# СОДЕРЖАНИЕ

### Номер 3, 2022

Изменение свойств нативного низкометаморфизованного угля при контакте с воздухом	
С. А. Семенова, Ю. Ф. Патраков, А. В. Яркова, С. Ю. Лырщиков, Н. С. Захаров	3
Предотвращение шлакования оборудования при газификации биомассы растительного происхождения	
А. В. Шумовский, Е. Г. Горлов	13
Физико-химические и электрофизические свойства композитного материала на основе полученного из каменноугольной смолы углеродного нановолокна и наножелеза	
Б. Т. Ермагамбет, М. К. Казанкапова, Б. К. Касенов, Ж. М. Касенова, А. Т. Наурызбаева, Е. Е. Куанышбеков	19
Влияние характеристик поверхности активированных углей на процесс адсорбции некоторых гербицидов ( <i>обзор</i> )	
С. А. Кулайшин, М. Д. Веденяпина, А. Ю. Курмышева	30
Электродуговой синтез биоморфного карбида титана из древесных опилок	
А.Я.Пак, А.А.Гумовская, С.А.Янковский, К.Б.Ларионов, А.П.Корчагина	48
Донорные свойства тетралина и тетрагидроантрацена при гидрировании полиядерных ароматических углеводородов в атмосфере инертного газа	
М. Г. Мейрамов	55
Образование углеводородов ряда адамантана из современных и древних ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев	
Г. А. Гаджиев, М. В. Гируц, А. В. Васильева, Д. С. Вылекжанина, Е. Ю. Макарова, М. А. Большакова, Г. Н. Гордадзе	61
Исследование процесса термического разложения осадка сточных вод с использованием метода газовой хроматографии	
П. А. Марьяндышев, А. И. Кангаш, С. А. Покрышкин, В. К. Любов, Г. Трувэ, А. Брийард	68

#### Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing: https://publish.sciencejournals.ru*. В редакцию по *e-mail: glin-na@mail.ru* 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

УЛК 658.567

# ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ НАТИВНОГО НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННОГО УГЛЯ ПРИ КОНТАКТЕ С ВОЗДУХОМ

© 2022 г. С. А. Семенова<sup>1,\*</sup>, Ю. Ф. Патраков<sup>1,\*\*</sup>, А. В. Яркова<sup>1,\*\*\*</sup>, С. Ю. Лырщиков<sup>2,\*\*\*\*</sup>, Н. С. Захаров<sup>2,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт угля Федерального исследовательского центра Угля и углехимии СО РАН, 650065 Кемерово, Россия <sup>2</sup> Центр коллективного пользования Федерального исследовательского центра Угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

\*e-mail: semlight@mail.ru
\*\*e-mail: yupat52@gmail.com
\*\*\*e-mail: nas.yarkova 1998@yandex.ru
\*\*\*\*e-mail: serstud@mail.ru
\*\*\*\*e-mail: 2metil4@gmail.com
Поступила в редакцию 08.12.2021 г.
После доработки 17.01.2022 г.
Принята к публикации 26.01.2022 г.

Представлены данные по анализу химического состава и физико-химических свойств нативного низкометаморфизованного угля в начальный момент его контактировании с воздушной средой. Для идентификации изменений органического вещества угля использованы методы ИК-спектроскопии диффузного отражения, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии и газовой хроматографии, химический анализ кислородсодержащих групп, а также определение удельной поверхности и смачиваемости контактирующей поверхности. Динамика изменения количества парамагнитных центров и функциональных групп показывает, что наиболее интенсивные преобразования в поверхностном слое происходят в течение первых суток нахождения угля в воздушной атмосфере. Далее окисление при комнатной температуре протекает в периодическом режиме накопления и расходования радикалов и функциональных О-групп. По достижению 4 сут процесс низкотемпературного окисления с доступной внешней поверхности переходит в диффузионную область пористого пространства угля и постепенно замедляется.

Ключевые слова: нативный уголь, окисление, кислородсодержащие функциональные группы, парамагнитные центры, радикалы, удельная поверхность, смачиваемость

**DOI:** 10.31857/S0023117722030082

При добыче угля уже на стадии обнажения поверхности пласта запускается процесс окисления, приводящий к изменению физико-химических свойств приграничной зоны, а именно химического состава поверхностных функциональных групп, смачиваемости, пористости, трещиноватости и т.д. Интенсивное развитие радикальных окислительных реакций без возможности отвода тепла может привести к самовозгоранию угля как на стадии добычи, так и при его транспортировке, хранении и первичной переработке. Наибольшая доля возгораний среди каменных углей относится к наименее метаморфизованным длиннопламенным углям, обладающим наиболее развитой поверхностью пор.

Проблемам самовозгорания, выяснения механизмов окисления различными формами кислорода, изменению состава и свойств углей при

окислительном воздействии посвящены многочисленые работы советских, российских и зарубежных ученых, среди которых наиболее известны труды Б.Ф. Мефферта [1], Г.Л. Стадникова [2], В.С. Крыма [3], Б.В. Тронова [4], Н.М. Караваева [5], И.И. Аммосова и И.В. Еремина [6], В.С. Веселовского [7], А.И. Хрисанфовой [8], Т.А. Кухаренко [9], В.И. Саранчука [10], В.А. Проскурякова [11], И.В. Александрова и А.И. Камневой [12], Л.Ф. Бутузовой [13], М.Л. Улановского [14], Д.В. Мирошниченко [15]. Полученные знания обобщены в многочисленных обзорах методов оценки окисления и самовозгорания углей [14, 16—22].

Рассматривая множество предложенных теорий, в общем виде механизм окисления формулируется следующим образом. На первом этапе молекулы кислорода адсорбируются на активных участках поверхности угля с образованием уголь-

Петрограф	ический	анализ, %		Технический анализ, %				Элеме став,		Удельная поверхность	
показатель отражения витринита $R_{ m o}$	витри- нит <i>Vt</i>	семивит- ринит Sv		влага $W^a$	золь- ность $A^d$	., ,, ,		Н	О	N+S	S 01/2/E
0.50	76	3	21	5.0	4.4	43.5	77.6	5.8	13.6	3.0	26.75

Таблица 1. Химико-технологические характеристики угля марки Д

кислородных комплексов, которые при дальнейшем окислении переходят в пероксидные и гидропероксидные соединения. Ввиду неустойчивости эти соединения распадаются с образованием радикалов, газообразных продуктов (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO) и кислородсодержащих функциональных групп. Процесс окисления имеет радикальноцепной характер, количество кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбоксильных) периодично изменяется [10, 13]. При определенных условиях (влияние температуры, влажности, фракционного состава, продолжительности контакта и др.) течение процесса может ускоряться и распространяться с поверхности в глубь частицы или слоя угля.

Отследить и оценить эти процессы в шахте или в условиях карьерной выработки весьма проблематично. Для ускорения медленных гетерогенных окислительных реакций в лабораторных условиях зачастую используют термическое стимулирование окисления угольного порошка при температурах 70-250°C [10, 13]. Вместе с тем с увеличением скорости процесса теряется информация о первичных превращениях в составе органической массы угля (ОМУ) при контакте с кислородом. На кинетических кривых отсутствует индукционный период [13]. Имеющаяся информация об изменении технологических свойств углей при окислении (зольность, влажность, теплота сгорания, спекаемость) [10, 15], заложенная в основу технологических регламентов по хранению на складах, учитывает уже глубокие преобразования в объеме угольного вещества. При этом первые изменения в поверхностном слое угольных частиц (или слоев) не оказывают ощутимого влияния на интегральные технологические характеристики угля.

Помимо этого, интерпретацию и изучение начальных стадий окисления осложняет отсутствие достоверных сведений о первичности исходной пробы, исключающей возможность предварительного контакта образцов с воздушной средой. Использование способов упаковки исследуемого материала в герметичные пакеты на месте отбора, опарафинивания, отделения в лаборатории контактировавшего слоя, измельчения, приготовления и хранения пробы с продувкой инертным га-

зом не исключает вероятности контакта угля с воздухом на каких-либо этапах и впоследствии использования для кинетических исследований уже поверхностно-окисленного угля.

В ФИЦ УУХ СО РАН разработаны способы бесконтактного с воздухом отбора, доставки и разделки угольных проб, которые могут позволить в лабораторных условиях оценить изменения, которые происходят с ОМУ в первые моменты взаимодействия вскрытой активной угольной поверхности с кислородом.

Цель данной работы — оценить изменения в составе ОМУ при первичном контакте с воздушной средой, используя бесконтактные с воздухом методы отбора и разделки пробы.

#### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца для исследования начальной стадии окисления использовался уголь марки Д (длиннопламенный) одного из перспективных месторождений республики Хакасия. Химико-технологическая характеристика угля приведена в табл. 1. Интерес к длиннопламенному углю данного месторождения республики Хакасия обусловлен его аномально высокой по сравнению с низкометаморфизованными каменными углями других бассейнов сорбционной способностью ( $S_{BET} = 25 - 50 \text{ m}^2/\text{г}$ ) (табл. 1), вследствие чего он отличается повышенной склонностью к самовозгоранию при отработке пластов, складировании и транспортировке.

Пробу угля отбирали со свежеобнаженной поверхности угольного пласта в виде крупных кусков (150—200 мм). Образцы помещали в герметично закрывающийся, заполненный инертным газом и вакуумированный пластиковый контейнер. Таким образом обеспечивали минимальный контакт угля с атмосферным кислородом и исключали неконтролируемое окисление основной массы отобранной пробы. При доставке в лабораторию контейнер с углем через приемный шлюз помещали в заполненный инертным газом (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007) перчаточный бокс. Наличие кислорода в боксе и приемных шлюзах контролировали датчиком кислорода (газоанализатор ЭЛАН плюс, ЭКО-ИНТЕХ

(Россия), точность измерения 0.005%). В герметичном перчаточном боксе в чистой инертной газовой среде проводили распаковку угля и все подготовительные операции для анализа нативного угля: откалывание внешней поверхности крупных кусков для удаления частично окисленного слоя угля, измельчение, рассев по классам крупности, взвешивание угольных проб, заполнение пробирок, ампул и кювет для последующих исследований, таблетирование угольного порошка и т.д. Внешнюю и избыточную влагу у нативного угля удаляли вакуумированием в инертной среде в приемном шлюзе перчаточного бокса.

Все методы анализа (если не указано дополнительно) выполнены с использованием мелкодисперсной фракции угля крупностью < 0.1 мм.

Вскрытие ампул с пробами проводили в анализаторе спектрометра или непосредственно перед выполнением анализа. Предполагалось, что за короткий промежуток времени (не более 1 мин) пребывания угля на воздухе между вскрытием герметичной, заполненной азотом тары и началом анализа заполненные инертным газом поры и, соответственно, активные центры на поверхности угля еще находятся в неактивированном состоянии.

Кислородсодержащие (ОН+СООН)-группы анализировали рН-метрическим методом (рН-метр 150МИ, Россия) ионным обменом с гидроксидом натрия.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Люмекс Инфралюм ФТ-08 с приставкой диффузного отражения PIKE Easydiff в области 400-4000 см $^{-1}$ . ИК-спектральный параметр  $K_{\rm o}$  (показатель окисленности) определяли по отношению суммарной интенсивности (суммы интегральных оптических плотностей (D)) полос поглощения (п.п.) карбоксильных (1710 см $^{-1}$ ) и фенольных + эфирных (1260 см $^{-1}$ ) групп к сумме D СН $_x$ -алифатических (2920 см $^{-1}$ ) и СН-ароматических (3040 см $^{-1}$ ) групп:

$$K_o = (D_{1710} + D_{1260})/(D_{2920} + D_{3040}).$$

Регистрацию спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли на ЭПР-спектрометре *Bruker EMX micro* 6/1 в прямоугольном резонаторе при комнатной температуре в атмосфере азота. Расчет числа парамагнитных центров (ПМЦ) проводили методом сравнения со стандартом (ионы Mn²+ в MgO). Основные настройки прибора при регистрации спектра: развертка магнитного поля 100 Гс; частота микроволнового излучения ≈9.85 ГГц; мощность СВЧ-генератора 1.85 мВт; частота модуляции 100 кГц; амплитуда модуляции 1 Гс; константа времени 40.96 мс; время преобразования 15 мс; время сканирования 60 с. Регистрацию и анализ спектров проводили с использованием пакета программ

*WinEPR*. ЭПР-спектры были подвергнуты интегрированному разложению в программе *Origin 8*.

<sup>13</sup>С ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе *Bruker* Avance III 300 W на частоте 75 МГц с применением стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (*CPMAS*). Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров с использованием программы *Dmfit*. На спектрах выделяли диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м.д.: (187-171) — атомы углерода карбоксильных групп и их производных (СОО-); (171-148) — атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода ( $C_{ar}O$ ); (148-129) — атомы углерода конденсированных ароматических систем  $(C_{ar})$ ; (129-93) атомы углерода ароматических систем с незамещенным атомом водорода (СН<sub>аг</sub>); (93-67) атомы углерода алифатических структур, связанные с атомом кислорода (C-O-C); (67-51) — атомы углерода метильных групп, связанные с атомом кислорода (O-CH<sub>3</sub>); (51-25) – атомы углерода метиленовых фрагментов ( $CH_2$ ); (25-0) — атомы углерода метильных групп (СН<sub>3</sub>). На основании анализа спектров определены значения нормализованных интегральных интенсивностей основных типов углеродных структур [23]. Степень ароматичности углей рассчитывали по формуле:  $f_a = (C_{ar}O + C_{ar} + CH_{ar})/100.$ 

Для определения угла смачивания поверхности угля использовали способ приготовления образца прессованием порошкообразной пробы под давлением 700 МПа в брикет цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Брикет закрепляли на предметном стекле, горизонтально выравнивали и через капилляр подводили к исследуемой поверхности каплю жидкости. Равновесную форму и краевой угол сцепления капли с поверхностью угля регистрировали с помощью микроскопа, снабженного видеокамерой [24]. Для обеспечения воспроизводимости результатов использовали не менее 5 образцов угля и многократное закрепление капли. Относительная ошибка определения для разных способов подготовки поверхности составила 5–10%. В качестве образцов сравнения использовали брикеты из нативного угля, полученные в инертной атмосфере: непосредственно после извлечения из бокса и выдержанные в течение определенного времени в контакте с воздухом.

Анализ газообразных продуктов окисления угля определяли хроматографически с использованием газового хроматографа "Хроматэк — Газохром 2000". Пробу газа (1 см³) с определенной периодичностью отбирали из герметичных сосудов (100 мл), заполненных воздухом и содержащих одинаковую навеску подготовленного в инертной

Продолжительность контакта с $O_2$ , сут	Количество (ОН + + СООН)-групп, мг-экв/г	Количество ПМЦ N, спин/г	<i>g</i> -фактор	Интенсивность пика, отн. ед.	Ширина линии, Гс
0	0.45	$4.40 \cdot 10^{19}$	2.0031	$6.647 \cdot 10^5$	3.97
1	0.35	$7.14 \cdot 10^{19}$	2.0031	$1.373 \cdot 10^6$	4.17
4	0.25	$7.25 \cdot 10^{19}$	2.0030	$1.223 \cdot 10^6$	4.34
7	0.37	$5.92 \cdot 10^{19}$	2.0031	$1.376 \cdot 10^6$	4.18

Таблица 2. Результаты химического и ЭПР-спектрального анализа угля марки Д

среде нативного угля (5 г) крупностью 1—3 мм. Газовую пробу вводили в кран-дозатор анализатора для разделения смеси на хроматографиче-

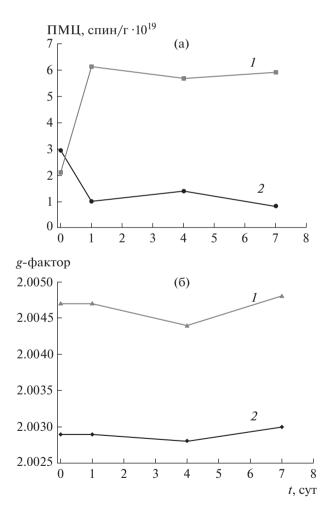


Рис. 1. Изменение количества ПМЦ (а) и *g*-фактора (б) первого (электроны, локализованные на атомах кислорода) (*I*) и второго (электроны локализованы на атомах углерода) (*2*) типов по данным ЭПР-спектроскопии угля марки Д при его низкотемпературном окислении в воздушной среде.

