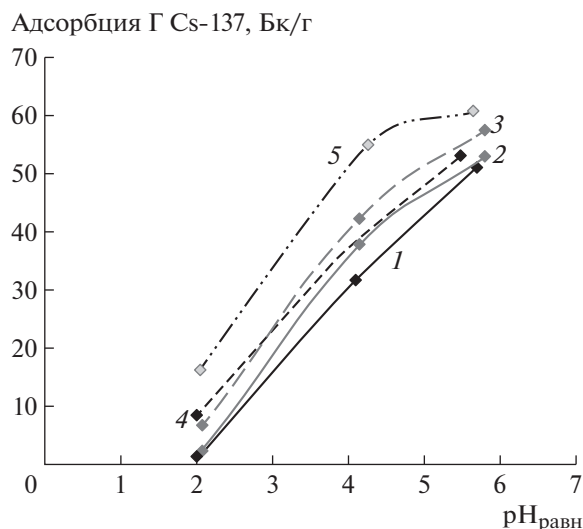


Рис. 2. Зависимость предельной адсорбции Г Cs-137 от рН раствора для различных сорбентов.

Показано, что величина предельной адсорбции Cs-137 для исследуемых материалов на основе торфа существенно превышает значения, определяемые в торфяной залежи. Как следствие, верховые торфяники, выполняющие геобарьерные функции, являются эффективными концентраторами техногенных радионуклидов. При этом верховой торф и продукты на его основе можно рассматривать в качестве эффективных сорбентов для связывания Cs-137.

Экспериментально показано, что ключевыми факторами, определяющими эффективность сорбции Cs-137, являются рН среды и природа сорбента. Установлено, что значения предельной сорбции Cs-137 для торфа и продуктов на его основе увеличиваются с ростом рН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ. Изучение физико-химических характеристик торфа и продуктов его последовательной разборки выполнено в рамках научного проекта № 23-27-10029; изучение процессов связывания Cs-137 выполнено в рамках научного проекта № 22-27-20085.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schleich B.N., Degering D., Unterricker S. // *Radiochim. Acta*. 2000. V. 88. P. 803. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.803>
2. Savichev O., Soldatova E., Rudmin M., Mazurov A. // *Appl. Geochem.* 2020. V. 113. № article 104519. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104519>
3. Gwynn J.P., Dowdall M., Lind B. The radiological environment of Svalbard. *Stralevern Rapport 2*. Osteras: Norwegian Radiation Protection Authority, 2004. 55 p.
4. Dowdall M., Gwynn J.P., Moran C., Davids C., O'Dea J., Lind B. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 266. № 2. P. 217. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0895-2>
5. Fiałkiewicz-Kozieł B., Kołaczek P., Piotrowska N., Michczyński A., Łokas E., Wachniew P., Woszczyk M., Sensuła B. // *Radiocarbon*. 2014. V. 56. № 1. P. 109. <https://doi.org/10.2458/56.16467>
6. Mietelski J.W., Kubica B., Gaca P., Tomankiewicz E., Błazej S., Tuleja-Krysa M., Stobiński M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 275. № 3. P. 523. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-7026-1>
7. Mroz T., Łokas E., Kocurek J., Gasiorek M. // *J. Environ. Radioact.* 2017. V. 175–176. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.04.012>
8. Mihalik J., Bartuskova M., Holgye Z., Jezkova T., Henych O. // *J. Environ. Radioact.* 2014. V. 134. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.015>
9. Hoshino Yu., Komatsuzaki M. // *Soil and Tillage Research*. 2018. V. 178. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.12.024>
10. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В. // *Радиохимия*. 2012. Т. 54. № 1. С. 71. [*Radiochemistry*, 2012, vol. 54, no 1, p. 75. <https://doi.org/10.1134/S1066362212010110>]
11. Субботин С.Б., Дубасов Ю.В., Коровина О.Ю., Смирнова Е.А. // *Радиохимия*. 2014. Т. 56. № 5. С. 477. [*Radiochemistry*, 2014, vol. 56, no 5, p. 560. <https://doi.org/10.1134/S106636221405018X>]
12. Стрелко В.В., Милютин В.В., Гелис В.М., Псарева Т.С., Журавлев И.З., Шапошникова Т.А., Мильгранд В.Г., Бортун А.И. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 1. С. 64. [*Radiochemistry*, 2015, vol. 57, no 1, p. 73. <https://doi.org/10.1134/S1066362215010117>]
13. Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семеничев В.С., Афонин Ю.Д. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 5. С. 446. [*Radiochemistry*, 2015, vol. 57, no 5, p. 522. <https://doi.org/10.1134/S1066362215050124>]
14. Дубасов Ю.В., Пилютик А.А., Шагин Б.О. // *Радиохимия*. 2017. Т. 59. № 2. С. 179. [*Radiochemistry*, 2017, vol. 59, no 2, p. 203. <https://doi.org/10.1134/S1066362217020151>]
15. Thomson J., Dyer F. M., Croudace I.W. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. № 6. P. 1011. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00825-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00825-0)
16. Le Roux G., Marshall W.A. // *Mires and Peat*. 2011. V 7. № article 08.
17. Зубов И.Н., Орлов А.С., Попов А.Н., Пономарева Т.И., Лосюк Г.Н. // *ХТТ*. 2022. № 5. С. 18. [*Solid Fuel Chem. Industry*, 2022, vol. 56, no 5, p. 330. <https://doi.org/10.31857/S0023117722050127> <https://doi.org/10.3103/S0361521922050123>]
18. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия (Переиздание с изменениями). Дата введения 1976-01-01. М.: Издательство стандартов, 1993. 23 с.
19. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3, 4). Дата введения 1976-01-01. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 8 с.
20. Сартанов М.П., Чумак В.А. // *Вестник КрасГАУ*. 2013. № 8 С. 53. eLibrary ID: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21298306>
21. Yakovlev E., Orlov A., Kudryavtseva A., Zykov S. // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. № article 10870. P. 142. <https://doi.org/10.3390/app122110870>

УДК 662.611

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ БИОМАССЫ В УСЛОВИЯХ ФАКЕЛЬНОГО СЖИГАНИЯ

© 2023 г. А. В. Жуйков^{1,2,*}, Д. О. Глушков^{2,**}, А. И. Цепенок^{3,***}, А. О. Плешко^{2,****}

¹Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

³ООО “ЗиО-Энерджи”, 630049 Новосибирск, Россия

*e-mail: azhuikov@sfu-kras.ru

**e-mail: dmitriyog@tpu.ru

***e-mail: alexey.tsepenok@gmail.com

****e-mail: p.andrey12@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

С применением современных методик, аналитического и экспериментального оборудования определены характеристики процессов термического разложения и горения, включая концентрации основных компонентов дымовых газов (CO , CO_2 , NO_x , $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$), при нагреве мелкодисперсных частиц (100–200 мкм) черногорского каменного угля, древесины лиственницы и смесей на их основе. Содержание биомассы в составе топливных смесей на основе угля составляло 10, 20 и 30 мас. %. Методом синхронного термического анализа для индивидуальных твердых топлив и их смесей установлены температуры, при которых происходит воспламенение коксового остатка и завершение процесса горения. Опилки лиственницы более реакционно способные по сравнению с черногорским каменным углем, благодаря наиболее низкой температуре, при которой происходит загорание углеродного остатка, поэтому добавление даже 10% биомассы к углю оказывает положительное влияние на реакционную способность смеси. В условиях нагрева топлив в потоке воздуха при температурах 500–800°C с помощью программно-аппаратного комплекса высокоскоростной видеорегистрации быстропротекающих процессов определены времена задержки зажигания. По результатам проведенных исследований установлено, что времена задержки зажигания рассматриваемых топлив в потоке разогретого воздуха варьируются в диапазоне от 0.02 до 0.22 с, а добавление 10–30 мас. % биомассы к углю снижает времена задержки зажигания топливных смесей до 50%. Анализ дымовых газов при горении твердых топлив позволил установить концентрации основных антропогенных выбросов, использование биомассы в качестве добавки к углю снижает выбросы диоксида углерода, оксидов азота и соединений серы ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$) на 2.2–13.5%; 6.2–28.9% и 18.2–33.3% растет соответственно.

Ключевые слова: уголь, биомасса, топливная смесь, поток разогретого воздуха, горение, термогравиметрический анализ

DOI: 10.31857/S0023117723050080, EDN: NBIEXC

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растет потребность развития топливно-энергетического комплекса путем вовлечения перспективных видов твердого топлива, так как значительная, а во многих регионах основная, выработка тепловой и электрической энергии происходит путем сжигания твердого ископаемого топлива, продукты горения которого (газообразные и твердые) оказывают негативное воздействие на окружающую среду, в том числе на здоровье человека [1]. К перспективным топ-

ливам можно отнести двухкомпонентные смеси на основе твердых горючих. Состав топливных смесей формируют в зависимости от решаемых задач, например для утилизации отходов деревообрабатывающих предприятий; интенсификации процесса воспламенения углей средней и высокой степени метаморфизма, снижения уровня выбросов загрязняющих веществ, снижения углеродного следа. В случае, если реакционная способность углей (например, низкой степени метаморфизма) относительно высока, то биомассу можно добавлять для снижения зольности и со-

Таблица 1. Результаты технического и элементного анализов угля и биомассы

Топливо	W^a	A^d	V^{daf}	Элементный состав, мас. % на daf					Q_s^{daf} , МДж/кг
				С	Н	N	S	O	
				%					
У	4.5	3.5	44.0	53.6	3.5	1.4	0.4	41.1	31.0
Б	4.1	0.2	80.0	50.4	5.9	0.3	—	43.3	19.6

держания вредных газообразных компонентов в дымовых газах [2–4].

При формировании топливных смесей важно обоснование соотношения твердых горючих компонентов (например, угля и биомассы). Как правило, биомасса имеет относительно низкую теплоту сгорания при высоком содержании летучих компонентов, что характеризует ее высокую реакционную по сравнению с твердыми ископаемыми топливами, для которых характерна относительно высокая теплота сгорания при низком содержании летучих компонентов [5]. В условиях факельного сжигания твердого топлива высокое содержание биомассы в смеси может оказать негативное влияние на интенсификацию шлакования поверхностей нагрева из-за высокого содержания соединений щелочных и щелочноземельных металлов [6, 7]. Еще один негативный фактор практического применения биомассы — ее гидрофильная поверхность. При хранении на складе биомасса впитывает влагу из окружающей среды, что влияет на снижение теплоты сгорания, поэтому необходимо предусматривать дополнительные мероприятия по ее сушке [8, 9]. При использовании древесной биомассы также необходимо учитывать саму структуру топливных частиц, состоящих из волокон, которые достаточно трудно поддаются измельчению в отличие от угля. Анализируя перечисленные достоинства и недостатки биомассы, необходимо всесторонне обосновывать долю ее содержания в топливной смеси при совместном сжигании с углем [10–13].

Цель данной работы — установление характеристик интенсификации процесса воспламенения каменного угля путем добавления биомассы в условиях факельного сжигания с оценкой состава дымовых газов. Результаты исследования можно использовать при проектировании энергетических установок, работающих на твердом топливе.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Топлива. При проведении экспериментальных исследований использованы следующие твердые топлива:

1) черногорский каменный уголь марки Д (далее условное обозначение У), Черногорский угольный разрез, Республика Хакасия, Россия;

2) опилки лиственницы (далее условное обозначение Б), деревообрабатывающее предприятие Красноярск, Россия.

Черногорский длиннопламенный каменный уголь добывается на территории Черногорского угольного месторождения (окрестности г. Черногорска, Республика Хакасия, Россия), являющегося одним из основных промышленных месторождений Минусинского угольного бассейна. Черногорский уголь используется в качестве энергетического топлива как при производстве тепловой энергии в котельных малой мощности, так и на крупных ТЭЦ.

Лиственница на территории Сибири — распространенный вид древесины хвойных пород, которая используется в качестве сырья на лесоперерабатывающих предприятиях для производства различных изделий. Типичные отходы этих предприятий в виде опилок подлежат утилизации, так как они представляют экологическую и пожарную опасность в условиях складирования на промышленных площадках в больших объемах.

Основные характеристики твердых топлив (угля и древесины) приведены в табл. 1.

Технический и элементный анализы твердых топлив проводились в рамках стандартных методов: влага аналитическая по ГОСТ Р 33503-2015; зольность по ГОСТ Р 55661-2013; выход летучих компонентов по ГОСТ Р 55660-2013; теплота сгорания по ГОСТ Р 147-2013; содержание углерода, водорода, азота по ГОСТ Р 32979-2014, кислорода по ГОСТ Р 27313-2015, серы ГОСТ 8606-2015. При проведении аналитических исследований использовалось оборудование: муфельная печь *Snol 7.2/1300 (AB “Umega”, Литва)* для определения содержания летучих веществ и зольности; калориметр *C6000 (IKA, Германия)*; элементный анализатор *Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия)*; анализатор влажности *MA-150 (Sartorius, Германия)*.

При подготовке твердых топлив к проведению исследований применялось следующее оборудование. Дисковой мельницей *Retsch DM 200 (Retsch GmbH, Германия)* измельчались топливные частицы. Просеивающей машиной *RETSCH AS 200 BASIC (Retsch GmbH, Германия)* отделялись топливные частицы размерами 100–200 мкм. Ука-

занный диапазон размеров топливных частиц соответствует размерам пылеугольного топлива, применяемого при факельном сжигании на объектах теплоэнергетики [14].

Вследствие достаточно существенного отличия структуры частиц твердых топлив (угля и биомассы), которая может оказывать влияние на процесс горения, анализ их поверхностей осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа *TM4000 (Hitachi, Япония)* (ускоряющее напряжение 20 кВ), оборудованного энергодисперсионным спектрометром и системой рентгеновского микроанализа *Quantax 75 (Bruker, Германия)*, в режиме низкого вакуума (без напыления платины).

Одним из аспектов частичной замены угля на биомассу (в отличие от полного перехода на твердое биотопливо) в условиях промышленной энергогенерации является отсутствие высоких капитальных затрат на реконструкцию действующего технологического оборудования. Кроме того, на основании опыта эксплуатации энергогенерирующих объектов на топливных смесях сделан вывод, что основным негативным фактором существенного увеличения доли биомассы в твердотопливной смеси является снижение теплоты сгорания (при идентичном расходе топлива или увеличении расхода твердотопливной смеси при идентичном энерговыделении). Теплота сгорания биомассы на 63% ниже, чем у угля (табл. 1), соответственно, добавление 10% биомассы к углю снижает теплоту сгорания смеси на 4%; увеличение доли биомассы в смеси до 20% ведет к снижению теплоты сгорания на 8%, а увеличение доли биомассы до 30% снижает теплоту сгорания топлива на 12% по сравнению с углем. Достаточно существенное снижение теплоты сгорания твердотопливной смеси ведет к ухудшению технико-экономических показателей процесса энергогенерации.

Анализ результатов экспериментальных исследований [15–18] позволил сделать вывод, что доля биомассы в твердотопливных смесях, как правило, составляет от 10 до 30%. Это объясняется следующими технологическими аспектами:

- относительно низкая температура шлакования золы биомассы (менее 1000°C) может оказать серьезное влияние на интенсивность загрязнения поверхностей нагрева и изменение теплового режима топки котла, что потребует реконструкции системы очистки поверхностей нагрева или ограничения номинальной мощности котла;

- увеличение доли биомассы в топливной смеси ведет к необходимости глубокой модернизации системы топливоприготовления, существующие системы подготовки угля к сжиганию не обеспечивают размола биомассы до размеров

угольных частиц вследствие волокнистой структуры древесины;

- для хранения биомассы на территории объектов теплоэнергетики необходимо сооружать навесы для защиты от влаги из-за развитой пористой структуры частиц, что в свою очередь влияет на ограничение объема ее потребления;

- эффективность пневматического транспортирования твердотопливных смесей с относительно высокой долей биомассы снижается (по сравнению с углем) из-за высокой пластичности и вариативности форм частиц биомассы с волокнистой структурой;

- отличия в насыпной плотности угля и биомассы обуславливают сложности при предварительном перемешивании компонентов топливной смеси;

- увеличение влажности топлива приводит к росту расхода дымовых газов, повышению нагрузки на золоулавливающие установки и дымососы.

В работе рассмотрены индивидуальные твердые топлива и смеси на их основе следующего компонентного состава (по массе): У 100%; У 90% + Б 10%; У 20% + Б 80%; У 30% + Б 70%; Б 100%.

2.2. Синхронный термический анализ. Проведение синхронного термического анализа в рамках данного исследования обусловлено получением данных для оценки реакционной способности угля, биомассы и их смесей при нагреве, а также для определения кинетических характеристик процессов их горения. Для проведения анализа использовался термический анализатор *SDT Q600 (TA Instruments-Waters LLC, США)*: пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, пределы допускаемой относительной погрешности измерения теплового потока $\pm 5\%$, пределы допускаемой приведенной погрешности измерения массы $\pm 1\%$. Термический анализ проводился в потоке воздуха с расходом 50 мл/мин при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, начальные массы навесок топлив составляли около 6 мг. Обработка данных проводилась с помощью ПО *Universal Analysis 2000 (TA Instruments-Waters LLC, США)*.

Для анализа характеристик процессов при нагреве топлив в окислительной среде использовались профили кривых термогравиметрии (ТГ — убыль массы навески), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ — скорость убыли массы навески) и дифференциальной-сканирующей калориметрии (ДСК — тепловые эффекты).

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для описания процессов горения угля, биомассы и их смесей определены методом

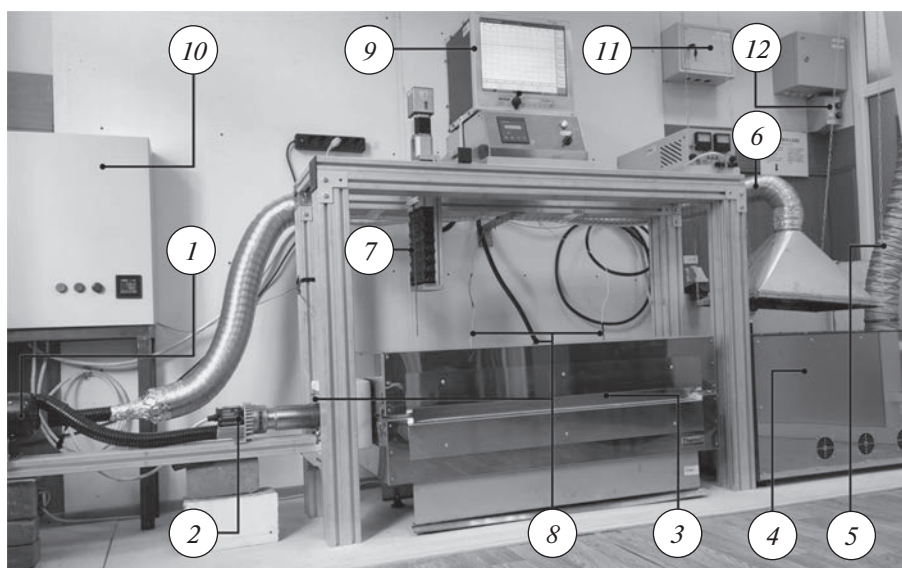


Рис. 1. Внешний вид экспериментального стенда: 1 — воздушный вентилятор; 2 — воздушонагреватель; 3 — муфельная печь с кварцевой трубой; 4 — воздухоохладитель; 5 — вытяжная вентиляция; 6 — система рециркуляции разогретого воздуха; 7 — механизм ввода мелкодисперсных частиц топлива в поток разогретого воздуха; 8 — термопары; 9 — многоканальный регистратор; 10 — щит управления; 11 — щит электропитания; 12 — блок управления вытяжной вентиляцией.

Коутса—Редферна [19, 20] с использованием выражений:

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

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f},$$

где A — предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; β — скорость нагрева, град/мин. ; E_A — энергия активации, Дж/моль ; R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; T — температура, К ; α — степень превращения вещества; m_0 и m_f — исходная и конечная массы топлива, мг ; m — масса топлива в точке измерения температуры, мг .

Реакционная способность топлива в условиях относительно медленного нагрева обратно пропорциональна температуре ($T_{\text{ДТГ}}$), соответствующей максимальной скорости убыли массы (ДТГ_{max}), т.е. с уменьшением $T_{\text{ДТГ}}$ реакционная способность топлива увеличивается [21, 22]. Температура, при которой происходит загорание углеродистого остатка (T_i), определялась по методу пересечения кривых ТГ и ДТГ, а температура, при которой процесс горения завершался (T_b), соответствовала скорости убыли массы, равной 1%/мин, после крайнего экстремума ДТГ в области высоких температур [23, 24].

2.3. Экспериментальный стенд сжигания топлива в потоке разогретого воздуха. Определение характеристик процесса зажигания как индивидуальных топлив, так и топливных смесей проводи-

лось на лабораторном стенде (рис. 1) по апробированной методике [25]. Основными компонентами стенда являются: воздушный вентилятор высокого давления 1 *ROBUST (LEISTER, Германия)*: мощность 0.25 кВт, максимальный расход воздуха 1200 л/мин, максимальное статическое давление 8 кПа; воздушонагреватель 2 *LEISTER LE 5000 HT (LEISTER, Германия)*: мощность 11 кВт, максимальная температура воздуха на входе 100°C, максимальная температура воздуха на выходе 900°C, минимальный расход воздуха 635 л/мин; трубчатая муфельная печь 3 *General Therm RT 1000.1100 SP (Nevaterm, Россия)*: мощность 13 кВт, кварцевый цилиндр длиной 1 м и внутренним диаметром 0.1 м, обогреваемая длина 0.9 м, максимальная температура 900°C.