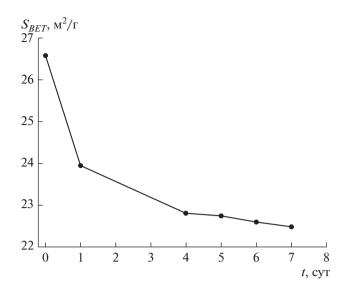
ских колонках. Обработка спектров осуществлялась с использованием программы Хроматэк-Аналитик.

Анализ образцов всеми перечисленными методами анализа осуществлялся в течение первых 7 сут нахождения угля в воздушной среде при комнатной температуре и влажности, близким к стандартным условиям.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди множества современных физико-химических методов анализа состава и структуры углей метод ЭПР-спектроскопии характеризуется широкими возможностями изучения различных типов взаимодействия на начальном этапе, в том числе низкотемпературного окисления углей. Анализируемыми параметрами являются ширина и форма линии ЭПР-спектра, средняя интенсивность сигнала, величина фактора спектроскопического расщепления (g-фактора), а также расчетное количество парамагнитных центров ПМЦ.

ЭПР-спектр нативного длиннопламенного угля имеет гладкий профиль, слагающийся из суперпозиции сигналов нескольких типов радикалов. Гладкая форма линии профиля свидетельствует о наличии стабильных радикалов в структуре угля [25]. Спектр имеет форму Лоренца, характеризуется *g*-фактором, равным ~2.0031, шириной линии  $\Delta H = 3.97$  Гс и количеством ПМЦ  $N = 4.40 \cdot 10^{19}$  спин/г (табл. 2). Значение g-фактора связано с окружением радикала неспаренными электронами и может быть использовано в качестве определения типа радикальных структур. Исходный ЭПР-спектр угля интегрируется на две лоренцевы составляющие, позволяющие судить о существовании не менее двух типов  $\Pi M \coprod - c g = 2.0050$  (электроны локализованы на атоме кислорода) и с g = 2.0029 (электроны локализованы на атоме углерода) [13, 25, 26]. Количество ПМЦ второго типа превышает число ПМЦ первого типа на порядок (рис. 1), что указывает на доминирующий вклад стабильных углеводо-

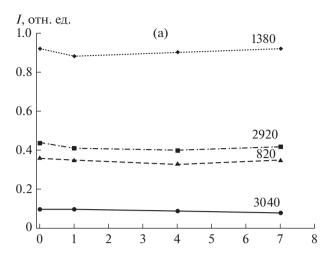


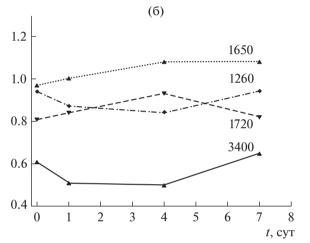
**Рис. 2.** Изменение удельной поверхности (по азоту) угля марки Д при его низкотемпературном окислении в воздушной среде.

родных радикалов в химический состав поверхности нативного низкометаморфизованного угля марки Д.

При попадании нативного угля в кислородсодержащую среду запускаются процессы сорбции кислорода угольной поверхностью и развитие радикально-цепных окислительных реакций. Это отражается в существенном снижении величины удельной поверхности, определяемой по сорбции азота ( $S_{RET}$ ) (рис. 2). По-видимому, этому способствуют блокировка физически адсорбированным кислородом адсорбционных центров на внутренних стенках пор, а также стерические препятствия, создаваемые газу-сорбату (азоту) продуктами хемосорбции - поверхностными кислородсодержащими группами. По данным ЭПР-спектроскопии, по истечении первых суток нахождения угля Д в воздушной среде наблюдается интенсивный рост числа ПМЦ, обусловленный более чем троекратным увеличением концентрации кислородсодержащих радикалов  $(g_1)$  и двукратным превышением количества углеводородных радикалов  $(g_2)$ . Рост числа ПМЦ оказывает влияние на увеличение интенсивности и уширение линии ЭПРспектра (рис. 1, табл. 2).

Увеличение количества ПМЦ, отвечающих СН- и СН<sub>2</sub>-радикалам ( $g_2$ ), на раннем этапе контактирования угля с воздушной средой, вероятно, связано с вовлечением углеводородных фрагментов ОМУ в реакции цепного окисления. По данным ИК-спектроскопии в первые сутки окисления фиксируется уменьшение относительного содержания СН $_n$ -алифатических (2920, 1380 см $^{-1}$ ) и в меньшей степени СН-ароматических (3040,





**Рис. 3.** Изменение интенсивностей (I, отн. ед.) полос поглощения (см $^{-1}$ ) углеводородных (а) и кислородсодержащих (б) фрагментов в ИК-спектрах угля марки Д при его окислении в воздушной среде.

820 см $^{-1}$ ) групп (рис. 3). Стремительный рост кислородсодержащих радикалов ( $g_1$ ) может быть обусловлен активацией ОН- и С $^{-1}$ О-групп, на что указывает снижение интенсивности поглощения фенольных (3400 см $^{-1}$ ) и эфирных (1260 см $^{-1}$ ) групп (рис. 3, табл. 2). Результатом окислительных преобразований на начальном этапе является накопление карбонильных (1650 см $^{-1}$ ) и карбоксильных (1720 см $^{-1}$ ) групп.

По достижении 4 сут скорость окисления угольной поверхности замедляется (рис. 1-3). Количество ПМЦ, соответствующих кислородсодержащим ( $g_1$ ) и углеводородным ( $g_2$ ) радикалам, изменяется незначительно (рис. 1, a), что может быть связано как с образованием новых радикалов алкильных и кислородных групп, так и с их вовлечением в реакции окисления. Изменение значений g-фактора указывает на то, что в про-

Продолжительность		Состав газ	Константа скорости			
окисления, сут	N <sub>2</sub>	$O_2$	СО	CO <sub>2</sub>	$H_2$	окисления, мг/г∙ч
0 (воздух)	78.9564	20.9456	0	0.0972	0.0008	0
1	79.7368	20.0783	0.0061	0.1779	0.0009	0.013
4	80.8738	18.7642	0.0188	0.3422	0.0010	0.008
7	80.9544	18.6571	0.0202	0.3671	0.0012	0.005

**Таблица 3.** Результаты газового анализа продуктов низкотемпературного окисления угля марки  $\mathbb{D}$  (фракция 1-3 мм)

цессе низкотемпературного окисления угля образовались новые радикалы, имеющие структуру, отличную от радикалов, первоначально существующих в угле. Снижение значений g-фактора с 2.0050 до 2.0047 ( $g_1$ ) и с 2.0029 до 2.0027 ( $g_2$ ) (рис. 1, б) может быть обусловлено уменьшением числа радикалов с локализацией электрона на атоме кислорода (например, феноксильных или алкилэфирных) и относительным увеличением количества стабильных углеводородных радикалов [25, 26]. Изменения химического состава поверхности угля на данном этапе связано, главным образом, с взаимопревращением периферийных функциональных групп (рис. 3).

По достижении 7 сут процесс стабилизируется (рис. 1–3). Концентрация ПМЦ, характеризующих электроны, локализованные на кислородных атомах  $(g_1)$ , держится около постоянного уровня; число ПМЦ, соответствующих углеводородным радикалам  $(g_2)$ , понижается (рис. 1, a). Это становится возможным благодаря одновременно образованию новых радикалов, их рекомбинации и гибели при формировании периферийных функциональных групп и газообразных продуктов, а также за счет перехода процесса с поверхности частиц в область пористого пространства угля (медленная диффузионная стадия). Снижение удельной поверхности ( $S_{RET}$ ), которое отмечалось на начальной стадии взаимодействия угля с кислородом воздуха, на этом этапе существенно замедляется (рис. 2).

Наиболее эффективным способом контроля развития процесса окисления является анализ изменений в составе газообразных продуктов взаимодействия угля с кислородом воздуха. Методом газовой хроматографии появление оксидов углерода в составе газовой среды регистрируется уже в первые сутки контакта угля с кислородом (табл. 3). По мере продолжительности окисления концентрация  ${\rm CO}_2$  возрастает, а наибольшая ин-

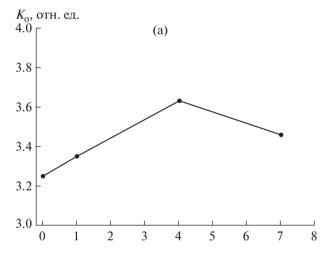
тенсивность их выделения соответствует 4 сут пребывания нативного угля на воздухе. Наряду с кислородсодержащими газами в составе продуктов окисления угля также отмечается повышение концентрации водорода. Выделение СО2, СО и  $H_2$  наряду с  $H_2O$  связывают с разложением пероксидов - первичных продуктов окисления углей [13, 26]. Константа скорости процесса окисления. рассчитанная по методике [27], имеет максимальные значения (0.013 мг/г·ч) на начальном этапе и существенно снижается с повышением времени контакта нативного угля с воздухом. Это означает, что первоначальное поглощение кислорода происходит с высокой скоростью, которая со временем снижается из-за утрачивания доступных реакционноспособных центров.

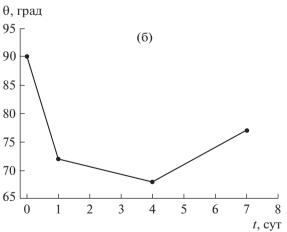
Несмотря на то что метод ядерного магнитного резонанса регистрирует эффекты в объеме угольного вещества, для оценки вклада поверхностных эффектов окисления результаты <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии оказались не менее информативны, чем данные ИКС- и ЭПР-спектроскопии (табл. 4). Однако при этом периодичность изменения структурных фрагментов ОМУ не совпадает по времени с данными ЭПР- и ИКспектроскопии (рис. 2-5). Согласно результатам ЯМР <sup>13</sup>С, основные изменения в ОМУ при низкотемпературном окислении связаны с уменьшением относительного содержания эфирных (ОСН<sub>3</sub>, С-О-С) групп. При этом суммарное количество алифатических СН<sub>3</sub>- и СН<sub>2</sub>-алкильных групп изменяется незначительно, что указывает на первичные преобразования главным образом кислородных атомов структурных единиц ОМУ. Ароматические структурные фрагменты устойчивы к воздействию молекулярного кислорода при температуре окружающей среды, степень ароматичности угля в рамках продолжительности эксперимента остается практически неизменной. Количество фенольных групп убывает, а

Продолжительность	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %									
контакта с $O_2$ , сут	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>al</sub> –O	C <sub>ar</sub> –H	C <sub>ar</sub> -C	C <sub>ar</sub> -O	COO-	$f_{\mathrm{a}}$	
0	2.85	24.88	1.60	0.95	40.05	22.59	5.55	1.53	0.68	
1	3.00	24.88	1.28	0.89	39.99	22.89	5.49	1.58	0.68	
4	3.22	24.86	1.35	0.74	40,10	22.88	5.04	1.81	0.68	
7	3.06	24.94	1.35	0.78	40.14	22.77	5.72	1.24	0.69	

**Таблица 4.** Параметры фрагментарного состава угля марки Д по данным <sup>13</sup>С ЯМР-спектрального анализа

карбоксильных — возрастает. Таким образом, можно полагать, что в структуре низкометаморфизованного длиннопламенного угля активными





**Рис. 4.** Изменение ИК-спектрального параметра  $K_0$  (степень окисленности) (а) и угла смачивания поверхности  $\theta$  (б) угля марки Д при его низкотемпературном окислении в воздушной среде.

центрами к взаимодействию с кислородом при температуре окружающей среды являются периферийные алкилэфирные и фенольные группы, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и химического анализа.

Изменение функционального состава О-групп в поверхностном слое угольных частиц оказывает влияние на смачиваемость угля - параметр, от которого зависит взаимодействие угля с жидкостями различного состава, в том числе ингибиторами процессов самовозгорания в шахте. Метод определения смачиваемости угольной поверхности оказался весьма чувствительным для фиксации и анализа результатов начального окисления. Краевой угол смачивания  $\theta$  изменяется антибатно с ИК-спектральным показателем окисленности ( $K_0$ ), определенным по отношению суммарных интенсивностей п.п. кислородсодержащих и углеводородных фрагментов ОМУ (рис. 4). С увеличением степени окисленности поверхностного слоя угля на начальном этапе его взаимодействия с воздушной средой смачиваемость возрастает (угол смачивания снижается). После стабилизации процесса и изменения функционального состава (перераспределение количества ОН- и СООН-групп (рис. 3)) по достижении 4 сут пребывания угля на воздухе угол смачивания вновь повышается, т.е. гидрофобность поверхности возрастает.

Установленные изменения состава структурных фрагментов угля в первые несколько суток его нахождения в воздушной среде не оказывают ощутимого влияния на изменение интегральных технологических характеристик угля — выхода летучих веществ, зольности, спекаемости, теплоты сгорания и т.д., и не могут быть идентифицированы стандартными методами определения окисленности углей (петрографический, щелочной), поскольку ограничены тонким поверхностным слоем.

Схема

С учетом сформированных представлений о молекулярной структуре низкометаморфизованных углей [16], по аналогии с [25] проиллюстрировать изменения, протекающие в составе ОМУ

на начальной стадии низкотемпературного окисления, можно на примере схемы с участием исходных реакционноспособных стабильных радикалов и структурных фрагментов ОМУ (схема).

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Анализ изменения химического состава поверхности и продуктов низкотемпературного окисления нативного угля позволяет полагать, что инициирование окислительных радикальных реакций начинается уже в момент высвобождения (раскрытия) нативной поверхности с участием стабильных радикалов, присутствующих в структуре угля. Процессы окисления запускаются с образования свободных радикалов и их взаимодействия с сорбированным на поверхности угля кислородом. Ввиду гетерофазности течения процесса, ограниченного толщиной диффузионного слоя, продолжительного развития цепи, по-видимому, не происходит. Свободные радикалы на обнаженной поверхности угля рекомбинируют с образованием газообразных продуктов, стабильных радикалов и макромолекулярных кислородсодержащих фрагментов (функциональных групп). В случае длиннопламенного угля доминирующая роль реакций с образованием свободных радикалов утрачивает свое значение спустя 24 ч пребывания угля в воздушной среде. Далее следуют реакции, связанные с взаимопревращением периферийных функциональных групп. По достижении 7 сут процесс окисления замедляется и для его дальнейшего развития требуется воздействие внешних физико-химических факторов, способствующих повторной активации стабильных радикалов (увлажнение, измельчение, температура, УФ-излучение и т.д.).

Для низкометаморфизованного длиннопламенного угля наиболее активными к взаимодействию с сорбированными на поверхности молекулами кислорода, вероятно, являются кислородсодержащие радикалы алкилэфирных и фенольных групп и алкильные радикалы.

Угли с повышенной пористостью характеризуются высокой скоростью развития окислительных процессов на начальной стадии низкотемпературного окисления вследствие свободной диффузии окислителя в глубь пористого пространства.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении физико-химических методов анализа: вед. инж. Т.А. Папиной, А.В. Аникиной, Е.С. Непеиной (ИУ ФИЦ УУХ СО РАН), к.ф-м.н. С.А. Созинову (ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Мефферт Б.В.* О выветривании минерального угля. Тр. Геологического комитета. Новая серия. Вып. 60. Санкт-Петербург: Тип. М.М. Стасюлевича, 1910. 89 с.
- 2. Стадников Г.Л. Происхождение углей и нефти. М.: Госхимтехиздат, 1933. 222 с.
- 3. *Крым В.С.* Химия твердого топлива. Ч. 1. Ископаемые угли. Харьков: ДНТВУ ОНТИ НКТП, Гос. научно-техн. изд-во Украины, 1934. 286 с.
- 4. *Тронов Б.В.* Окисление углей кислородом воздуха / Матер. для участников Всес. совещ. по подземным пожарам. М.: Полиграфкнига, 1941. 28 с.
- 5. *Караваев Н.М.* Химия твердого топлива. Сб. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 408 с.
- 6. *Аммосов И.И.*, *Еремин И.В.* Трещиноватость углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 110 с.
- 7. *Веселовский В.С.* Химическая природа горючих ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 424 с.
- 8. *Хрисанфова А.И., Шубников А.К., Захаров А.Н., Гусев Р.П.* Ингибиторы для борьбы с окислением и самовозгоранием ископаемых углей. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 137 с.
- 9. *Кухаренко Т.А*. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 216 с.
- 10. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание угля. Киев: Наук. думка, 1982. 166 с.
- 11. *Проскуряков В.А.*, Чистяков А.Н. // XTT. 1972. № 2. C. 82.
- 12. Камнева А.И., Александров И.В. // ХТТ. 1977. № 4. С. 105.
- 13. *Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф.* Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наук. думка, 1980. 168 с.
- 14. Улановский М.Л. // Кокс и химия. 2012. № 7. С. 5.
- 15. *Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С.* // Кокс и химия. 2017. № 5. С. 2. https://doi.org/10.3103/S1068364X17050052
- 16. *Krevelen Dirk W. van*. Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam, New York: Elsevier, 1993. 979 p.
- 17. Wang H., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. // Prog. Energy Combust. Sci. 2003. V. 29. P. 487.
- 18. *Taraba B., Pavelek Z.* // Fuel. 2014. V. 125. P. 101. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.024
- Onifade M., Genc B. // Int. J. Mining Sci. Technol. 2020. V. 30. P. 303. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.03.001
- 20. *Кузнецов П.Н., Малолетнев А.С., Исмагилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития, 2016. Т. 24. С. 335. https://doi.org/10.15372/KhUR20160308

- 21. Эпштейн С.А., Монгуш М.А., Нестерова В.Г. // ГИАБ. 2008. № 12. С. 211.
- 22. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Майоров А.Е. // Кокс и химия. 2020. № 5. С. 12. https://doi.org/10.3103/S1068364X20050063
- 23. *Rausa R., Calemma V., Ghelli S., Girardi E.* // Fuel. 1989. V. 68. N. 9. P. 1168. https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90190-7
- 24. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Харлампенкова Ю.А., Созинов С.А.* // Кокс и химия. 2019. № 12. С. 2. https://doi.org/10.3103/S1068364X19120081
- Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. // Fuel. 2021. V. 292. 120256. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120256
- 26. *Green U., Aizenshtat Z., Ruthstein Sh., Cohen H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 13046. https://doi.org/10.1039/c2cp41696d
- 27. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности "Инструкция по определению инкубационного периода самовозгорания угля". Сер. 05. Вып. 38. М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2013. 22 с.

УЛК 662.76

# ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ШЛАКОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2022 г. А. В. Шумовский<sup>1,\*</sup>, Е. Г. Горлов<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ООО Институт горючих ископаемых, Научно-технологический центр, 115230 Москва, Россия \*e-mail: a.shumowsky@yandex.ru \*\*e-mail: gorloveg@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2021 г. После доработки 24.12.2021 г. Принята к публикации 26.01.2022 г.

Исследован процесс газификации биомасс растительного происхождения, содержащих добавки горючих сернистых сланцев. Показано, что присутствие в смесях сернистых сланцев снижает, а в некоторых случаях (при высоком содержании серы в сланце) предотвращает появление отложений (шлакование) на стенках оборудования. Установлено, что максимальный эффект достигается при добавлении 5% сланца, содержащего не менее 16% серы.

Ключевые слова: газификация, биомасса, сланцы, шлакование, синтез-газ

DOI: 10.31857/S0023117722030094

Общий мировой объем биомассы превышает 1.8 млрд т, а ее ежегодный прирост оценивается в 200 млрд т. По существу, это неисчерпаемый, а главное, возобновляемый ресурс сырья и энергии. Очевидно, что по мере уменьшения запасов традиционных источников сырья и энергии — нефти, газа, угля — интерес к квалифицированному использованию возобновляемой растительной биомассы (ВБР) будет усиливаться, так как из ВБР можно получать весь спектр углеводородных соединений, получаемых из нефти, газа или угля. Весьма важно то, что растительная биомасса является экологически безопасным источником энергии.

Один из распространенных способов переработки биомассы — это процесс газификации.

Целевым продуктом процессов переработки биомассы с использованием газификации является синтез — газ, представляющий собой газовую смесь, содержащую большие количества монооксида углерода и водород. Синтез-газ используется для производства метанола и водорода, а также в процессе Фишера-Тропша с целью получения синтетической нефти или сырья для органической химии и нефтехимии.

Одна из проблем процесса газификации биомассы состоит в следующем. Растительная биомасса по сравнению с углем содержит значительно больше щелочей, в частности, калия и натрия. Содержание золы в продуктах газификации биомассы значительно ниже, чем в продуктах газификации угля, а химический и минеральный состав золы значительно отличаются: угольная зола в основном состоит из  $SiO_2$ ,  $A1_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , а зола из биомассы содержит  $SiO_2$ , CaO,  $Na_2O$  и  $K_2O$ . 30ла газификации биомассы имеет более низкую температуру размягчения (как правило, от 750 до  $1000^{\circ}$ C) по сравнению с  $1000^{\circ}$ C и более для угольной золы. Водяные пары, образующиеся в результате подъема температуры в газификаторе, преобразуют щелочи в легколетучие гидроксиды. Гидроксиды натрия и калия частично проникают в поры футеровки газификатора, что вызывает ее разрушение. Это явление известно как шелочное разрушение (щелочная коррозия). Часть щелочей в газообразном состоянии, образующаяся в ходе газификации биомассы, поступает и в более холодную часть установки после газификатора, где происходит конденсация газа, а также процесс отложения на внутренних поверхностях аппаратуры, в частности, теплообменников и фильтров, твердых солей щелочей (шлакование).

Известные способы предотвращения шлакования и щелочной коррозии при газификации биомассы: контакт с газопоглотительным керамическим материалом [1], применение катализатора ("ускорителя") газификации, в качестве которого используют глину, имеющую каталитические функции и/или функцию теплоносителя [2], использование связывающей щелочи газопогло-

Технический анализ, мас. % Элементный анализ, мас. % Растительное сырье Sdaf  $A^d$ **L**/daf  $C^{daf}$  $H^{daf}$ Ndaf  $W^a$ O Лузга семян подсолнечника 9.1 2.5 60.8 50.3 6.3 0.15 1.8 41.45 6.65 Стержни початков кукурузы 7.7 8.1 56.8 48.9 0.22 1.45 42.78

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики биомассы ( ГОСТ Р53357 — 2013 Топливо твердое минеральное. Технический анализ)

*Примечание*. Единица измерения daf — содержание на органическую массу.

Таблица 2. Химический состав золы биомассы (ГОСТ 11722-2017. Метод определения химического состава золы)

Состав золы, стержни початков кукурузы/ лузга семян подсолнечника, мас. %

SiO <sub>2</sub>	A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
70.5/74.8	-/2.8	-/1.5	-/-	5.8/-	7.8/—	-/-	10.2/20.1	5.7/0.7	-/0.1

щающей керамики [3], предварительная газификация биомассы в выносной топке [4] сложны и малоэффективны. Авторами статьи было выдвинуто предположение, что, так как компоненты биомассы, вызывающие шлакование. — это в основном щелочи, то введение в газифицируемую смесь кислотного агента может нейтрализовать, связать щелочи и тем самым предотвратить нежелательные эффекты шлакования и щелочной коррозии оборудования. Очевидно, что такой агент должен отвечать следующим требованиям: не осложнять процесс газификации и не ухудшать его результаты, т.е. характеристики получаемого синтез-газа, а также не приводить к увеличению золообразования. С учетом опыта исследований авторов статьи по использованию при переработке углеводородного сырья горючих сланцев [5–7], а также того, что сланцы, как правило, содержат серу, которая может при газификации в присутствии водяного пара стать активным кислым агентом-нейтрализатором, именно горючие сланцы были выбраны в качестве нейтрализующей добавки.

Разрабатываемый вариант газификации сырья в виде водных суспензий требует предварительной подготовки сырья, однако его преимуществом является то, что такая технология позволяет снизить температуру процесса, уменьшить сажеобразование и содержание примесей в образующемся синтез-газе [8-10].

Далее представлены результаты исследований по подбору условий и режимов, обеспечивающих эффект связывания щелочей и предотвращения шлакообразования при газификации водных суспензий биомассы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растительного сырья использовались два вида крупнотоннажных отходов агропромышленного комплекса: лузга семян подсолнечника и стержни початков кукурузы. Это высокореакционные материалы с выходом летучих веществ до 80% при их переработке [11]. Характеристики представительных проб биомассы представлены в табл. 1, химический состав ее золы (минеральной части) — в табл. 2.

В качестве добавок (нейтрализующих компонентов) были выбраны три образца горючих сланцев, физико-химические характеристики которых представлены в табл. 3: сланец с высоким содержанием серы (сланец Савельевского месторождения Оренбургской области), сланец с минимальным содержанием серы (сланец Ленинградского месторождения) и сланец с промежуточным значением содержания серы (сланец Кашпирского месторождения Самарской области). Перед переработкой сырую биомассу (стержни початков кукурузы — СПК и лузгу семян подсолнечника — ЛСП) измельчали на щековой мельнице. Полученные образцы хранили в герметично закрытой таре.

Процесс диспергации биомассы проводили в специально разработанном аппарате — измельчителе (рис. 1). Образцы предварительно измельченной биомассы взвешивали и загружали в бункер I. Из бункера материал ссыпался на верхний диск 4, где измельчался до размера частиц не более 8 мм, и через отверстия в диске ссыпался на нижний диск верхней пары. В зазоре между измельчающими ножами 6 вращающегося и непо-

Сланец	Влажность $W^a$ , %	Зольность $A^d$ , %	Выход летучих веществ $V^{daf}$ , %	C <sup>daf</sup> , %	H <sup>daf</sup> , %	S <sup>daf</sup> , %	N <sup>daf</sup> , %
Кашпирского месторождения	2.1	44.25	60.8	73.53	8.74	4.1	1.4
Савельевского месторождения	15.7	48.1	56.8	74.9	8.65	16.0	1.45
Ленинградского месторождения	1.8	47.8	62.8	80.4	9.43	0.91	0.25

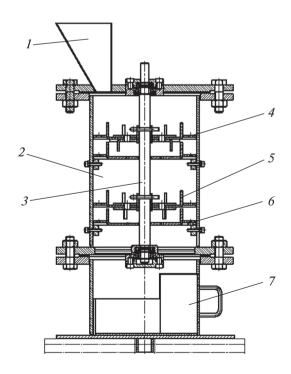
Таблица 3. Физико-химические характеристики сланцев (ГОСТ Р 52911-2020, ГОСТ 33654-2015)

 $\Pi$ римечание. Единица измерения daf — содержание на органическую массу.

**Таблица 4.** Гранулометрический состав измельченной биомассы, класс -0.2 мм (ГОСТ 2093-82. Ситовый метод определения гранулометрического состава)

Вид биомассы	Содержание частиц, мас. %									
СПК	0.2-0.1	0.1-0.063	0.063-0.05	<0.05						
ЛСП	0.2-0.1	0.1š0.063	0.063-0.05	<0.05						

движного диска происходило интенсивное измельчение биомассы. Через отверстие в неподвижном диске частицы биомассы ссыпалась на



**Рис. 1.** Общий вид измельчителя: 1 — бункер; 2 — цилиндрический корпус; 3 — вал с закрепленными на нем двумя парами измельчающих дисков — верхней 4 и нижней 5; 6 — ножи; 7 — приемный бункер.

нижнюю пару 5, где происходило дополнительное измельчение. Измельченная биомасса ссыпалась в приемный бункер 7.

Для анализа дисперсности биомассы использовали прибор Ротап (анализатор ситовый ударный АС-200У). Гранулометрический состав биомассы класса — 0.2 мм после измельчения представлен в табл. 4.

Горючие сланцы предварительно измельчали на щековой дробилке дисперсности частиц 10—100 мкм.

При приготовлении смесей биомассы и сланцев использовали результаты исследований, представленных в [12]. Готовили смеси, в которых содержание воды (с учетом влаги биомассы) составляло 27-30%, причем частиц воды размером 10 мкм было не менее 80%, а эффективный размер диспергированных частиц биомассы -5-20 мкм.

Диспергацию компонентов сырья проводили в аппарате — эмульгаторе, конструкция которого сочетает два принципа измельчения: удар и истирание одновременно, что позволяет сократить время обработки и снизить энергозатраты. Для получения желательной дисперсности частиц биомассы проводили 2—3 цикла обработки в эмульгаторе. После достижения этого показателя к суспензии биомассы добавляли навески сланцев (1—6% считая на массу суспензии), и эту смесь загружали в эмульгатор для обеспечения ее гомогенизации и проникновения частиц сланца в биомассу.

Газификацию смесей биомассы и сланцев проводили на лабораторной установке (рис. 2) в псевдоожиженном слое при следующих условиях: температура 1000°С; содержание кислорода в дутье 21 об. %; коэффициент избытка воздуха 0.3—0.5; производительность по суспензии 5—10 л/ч.

Газ, образующийся при газификации, охлаждался в холодильнике и подвергался очистке с отделением сажи и золы. Образующуюся золу собирали и накапливали в бункере. Состав полученного газа анализировали методом газоадсорб-



Рис. 2. Лабораторная установка газификации.

ционной хроматографии на хроматографе "Кристаллюкс" с детектором-катарометром и гелием в качестве газа-носителя. Использовали две хроматографические колонки: для разделения  ${\rm CO}$  и  ${\rm N}_2$ 

применяли колонку, заполненную молекулярными ситами CaA (3 м  $\times$  3 мм), температурный режим — изотермический, температура 90°С. Для разделения CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> применяли колонку, заполненную *HayeSepR* (3 м  $\times$  3 мм), температурный режим — программированный, 50—220°С, 10°С/мин.

Эффект от добавления к биомассе горючих сланцев оценивали по содержанию соединений натрия и калия в образующейся золе газификации. Очевидно, что на лабораторной установке оценить этот эффект по уменьшению шлакообразования на поверхностях оборудования очень сложно: осмотр внутренних поверхностей газификатора, холодильника, трубопроводов после двух месяцев работы установки в периодическом режиме показал лишь наличие слабого налета на стенках. Тем более затруднительно оценить эффект уменьшения щелочной коррозии для лабораторной установки небольшой производительности по сырью, с газификатором и холодильником небольшого объема.

В табл. 5 представлены результаты экспериментов, которые позволяют сделать следующие выводы:

в золе биомассы, газифицированной без добавки сланца, содержится около 20% соединений калия и натрия от их исходного содержания в биомассе; следовательно, не менее 80% щелочей,

**Таблица 5.** Влияние сланцевых добавок различных месторождений на состав золы, образующейся в результате газификации биомассы

Биомасса в суспензии	Сланец в суспензии	Содерж биомассе		Содержание в сланце,	Состав су мас (остально	. %	Содержание щелочей в золе, мас. %	
		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	мас. % S	биомасса	сланец	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1. ЛСП	Без добавления сланца	20.1	0.7	_	80	_	4.1	0
2. СПК	То же	10.2	5.7	_	80	_	2.4	1.3
3. СПК	Ленинградского месторождения	10.2	5.7	0.91	65	5	7.8	4.6
4. СПК	Кашпирского месторождения	10.2	5.7	4.1	80	5	8.8	4.5
5. СПК	Савельевского месторождения	20.1	0.7	16.0	80	5	18.8	0.6
6. СПК	Савельевского месторождения	20.1	0.7	16.0	80	1	5.3	0.2
7. СПК	Савельевского месторождения	20.1	0.7	16.0	80	7.5	4.9	0.1
8. ЛСП	Савельевского месторождения	20.1	0.7	16.0	80	5	17.8	0.6

Примечание. Содержание воды указано без учета влаги в СПК и ЛСП.