Воздушный вентилятор 1 совместно с воздушонагревателем 2 нагнетают поток разогретого воздуха (со скоростью 5 м/с) в кварцевый цилиндр длиной 1 м, а трубчатая муфельная печь 3 поддерживает равномерное распределение температуры (гарантированно в диапазоне 20–850°C) по всей длине кварцевого цилиндра за счет минимизации теплоотвода в окружающую среду. Температура воздушного потока после воздушонагревателя 2, на входе в кварцевый цилиндр, в средней его части и на выходе регистрировалась четырьмя термопарами 8 (номинальная статическая характеристика ХА, диапазон измеряемых температур 0–1100°C, точность при измерении температур более 400°C составляет $\pm 0.004T$, инерционность менее 3 с). Рабочие спай термопар располагались вдоль оси симметрии воздушного потока. Показания

термопары, расположенной на выходном патрубке воздухонагревателя 2, использовались в качестве обратной связи при регулировании температуры потока разогретого воздуха. Показания трех термопар, расположенные в кварцевом цилиндре муфельной печи 3, регистрировались многоканальным регистратором 9 *PMT-59* (Элемер, Россия): 12 измерительных каналов, цикл опроса всех каналов менее 1 с, диапазон измеряемых температур от -50 до 1100°C (при подключении термопар с номинальной статической характеристикой ХА), класс точности А, пределы допускаемой основной приведенной погрешности $\pm 0.25\%$.

Воздухоохладитель 4 (комплектно с трубчатой муфельной печью *General Therm RT 1000.1100 SP*) предназначен для снижения температуры до 150°C воздушного потока и дымовых газов, удаляемых в атмосферу посредством вытяжной вентиляции 5. Система рециркуляции разогретого воздуха 6 служит для отвода теплоты, аккумулируемой воздухоохладителем, и повышения эффективности лабораторного стенда за счет подачи разогретого воздуха с температурой не более 100°C на вход воздушного вентилятора 1.

С помощью автоматизированного механизма 7 порция топлива массой около 5 мг через керамический канал диаметром 6 мм, проходящий сквозь верхнюю крышку муфельной печи 3 (рис. 1) и соответствующее отверстие в стенке кварцевой трубы, вводилась в воздушный поток. Процессы, протекающие при движении мелкодисперсных твердых частиц в воздушном потоке (внутри кварцевого цилиндра) на протяжении 0.9 м, регистрировались через смотровую щель муфельной печи 3 (рис. 1) высокоскоростной цветной видеокамерой *Phantom V411 (Vision Research, США)*: скорость съемки 4000 кадров в секунду при разрешении 1008×56 пикселей, глубина изображения 12 бит, размер пикселя матрицы 20 мкм, минимальное время экспозиции 1 мкс. Комплектно с видеокамерой использовался широкоугольный объектив *Distagon 1.4/35 ZF.2 T** (*Carl Zeiss, Германия*): диафрагма при минимальном фокусном расстоянии 1.4, минимальное фокусное расстояние 35 мм. Видеокамера располагалась перпендикулярно трубчатой муфельной печи 3 на расстоянии около 2 м от смотровой щели.

Автоматизированная обработка видеозаписей выполнялась с помощью стандартного ПО *Phantom Camera Control (Vision Research, США)*. Цветные видеозаписи исследуемого процесса конвертировались в монохромный формат. Далее эти видеозаписи последовательно обрабатывались алгоритмом, который покадрово контролировал значения оттенков серого (от 0 до 4095 — от черного до белого цвета, соответственно) в каждой точке (пикселе) области видеорегистрации. В черно-белой цветовой гамме интервал интенсивности свечения 3520–4095 соответствует ин-

тенсивному экзотермическому реагированию, т.е. процессу горения топлива. Момент зажигания регистрировался автоматически по достижению (или превышению) порогового значения (3520 в оттенках серого) интенсивности свечения в какой-либо точке в области видеорегистрации. Таким образом определялась координата плоскости, перпендикулярная направлению движения воздушного потока, в которой зажигалась частица топлива. Систематическая и случайная погрешности определения времен t_d , обусловленные скоростью видеорегистрации и разбросом экспериментальных данных, не превышали 0.5 и 15% соответственно.

Для угля, биомассы и топливных смесей на основе этих компонентов проводились серии экспериментов (от 5 до 10) при постоянных значениях температуры (T_g) потока разогретого воздуха (диапазон $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$ с шагом 50°C) в кварцевом цилиндре муфельной печи 3 (рис. 1). Контролируемая область видеорегистрации составляла $L = 0.9$ м. Это расстояние проходили частицы топлива от плоскости поперечного сечения кварцевого цилиндра с координатой $x = 0$, где они вводились в воздушный поток, до его выходного сечения $x = L$.

Достоверно установить время задержки зажигания путем деления значения установленной координаты на мгновенное значение скорости движения частиц топлива в потоке воздуха невозможно. Это объясняется тем, что частицы разных размеров ($100\text{--}200$ мкм) вводились с начальной скоростью $V_p = 0$ в воздушный поток, скорость которого $V_a = 5$ м/с постоянна вдоль всей длины кварцевого цилиндра муфельной печи 3 (рис. 1). При движении таких частиц в воздушном потоке в условиях роста скорости (частицы разгоняются с $V_p = 0$ до $V_p = V_a$) ее значения достаточно существенно отличаются для частиц разных размеров и плотностей [26].

Для определения значений t_d было получено аппроксимационное выражение $t_d = f(x)$ для твердых частиц дисперсностью $100\text{--}200$ мкм путем решения задачи в рамках теории гидродинамики гетерогенных сред, основные положения которой достаточно подробно описаны в [27]. Предполагалось, что твердые частицы плотностью ρ_p сферической формы (размеры соответствовали средним размерам указанного диапазона $D_p = 150$ мкм) вводились с начальной скоростью $V_p = 0$ в горизонтальный воздушный поток с характеристиками $V_a = 5$ м/с, $\rho_a = 0.383$ кг/м³, $\mu_a = 40.5 \times 10^{-6}$ Па·с. Были приняты средние значения плотности и динамической вязкости воздуха в диапазоне температур $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$, т.к. их значения в этом диапазоне изменяются менее чем на 30 и 20% соответственно. После ввода порции топлива в воздушный поток объемная концентрация частиц в

условиях их движения в цилиндрической трубе диаметром 0.1 м составляла менее 0.02 (разреженная дисперсная система), поэтому при решении сформулированной задачи рассматривалось движение одиночной частицы, характеристики которой не зависят от соседних частиц. В рамках используемого упрощенного подхода не учитывалось влияние динамического и теплового запаздывания частиц на характеристики воздушно-го потока. Предполагалось, что на частицу действует только сила сопротивления (несущая сила воздушного потока). Действие силы тяжести не учитывалось, так как при анализе видеogramм зарегистрировано прямолинейное движение частиц в горизонтальном направлении.

Установлено, что при указанных выше исходных данных режим течения частиц разных размеров в воздушном потоке характерен для переходной области, так как $Re = 7.09$ (промежуточный режим обтекания частицы дисперсной фазы реализуется в диапазоне чисел Рейнольдса $Re = 0.015–700$ [28]). В таких условиях зависимость безразмерной скорости частицы от безразмерного времени имеет вид [29]:

$$v = 1 - \frac{6\sqrt{6}}{Re} \left[\left(1 + \frac{6}{(Re|1 - v_0|)^{2/3}} \right) \exp(\tau) - 1 \right]^{-3/2},$$

$$Re = \frac{\rho_a V_a D_p}{\mu_a}, \quad \tau = \frac{12\mu_a}{\rho_p D_p^2} t, \quad v = \frac{V_p}{V_a},$$

где v — безразмерная скорость; Re — число Рейнольдса; v_0 — начальная безразмерная скорость; τ — безразмерное время; ρ_a — плотность воздуха, кг/м^3 ; V_a — скорость потока воздуха, м/с ; D_p — диаметр частицы, м ; μ_a — динамическая вязкость воздуха, $\text{Па} \cdot \text{с}$; ρ_p — плотность частицы, кг/м^3 ; V_p — скорость движения частицы, м/с .

Таким образом, согласно приведенным выражениям, чем больше размер частиц и их плотность, тем больше времени и расстояния (которое ограничено конструкцией экспериментального стенда $L = 0.9$ м) требуется для роста их скорости до значения V_a , что соответствует результатам исследования [26, 30] и реальным условиям протекания аэродинамических процессов в топках котлов при факельном сжигании твердого натурального топлива [31, 32]. В таких условиях в экспериментах скорость частиц с большей плотностью (уголь $\rho_p = 800 \text{ кг/м}^3$) будет ниже по сравнению с частицами меньшей плотности (биомасса $\rho_p = 540 \text{ кг/м}^3$) при $L = 0.9$ м, $D_p = 150$ мкм и прочих идентичных условиях.

Условия проведения эксперимента соответствуют условиям факельного сжигания твердого натурального топлива в топках котлов в отличие от условий широко распространенного термогра-

виметрического анализа твердого топлива при нагреве в окислительной среде. В последнем случае реализуется низкотемпературное зажигание топлива. При типичных скоростях нагрева $5–20^\circ\text{C/мин}$ камеры термогравиметрического анализатора топливо прогревается относительно равномерно с постепенным выходом влаги и летучих компонентов. Интенсивность этих эндотермических процессов при умеренном подводе теплоты относительно невысока, и они не оказывают существенное влияние на процессы тепло-массопереноса как в самой пористой частице твердого топлива, так и в ее окрестности. В таких условиях воспламенение формирующейся горючей газовой смеси происходит при относительно невысоких температурах, а выделяющаяся теплота способствует прогреву и воспламенению коксового остатка. При реализации механизма высокотемпературного зажигания частиц топлива температурные градиенты на границе “частица–разогретый воздух” достигают нескольких сотен градусов (как правило, не менее 500°C). При достаточно быстром нагреве топлива интенсивные нестационарные процессы испарения влаги и термического разложения оказывают достаточно существенное влияние на процессы теплопередачи и гидродинамики в системе “частица – разогретый воздух”. Выделяющиеся холодные пары воды и летучие компоненты формируют газовую оболочку в окрестности частицы, тем самым препятствуя непосредственному взаимодействию углеродистого остатка с разогретым воздухом. В целом эти условия быстротечны, а более высокие значения пороговых температур, необходимых для зажигания частиц топлива при высокотемпературном механизме (по сравнению с низкотемпературным механизмом), характеризуются жесткими ограничениями по длительности протекания процесса воспламенения, обусловленными конструкцией и габаритами технологического оборудования.

2.4. Экспериментальный стенд для анализа состава дымовых газов. На рис. 2 представлена схема экспериментального стенда для определения состава дымовых газов при сжигании индивидуальных твердых топлив и смесей на их основе.