**Таблица 6.** Компонентный состав газообразных продуктов газификации биомассы с добавками сланцев для опытов 5 и 8 и опытов 1 и 2 табл. 6

Биомасса	Состав газа, об. %								
Биомасса	H <sub>2</sub>	СО	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	С				
СПК (опыт 5, табл. 6)	20.2	18.5	10.1	49.7	1.5				
ЛСП (опыт 8, табл. 6)	19.8	21.0	12.1	45.9	1.2				
СПК (опыт 1, табл. 6)	20.4	18.2	10.1	49.8	1.6				
ЛСП (опыт 2, табл. 6)	19.9	20.8	12.1	46.1	1.2				

содержавшихся в биомассе, отложилось на стенках внутренних поверхностей оборудования;

присутствие в биомассе сланцев заметно сказывается на содержании натрия и калия в золе газификации;

чем больше серы содержится в добавляемом сланце, тем выше содержание натрия и калия в образующейся золе: при содержании серы в сланце, равном 16%, до 90% натрия и калия от содержавшихся в биомассе попадает в золу и, следовательно, не откладывается на стенках оборудования;

добавление к биомассе высокосернистых сланцев не только способствует уменьшению шлакования, но и, вероятно, уменьшает щелочную коррозию оборудования.

Предлагается следующая интерпретация полученных результатов.

Наличие органической серы в сланцах в процессе газификации позволяет преобразовать соединения калия и натрия, содержащиеся в биомассе, в нелетучие при температуре газификации соли, в частности сульфитные и сульфатные. Этот процесс начинается при температурах ниже температуры газификации суспензий смесей биомассы, сланца и воды. Так, конверсия горючих сланцев (например, Кашпировского месторождения Поволжья) при термической газификации начинается при температуре исходного сырья 450°C и завершается практически полным превращением сланца в газ при 750°C [13]. При этой температуре объем газа, образующегося в результате конверсии сланца, достигает максимума. В процессе термолиза происходит практически полное разложение керогена, в результате чего данный газ содержит в основном водород, окись углерода, двуокись углерода, метан, а также сероводород, образующийся из органической серы сланца.

При достижении температуры 750-800°C происходит возгонка щелочей - соединений натрия и калия, содержащихся в биомассе, с образованием легколетучих гилроксилов. Летучие гилроксиды щелочей вступают в реакцию с сероводородом, в результате образуются твердые сульфаты и сульфиты натрия и калия, нелетучие при температуре газификации. Они выводятся из зоны реакции с образующимся газом до начала основного процесса газификации (до 800-1000°C) и, как следствие, соединения калия и натрия не откладываются на стенках оборудования. Сульфаты и сульфиты натрия и калия смешиваются с золой, образующейся в процессе газификации биомассы и состоящей в основном из SiO<sub>2</sub> (70.0 мас. % и более), СаО (до 6.0 мас. %) и MgO (до 8.0 мас. %). При этом серосодержащая добавка (сланец), способствующая связыванию щелочей и предотвращению явления щелочной коррозии, не нуждается в утилизации, так как она практически полностью превращается в газ, незначительно увеличивающий объем образующихся газов газификации и количество образующейся золы.

Из представленных в табл. 6 результатов газификации биомасс различного происхождения (СПК и ЛСП), не содержащих сланцы и с добавлением сланцев, видно, что добавление сланцев мало влияет на состав образующегося газа.

Таким образом, выполненные исследования иллюстрируют принципиальную возможность, а также конкретные условия способа, позволяющего весьма существенно предотвратить появление отложений соединений щелочных металлов на поверхностях оборудования (шлакование) при газификации биомасс растительного происхождения (и, вероятно, предотвратить щелочную коррозию оборудования) добавлением к биомассе горючих сернистых сланцев.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Абрахам Р., Павоне Д., Ригер М. Получение газов, содержащих оксид углерода и водород, например синтез-газ или бытовой газ, из твердых углеродсодержащих веществ при помощи процессов частичного окисления, включающих кислород или пар. Пат. RU 2490314, 2016.
- 2. US 9187704, 2001.
- 3. *Хайнриц-Адриан М., Абрахам Р., Павоне Д.* Способ и установка для производства синтез-газа посредством газификации биомассы в псевдоожиженном слое. Пат. 2639911 РФ. 2017.
- 4. http://novostynauki.com/e-ntsiklopediya/bioenerge-tika/sovmestnoe-szhiganie-biomassy-s-predvaritel-noj-ee-gazifikatsiej-v-vynosnoj-topke/

- 5. *Ребров А.И.*, *Горлов Е.Г.* // XTT. 2011. № 5. С. 349. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 5. p. 349.]
- 6. *Крылова А.Ю.*, *Горлов Е.Г.*, *Шумовский А.В.*, *Ясьян Ю.П.*, *Нисковская М.Ю.* // XTTM. 2018. № 3. C. 3. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. vol. 3. p. 3.]
- 7. *Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Ясьян Ю.П., Анику-шин Б.М., Сваровская Н.А., Нисковская М.Ю.* // XTTM. 2018. № 5. С. 3. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2018, vol. 5. p. 3].
- 8. Горлова Е.Е., Нефедов Б.К., Горлов Е.Г. // Современная наука. Сборник научных статей. 2012. С. 15.

- 9. *Котов А.С., Горлов Е.Г.* // XTT. 2009. № 3. С. 30.
- 10. *Горлова Е.Е., Нефедов Б.К., Горлов Е.Г., Ольгин А.А.* // XTT. 2008. № 2. С. 36.
- 11. *Осьмак А.А.*, *Серёгин А.А.* // Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774 2/8 (68) 2014. С. 57.
- 12. *Шумовский А.В., Горлов Е.Г.* // XTTM. 2021. № 4. C. 59. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 4. p. 59.] https://doi.org/10.31857/S0023117721040071
- 13. *Авакян Т.А., Стрижакова Ю.А., Лапидус А.Л.* // Газохимия. 2011. № 3–4 (19–20). С. 74.

УДК 678.03:546.26; 677.4

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛУЧЕННОГО ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ УГЛЕРОДНОГО НАНОВОЛОКНА И НАНОЖЕЛЕЗА

© 2022 г. Б. Т. Ермагамбет<sup>1,\*</sup>, М. К. Казанкапова<sup>1,\*\*</sup>, Б. К. Касенов<sup>1,\*\*\*</sup>, Ж. М. Касенова<sup>1,\*\*\*\*</sup>, А. Т. Наурызбаева<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, Е. Е. Куанышбеков<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ТОО "Институт химии угля и технологии", 010000 Hyp-Султан, Казахстан \*e-mail: bake.yer@mail.ru \*\*e-mail: maira\_1986@mail.ru \*\*\*e-mail: kasenov1946@mail.ru \*\*\*\*e-mail: zhanar\_k\_68@mail.ru \*\*\*\*e-mail: asemai\_2296@mail.ru \*\*\*\*\*e-mail: mr.ero1986@mail.ru
Поступила в редакцию 18.02.2021 г. После доработки 13.10.2021 г. Принята к публикации 26.01.2022 г.

Приведены эксперименты по получению нанокомпозитного материала из каменноугольной смолы угля месторождения "Шубарколь" и наножелеза методом электроспиннинга на лабораторной установке. Определен элементный состав, изучена морфология поверхности исследуемого образца. В результате энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и СЭМ-микроскопии был определен элементный состав, %: С 92.14; О 6.16; Al 0.30; Si 0.26; P 0.07; S 0.20; Cl 0.40; Fe 0.47 и диаметр углеродного нановолокна, который составил от 94.2 до 800.0 нм. Результаты ИК-спектроскопии показали увеличение интенсивности пиков в области 2920—2850 см $^{-1}$  и появление сигнала при 2359 см $^{-1}$ , что объясняется разрывом нескольких химических связей в структуре образца и образованием композита с наножелезом. Впервые определены электросопротивление (R), электроемкость (C) и диэлектрическая проницаемость (C) карбонизованного образца в интервале температур 293—483 К.

Ключевые слова: каменноугольная смола, наножелезо, композитные нановолокна, электроспиннинг, формирование, окисление, карбонизация

**DOI:** 10.31857/S0023117722030021

Углеродные нановолокна (УНВ) как одни из наиболее важных углеродных материалов исследованы в фундаментальных научных работах [1]. УНВ представляют собой класс материалов, в которых изогнутые графеновые слои или наноконусы сложены в форме квазиодномерной нити, внутренняя структура которых может быть охарактеризована углом с между слоями графена и осью волокна [2].

Композиционные материалы часто состоят из полимерной, металлической, углеродной или карбидной матрицы, армированной наполнителями из высокопрочных высокомодульных волокон или нитевидных кристаллов. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Использование композитов обычно позволяет

уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

Достижения последних лет в нанохимии углерода открывают весьма широкие перспективы в получении композиции на основе углеродсодержащего сырья. Благодаря уникальным свойствам: чрезвычайно высокой химической стойкости, термопрочности, термостойкости и удельной прочности, углеродные композиты нашли применение в качестве материалов для изготовления высокотемпературной техники [3, 4].

По структуре композиты делятся на несколько основных классов: волокнистые, дисперсноупрочненные, упрочненные частицами и нанокомпозиты. Небольшое содержание наполнителя в композитах приводит к появлению качественно новых механических свойств материала. Широко варьировать свойства материала позволяет также

изменение ориентации размера и концентрации волокон. Кроме того, армирование волокнами придает материалу анизотропические свойства, а за счет добавки в волокна проводников можно придать материалу электропроводность вдоль заданной оси.

Микроструктура остальных классов композиционных материалов характеризуется тем, что матрицу наполняют частицами армирующего вещества, которые различаются размерами частиц. Так, в работе [5] в композитах, упрочненных частицами, их размер больше 1 мкм, а содержание составляет 20—25% (по объему), тогда как дисперсно-упрочненные композиты включают в себя от 1 до 15% (по объему) частиц размером от 0.01 до 0.1 мкм. Размеры частиц, входящих в состав нанокомпозитов — нового класса композиционных материалов — еще меньше и составляют 10—100 нм.

Углеродные нановолокна привлекают большое внимание ученых своими потенциальными термическими, электрическими, экранирующими и механическими свойствами [6]. В настоящее время, благодаря их исключительным свойствам и низкой стоимости, УНВ все чаще используются в производстве различных материалов, например, при получении нанокомпозитов. Композиты на основе УНВ могут применяться в качестве перспективных материалов в самых разных устройствах, таких как электродные материалы для производства батарей, суперконденсаторов, а также в качестве датчиков.

В настоящей работе УНВ получены из каменноугольной смолы (КУС), которая образуется при пиролизе сырья и имеет следующие характеристики: плотность при  $20^{\circ}\text{C} - 1070 \text{ кг/м}^3$ , вязкость при  $80^{\circ}\text{C} - 19.95-23.30 \text{ мПа·с}$ , коксуемость — 2.0-3.5%, температура вспышки —  $110-120^{\circ}\text{C}$ , температура размягчения —  $60-70^{\circ}\text{C}$ , выход летучих веществ — 83.0%. Она неэлектропроводная и нерастворима в воде, растворяется лишь в органических растворителях (пиридине, бензоле и др.), устойчива к действию кислот.

В исследовании был использован метод электроспиннига для получения нанокомпозитных волокон в лабораторных условиях, так как этот метод в отличие от обычного механического вытягивания волокон из раствора не предъявляет высоких требований к химии процесса, не требует больших температур для затвердевания волокна, а значит, позволяет создавать волокна из длинных и сложных молекул. Несмотря на сложность физических процессов электроформования, этот метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью производства, широкой универсальностью к формируемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса. Все это делает про-

цесс электроспиннинга привлекательным для промышленного производства нановолокон [7–9].

Способ получения углеродных нанокомпозитных волокон из каменноугольной смолы методом электроспиннинга включает следующие стадии: подготовка сырья, формирование, стабилизация (окисление — для удаления низкомолекулярных продуктов деструкции и образования сшитых и циклических структур) и карбонизация (для удаления водорода и гетероатомов в виде летучих соединений, где происходит окончательное формирование углеродных волокон).

Цель данной работы — получение композитного материала на основе каменноугольной смолы и наножелезного порошка и исследование его физико-химических и электрофизических свойств.

Образцы УНВ и композитных материалов из каменноугольной смолы были получены в ТОО "Институт химии и технологии угля" (г. Нур-Султан), методом электроспиннинга в лабораторных условиях. В качестве исходного сырья использованы каменноугольная смола из угля марки Д месторождения "Шубарколь" (Казахстан) и нанопорошки железа, полученные по методике [10], которые обладают размером от 30 до 150 нм.

Для получения углеродных нанокомпозитных волокон используют каменноугольную смолу и нанопорошок железа в соотношениях 1:1, которые смешивают с 1,2-дихлорэтаном в ультразвуковой ванне при температуре 35°C, частота – 35 кГЦ, время выдержки 30 мин. В качестве связующего использовался полиметилметакрилат, который также растворяют в 1,2-дихлорэтане (массовая доля 3%) в ультразвуковой ванне при аналогичных условиях. Готовые растворы, полученные на предыдущих стадиях, смешивают в соотношении 1:1. Полученный продукт перемешивают в ультразвуковой ванне до получения однородной массы. Приготовленный раствор помещают в установку электроспиннинга со шприцом. Установленное напряжение составляет 20— 25 кВ, расстояние между приемником и шприцом 20-30 см. Волокна, полученные после прядения, окисляют при температуре 300°C в потоке воздуха. Время выжержки составляет 1 ч, после окисления проводят процесс карбонизации в инертной среде аргона при температуре 800°C, скорость нагрева составляет 5°С/мин, время выдержки 60 мин [11].

Для подготовки сырья и получения углеродных нанокомпозитных волокон были использованы следующие приборы: ультразвуковая ванна, лабораторная установка электроспиннига, сканирующий электронный микроскоп SEM (Quanta 3D 200i) с приставкой для энергодисперсионного анализа от EDAX, просвечивающая электронная микроскопия ( $JEM1400\ PLUS$ ), ИК-Фурье-спектрометр ( $NicoletiS\ 10$ ).

Таблица 1.	Элементный	состав	образцов
------------	------------	--------	----------

<b>Наимоморамиа</b>		Содержание элементов, мас. %									
Наименование		О	Na	Mg	Al	Si	P	Fe	S	Cl	Ca
Исходный композитный материал	92.14	6.16	_	_	0.30	0.26	0.07	0.47	0.20	0.40	_
Карбонизованный композитный материал	85.88	6.02	0.44	0.21	0.09	0.78	0.13	5.66	0.28	_	0.43

Определение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , электрического сопротивления R) проводилось путем измерения электроемкости C образцов на серийном приборе LCR-7817 (измеритель L, C, R) при рабочих частотах 1, 5 и 10 кГц непрерывно, в сухом воздухе, в термостатном режиме со временем выдержки 3 мин при каждой фиксированной температуре. Данный измеритель предназначен для измерения емкости, индуктивности и сопротивления с базовой погрешностью 0.05% [12].

Предварительно изготавливали плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 5-6 мм со связующей добавкой ( $\sim 1.5\%$ ). Прессование проводили под давлением  $20 \text{ кг/см}^2$ . Полученные диски обжигали в силитовой печи при 473 K в течение 6 ч. Далее проводили их тщательное двухстороннее шлифование.