Сжигание исследуемых топлив проводилось в электрической трубчатой муфельной печи *1 Nabertherm R 50/250/13 (Nabertherm, Германия)*: внутренний диаметр керамической трубки 0.04 м, длина 0.45 м; диапазон варьирования температуры $20–1200^\circ\text{C}$; температура регулируется по показаниям встроенной термопары с номинальной статической характеристикой ПП. Для анализа состава дымовых газов применялся газоанализатор *Test 1 (ООО “Бонэр”, Россия)*, оснащенный электрохимическими сенсорами: O_2 (диапазон $0–25\%$, абсолютная погрешность $\pm 0.2\%$), CO (диапазон $0–40000 \text{ ppm}$, относительная погреш-

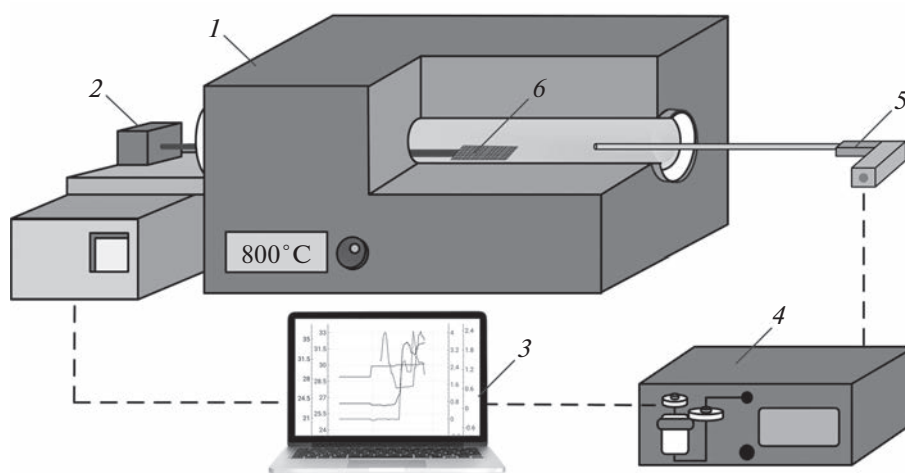


Рис. 2. Схема экспериментального стенда: 1 – электрическая трубчатая муфельная печь; 2 – координатный механизм; 3 – ноутбук с ПО; 4 – газоанализатор; 5 – зонд для забора газа; 6 – топливо.

ность $\pm 5\%$), SO_2 (диапазон 0–1000 *ppm*, относительная погрешность $\pm 5\%$), NO (диапазон 0–2000 *ppm*, относительная погрешность $\pm 5\%$), NO_2 (диапазон 0–500 *ppm*, относительная погрешность $\pm 7\%$), H_2S (диапазон 0–500 *ppm*, относительная погрешность $\pm 5\%$), HCl (диапазон 0–2000 *ppm*, относительная погрешность $\pm 5\%$). Дополнительно газоанализатор оснащен оптическими сенсорами CO_2 (диапазон 0–30%, приведенная погрешность $\pm 2\%$), CH_4 (диапазон 0–30%, приведенная погрешность $\pm 5\%$), CO (диапазон 0–30%, приведенная погрешность $\pm 5\%$) и полярографическим сенсором H_2 (диапазон 0–5%, абсолютная погрешность $\pm 5\%$). В состав прибора входят модульный зонд, конденсаторборник и система фильтрации для осушения и очищения газовой пробы. Специальное программное обеспечение газоанализатора *Test 1* позволяло в режиме реального времени контролировать изменение концентраций антропогенных газов в процессе горения твердого топлива.

При проведении экспериментов муфельная печь 1 предварительно прогревалась до заданной температуры T_g . Навеска топлива 6 массой около 0,2 г при помощи координатного механизма 2 подавалась в камеру сгорания. С противоположной от координатного механизма стороны в трубку муфельной печи вводился зонд газоанализатора 5. На время проведения эксперимента оба отверстия трубки муфельной печи закрывались герметично теплоизолирующим материалом. В ходе протекания процессов зажигания и горения дымовые газы через модульный зонд 5 поступали в корпус газоанализатора 4 (проходя стадии осушения и фильтрации), в котором измерялись концентрации компонентов газовой смеси. После окончания каждого эксперимента газовые каналы газоанализатора и полость трубки муфельной печи продувались воз-

духом для удаления остатков дымовых газов. В рамках одной серии выполнялось от 5 до 10 экспериментов при идентичных начальных условиях. Определение средних по времени концентраций газов осуществлялось с помощью метода трапеций, подробно описанного авторами [33].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристики зажигания и горения топлив в условиях термогравиметрического анализа. Процессы горения индивидуальных топлив иллюстрируют профили кривых ТГ и ДТГ, приведенные на рис. 3. Здесь условно выделены основные стадии, протекающие при нагреве топлив в диапазоне температур 30–800°C. На начальном этапе прогрева твердых топлив (до 130°C) происходит испарение влаги (рис. 3, а; стадия 1), сопровождающееся увеличением скорости убыли массы навески (рис. 3, б; стадия 1). Дальнейший прогрев топлив ведет к их термическому разложению (рис. 3; стадия 2), сопровождающемуся выходом летучих веществ с дальнейшим их воспламенением и горением. У биомассы из-за относительно высокого содержания летучих веществ (табл. 1) этот процесс интенсифицируется в области более низких температур 130–185°C (рис. 3, б) против 130–420°C (рис. 3, б) у угля. Летучие вещества выгорают в окрестности поверхности топливных частиц, что способствует интенсификации воспламенения коксового остатка. Температура, при которой происходит воспламенение коксового остатка биомассы, составляет 294°C, угля – 421°C.

Для процесса горения биомассы характерны два явно выраженных экстремума на профилях кривых ДТГ, а для угля – один экстремум (рис. 3, б). В случае биомассы первый максимум (рис. 3, б; стадия 3) при температурах 200–380°C соответ-

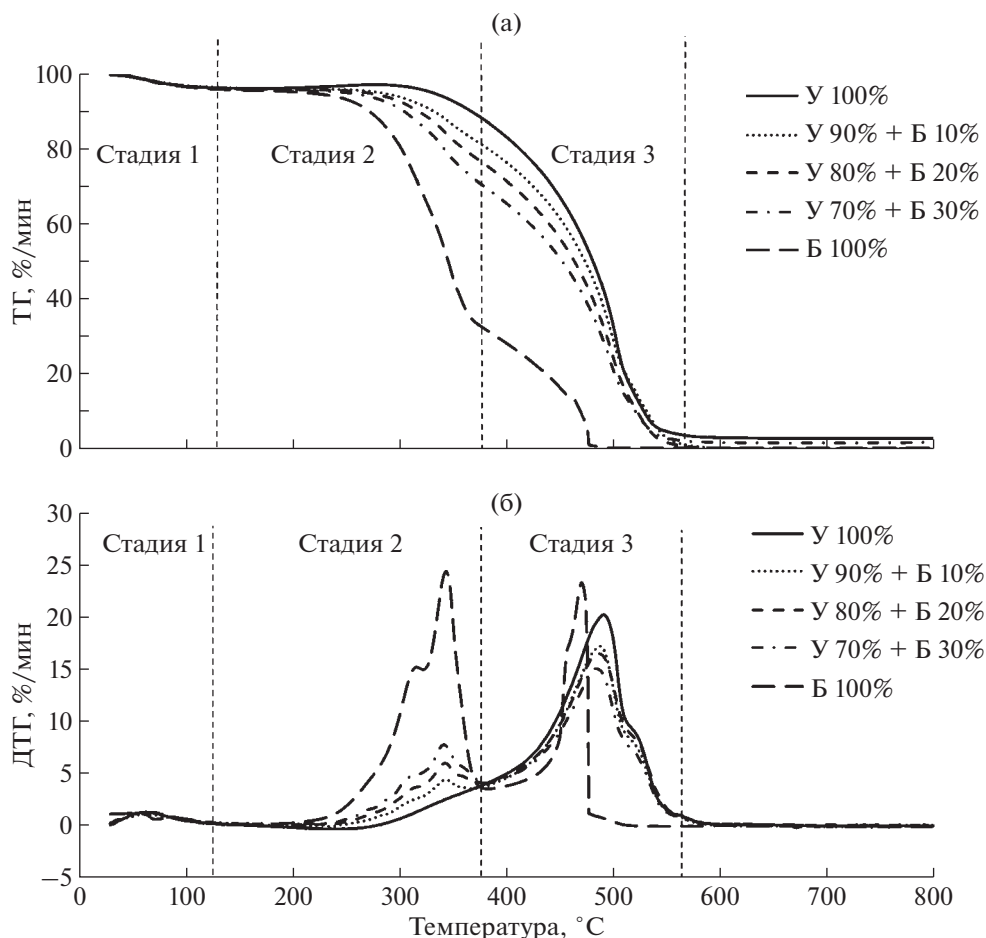


Рис. 3. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) при нагреве угля (У) и биомассы (Б) и их смесей (У 90% + Б 10%; У 80% + Б 20%; У 70% + Б 30%).

ствуется горению летучих веществ продуктов термического разложения (целлюлоза, гемицеллюлоза и часть лигнина), при этом максимальная скорость убыли массы составляет 24.3%/мин (рис. 3, б). Второй экстремум ДТГ (рис. 3, б; стадия 3) находится в области более высоких температур (380–484°C) и соответствует горению коксового остатка биомассы с максимальной скоростью убыли массы навески 23.2%/мин. Из-за относительно высокого содержания летучих веществ в биомассе (табл. 1) максимальная скорость убыли массы навески в первом максимуме выше, чем во втором.

Для угля основной максимум на кривой ДТГ (рис. 3, б) при температурах 280–570°C иллюстрирует процессы горения летучих веществ и интенсивного выгорания углеродистого остатка, при этом максимальная скорость убыли массы составляет 20.2%/мин (рис. 3, б). В случае же условного разделения основного экстремума на стадии выгорания летучих веществ и углеродистого остатка (стадии 2 и 3) максимальная скорость убыли массы для летучих веществ составляет 2.7%/мин, для углеродистого остатка приве-

денные выше значения — 20.2%/мин. Процесс горения коксового остатка биомассы завершается при температуре 484°C, угля — при температуре 570°C (рис. 3).

При добавлении 10 мас. % биомассы к углю стадия 2 протекает в диапазоне температур 130–407°C с максимальной скоростью убыли массы 4.4%/мин (рис. 3). Стадия 3 (рис. 3), сопровождающаяся зажиганием и горением углеродистого остатка, протекает в диапазоне температур 408–567°C с максимальной скоростью убыли массы 17.1%/мин. Температура, при которой происходит зажигание углеродистого остатка, составляет 408°C. Завершается процесс горения при температуре 567°C.

В смеси с добавлением 20 мас. % биомассы к углю стадия 2 (рис. 3) соответствует диапазону температур 130–393°C с максимальной скоростью убыли массы 6.0%/мин (табл. 2). Стадия 3 (рис. 3) протекает в диапазоне температур 394–563°C с максимальной скоростью убыли массы 16.5%/мин. Завершается процесс горения при температуре 563°C.

Таблица 2. Характеристики процессов, протекающих при нагревании индивидуальных топлив и топливных смесей

Характеристика	Топливо				
	100% У	90% У + 10% Б	80% У + 20% Б	70% У + 30% Б	100% Б
$ДТГ_{\max 1}$, %/мин	1.3	1.2	1.2	1.3	1.3
$T_{ДТГ1}$, °С	63	63	64	65	55
$ДТГ_{\max 2}$, %/мин	2.7	4.4	6.0	7.7	24.3
$T_{ДТГ2}$, °С	350	344	344	343	344
T_i , °С	421	408	394	378	294
$ДТГ_{\max 3}$, %/мин	20.2	17.1	16.5	15.0	23.2
$T_{ДТГ3}$, °С	492	488	486	484	471
T_b , °С	570	567	563	556	484

Примечание. $ДТГ_{\max 1}$ – максимальная скорость убыли массы в диапазоне температур, соответствующем испарению влаги, %/мин; $T_{ДТГ1}$ – температура, соответствующая $ДТГ_{\max 1}$, °С; $ДТГ_{\max 2}$ – максимальная скорость убыли массы в диапазоне температур, соответствующем выгоранию летучих веществ, %/мин; $T_{ДТГ2}$ – температура, соответствующая $ДТГ_{\max 2}$, °С; T_i – температура, соответствующая воспламенению коксового остатка, °С; $ДТГ_{\max 3}$ – максимальная скорость убыли массы в диапазоне температур, соответствующем выгоранию коксового остатка, %/мин; $T_{ДТГ3}$ – температура, соответствующая $ДТГ_{\max 3}$, °С; T_b – температура, соответствующая завершению процесса горения топлива, °С.

При увеличении доли биомассы в смеси до 30% стадия 2 (рис. 3) протекает в диапазоне температур 130–377°С. Максимальная убыль массы в этом диапазоне достигает 7.7%/мин. Стадия 3 (рис. 3) соответствует диапазону температур 378–556°С, при этом максимальная убыль массы достигает 15%/мин.

Основные установленные характеристики процессов нагрева индивидуальных топлив и топливных смесей представлены в табл. 2. Анализ полученных характеристик горения (табл. 2) твердотопливных смесей и индивидуального угля (энергетического топлива) позволил установить следующие количественные отличия. Для биомассы по сравнению с углем характерны более низкие температуры, при которых происходит воспламенение углеродистого остатка, $T_{ДТГ}$ соответствующей стадии 3 и температуры, при которой происходит завершение процесса горения (294; 471 и 484°С против 421; 492 и 570°С соответственно). Добавление к углю 10; 20 и 30 мас. % биомассы снижает температуру, при которой происходит зажигание, на 3; 7 и 11%, соответственно, по сравнению с углем. Аналогично происходит снижение температуры, соответствующей максимальной скорости убыли массы при горении углеродистого остатка, на 1; 1 и 2%, соответственно, по сравнению с углем. Температура, при которой происходит завершение процесса горения, снижается на 1; 1 и 3%, соответственно, по сравнению с углем (табл. 2). Снижение этих температурных характеристик свидетельствует о том, что добавление даже 10 мас. % биомассы к углю положительно влияет на основные характе-

ристики воспламенения угля. Однако увеличение содержание биомассы в смеси может повлиять на ухудшение технико-экономических показателей энергетической установки (см. п. 2.3).

Основные кинетические параметры включают в себя средне-интегральные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя (табл. 3).

Коэффициент корреляции (табл. 3) для всех топлив составил от 0.9924 до 0.9991, что свидетельствует о приемлемой достоверности выбранного метода Коутса-Редферна для описания эффективных кинетических характеристик исследуемого процесса.

При нагревании топлива протекают как эндотермические процессы, сопровождающиеся поглощением теплоты (например, испарения влаги), так и экзотермические процессы, при которых выделяется теплота (например, горение летучих веществ и углеродистого остатка). При анализе кривых диф-

Таблица 3. Кинетические характеристики процесса горения твердых топлив и их смесей

Топливо	E , кДж/моль	A , с ⁻¹	R^2
У 100%	51.0	3×10^7	0.9955
У 90% + Б 10%	36.7	2×10^8	0.9924
У 80% + Б 20%	43.9	5×10^7	0.9991
У 70% + Б 30%	44.8	3×10^7	0.9953
Б 100%	64.0	4×10^5	0.9979

Таблица 4. Тепловые эффекты процессов при нагревании угля, биомассы и их смесей

Топливо	Тепловой эффект, МДж/кг		
	Стадия 1 (эндо)	Стадия 2 (экзо)	Стадия 3 (экзо)
У 100%	1.4	1.4	28.2
У 90% + Б 10%	1.5	1.8	26.6
У 80% + Б 20%	1.6	2.2	24.9
У 70% + Б 30%	1.3	2.5	23.8
Б 100%	1.5	3.1	14.8

ференциальной сканирующей калориметрии можно количественно оценить значения этих тепловых эффектов. Результаты анализа представлены в табл. 4.

Основное тепловыделение происходит в процессе горения углеродистого остатка (табл. 4). Небольшое теплопоглощение связано с испарением влаги на стадии 1. При добавлении биомассы к углю на стадии 2 тепловыделение увеличивается за счет большего содержания летучих веществ в древесине (табл. 1). На стадии 3 при выгорании углеродистого остатка удельное тепловыделение снижается из-за меньшей доли угля в смеси, теплота сгорания которого выше, чем у биомассы из-за большего содержания углеродистой составляющей (табл. 1).

3.2. Характеристики зажигания топлив в потоке разогретого воздуха. На рис. 4 представлены кривые зависимостей времен задержки зажигания частиц (размерами 100–200 мкм) угля и биомассы, а также их смесей от температуры окислителя в диапазоне 500–800 °С при движе-

нии мелкодисперсных частиц топлива в потоке разогретого воздуха со скоростью $V_a = 5$ м/с. Аппроксимационные кривые проведены через точки, характеризующие средние значения времен задержки зажигания (t_d), установленные в сериях из 5–10 экспериментов при идентичных начальных условиях.левой границей температурного диапазона является минимальное значение $T_a = 500$ °С, при котором в условиях проведения эксперимента воспламеняется биомасса (за промежуток времени менее 0.2 с). Правая граница соответствует максимальному значению температуры воздушного потока $T_a = 800$ °С, которое гарантированно поддерживается на контролируемом участке кварцевой трубы (рис. 1). Времена задержки зажигания возрастают в следующей последовательности: биомасса (Б 100%), смесь угля и биомассы (У 70% + Б 30%), смесь угля и биомассы (У 80% + Б 20%), смесь угля и биомассы (У 90% + Б 10%, У 100%), уголь (У 100%).

Наименьшие значения времен задержки зажигания t_d биомассы по сравнению с углем объясняются наименьшим содержанием влаги, наибольшим содержанием летучих компонентов в ее составе (см. табл. 1) и большим количеством пор, трещин и каналов на поверхности частиц. На рис. 5 представлены снимки СЭМ частиц угля и биомассы. Частица угля имеет сферическую форму, на поверхности которой расположено большое количество узких пор и трещин, через которые окислитель может проникать в глубинные слои (рис. 5, а). Частица биомассы имеет продолговатую цилиндрическую форму, внутри ее расположены относительно крупные каналы. Поверхность древесины покрыта большим количеством отверстий, что характерно для ее структуры. При качественном сравнении угля и биомассы частицы последней имеют большее число каналов и пор крупного размера, что свидетельствует о высокой удельной площади поверхности частиц (рис. 5, б).

После ввода мелкодисперсных частиц угля в поток разогретого воздуха практически вся подводимая теплота от внешнего источника расходу-

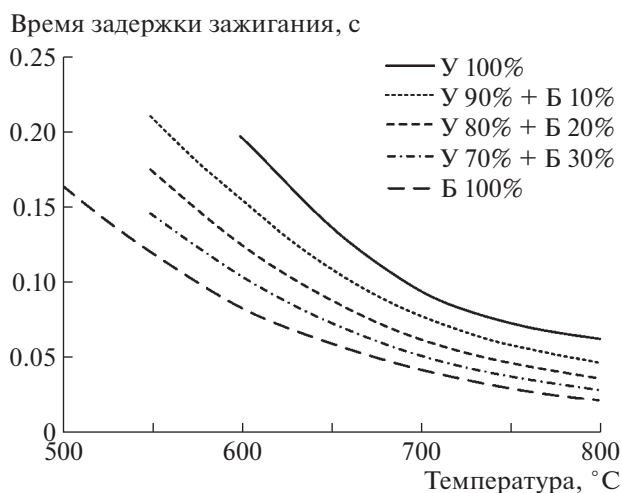


Рис. 4. Зависимости времен задержки зажигания частиц угля, биомассы и их смесей (У 90% + Б 10%; У 80% + Б 20%; У 70% + Б 30%) от температуры разогретого воздуха.

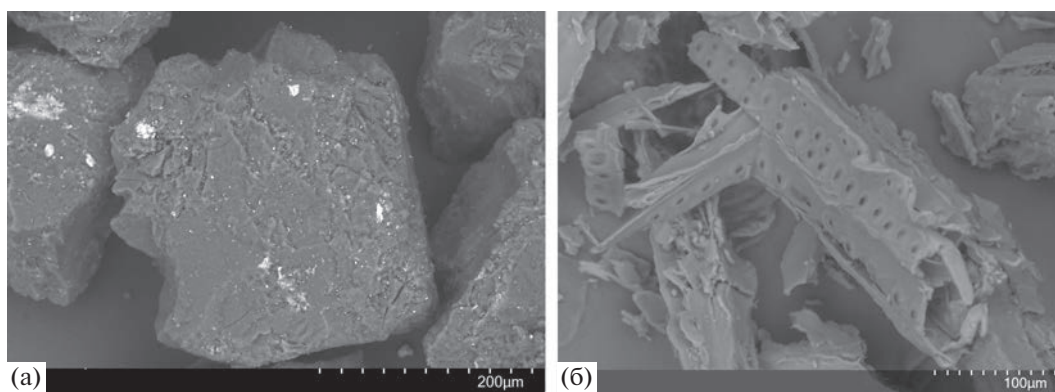


Рис. 5. СЭМ-изображения топливных частиц: черногорский каменный уголь; увеличение 250 (а); опилки лиственницы; увеличение 300 (б).