Диэлектрическую проницаемость определяли из электроемкости образца и электроемкости конденсатора. Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля E использовали схему Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E-петли гистерезиса) проводили на осциллографе C1-83 с делителем напряжения, состоящим из сопротив-

лений 6 мОм и 700 кОм, и эталонным конденсатором 0.15 мкФ. Частота генератора 300 Гц. Во всех температурных исследованиях образцы помещали в печь, температуру измеряли хромельалюмелевой термопарой, подключенной к вольтметру B2-34 с погрешностью  $\pm 0.1$  мВ. Скорость изменения температуры  $\sim 10$  К/мин. Величину диэлектрической проницаемости при каждой температуре определяли по формуле  $\varepsilon = C/C_0$ , где  $C_0$  — емкость конденсатора без исследуемого вещества (воздушного).

Результаты проведенного элементного анализа, представленные в табл. 1, показывают, что после термической обработки композитного материала большая часть летучих компонентов удаляется в виде газообразных продуктов, соответственно, повышается концентрация минеральных составляющих. Содержание углерода значительно уменьшается.

С помощью ИК-спектроскопии в ходе экспериментов исследован функциональный состав образца исходной смолы "Шубарколь" (рис. 1). Судя по спектру, смола имеет преимущественно алифатический характер с незначительным содержанием ароматики. Об этом свидетельствуют очень интенсивные полосы поглощения при

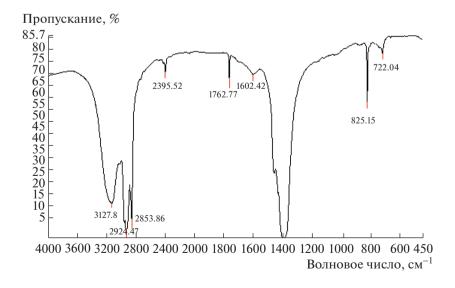


Рис. 1. ИК-спектр каменноугольной смолы "Шубарколь".

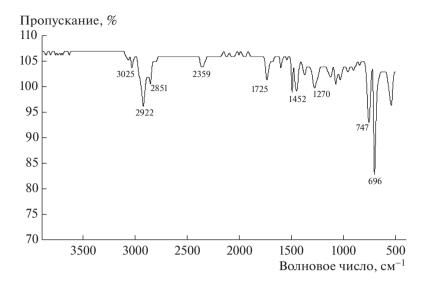


Рис. 2. ИК-спектр композитного материала на основе КУС и наножелеза.

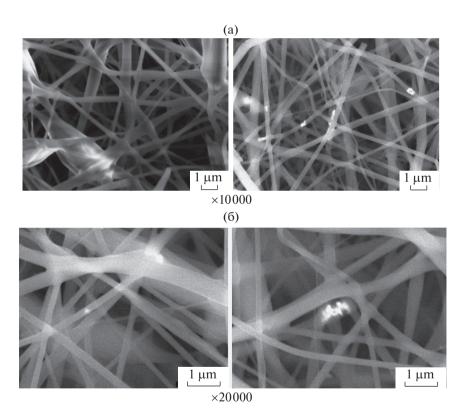
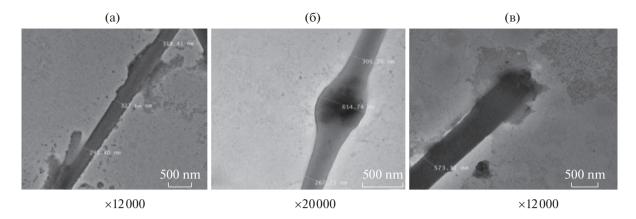


Рис. 3. Результаты СЭМ-изображения композитного волокна на основе КУС и наножелеза: ×10 000; ×20 000.

 $2900-2800~{\rm cm}^{-1}$  и около  $1400~{\rm cm}^{-1}$ , отвечающие за валентные и деформационные колебания С—Н насыщенных связей соответственно, и лишь очень слабое поглощение при  $1600~{\rm cm}^{-1}$ , обусловленное валентными колебаниями ароматического углеродного каркаса. Полосы при  $825~{\rm u}$   $722~{\rm cm}^{-1}$  могут быть связаны с деформационными колебаниями  ${\rm CH}_2$  — связей в алифатических цепочках.

В частности, полосу при 722 см $^{-1}$  обычно приписывают С $H_2$ -группам в длинных алифатических цепочках, с числом атомов углерода в цепочке больше четырех. Интенсивная полоса с максимумом 3127 см $^{-1}$  обусловлена в основном водородосвязанными гидроксильными группами фенолов, которыми всегда богаты все угольные смолы.

На ИК-спектре композитного волокна (рис. 2) наблюдаются характеристические полосы коле-



**Рис. 4.** Результаты  $\Pi$ ЭМ-изображения композитного волокна на основе KУС и наножелеза:  $\times 12~000$ ;  $\times 20~000$ ;  $\times 12~000$ .

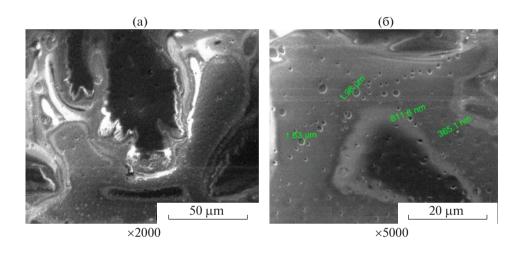


Рис. 5. Результаты СЭМ-изображения композитного материала после окисления при 300°С: ×2000; ×5000.

баний алифатических C-H-связей при 2830-2920 и 3025 см $^{-1}$ . Пики между 1050 и 1200 см $^{-1}$  относятся к C-O, также интервал 1260-1275 см $^{-1}$  характеристичен для валентных колебаний C-H-связей.

Электронные снимки СЭМ и ПЭМ композитного материала на основе КУС и наножелеза представлены на рис. 3 и 4, где четко видны углеродные нано- и макроволокна с диаметром от 94.2 до 800 нм. Размеры и форма поперечного сечения волокон, полученных в процессе электроформирования (как и в некоторых других видах их сухого формования), достаточно четко взаимосвязаны. Волокна толщиной менее 1 мкм имеют круглое поперечное сечение. Однако с увеличением толщины оно постепенно переходит сначала в овальное, а затем в характерное гантелевидное, демонстрируя тенденцию неотвер-

жденных струй прядильного раствора к расщеплению вдоль оси. На рис. 3, б можно наблюдать сферообразные частицы нанопорошка железа с размером от  $\sim$ 83.58 до  $\sim$ 190.6 нм.

Далее проводили исследования по окислению и карбонизации полученного УНВ, так как сформованное волокно, как правило, отличается низкой прочностью и повышенной хрупкостью. Как видно из электронно-микроскопических снимков окисленной формы УНВ (рис. 5), исходная форма образца не сохраняется.

На ИК-спектрах окисленной формы композитного материала (рис. 6) наблюдаются полосы колебаний алифатических С—Н-связей при 2917 и 3025 см<sup>-1</sup>. Пик около 1718 см<sup>-1</sup>, типичный для валентной вибрации С=О карбонильных групп кетонов (включая хиноны), карбоновых кислот.

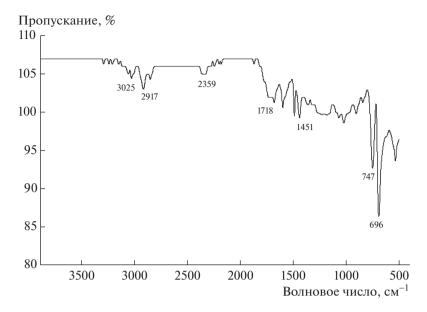


Рис. 6. ИК-спектр окисленной формы композитного материала на основе КУС и наножелеза.

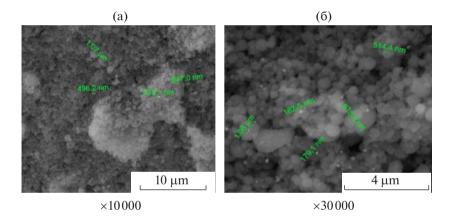


Рис. 7. Результаты СЭМ-изображения композитного материала после карбонизации при 800°C: ×10 000; ×30 000.

Кроме того, наблюдаемая частота в  $1452 \text{ см}^{-1}$  показывает деформацию группы  $CH_3$ .

СЭМ-снимки карбонизованной формы композитного материала представлены на рис. 7, где обнаружены углеродные сферы, с размерами частиц от 179.1 до 1.08 мкм. Карбонизованная форма образца не дает никакого сигнала на ИК-Фурье-спектрометре.

Таким образом, в результате карбонизации УНВ можно получить еще один продукт — углеродные сферы (УС), которые привлекли значительный интерес исследователей из-за их потенциального применения, например в газовом разделении и в качестве молекулярных сит,

кристаллов с фотонной запрещенной зоной, подложек катализаторов и материалов электродов для литий-ионных аккумуляторов. УС служат опорными подложками благодаря их высокой площади поверхности и высокой структурной стабильности, помимо других свойств. По сравнению с углем, нефтью или производными продуктами УС, полученные из устойчивого, недорогого сырья для хранения энергии, стали особенно интересными.

В табл. 4 приведены результаты измерения электрофизических характеристик карбонизованного композитного материала на основе КУС и наножелеза при  $800^{\circ}$ С в интервале 293-483 К и частотах, равных 1, 5 и 10 кГц (табл. 2).

**Таблица 2.** Зависимость электроемкости (C), электросопротивления (R) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) от температуры

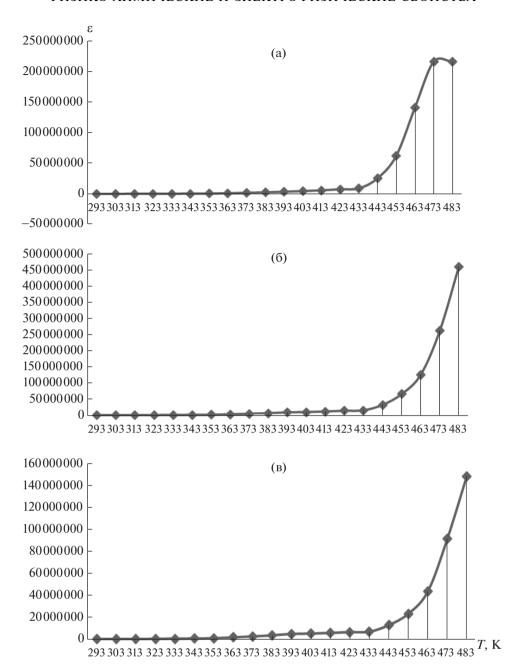
<i>T</i> , K	$C$ , н $\Phi$ ( $\pm 0.5\%$ )	$R$ , Ом ( $\pm 0.05\%$ )	ε (±0.05%)	lge	lg <i>R</i>
		Частота изме	ерений 1 кГц		
293	8.1843	78 110	17671	4.25	4.89
303	6.6642	77 170	14389	4.16	4.89
313	181.28	12 130	391 407	5.59	4.08
323	107.76	10280	232668	5.37	4.01
333	188.62	6235	407255	5.61	3.79
343	219.03	4407	472914	5.67	3.64
353	272.45	3259	588254	5.77	3.51
363	526.08	1856	1 135 874	6.06	3.27
373	855.79	1172	1847760	6.27	3.07
383	1204.4	888.3	2600453	6.42	2.95
393	1669.0	671.4	3603584	6.56	2.83
403	2143.5	621.1	4628090	6.67	2.79
413	2723.1	586.6	5879521	6.77	2.77
423	3563.1	639.4	7693188	6.89	2.81
433	4193.3	702.9	9053870	6.96	2.85
443	11 872	678.6	25633164	7.41	2.83
453	28900	569.7	62398791	7.80	2.76
463	65435	450.2	141 282 522	8.15	2.65
473	99999<	382.8	215910612<	8.33<	2.58
483	99999<	251.8	215910612<	8.33<	2.40
		Частота изме	ерений 5 кГц	I	
293	0.71268	91620	1539	3.19	4.96
303	1.5016	43680	3242	3.51	4.64
313	11.89	13690	25672	4.41	4.14
323	17.565	8326	37925	4.58	3.92
333	31.115	4905	67 181	4.83	3.69
343	46.57	3582	100551	5.00	3.55
353	61.272	2600	132294	5.12	3.41
363	121.76	1527	262895	5.42	3.18
373	203.25	983.5	438843	5.64	2.99
383	285.21	750.1	615805	5.79	2.88
393	401.14	582.6	866 112	5.94	2.77
403	446.15	551.9	963295	5.98	2.74

Таблица 2. Окончание

<i>T</i> , K	C, нФ (±0.5%)	R, Ом (±0.05%)	ε (±0.05%)	lgε	$\lg R$
413	527.95	536.8	1 139911	6.06	2.73
423	628.31	599.8	1356602	6.13	2.78
433	695.41	672.3	1501479	6.18	2.83
443	1484.9	657.6	3206089	6.51	2.82
453	3030.9	558.1	6544100	6.82	2.75
463	5810.1	434.8	12544748	7.10	2.64
473	12 124	313.6	26 177 264	7.42	2.50
483	21 303	244.4	45995898	7.66	2.39
		Частота изме	рений 10 кГц		
293	0.4093	55810	884	2.95	4.75
303	1.031	29060	2226	3.35	4.46
313	4.9727	11 180	10737	4.03	4.05
323	9.0316	7151	19500	4.29	3.85
333	17.626	4229	38057	4.58	3.63
343	22.115	3187	47 749	4.68	3.50
353	33.573	2265	72488	4.86	3.36
363	70.444	1325	152098	5.18	3.12
373	109.99	893.8	237482	5.38	2.95
383	155.83	689.3	336457	5.53	2.84
393	214.89	546.6	463975	5.67	2.74
403	230.28	520.6	497 204	5.70	2.72
413	259.15	519.6	559538	5.75	2.72
423	292.37	583.0	631264	5.80	2.77
433	308.21	660.3	665465	5.82	2.82
443	588.22	643.0	1270042	6.10	2.81
453	1064.5	548.4	2298391	6.36	2.74
463	2001.4	429.2	4321278	6.64	2.63
473	4211.9	303.9	9094030	6.96	2.48
483	6850.3	239.6	14790673	7.17	2.38

Результаты исследований, представленных в табл. 2, показывают, что от 293 до 453 К значения диэлектрической проницаемости (є) окисленного и карбонизированного композитного материала имеют невысокие значения, которые убывают

с увеличением частот от 1 до 10 кГц. Однако далее, при достижении 453 K, значения  $\epsilon$  плавно возрастают до 2.16  $\cdot$  10<sup>8</sup> (1 кГц), 4.6  $\cdot$  10<sup>7</sup> (5 кГц), 1.48  $\cdot$  10<sup>7</sup> (10 кГц), которые превышают  $\epsilon$  эталонного ВаТіО<sub>3</sub> при 483 K в 100005 раз (при 1 кГц),



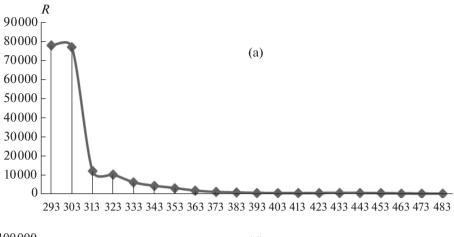
**Рис. 8.** Зависимость диэлектрической проницаемости карбонизованного композитного материала от температуры и частоты, равных: 1, 5 и 10 к $\Gamma$ ц.

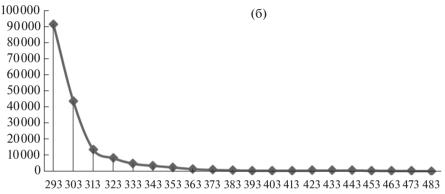
в 21882 раз (при 5 кГц) и в 7043 раз (при 10 кГц) [13]. Как видно из данных табл. 2, плавное возрастание диэлектрической проницаемости от 293 до 483 К подтверждается трехкратным измерением  $\epsilon$  при 1, 5 и 10 кГц. Материал представляет интерес в качестве конденсаторного материала в интервале 443—483 К.