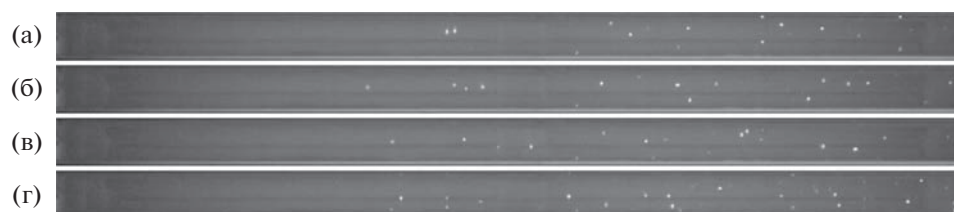


Рис. 6. Кадры видеопоследовательности зажигания и горения частиц черногорского каменного угля размерами 100–200 мкм в условиях движения в потоке разогретого воздуха при $T_a = 700^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 0.01$ с): $t_d = 0.095$ с (а); $t = t_d + \Delta t$ (б); $t = t_d + 2\Delta t$ (в); $t = t_d + 3\Delta t$ (г).

ется на протекание эндотермических процессов фазового превращения (испарение влаги) и термического разложения, сопровождающихся поглощением теплоты (табл. 4). Кроме того, уголь имеет достаточно плотную структуру преимущественно с закрытыми порами относительно внешней газовой среды. Чем выше значение V^{daf} , тем меньше время задержки зажигания соответствующего топлива при прочих идентичных условиях, поэтому для угля в отличие от биомассы требуется больше энергии (и соответственно времени при $T_a = \text{const}$) на развитие гетерогенного горения. Стоит отметить, что чем больше содержание биомассы в топливной смеси, тем интенсивней протекает процесс ее воспламенения. Отличия времен задержки зажигания топливных смесей и черногорского каменного угля (рис. 4) составляют 20–48% (при температуре 600°C).

Типичные кадры видеопоследовательности высокоскоростной видеорегистрации процессов зажигания и горения частиц угля и биомассы, а также их смесей приведены на рис. 6–10. С шагом $\Delta t = 0.10$ с от момента воспламенения топлива показана динамика развития процесса горения мелкодисперсных частиц топлив размерами 100–200 мкм в потоке разогретого воздуха при $T_a = 700^\circ\text{C}$. На расстояниях, пройденных горючими частицами от начала их прогрева до момента воспламе-

нения, и интенсивности процессов горения при идентичных начальных условиях. Из полученных результатов видно, что широко используемый на практике черногорский каменный уголь не только воспламеняется дольше остальных составов, но и обладает наименьшей полнотой выгорания (рис. 6). Древесина лиственницы, наоборот, характеризуется наименьшими временами задержки зажигания. Таким образом, биомасса может использоваться в качестве добавки для интенсификации процессов зажигания и горения твердых ископаемых топлив (черногорского каменного угля). Данный вывод подтверждается результатами, представленными на рис. 6–10.

Удельная площадь поверхности топливных частиц играет важную роль в процессе зажигания и горения топлив. Чем больше углерода вступает в реакцию с окислителем (воздухом), тем топливная частица выгорает быстрее и полнее. Окислитель может проникать вглубь топливной частицы через поры, каналы, трещины и взаимодействовать с углеродом, но повышенное содержание летучих веществ в топливе может препятствовать этому в условиях интенсивного термического разложения. Чем выше содержание летучих веществ в топливе, тем дольше по времени протекает процесс горения частицы, так как их интенсивное выделение в условиях термического разложения

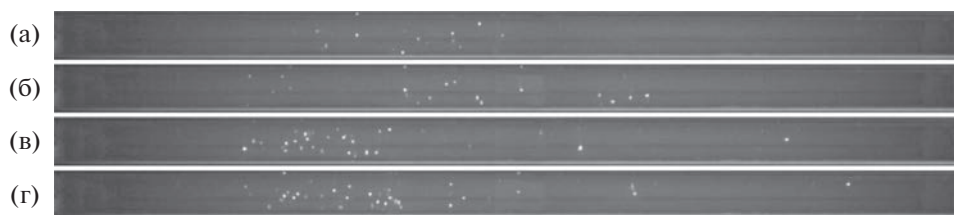


Рис. 7. Кадры видеогаммы зажигания и горения частиц древесины лиственницы размерами 100–200 мкм в условиях движения в потоке разогретого воздуха при $T_a = 700^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 0.01$ с): $t_d = 0.043$ с (а); $t = t_d + \Delta t$ (б); $t = t_d + 2\Delta t$ (в); $t = t_d + 3\Delta t$ (г).

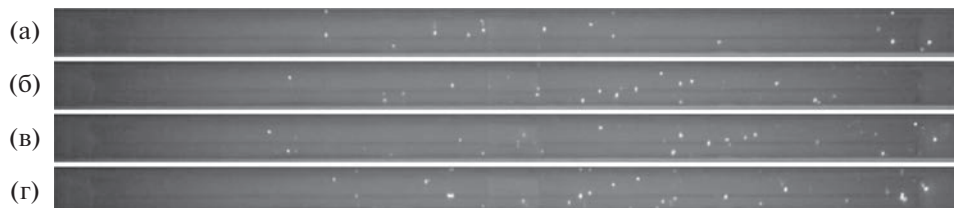


Рис. 8. Кадры видеогаммы зажигания и горения частиц смеси У 90% + Б 10% размерами 100–200 мкм в условиях движения в потоке разогретого воздуха при $T_a = 700^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 0.01$ с): $t_d = 0.079$ с (а); $t = t_d + \Delta t$ (б); $t = t_d + 2\Delta t$ (в); $t = t_d + 3\Delta t$ (г).

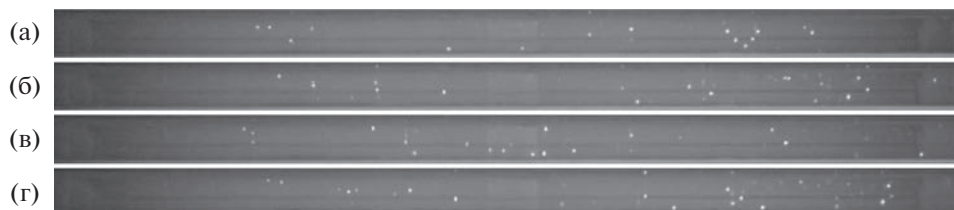


Рис. 9. Кадры видеогаммы зажигания и горения частиц смеси У 80% + Б 20% размерами 100–200 мкм в условиях движения в потоке разогретого воздуха при $T_a = 700^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 0.01$ с): $t_d = 0.063$ с (а); $t = t_d + \Delta t$ (б); $t = t_d + 2\Delta t$ (в); $t = t_d + 3\Delta t$ (г).

препятствует проникновению разогретого окислителя в поры частицы.

3.3. Состав дымовых газов. На рис. 11 представлены средние значения концентраций антропогенных газов при протекании процессов горения угля, биомассы и их смесей в трубчатой муфельной печи при 800°C . Увеличение концентрации биомассы в составе смеси (от 10 до 30%) ведет к снижению содержания CO_2 (на 2.2–13.5%) и повышению содержания CO (на 9.3–52.3%) в дымовых газах (рис. 11, а) по сравнению с аналогичным процессом сжигания угля без добавления биомассы. Максимальное среднее значение CO_2 зарегистрировано для угля (2.30%), так как CO_2 является основным углеродосодержащим газом в продуктах сгорания для угольных топлив. Диоксид углерода образовывался при расщеплении и преобразовании термически нестабильных карбоксильной (COOH) и карбонильной ($=\text{CO}$) функциональных групп. Также разложение органических (полициклических ароматических углеводородов, органических кислот) и неорга-

нических веществ (CaCO_3) приводило к формированию данного газа. Концентрация CO при сжигании биомассы максимальна (2.10%), что обусловлено пиролизом лигнина или вторичными реакциями разложения. Высокое содержание влаги в биомассе (см. табл. 1) снижает энергетические характеристики горения, калорийность топлива и увеличивает объем продуктов сгорания. В результате образуется больше продуктов неполного сгорания, в частности CO .

Средние значения концентрации оксидов азота, образующихся при сжигании исследуемых топлив, представлены на рис. 11, б. Наименьшие концентрации зарегистрированы при сжигании топлив с низким содержанием топливного азота, в частности, биомассы (содержание NO_x составляет 11.3 ppm). Уголь в своем составе содержит больше азотистых соединений (табл. 1), что объясняет более высокие значения выбросов NO_x , образующихся при его горении вследствие реакций [34]:

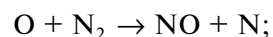
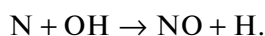
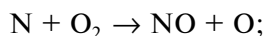




Рис. 10. Кадры видеогаммы зажигания и горения частиц смеси У 70% + Б 30% размерами 100–200 мкм в условиях движения в потоке разогретого воздуха при $T_a = 700^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 0.01$ с): $t_d = 0.052$ с (а); $t = t_d + \Delta t$ (б); $t = t_d + 2\Delta t$ (в); $t = t_d + 3\Delta t$ (г).



Сравнение концентраций NO_x показало, что увеличение доли биомассы в составе смеси позволяет снизить выбросы оксидов азота на 6.2–28.9% по сравнению с углем. Наибольшая концентрация соединений серы ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$) в продуктах сгорания характерна для угля (3.3 ppm), что происходит вследствие выделения наибольшего

количества серы при ее сжигании (рис. 11, в), этот результат подтверждается результатами элементного анализа топлив (табл. 1). Относительно низкое содержание сероводорода в продуктах сгорания биомассы, по сравнению с другими составами, может быть связано с совместным протеканием процессов окисления сульфидов и химического взаимодействия окислов серы с гидроксидами железа и алюминия, а также с соединениями активных металлов (Me: К, Са, Ва, Mg, Na), которые содержатся в большом количестве в биомассе: $\text{MeO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MeSO}_4$; $\text{MeOH} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MeSO}_4$ [35, 36]. При этом диапазон варьирования концентраций выбросов соединений серы ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$) для разных топливных составов относительно небольшой (2.0–3.3 ppm).

Таким образом, добавление биомассы к углю способствует снижению концентраций выбросов диоксида углерода, оксидов азота, соединений серы. Результаты позволяют сделать вывод об экологической перспективности развития технологий сжигания топливных смесей на основе широко распространенных углей с добавлением биомассы в небольших количествах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований для частиц черногорского каменного угля, древесины лиственницы и смесей на их основе (У 90% + Б 10%; У 80% + Б 20%; У 70% + Б 30%) определены характеристики процессов термического разложения и горения, а также состав дымовых газов. По результатам синхронного термического анализа установлена температура, при которой происходит воспламенение коксового остатка (для угля 421 и 294°C для биомассы), и температура, при которой происходит завершение процесса горения (для угля 570 и 484°C для биомассы). Времена задержки зажигания топлив в условиях конвективного нагрева при варьировании температуры окислителя в диапазоне 500 – 800°C изменяются от 0.02 до 0.22 с. Анализ состава продуктов сгорания позволил выявить содержание CO , CO_2 , NO_x , $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ для черногорского каменного угля (0.86; 2.30%; 54.70; 3.30 ppm соот-

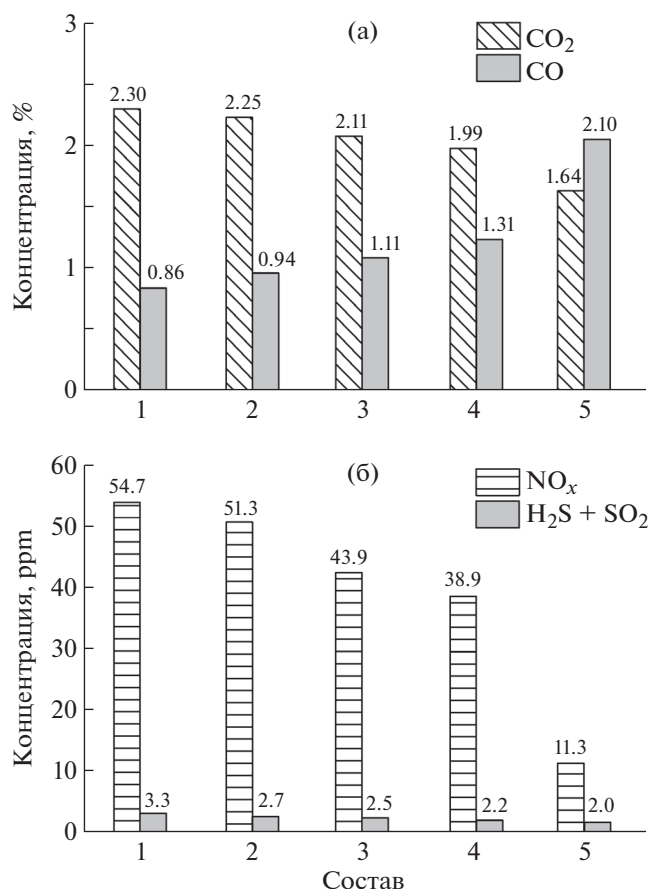


Рис. 11. Состав дымовых газов при горении твердых топлив и топливных смесей при температуре 800°C : CO_2 и CO (а); NO_x и $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ (б). Составы: 1 – У 100%; 2 – У 90% + Б 10%; 3 – У 80% + Б 20%; 4 – У 70% + Б 30%; 5 – Б 100%.

ветственно) и древесины лиственницы (2.10; 1.64%, 11.30; 2.00 ppm соответственно).

Добавление биомассы к углю способствует улучшению экологических характеристик процесса горения без существенного ухудшения энергетических характеристик. По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено наличие в частицах биомассы большого количества крупных пор и каналов в отличие от угля, что оказывает положительное влияние на интенсификацию процессов ее зажигания и горения. Среди рассмотренных топливных смесей состав с добавлением 20 мас. % биомассы является наиболее перспективным для практического применения наряду с широко распространенными твердыми натуральными топливами. Его теплота сгорания незначительно ниже аналогичной характеристики по сравнению с углем, а дальнейшее увеличение массовой доли в смеси приводит к снижению теплоты сгорания более чем на 10%. Добавление 20 мас. % биомассы к углю позволило снизить температуру, при которой происходит воспламенение коксового остатка, на 7%; температуру, при которой завершается процесс горения, на 1%; энергию активации на 16%; время задержки зажигания частиц в потоке разогретого воздуха на 38–43%; содержание диоксида углерода, оксидов азота и соединений серы (H_2S+SO_2) в дымовых газах на 8.3; 19.7 и 24.2% соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00280, <https://rscf.ru/project/23-23-00280/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang W., Pudasainee D., Gupta R., Li W., Wang B., Sun L. // Fuel Process. Technol. 2021. V. 213. P. 106657.
2. Xia Y., Zhang J., Tang C., Pan W. // J. Energy Inst. 2023. P. 101191.
3. Ashraf A., Sattar H., Munir S. // J. Energy Inst. 2022. V. 100. P. 55.
4. Roni M.S., Chowdhury S., Mamun S., Marufuz-zaman M., Lein W., Johnson S. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 78. P. 1089.
5. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. // Fuel. 2015. V. 158. P. 330.
6. Madanayake B.N., Gan S., Eastwick C., Ng H.K. // Fuel Process. Technol. 2017. V. 159. P. 287.
7. Teixeira P., Lopes H., Gulyurtlu I., Lapa N., Abelha P. // Biomass & Bioenergy. 2012. V. 39. P. 203.
8. Agbor E., Zhang X., Kumar A. // Renew. Sust. Energy Rev. 2014. V. 40. P. 930.
9. Sahu S.G., Chakraborty N., Sarkar P. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2014. V. 39. P. 575.
10. Tillman D.A. Biomass & Bioenergy. 2000. V. 19. № 6. P. 365.
11. Ashraf A., Sattar H., Munir S. // Fuel. 2019. V. 235. P. 504.
12. Idris S.S., Rahman N.A., Ismail K. // Bioresour. Technol. 2012. V. 123. P. 581.
13. Chen C., Qin S., Chen F., Lu Z., Cheng Z. // J. Energy Inst. 2019. V. 92. P. 364.
14. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Chebochakova D.A., Lyakhovskaya O.E., Anufriev I.S., Shadrin E.Yu. // Appl. Therm. Eng. 2018. V. 142. P. 371.
15. Bhuiyan A.A., Blicblau A.S., Islam A.K.M.S., Naser J. // J. Energy Inst. 2018. V. 91. № 1. P. 1.
16. Gil M.V., Rubiera F. // New Trends Coal Convers. 2019. P. 117.
17. Рябов Г.А. // Энергетика за рубежом. Приложение к журналу “Энергетик”. 2022. № 3. С. 2.
18. Рябов Г.А. // Теплоэнергетика. 2022. № 6. С. 17. [Thermal Engineering, 2022, vol. 69, no. 6. p. 405. <https://doi.org/10.1134/S0040601522060052>]
<https://doi.org/10.1134/S0040363622060054>
19. Coats A.W., Redfern J.P. // Nature. 1964. V. 201. P. 68.
20. Guo F., He Y., Hassanpour A., Gardy J., Zhong Z. // Energy. 2020. V. 197. P. 117147.
21. Yuan Y., Zuo H., Wang J., Gao Y., Xue Q., Wang J. // Fuel. 2022. V. 324. P. 124727.
22. Arman S., Civan M., Yurdakul S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. V. 147. № 22. P. 12855.
23. Liu Y., Tan W., Liang S., Bi X., Sun R., Pan X. // Biomass Conv. Bioref. 2022.
24. Chen L., Wen C., Wang W., Liu T., Liu E., Liu H., Li Z. // Renew. Energ. 2020. V. 161. P. 867.
25. Glushkov D.O., Matiushenko A.I., Nurpei A.E., Zhurkov A.V. // Fuel Process. Technol. 2021. V. 223. P. 106986.
26. Volkov R.S., Strizhak P.A. // Exp. Therm. Fluid Sci. 2018. V. 97. P. 392–407.
27. Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2020. V. 93. № 2. P. 1055.
28. Arkhipov V.A., Vasenin I.M., Trofimov V.F., Usanina A.S. // Fluid Dyn. 2013. V. 48. № 2. P. 143.
29. Arkhipov V.A., Boiko V.M., Goldin V.D., Maslov E.A., Orlov S.E., Poplavskiy S.V., Usanina A.S., Zharova I.K. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 124. № 1. Article number 012076.
30. Head A.J., Novara M., Gallo M., Schrijer F., Colonna P. // Exp. Therm. Fluid Sci. 2019. V. 102. P. 589.
31. Alekseenko S.V., Anufriev I.S., Dekterev A.A., Shadrin E.Y., Kuznetsov V.A., Sharypov O.V., Boyko E.E., Naumov I.V., Kabardin I.K. // Int. J. Therm. Sci. 2021. V. 161. Article number 106715.
32. Anufriev I.S., Kuibin P.A., Shadrin E.Y., Sharaborin D.K., Sharypov O.V. // Thermophys. Aeromech. 2016. V. 23. № 4. P. 621.
33. Akhmetshin M.R., Nyashina G.S., Strizhak P.A. // Fuel. 2021. V. 313. Article number 122653.
34. Zeldovich Y.B. // Acta Physicochimica. 1946. V. 21. P. 577.
35. Zhang Z., Chen D., Li Z., Cai N., Imada J. // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 2. P. 1383.
36. Guo F., Zhong Z. // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 185. P. 399.
37. Zhao J., Wang T., Deng J., Shu C.M., Zeng Q., Guo T., Zhang Y. // Energy. 2020. V. 209. Article number 118494.

УДК 661.183.2

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТСЕВОВ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО КОКСА КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

© 2023 г. З. М. Мулдахметов^{1,*}, А. М. Газалиев^{1,**}, М. Г. Мейрамов^{1,***}, А. Т. Ордабаева^{1,****}

¹ТОО “Институт органического синтеза и углехимии РК”, 100008 Караганда, Казахстан

*e-mail: iosu,rk@mail.ru

**e-mail: iosu,rk@mail.ru

***e-mail: majit_m@mail.ru

****e-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 31.10.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Показана возможность получения углеродных сорбентов из мелкой фракции среднетемпературного кокса для очистки промышленных и сточных вод от фенолов. При этом исключается одна из экономически затратных стадий — карбонизация угольного материала. Полученные образцы испытаны на способность поглощения фенола. Содержание фенола в воде после очистки сорбентами “К12” и “ШК” снизилось с 251.00 до 0.0572 и 0.737 мг/л.

Ключевые слова: *среднетемпературный кокс, парогазовая активация, углеродный сорбент*

DOI: 10.31857/S0023117723050043, EDN: GUTQGA

В Карагандинской области действуют три крупных предприятия, производящие кокс по разным технологиям: коксохимическое производство АО “АрселорМиттал Темиртау” (АМТ) — высокотемпературный в коксовых батареях. Сырьем служат коксующиеся угли Карагандинского угольного бассейна. Побочные продукты — смола, газ;

ТОО “Евромет” — среднетемпературный кокс по технологии “Карбоника”, по принципу авто-термической неполной газификации угля, с использованием эффекта “обратной тепловой волны” в слое угля. Сырье — коксующиеся угли пласта К12 Карагандинского угольного бассейна. Побочный продукт — газ;

коксохимический цех АО “Шубаркольский комир” (ШК) — спецкокс по схеме полукоксования в печах с внутренним подводом тепла. Сырье — уголь марки “Д” Шубаркольского угольного разреза. Побочные продукты — смола, газ.