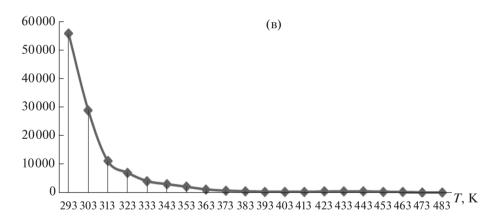
Исследование зависимости электросопротивления от температуры показывает, что данный материал в интервале 293—413 К проявляет полу-

проводниковый, при 413-433 К — металлический и при 433-483 К — снова полупроводниковый характер проводимости. Результаты исследований показывают, что ширина запрещенной зоны данного материала при 293-413 К равна 0.71 эВ, а при 433-483 К — 1.99 эВ и его можно отнести к узкозондовым полупроводникам.

Методом наименьших квадратов выведены уравнения зависимости электросопротивления







**Рис. 9.** Зависимость электросопротивления карбонизованного композитного материала от температуры и частоты, равных: 1, 5 и 10 кГц.

данного материала от обратной температуры, которые описываются следующими уравнениями:

$$\lg R = -2.69 + \frac{2135}{T} (\Delta T = 293-413 \text{ K}),$$
 (1)

$$\lg R = -1.64 + \frac{1958}{T} (\Delta T = 433 - 483 \text{ K}),$$
 (2)

решением которых вычислены энергии активации ( $E_{\rm akt}$ ) проводимости, равные 40.88 кДж/моль (для интервала 293—413 K) и 37.49 кДж/моль (для

интервала 433—483 К). Значения  $E_{\rm akt}$  также показывают об увеличении проводимости с повышением температуры.

Предлагаемый способ получения композитных нановолокон построен на основе метода электроспиннинга, который является наиболее перспективным способом промышленного производства и обеспечивает получение продукта с относительно высокой однородностью фракции, что определяет достижение прочностных харак-

теристик, предъявляемых к конструкционным материалам.

Исследования проводились для создания экологически чистой технологии, основанной на переработке вторичного сырья (каменноугольная смола и др. отходы угледобычи) для получения углеродных волокон и композитов на их основе. Создание данной технологии позволит решить экологический аспект утилизации данного типа отходов с получением экономически рентабельного продукта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lichao F, Ning X., Jing Zh. // Materials. 2014. № 7. P. 3919. https://doi.org/10.3390/ma7053919
- 2. *Melechko A.V., Merkulov V.I., McKnight T.E., Guillorn M.A., Klein K.L., Lowndes D.H., Simpson M.L.* // J. Appl. Phys. 2005. № 97. P. 041301. https://doi.org/10.1063/1.1857591
- 3. *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474.
- 4. *Пономарев А.Н.* // Наука и высокие технологии. 2003. С. 99.
- 5. *Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Берлин А.А.* Практическое пособие, 2008. 560 с.

- 6. Tibbetts G.G., Lake M.L., Strong K.L., Rice B.P. // Composites Sci. and Technol. 2007. T. 67. № 7–8. P. 1709.
  - https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.015
- 7. Yermagambet B.T., Kazankapova M.K., Nauryzbaeva A.T., Mansurov Z.A., Smagulova G.T., Kaidar B.B. // News Acad. Sci. Rep. Kaz. 2019. V. 4. №. 436. P. 86. https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.101
- 8. Kaidar B., Argymbaev D., Artykbayeva M., Smagulova G., Mansurov Z.A. // IX Intern. symp. "Combustion and Plasmochemistry". 2017. № 9. P. 97.
- 9. Ermagambet B.T., Kazankapova M.K., Ermogambetov Zh.Kh., Nauryzbayeva A.T., Kanagatov K.G., Abylgazina L.D. // Reports Nat. Acad. Sci. Rep. Kaz. 2018. V. 2. № 318. P. 9.
- 10. *Пустовалов А.В.* // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 7/2. С. 164.
- 11. Yermagambet B.T., Kazankapova M.K., Kassenova Zh.M., Nauryzbayeva A.T. // Reports Nat. Acad. Sci. Rep. Kaz. 2020. V. 5. № 333. P. 19. https://doi.org/10.32014/2020.2518-1483.114
- Руководство по эксплуатации. Измеритель RLC (LCR 7816/7817/7819/7821/7826/7827/7829). М.: ЗАО "ПриСТ", 2012. С. 3.
- 13. Yermagambet B.T., Kasenov B.K., Kazankapova M.K., Kassenova Zh.M., Kuanyshbekov E.E., Nauryzbaeva A.T. // XTT. 2021. № 1. C. 44. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 1, p. 41. https://doi.org/10.3103/S036152192101002X]. https://doi.org/10.31857/S0023117721010023

УДК 544.723.2; 66.067.8.081.3; 66.081.32; 639.331.5

### ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ПРОЦЕСС АДСОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ГЕРБИЦИДОВ

(OE3OP)

© 2022 г. С. А. Кулайшин<sup>1,\*</sup>, М. Д. Веденяпина<sup>1,\*\*</sup>, А. Ю. Курмышева<sup>1,\*\*\*</sup>

 $^{1}$  ФБГУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), 119991 Москва, Россия

\*e-mail: s.kulaishin@mail.ru

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

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

Поступила в редакцию 05.10.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Рассмотрены влияние методов активации на поверхностные характеристики активированных углей (АУ), взаимосвязь этих характеристик, а также параметров среды с эффективностью адсорбции молекул гербицидов на АУ. Обсуждены основные факторы, влияющие на адсорбционную эффективность АУ по отношению к данным загрязнителям.

Ключевые слова: активированный уголь, порометрические характеристики сорбентов, поверхностные группы активированных углей, условия адсорбции, гербициды

**DOI:** 10.31857/S0023117722030045

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние десятилетия растет производство биологически активных органических веществ (БАОС), в частности, гербицидов, широко используемых в сельскохозяйственной и лесохозяйственной деятельности [1]. В результате активного использования БАОС обнаруживают в природных водоемах, в которые они попадают вместе с отработанными стоками агропромышленных и сельскохозяйственных комплексов [2, 3]. В связи с большим разнообразием гербицидов, загрязняющих сточные воды, универсальной стратегии по устранению БАОС не существует [4]. К используемым в настоящее время методам извлечения и деградации БАОС относятся: фотокаталитическая деградации [5, 6]; Фентон-процесс [6]; электроокисление [7, 8]; биологическая деградация [9]; адсорбция [10-13]. Перечисленные методы достаточно эффективны, однако обладают рядом недостатков, например, биодеградация является длительным процессом и во многом зависит от условий окружающей среды [14]. Электроокисление и фотокаталитические процессы очистки энергозатратны, а также требуют внешнего источника УФ-излучения [15, 16]. Для Фентон-процесса необходима полная выработка гидроксидрадикалов [17]. Среди всех перечисленных методов адсорбция является одним из наиболее перспективных, потому что этот способ прост в конструктивном исполнении и эксплуатации [18—21]. Во многих литературных источниках отмечается высокая эффективность адсорбции по отношению к гербицидам [12, 13, 22—32]. В адсорбционном процессе применим широкий спектр адсорбентов [27]. Недостаток адсорбционного метода заключается в том, что он эффективен преимущественно при низких концентрациях загрязнителя в водной среде, поэтому его успешно применяют с целью доочистки стоков [33].

Активированные угли (АУ), применяемые в качестве адсорбентов, получают из невозобновляемого (бурые, каменные угли, антрацит) [34—39] и возобновляемого сырья (скорлупа орехов, древесина, семена растений, жмых и т.д.) [12, 13, 22—24, 40—42]. В ряде литературных источников отмечается, что АУ могут быть также получены из отработанных полимерных материалов, например полиэтилентерефталата (ПЭТ) [43] и автомобильных покрышек [44]. В работах [41, 42, 45, 46,] исследована возможность повторного использования активированных углей в качестве адсорбентов после их регенерации.

Ввиду большого разнообразия активированных углей, а также возможности их производства с заданными поверхностными свойствами [47], представляет интерес рассмотреть влияние их поверхностных характеристик на эффективность адсорбции гербицидов из водных сред. Большой

вклад в эффективность адсорбции вносят условия приготовления адсорбента — карбонизация и активация исходного сырья [48]. Эффективность адсорбции также зависит от таких параметров процесса, как рН среды [10, 49—56], температура стоков [38, 48, 52], наличие примесей биологической природы [57, 58] и величина удельной поверхности АУ [11, 24, 59].

В обзоре рассматривается адсорбция следующих классов органических соединений, применяющихся в качестве гербицидов и пестицидов: арилоксилкарбоновых кислот, арилоксиалканкарбоновых кислот, парабенов, хлортриазинов, арилоксифеноксипропионатов, оксазолидинононов, хлорацетонилидов, мочевины, фосфорорганических соединений, неоникотинойдов, триазолов, бензолтиазола, бензатиадиазона, виологена, карбаматов, ароматических гетероциклических соединений.

#### 1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АДСОРБЕНТА НА ЕГО ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Обязательным этапом приготовления АУ в качестве адсорбента является активация угля, способствующая улучшению его поверхностных характеристик. По данным [60, 61] развитая удельная поверхность адсорбента, а также преобладание микропор на его поверхности способствуют более эффективной адсорбции молекул гербицидов. Наличие на поверхности сорбента преимущественно мезопор способствует адсорбции более крупных молекул [59]. В данном разделе рассмотрено влияние температуры и способа активации на порометрические характеристики АУ.

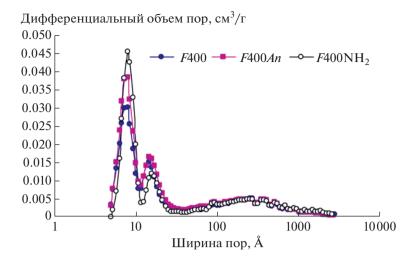
1.1. Зависимость поверхностных свойств АУ от температуры и способа процесса активации. С целью улучшения характеристик поверхности сорбент может быть активирован двумя методами. физическим и химическим, либо комбинацией этих методов [62]. К физическим методам активации относятся термическая обработка и обработка паром. По данным [63] образец, активированный при температуре 700°C с обработкой паром, имел большую удельную площадь поверхности и объем пор, чем тот же материал, активированный при температуре 700°C без паровой обработки  $(576 \text{ и } 421 \text{ м}^2/\text{г}, 109.1 \text{ и } 57.6 \text{ см}^3/\text{кг соответствен}$ но). По мнению авторов, высокая температура активации способствует открытию порового пространства за счет удаления летучих органических соединений. При этом сорбционная емкость образца с наибольшей площадью поверхности и объемом пор по отношению к 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) была максимальной.

В [64] показано, что увеличение температуры может способствовать снижению площади удель-

ной поверхности и объема пор углеродного сорбента. Для адсорбции метилпарабена (метил-4гидроксибензоат) были использованы два образца АУ (оба на основе коммерческого микропористого сорбента из скорлупы кокосового ореха), дополнительно термически обработанных при температурах 800 и 900°C соответственно. Исходный коммерческий АУ имел значение удельной площади поверхности ( $S_{E3T}$ ) 864 м<sup>2</sup>/г и объем микропор 0.34 см<sup>3</sup>/г. При дополнительной обработке при 800°C наблюдался значительный рост  $S_{E/T}$  и объема микропор (до 1127 м<sup>2</sup>/г и 0.42 см<sup>3</sup>/г соответственно). Значения  $S_{\rm EST}$  и объема пор второго образца (обработанного при 900°C) уменьшились до  $814 \text{ m}^2/\Gamma$  и до  $0.29 \text{ cm}^3/\Gamma$  соответственно. Такая зависимость, по мнению авторов, была обусловлена блокировкой микропор конденсированными продуктами карбонизации для второго образца АУ. Значение адсорбционной емкости образцов АУ по отношению к гербициду метилпарабену имеет наибольшую величину для АУ, дополнительно обработанному при температуре 800°С (1.53 ммоль/г). У образца, обработанного при 900°C, адсорбционная емкость была соизмерима с адсорбционной емкостью исходного образца (1.15 ммоль/г).

В работе [65] изучали адсорбцию 2,4-Д на синтезированных из технического углерода образцах сорбентов. Первый образец активировали паром при температуре 850-900°C в течение 8 ч, второй образец — в течение 9.5 ч. Проведение более продолжительной активации приводит к уменьшению количества мезопор размером более 10 нм, увеличивая адсорбционную емкость АУ по отношению к 2,4-Д (200 и 250 мг/г для первого и второго образца соответственно). По мнению авторов [65], изменение распределения размера мезопор после дополнительной паровой активации не повлияло на величину площади удельной поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$  560 м<sup>2</sup>/г). Для образца, активированного более продолжительное время, характерно меньшее количество поверхностных групп, определенных по ИК спектру, что так же, вероятно, обеспечивает  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие электрон дефицитного ароматического ядра молекул 2,4-Д и поверхности АУ [65].

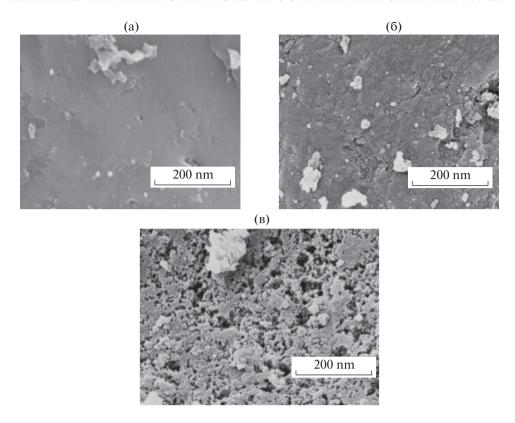
Химические методы активации углеродного материала для получения АУ заключаются во введении в исходный материал химических веществ с последующей термической обработкой в инертной среде. В [66] АУ был приготовлен из отходов древесины с использованием фосфорной кислоты (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) в качестве активирующего агента. Было исследовано влияние соотношения масс активирующего агента и АУ (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AУ:3/1, 4/1 и 5/1) и температуры активации (300, 400 и 500°C) на удельную площадь поверхности полученных после активации образцов АУ. Активированный



**Рис. 1.** Распределение пор для образцов F400, F400An, F400NH<sub>2</sub> [48].

уголь, приготовленный при соотношении пропитки 4/1 и температуре активации 300°C обладал самым высоким значением  $S_{\mathrm{БЭТ}}$ , которая составила 1012 м<sup>2</sup>/г. В процессе химической обработки АУ фосфорной кислотой по данным [66, 67] молекулы активирующего агента глубоко проникали в структуру углерода, что способствовало образованию новых мезопор и микропор и приводило к увеличению площади поверхности сорбента. При температуре активации 500°С площадь поверхности активированного угля резко уменьшилась до 729 м<sup>2</sup>/г при увеличении соотношения пропитки с 3/1 до 5/1. Это может быть связано с усадкой углеродной структуры в результате совместного воздействия большого количества Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> и высокой температуры активации (500°C) [66], что также наблюдалось в работах [68, 69].