Производство кокса сопровождается образованием смол, газообразных продуктов и промышленных вод, насыщенных фенолами, крезоломи и другими вредными побочными продуктами. В течение ряда лет на коксохимических производствах России и Украины ведутся исследования по получению из углей сорбентов экологического назначения для очистки газовых выбросов и сточных вод промыш-

ленных предприятий [1–3]. Высокоэффективные сорбенты получены и испытаны на опытно-промышленной установке ОАО “Запорожжкокс” [2], на установке ОАО “Харьковский коксовый завод” [4]. На ОАО НТМК построена установка производительностью 300 тонн сорбента в сутки [5]. На коксохимическом предприятии АО “Шубаркольский комир” на основе экспериментальных работ [6, 7] введено в эксплуатацию производство углеродных сорбентов из отсевов спецкокса [8].

Цель работы — получение угольных сорбентов из коксовой мелочи ТОО “Евромет” (Караганда), предназначенных для очистки промышленных вод углеперерабатывающих предприятий от фенолов.

Классическая схема получения активных углей состоит из двух стадий: карбонизации и активации карбонизованного продукта. В качестве сырья для активации использована коксовая мелочь ТОО “Евромет” (Караганда). При этом исключается одна из стадий — карбонизация угольного материала, которая требует значительных затрат на дополнительное оборудование, энергию и т.д. Кроме того, затрагиваются экологические проблемы, так как побочным продуктом карбонизации является каменноугольная смола с

Таблица 1. Технические характеристики среднетемпературного кокса К12 и спецкокса АО “Шубарколь комир” (из протоколов испытаний предприятий)

Показатель	Содержание среднее, %	
	кокс К12	кокс ШК
Массовая доля углерода, C^d	—	95.0
Массовая доля водорода, H^d	—	1.3
Зольность на сухое состояние, A^d	13.0	8.0
Выход летучих веществ, V^{daf}	2.04	8.0
Массовая доля серы, S_I^d	0.54	0.3
Массовая доля фосфора	0.097	0.02
Массовая доля общей влаги	6.97	17.5
Структурная прочность сухого кокса	80.70	76

высоким содержанием фенолов, полиароматических соединений и др.

Для сравнения в аналогичных условиях проведено активирование спецкокса производства ШК. Оба продукта представляют собой пористый материал с высоким содержанием углерода и низкой зольностью (табл. 1 и 2).

Повышенное содержание летучих в коксе ШК связано с использованием для его гашения оборотной воды, участвующей в промывке коксового

Таблица 2. Состав газообразных продуктов активирования кокса К12 и кокса ШК при температуре 850°C

Газ	Продолжительность активирования, мин					
	кокс К12			кокс ШК		
	60	90	120	60	90	120
H_2	57.13	58.82	56.28	55.13	55.70	56.00
CO_2	13.94	12.46	10.66	9.88	11.03	14.38
CH_4	0.89	1.16	0.82	0.65	0.60	0.58
CO	27.08	30.02	32.46	35.30	33.04	30.98

газа от смол. Согласно приведенным параметрам, оба образца могут быть использованы в качестве исходного материала для получения угольных сорбентов.

В качестве исходного продукта для приготовления сорбента была использована коксовая мелочь класса 0–10 мм, которая подвергалась дроблению и фракционированию до размера 2–5 мм. Содержание углерода в образцах, %: 79.21 К12 и 83.12 ШК, водорода – 7.1 К12 и 12.13 ШК.

Для выполнения работ по активации угольного материала была собрана установка (рис. 1) на базе высокотемпературной трубчатой печи (Nanyang Xinyu New Material Technology CO.Ltd, Китай) с изменяемым углом наклона. Реактор 1, изготовленный из кварцевой трубы диаметром 65 мм и длиной 600 мм, обогревается трубчатой печью 2.

**Рис. 1.** Установка активации: 1 – реактор, 2 – трубчатая печь, 3 – блок управления, 4 – парогенератор, 5 – регулятор напряжения парогенератора.

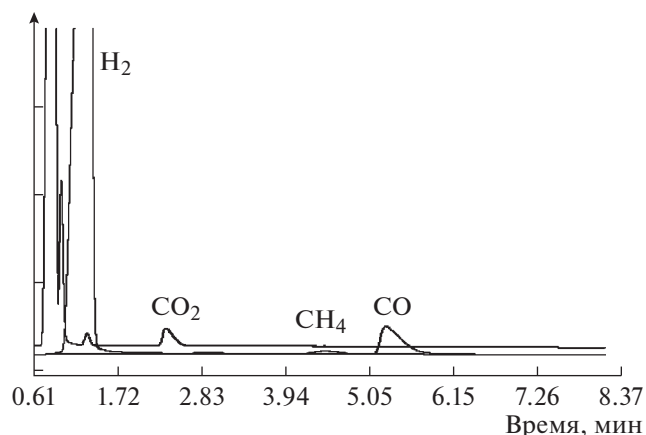


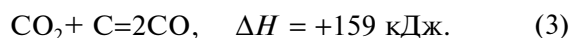
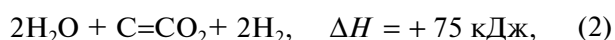
Рис. 2. Хроматограмма отходящего газа активации кокса.

Температура печи регулируется программируемым блоком управления 3. Количество пара, вырабатываемого парогенератором 4, поддерживается регулятором напряжения 5. На выходе производится забор образующегося газа для анализа.

В реактор помещали 300 г сухого кокса, включались парогенератор и, после закипания воды, печь. Температура активации 850°C. Установленное время нагрева печи до заданной температуры — 10 мин, продолжительность активации 60, 90 и 120 мин.

С помощью ГЖХ-анализа определяли состав образующихся газообразных продуктов. Установлено, что в отходящем газе содержатся водород, диоксид углерода, метан и монооксид углерода (рис. 2, табл. 2).

ГЖХ-анализ газообразных продуктов проводили на хроматографе “Кристаллюкс 4000 М” (НПФ “Мета-Хром, Россия”) с детекторным модулем 2ДТП/ПВД, на колонке NaX 3 = м, $d = 3$ мм для постоянных газов и колонке Porapak R 3 = м, $d = 3$ мм для углеводородных газов. При взаимодействии углерода с водяным паром или диоксидом углерода одновременно протекают следующие реакции:



Незначительное содержание метана может быть связано с деструктивными процессами угольного материала, приводящие к снижению массовой доли водорода с 7.43 в коксе до 4.17% в сорбенте “К12” и с 12.13 в коксе ШК до 8.33% в сорбенте “ШК”.

После завершения этапа печь автоматически отключалась и переходила в режим остывания. После снижения температуры до 60–100°C продукт разгружался путем поворота печи в удобное положение. Далее определялись показатели, характеризующие степень активации кокса “Евромет” из коксующегося угля К12, а также из спецкокса ШК по обгару, зольности, насыпной плотности, суммарному объему пор по воде, активности по йоду и метиленовому голубому (табл. 3, 4).

Испытание полученных сорбентов проводили по методикам, описанным в работе [9]. Для боль-

Таблица 3. Условия получения и характеристика сорбента “К12”

Режим получения сорбента			Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Сорбционная емкость		Суммарный объем пор по воде, см ³ /г
температура, °С	продолжительность активации, мин	обгар, %			по йоду, %	по метиленовому голубому, мг/г	
850	60	23.61	20.13	361.00	—	80.00	0.50
850	90	26.10	21.33	411.00	—	100.00	0.51
850	120	32.32	26.75	434.00	27.31	150.00	0.70

Таблица 4. Условия получения и характеристика сорбента “ШК”

Режим получения сорбента			Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Сорбционная емкость		Суммарный объем пор по воде, см ³ /г
температура, °С	продолжительность активации, мин	обгар, %			по йоду, %	по метиленовому голубому, мг/г	
850	60	31.31	6.37	454.00	—	115.00	0.54
850	90	38.34	7.61	439.00	—	195.00	0.55
850	120	45.03	7.22	392.00	57.00	245.00	0.56

Таблица 5. Испытание сорбентов на поглощение фенола

Проба	Содержание фенола, мг/дм ³
Вода до очистки	251.00
Вода после очистки сорбентом “К12”	0.0572
Вода после очистки сорбентом “ШК”	0.737

шинства углеродных сорбентов экологического назначения необходимы такие нормативные параметры, как: размер зерен; суммарный объем пор по воде; массовая доля влаги; насыпная плотность; прочность на истирание.

Заниженные показатели активности по йоду и метиленовому голубому не являются показателем низкого качества угольного сорбента [10]. При большой удельной поверхности возрастает доля тонких пор, в которые не помещаются крупные молекулы, такие как фенолы, ароматические и полиароматические углеводороды, содержание которых в сточных водах измеряется в мг/л, а в оборотной воде для очистки газов и гашения кокса ШК содержание фенолов исчисляется в десятках г/л.

Для возможного применения полученных сорбентов при очистке промышленных вод от фенолов был приготовлен водный раствор фенола концентрацией 250 мг/л. Раствор разделили на три части, первая из которых является контрольной, остальные пропущены через стеклянные колонки с внутренним диаметром 2.8 см, длиной 70 см, в которые помещено по 30 г сорбента “К12” и сорбента “ШК”, со скоростью 5 мл/мин. После очистки образцы были испытаны на содержание фенола в аккредитованной лаборатории “Эко-Нус” (Караганда).

Таким образом, на основании полученных результатов (табл. 5) можно сделать вывод о возможном использовании углеродных сорбентов из среднетемпературного кокса, полученного по

разным технологиям и из разных углей, для очистки промышленных и сточных вод от фенолов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК по программе № BR10965230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кагасов В.М., Глянченко В.Д., Унтенбергер О.Г., Тесаловская Т.М., Егоров Д.М., Капустина Н.В., Рубчевский В.Н., Чернышов Ю.А. // Кокс и химия. 1999. № 3. С. 31.
2. Войтенко Б.И., Рубчевский В.Н., Кагасов В.М. // Кокс и химия. 1999. № 3. С. 33.
3. Унтенбергер О.Г., Глянченко В.Д., Капустина Н.В., Страхов В.М., Медяник В.С. Стружухин В.А. // Кокс и химия. 2001. № 3. С. 64.
4. Ларин А.С., Деменко В.В. // Кокс и химия. 1999. № 7. С. 19.
5. Унтербергер О.Г., Глянченко В.Д., Рубчевский В.Н., Чернышов Ю.А., Колодько Г.Д., Беркутов Н.А. // Кокс и химия. 2001. № 3. С. 68.
6. Мейрамов М.Г. // ХТТ. 2014. № 2. С. 50. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 2, p. 123. <https://doi.org/10.3103/S0361521914020104>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714020108>
7. Акбаев Т.А., Ким С.П., Коршенко В.С., Мейрамов М.Г. Пат. № 30178 РК // Бюл. № 7. Оpubл. 15.07.2015 г. [<https://kzpatents.com/4-30178-sposob-polucheniya-aktivirovannogo-uglya-na-kamennougolnoj-os-nove.html>]
8. <https://www.youtube.com/watch?v=ujIAQTf4IgI>
9. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли, Свойства и методы испытаний. М.: Изд-во Химия, 1972. 56 с.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.