В работе [48, 70] углеродный сорбент получали путем термической активации битумного ископаемого угля (F400). Полученный образец (F400An) подвергли дополнительной химической активации в азотной кислоте (образец  $F400NH_2$ ). F400NH<sub>2</sub> обладал большим количеством микропор, чем F400 и F400An без изменений в области мезо- и макропор (рис. 1). Это, по предположению авторов, связано с действием азотной кислоты в процессе активации [71]. Такое воздействие приводило к развитию поверхности, что могло быть вызвано расщеплением С-С-связей графеновых слоев образца. В случае прокаливания образца АУ F400 (F400An) (3 ч при 900°С, при скорости нагрева 10°/мин) [48], происходит снижение количества поверхностных кислородных групп, а также некоторых других групп, неустойчивых к высоким температурам, например, слабых кислотных групп (фенольных, карбоксильных, карбонильных и т.д.), присутствующих в исходном образце F400. Наличие кислотных групп определяли по степени сродства к ионам натрия [72]. На рис. 2 представлены микрофотографии исходного (рис. 2, а), а также двух образцов, подвергавшихся дополнительной обработке. На рис. 2 видно, как менялся характер поверхности АУF400 при проведении процесса аминирования и прокаливания. В [48] было показано, что при прокаливании образца F400 наблюдалось образование большей доли микропор на поверхности, что можно объяснить устранением некоторых кислородсодержащих функциональных групп, нестабильных под действием высоких температур. Микропоры, по утверждению авторов [48], являются наиболее эффективными для адсорбции низкомолекулярных соединений, таких, как используемый в работе гербицид атразин (6-хлоро-4-N-этил-2-N-пропан-2-ил-1,3,5-триазин-2,4-диамин). Преимущество микропор обусловлено перекрыванием сил потенциальной энергии в порах благодаря близкому расположению их стенок [73]. Это приводит к более прочному взаимодействию молекул адсорбата с поверхностью микропористого адсорбента. Однако наибольшей адсорбционной емкостью обладал F400An. Следовательно, распределение пор не единственный фактор, определяющий эффективность адсорбции. Химическая активация привела к образованию кислотных функциональных групп на поверхности образца F400NH<sub>2</sub>, которые оказывают существенное влияние на механизм сорбции. Данные кислотные группы взаимодействуют с молекулами воды, создавая кластерные группы на поверхности адсорбента, затрудняя транспорт молекул атразина к поверхности адсорбента. Аналогичное исследование было проведено в [62], исходное сырье для приготовления АУ пропитывали Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> в разных массовых соотношениях Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>/АУ: 1/1; 2/1; 3/1. Каждый из полученных материалов за-



**Рис. 2.** Электронное изображение поверхности образцов (а) F400, (б) F400An, (в) F400NH<sub>2</sub> [48].

тем подвергали термической обработке при температурах 400, 500 и 600°С. Дополнительная химическая активация полученных образцов была проведена с использованием НОО3 различной концентрации (15, 30, 45 и 69% HNO<sub>3</sub>). Наибольшую площадь поверхности (1399 м<sup>2</sup>/г) и объем микропор имел образец АУ с массовым соотношением Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>/АУ 3/1 и активированный при температуре 400°С. При последующей активации образцов азотной кислотой, с увеличением ее концентрации с 15 до 69% площадь поверхности по БЭТ АУ уменьшилась с 1399 до 15  $M^2/\Gamma$ . Как показал порометрический анализ, микропоры были полностью закрыты, а объем мезопор уменьшился с 0.127 до 0.042 см<sup>3</sup>/г. По данным [62, 74] обработка азотной кислотой привела к разрушению микропор и к увеличению числа поверхностных кислородсодержащих функциональных групп.

В работе [75] показано, что термообработка образца из виноградной лозы с последующей химической активацией 3%-ной  $H_2O_2$  при комнатной температуре позволила изменить состав поверхностных групп биоугля. Изменения, вызванные активацией, повысили адсорбционную емкость биоугля к цихалофопу ((2R)-2-[4-(4-циано-2-фторфенокси)фенокси]пропионовая кислота), но не кломазону (2-(2-хлорбензил)-4,4-диметил-3-изоксалидин-3-он). Это позволяет пред-

положить, что активация  $H_2O_2$  повышает адсорбционную емкость органических кислот, но не увеличивает адсорбционную емкость полярных не ионизированных соединений. Способность биоугля, приготовленного в мягких условиях, адсорбировать слабокислый гербицид возможна благодаря их анионной природе.

В качестве активирующего агента авторами работ [76—78] были использованы гидроксиды щелочных металлов при высоких температурах активации для создания развитой микропористой структуры и высоких значений  $S_{\rm E3T}$ . КОН — эффективный и экологичный активирующий агент, позволяет получать высокопористые активированные угли из широкого спектра сельскохозяйственных отходов [79]. При активации этих образцов гидроксидами щелочных металлов происходит образование карбонатов, что приводит к большему количеству кислородсодержащих поверхностных групп в конечном продукте [80].

В [81] использовали ZnCl<sub>2</sub> в качестве активирующего агента при термообработке при 900°C для активации угля из отходов древесины.  $S_{\rm БЭТ}$  полученного образца составила 907 м²/г. В [82] получали активированный уголь из лигнина с использованием  $K_2$ CO<sub>3</sub> в качестве активирующего агента. По данным работы [82], удельная площадь поверхности (площадь микропор и мезопор) и

объем пор (микропор и мезопор) увеличиваются по мере повышения температуры активации вплоть до  $500^{\circ}$ С. Однако при дальнейшем повышении температуры увеличение площади поверхности не является значительным. Аналогичные результаты были получены в [40], где при увеличении температуры активации биомассы карбонатом калия выше  $500^{\circ}$ С рост значения  $S_{\rm БЭТ}$  не наблюдался. Проведение пиролиза эндокарпа плодов макауба с последующей химической активацией  $K_2$ CO $_3$  при  $400^{\circ}$ С обеспечило образование средней ширины пор 1.7 нм (микропоры), образец при пиролизе  $600^{\circ}$ С обладал средней шириной пор 2.7 нм (мезопоры) [40]. Оба образца показали высокий процент извлечения атразина.

Для максимальных значений удельной площади поверхности и объема пор АУ температуру активации необходимо подобрать исходя из данных о наличии термически нестабильных групп в составе исходного сырья. При этом необходимо учитывать, что увеличение температуры может привести к обратному эффекту в связи с блокировкой микропор конденсированными продуктами карбонизации.

Для получения активированных углей из биомассы активацию проводят в интервале температур 300—600°С с использованием в качестве активирующих агентов щелочьи соли щелочных металлов, что является благоприятным для проведения активации растительного сырья в условиях высокотемпературной обработки по сравнению с использованием кислот.

На образование микропор в равной степени оказывает влияние как химический, так и физический метод активации. Объем микропор не всегда является ключевым фактором, влияющим на эффективность адсорбции молекул гербицидов. При выборе способа активации сорбента необходимо также учитывать наличие кислородсодержащих поверхностных функциональных групп, которые могут образоваться на АУ в результате активации и препятствовать адсорбционному процессу.

# 2. ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АУ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АЛСОРБШИИ

К основным характеристикам поверхности активированных углей относятся удельная площадь поверхности, распределение пор по размерам, а также состав и количество поверхностных функциональных групп. Представляет интерес рассмотреть влияние указанных параметров на эффективность адсорбции гербицидов на АУ из водных сред.

2.1. Удельная площадь поверхности.  $S_{\text{БЭТ}}$ , а также распределение пор по размерам являются ключевыми характеристиками углеродного адсорбента. По данным [61] микропористые сорбенты с высокой удельной площадью поверхности эффективны для извлечения молекул гербицидов из водных сред.

В работах [50, 83] изучалась адсорбция 2,4-Дна АУ из скорлупы кокосового ореха. В обоих исследованиях отмечается высокая адсорбционная емкость образцов сорбентов по отношению к 2,4-Д, что, по мнению авторов, было обусловлено высокой удельной площадью поверхности (946 м²/г [50], 1070 м²/r [83]), а также преобладанием микропор. Сопоставимые результаты были получены в работе [60], где адсорбцию 2,4-Д проводили на микропористом образце ГАУ ( $S_{\rm E9T}-1513 \text{ м²/r}$ ), величина адсорбционной емкости составила 469 мг/г.

В работе [84] 4-хлор-2-метил-феноксиуксусная кислоту (МШПА) адсорбировали на образцах активированного угля, полученных из ПЭТ и пробкового материала при различных способах активации. Наибольшей сорбционной емкостью обладали образцы сорбентов с самыми высокими значениями  $S_{\text{БЭТ}}$  и объема пор. Важным параметром для эффективной адсорбции гербицида МЦПА, по данным авторов, является не только большое значение удельной поверхности, но и диаметр пор: он должен превышать диаметр молекулы адсорбата примерно в 1.5 раза. Молекула МЦПА имеет диаметр 0.8 нм, что соответствует диаметрам пор наиболее эффективных образцов адсорбента (1.5 нм). Аналогичное предположение было высказано в работе [41], где для адсорбции 2,4-Д наиболее эффективным является адсорбент со средним размером пор 2.3 нм, что больше, чем размер молекулы 2,4-Д (1.1 нм). Такое соотношение по данным [85] облегчает диффузию молекулы 2,4-Д в порах.

Шесть образцов биоугля, подвергшихся термообработке при температуре 500-550°C в инертной среде азота, из смеси щелочного лигнина стружки мягких (сосна) и твердых (тополь) пород деревьев, имели по данным [86] величину удельной поверхности по БЭТ  $> 300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Более высокая температура термообработки (800°C) обеспечила большую удельную поверхность  $(416-418 \text{ м}^2/\Gamma)$  за счет большей доли микропор. Адсорбционная емкость этих образцов для молекул атразина, метолхлора, изопротурона по данным [86] не коррелировала с величиной их удельной поверхности. Большая адсорбционная емкость была характерна для образца с большим объемом мезопор. Причина доминирующей роли мезопор в адсорбции атразина, метолхлора, изопротурона связана, по мнению авторов, с тем, что рассмотренные в работе гербициды имеют молекулярный вес >200 г/моль, что соответствует их размеру >1.0 нм. По данным [86], минимальный диаметр пор для адсорбции органических загрязнителей с молекулярной массой >200 г/моль должен составлять 1.7 нм, поэтому мезопоры наиболее эффективны для адсорбции таких молекул.

АУ возможно получить и из отходов деревообрабатывающих производств, как описано в работе [24], в которой был получен и исследован композит из отходов производства древесностружечных и древесно-волокнистых плит. Проводились карбонизацияс различной скоростью нагрева и последующая активация в токе СО<sub>2</sub>. Полученные АУ характеризовались микропористой структурой и основными свойствами. Образцы, подвергавшиеся более длительной активации (240 мин), обладали большей величиной удельной поверхности ( $1200 \text{ м}^2/\Gamma$ ) и объемом микропор в сравнении с образцами, активированными за меньшее время (800 и 900 м $^2$ /г). При этом все образцы обладали достаточной адсорбционной активностью в отношении феноксиуксусных кислот, однако, наибольшая величина адсорбции была установлена для образца с самым высоким значением  $S_{\rm EST}$ , что так же подтверждалось в [87] для диме-(O,O-диметил-S-(N-метилкарбамидометил)дитиофосфат), ацетамиприда (N1-метил-N1-[(6-хлор-3-пиридил)метил]-N2-цианаце-тамидин) и атразина.

На способность к адсорбции может влиять размер частиц адсорбента. В работе [88] был использован гранулированный АУ с различным диаметром сечения гранул от 1.50 до 0.03 мм (1200 м²/г Vmic 0.480 см³/г). Отмечается рост величины адсорбции диурона (3-(3,4-дихлорфенил)-1,1-диметилмочевина) и амитрола (3-Амино-1,2,4-триазол) с уменьшением размера гранул. Такая зависимость объясняется авторами ростом частоты столкновений между адсорбтивом и адсорбентом.

2.2. Поверхностные функциональные группы АУ. Состав функциональных групп на поверхности АУ может оказывать влияние на адсорбционную емкость сорбента по отношению к молекулам гербицидов. Наиболее важными типами взаимодействия для адсорбции по данным [89] являются амфотерные группы, которые меняют свои свойства при изменении рН раствора и природы адсорбируемого вещества, диполь дипольное взаимодействие адсорбента и адсорбируемого вещества, образование водородных связей, ковалентных связей, ионный обмен.

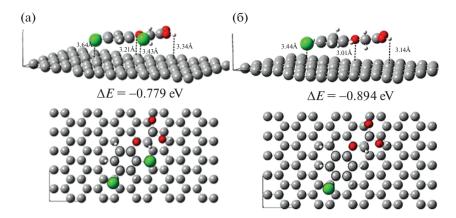
В [11] показано, что не только уменьшение площади поверхности может отрицательно сказаться на адсорбции некоторых гербицидов (в частности, атразина), но также и увеличение количества кислотных функциональных групп (карбоксильная и фенольная) на поверхности АУ.

Указанные поверхностные функциональные группы способствуют адсорбции воды на поверхности углеродного сорбента, тем самым уменьшая количество доступных адсорбционных центров для целевого адсорбата, что также подтверждалось в работе [90].

Аналогичные выводы были получены в работе [48], в которой адсорбцию атразина изучали на трех образцах АУ: исходном, термообработанном методом отжига и химически активированном методом аминирования. На термообработанном АУ было показано наименьшее содержание кислотных поверхностных групп. Снижение содержания кислотных групп на поверхности этого образца привело к росту объема микропор и к большей адсорбционной емкости по отношению к молекулам атразина по сравнению с остальными образцами. Для аминированного образца с большим количеством кислородсодержащих групп характерна самая малая адсорбционная емкость по атразину, несмотря на склонность данного соединения к образованию водородных связей [91]. В [64] также отмечается, что для фенолпроизводных молекул (2,4-Д и метилпарабена) увеличение числа кислотных групп на поверхности адсорбента приводит к снижению величины адсорбции, в связи с образованием водных кластеров за счет водородных связей. Увеличение числа основных поверхностных групп, напротив, приводит к повышению величины адсорбции за счет кислотно-основного и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Однако при низких концентрациях гербицидов в водной среде (до 500 ррв) большую роль в эффективности адсорбции играют состав и количество поверхностных функциональных групп АУ, а не  $S_{\text{БЭТ}}$  сорбента [92].

При изучении адсорбции 2,4-Д на модифицированном аминосиланом мезопористом АУ в работе [93] была отмечена высокая адсорбционная емкость АУ благодаря большому количеству основных групп, в частности аминогрупп, на поверхности сорбента.

В [94] для адсорбции 2,4-Д использовали АУ, приготовленный из койры финиковой пальмы путем термохимической активации с КОН в качестве активирующего агента. В [94] было показано, что активация КОН способствует образованию на поверхности сорбента множества кислородсодержащих групп, которые в свою очередь служат активными центрами для адсорбции 2,4-Д. В частности, группа С=О была отмечена в работе [94] как наиболее активная в процессе адсорбции. Результаты [94] во многом подтверждаются в [95], где АУ, полученный из крахмала путем термохимической активации с КОН, был использован в качестве сорбента для гербицида пираклостробина (Метил N-{2-[1-(4-хлорфенил)-1Hпиразол-3-илоксиметил]фенил}(N-метокси)кар-



**Рис. 3.** Моделирование положения молекул 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) (а) и 4-хлор-2-метил феноксиуксусной кислоты (б), адсорбированной на поверхности AУ [10].

бамат). Высокую эффективность сорбента по отношению к пираклостробину авторы работы [94] объясняют наличием у сорбента кислородсодержащих и азотсодержащих поверхностных функциональных групп, а именно C=O, C-N.

Для увеличения адсорбционной емкости АУ в отношении некоторых бензолпроизводных молекул [96] необходимо увеличить гидрофобность сорбентов за счет снижения содержания кислородных групп на поверхности АУ. С этой целью применяют метод снятия внешних слоев с гранул путем истирания, так как содержание кислородных групп заметно снижается от внешней поверхности к центру гранулы, как для исходных образцов, так и для образцов, активированных азотной кислотой. В обоих случаях снижение содержания кислородных групп на поверхности сорбента составляет около 20%.

Для адсорбции гидрофильных веществ желательно присутствие гидрофильных групп на поверхности, в противном случае — гидрофобных.

#### 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СРЕДЫ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

Строение адсорбируемых молекул, рН и температура среды, наличие примесей химической и биологической природы в водной среде важны для процесса адсорбции. Если адсорбаты и адсорбенты характеризуются наличием функциональных групп, то от рН раствора зависит заряд функциональных групп как на адсорбентах, так и в молекулах адсорбатов за счет их депротонирования или протонирования [97].

3.1. Строение адсорбируемых молекул. Положение функциональных групп в молекуле адсорбтива и количество заместителей в ее бензольном ядре могут влиять на величину адсорбции [98]. Влияние положения галогеновых заместителей бензольного ядра описано в [98]. Сравнивая изо-

термы адсорбшии 4-бромфеноксипропионовой кислоты и 3-бромфеноксипропионовой кислоты с 2-хлорфеноксиуксусной кислоты и 4-хлорфеноксипропионовой кислоты было определено, что молекулы с заместителями в пара-положении лучше адсорбируются по сравнению с заместителями в орто- и мета-положение. Пара-положение заместителя лелает молекулу более линейной и способствует лучшему проникновению адсорбента в микропоры. Мета- и орто-положение нарушает симметрию молекул, что выражается в росте ширины молекулы в параллельной плоскости к бензольному ядру. Таким образом, доступ адсорбтива с заместителями в орто- и мета-положении в микропоры оказывается лимитированным [98].

В работе [54] описывается донорно-акцепторный механизм адсорбции молекул производных фенола на АУ. В данном случае кислород карбонильной группы на поверхности АУ действует как донор электронов, тогда как ароматическое ядро фенола – как акцептор. Данный механизм наиболее характерен для адсорбции 2,4-дихлорфенола, поскольку присутствие хлора (-Cl) способствует образованию связи между поверхностными карбонильными группами и электрон-дефицитным ароматическим ядром. Эта гипотеза подтвердилась сравнением ИК-спектров, зарегистрированных с чистого активированного АУ из кожуры Джекфрута (Artocarpus heterophyllus) и АУ с адсорбированным на нем фенолом. Наблюдалось снижение интенсивности значений волнового числа растягивающих колебаний (С=О) в аддукте по сравнению с чистым образцом АУ. Предположение о том, что карбонильная группа выступает в качестве донора электронов ароматическому ядру адсорбата, так же приводится в работах [99, 100].

На рис. 3 изображены модели наиболее стабильного положения молекул феноксиуксусных

**Рис. 4.** Химическая структура 2,4-Д (а) и беназолина (б) [89].

кислот на поверхности АУ [10]. Молекулы 2,4-Д и 4-хлор-2-метил феноксиуксусной кислоты занимают квазипланарное положение на поверхности АУ (рис. 3). Энергия взаимодействия адсорбента и адсорбата при этом достаточно слабая, поэтому имеет место физический характер адсорбции. По данным [10] изменений в геометрии изученных молекул гербицидов не происходит.

Исходя из исследований, проведенных в работе [89], стерический фактор адсорбируемых молекул может осложнять процесс адсорбции. На рис. 4 представлены структурные формулы и модели химических структур 2,4-Д и беназолина (2-(4-Хлор-2-оксо-1,3-бензотиазол-3-ил) уксусная кислота).

Для молекул 2,4-Д и беназолина функциональной группой, увеличивающей размеры молекулы в процессе адсорбции, является карбоксильная группа, расположенная вне одной плоскости с плоскостью ароматического ядра. В случае беназолина в состав молекулы входит смежное с ароматическим гетероциклическое ядро, состоящее из атомов азота и серы. Атом азот, образуя связь с соседними атомами, образует четыре пары о-электронов, принимающих тетраэдрическое положение для минимизации отталкивания электронных пар. Одна из четырех позиций занята парой электронов, остальные три образуют σ-связи, поэтому молекула адсорбтива структурирована в виде тригональной пирамиды. Две кольцевые системы при этом не находятся в одной плоскости, что делает молекулу беназолина менее линейной и более громоздкой в сравнении с 2,4-Д [89]. Аналогичные выводы были сделаны в работе [22] при сравнении величины адсорбции бентазона (3-изопропил-(1H)-2,1,3-бенозотиадиазин-4(3H)-он-2,2-диоксид) (101 мг/г) и 2,4-Д (168 мг/г) на АУ.

В работе [98] изучено влияние на величину адсорбции различных галогеновых заместителей.

При сравнении изотерм адсорбции 4-галоген-феноксипропионовой кислоты на АУ величина адсорбции уменьшается в ряду: 4-бром-феноксипропионовая >4-хлорфеноксипропионовая >4-фторфеноксипропионовая.

Такие отличия в величине адсорбции хорошо коррелируют с константой Гаммета  $\sigma$ . Значение константы определяет электроноакцепторные свойства заместителя. Для изучаемых молекул с napa-положением заместителей она равна  $\sigma_{Br}=0.23$ ,  $\sigma_{CI}=0.23$ ,  $\sigma_{F}=0.06$ . Увеличение электроноакцепторной способности приводит к ослаблению взаимодействия между ароматическим ядром и  $\pi$  электронами атомов углерода адсорбента, что снижает величину адсорбции.

Карбоксильные и карбонильные группы молекул субстрата могут вступать во взаимодействие с кислородсодержащими поверхностными группами АУ. В результате образуются водородные связи, как с поверхностными группами, так и с соседними молекулами субстрата и раствора [98, 99].

Влияние строения адсорбируемых молекул на эффективность адсорбции проявляется в наличии и положении функциональных групп. Наиболее эффективным для адсорбции является *пара*положение заместителя в молекуле адсорбтива, способствующее формированию линейной структуры молекулы. Рост электроотрицательности заместителя в бензольном ядре приводит к смещению электронной плотности в ароматической системе молекулы адсорбтива и, как следствие, к росту адсорбционной емкости.

3.2. рН  $cped\omega$ . Показатель рН раствора влияет на полярность адсорбента, делая его положительным при значении рН ниже рН точки нулевого заряда (рН $_{PZC}$ ), и отрицательным — при более высоких значениях рН [55, 101]. Величина рН $_{PZC}$  соответствует такому значению заряда, при котором суммарный заряд всей поверхности адсор-

бента равен нулю [102, 103]; рН раствора сильно влияет на состояние органических молекул в неионных, катионных и анионных формах и приводит к изменению их адсорбционных характеристик [104]. Показатель рН раствора определяет не только заряд поверхности адсорбента [105], но также степень диссоциации органической кислоты [106]. B [107] гербицид паракват(N, N'-диметил-4,4'-дипиридилия дихлорида) адсорбировали на АУ при значениях рН раствора 2, 4, 6, 8 и 10. При повышении рН с 2 до 6 адсорбционная эффективность АУ по отношению к параквату вырастала с 35 до 95%. При дальнейшем росте рН до 10 эффективность адсорбции незначительно увеличивается с 95 до 97%. По мнению авторов более низкая концентрация Н+ облегчает депротонирование адсорбционных центров на поверхности адсорбента. Кроме того, уменьшается конкуренция между  $H^+$  и молекулой параквата. В результате при рН 7-10 максимальная адсорбционная способность адсорбента превышает 95%. Величинар  $H_{PZC}$  АУ составляла 5.4, что указывает на то, что поверхностный заряд положительный при pH < 5.4 и отрицательный при pH > 5.4, что указывает на то, что поверхность сорбента заряжена положительно при рН < 5.4 и отрицательно при pH > 5.4. Когда pH раствора больше  $pH_{PZC}$ , электростатическое притяжение может быть доминирующим механизмом адсорбции параквата на АУ.

По данным [108], эффективность адсорбции 4-хлорфенола (4-ХФ) на активированном угле из гранатовой кожуры по мере роста рН раствора с 3 до 6 увеличивалась незначительно. При дальнейшем увеличении рН до 9 эффективность адсорбции снизилась на 10%. При рН 6.0 4-ХФ присутствует в растворе в основном в непротонированной форме, константа рКа 4-ХФ 8.96. При значениях рН раствора адсорбата выше значения рН<sub>РZС</sub> адсорбента 5.96-6.4 поверхность адсорбента становится отрицательно заряженной. При рН 9.0 соотношение недиссоциированной и диссоциированной формы молекулы 4-ХФ примерно одинаково. Следовательно, диссоциированная форма, представляющая собой анион, отталкивается от поверхности адсорбента (при рН 9), значительно снижая эффективность адсорбции.

В [109] изучено влияние pH раствора адсорбата на адсорбцию карбаматных пестицидов (производных карбаминовой кислоты) Примикарба, Метолкарба, Изопрокарба, Севина, Метиокарба, Бендиокарба на AУ. Эффективность адсорбции пестицидов увеличивалась с ростом значения pH раствора. Величина pH точки нулевого заряда (pH $_{PZC}$ ) составила 3.8, что указывает на то, что поверхность AУ была заряжена отрицательно при pH выше 3.8 и положительно при pH ниже 3.8. Следовательно, при pH = 7, поверхность AУ была отрицательно заряжена, что способствовало ад-

сорбции молекул пестицидов на поверхности АУ благодаря электростатическим взаимодействиям.

Аналогичные результаты были получены в работе [110], где исследовалась адсорбция гербицида флуроксипира на углеродном волокне. Наибольшая адсорбционная способность была установлена при рН 2, при котором молекулы флуроксипира были слабо диссоциированы. Высокая адсорбционная емкость при этом рН, обусловлена преобладанием дисперсионных взаимодействий между графеновыми слоями адсорбента и недиссоциированными молекулами флуроксипира. С ростом рН растворимость молекул флуроксипира увеличивается, следовательно, растет доля отрицательно заряженных ионов адсорбата в растворе, поверхность сорбента при этом приобретает отрицательный заряд. Таким образом, электростатическое отталкивание между молекулами адсорбата и адсорбента, уменьшение дисперсионных взаимодействий между недиссоциированными молекулами и поверхностью АУ приводят к снижению величины адсорбции.

В работе [12] в качестве сорбента для извлечения гербицида 2,4-Д из водной среды использовали АУ, полученный из тыквенной кожуры. Было установлено, что р $H_{PZC}$  поверхности сорбента равен 6.0, следовательно, в щелочной среде поверхность АУ заряжена отрицательно. При рН раствора больше 4.5 большая часть 2,4-Д находится в ионизированной форме, 2,4-дихлорфеноксиацетат-ион, что приводит к их электростатическому отталкиванию от поверхности АУ. Кроме того, в щелочной среде высокая подвижность ионов ОН- может конкурировать с 2,4-дихлорфеноксиацетат-анионом за адсорбционные центры поверхности АУ [35, 111, 112]. Аналогично [12] адсорбция 2,4-Д на АУ из скорлупы кокосового ореха в [50] зависела во многом от рН раствора. По данным ИК-спектра, на поверхности АУ наблюдалось преобладание гидроксильных групп. С ростом величины рН раствора происходит депротонирование указанных групп, что, в свою очередь, приводит к отталкиванию отрицательно заряженного аниона 2.4-Д. Согласно литературным данным [10, 49-56, 113], величина адсорбции гербицида 2,4-Д снижается при росте значения рН раствора от 3 до 9.

При исследовании влияния рН на адсорбцию бентазона на АУ в [114] были получены результаты зависимости адсорбции от рН, схожие с результатами для 2,4-Д. Аналогично, по данным [64], адсорбция метилпарабена на АУ снижается при значениях рН, которые определяют отрицательный заряд адсорбента (рН > рН $_{PZC}$ ) и высокую степень ионизации адсорбата.

В [115] изучалась адсорбция гербицидов 2,4-Д и МЦПА на АУ, произведенном из сельскохозяйственных отходов. Адсорбционная емкость 2,4-Д

относительно МЦПА оказывается выше за счет меньшей растворимости молекулы 2,4-Д и ее более высокой гидрофобности. Однако для бинарных систем 2,4-Д и МЦПА в молярном соотношении 1:1 между молекулами наблюдается конкуренция за адсорбционные центры АУ. Низкая растворимость 2,4-Д обеспечивает высокое сродство с гидрофобной поверхностью АУ. Малый размер и хорошая растворимость молекулы МЦПА позволяют осуществлять диффузию в микропоры, но присутствие адсорбированного 2,4-Д способствует десорбции некоторых молекул МЦПА в объем раствора.

В [116] показано, что повышение значения рН приводит к меньшей диссоциации молекул амитрола и, следовательно, к большей величине адсорбции на AY. Молекулы амитрола в кислой среде преобладают в протонированной форме, а поверхность AY заряжена положительно ( $pH_{PZC}$  8), что приводит к снижению адсорбции амитрола на поверхности сорбента.

3.3. Температура среды. Температура среды может оказывать существенное влияние на адсорбционный процесс. Снижение эффективности адсорбции при повышении температуры можно объяснить экзотермическим характером процесса. Повышение температуры приводит к увеличению колебаний молекул на поверхности адсорбента, что приводит к десорбции молекул в объем раствора, как было показано в [23, 100, 109, 117, 118]. Например, в [117] с ростом температуры от 25 до 55°C адсорбционная емкость АУ по отношению к 2,4-Д снижается, а с повышением температуры растворимость 2,4-Д увеличивается, следовательно, уменьшается сродство молекул адсорбата и гидрофобной поверхности адсорбента, что приводит к снижению адсорбции 2,4-Д при более высоких температурах. Падение величины адсорбционной емкости АУ к 2,4-Д в [119] объясняется увеличением энергии колебаний молекул гербицида, приводящим к десорбции с поверхности сорбента в объем раствора. Аналогичные результаты показаны в работе [120], где при адсорбции 4-хлорфеноксиуксусной кислоты (4-ХФУК, парафен) на АУ с повышением температуры наблюдалось уменьшение адсорбционной емкости сорбента по отношению к 4-ХФУК. Этот температурный эффект, по данным работы, был связан с увеличением растворимости 4-ХФУК в воде с повышением температуры. Как следствие, это снижало гидрофобность молекулы гербицида и ее сродство к поверхности углерода. Кроме того, увеличение энергии колебаний адсорбированных молекул способствует их десорбции с поверхности АУ в раствор.

Обратная зависимость влияния роста температуры на повышение эффективности адсорбции можно объяснить эндотермическим характером

процесса. Например, увеличение сорбционной способности активированного угля при более высокой температуре может быть связано с увеличением размера пор или с дополнительной температурной активацией поверхности адсорбента, а также с созданием некоторых новых активных центров на его поверхности. С ростом температуры также может увеличиваться подвижность молекул адсорбтива, что увеличивает скорость диффузии внутри адсорбента и приводит к повышению эффективности адсорбции [121—123].

В [94] адсорбционная емкость АУ по отношению к 2,4-Д незначительно увеличивалась при повышении температуры от 30 до 60°С, что указывает на эндотермический характер процесса [52]. Схожий результат был получен в [124], при адсорбции 2,4-Д на АУ. Эффективность адсорбции 2,4-Д незначительно увеличивалась с повышением температуры от 30 до 50°С. Вероятно, это связано с тем, что более высокая температура увеличивает подвижность и проникновение ионов 2,4-Д из раствора гербицида в структуру пор АУ.

3.4. Влияние примесей в водной среде на эффективность адсорбции. Присутствие в водной среде примесей химической либо биологической природы может повлиять на адсорбционную емкость адсорбента и растворимость адсорбтива.

Известно, что растворимость органических соединений зависит от концентрации электролита, присутствующего в водной среде [10]. Если при электростатическом взаимодействии между поверхностью АУ и адсорбируемой молекулой проявляется электростическое отталкивание, то увеличение ионной силы добавлением электролита в раствор приводит к увеличению адсорбционной емкости. При притяжении между молекулой адсорбтива и поверхностью адсорбента, а также в случае если величина поверхностной концентрации мала, увеличение ионной силы снижает адсорбционную емкость. Таким образом, при добавлении соли в раствор возникает эффект высаливания, когда происходит снижение растворимости органических молекул. Ионы в растворе формируют гидратные сферы, поэтому молекулы воды становятся недоступны для органических молекул, тем самым снижая растворимость и увеличивая диффузию органических молекул к поверхности АУ. Если соль в избытке, то возникает экранирующий эффект, снижающий взаимодействие органических молекул и поверхности АУ.

В работе [125] рассматривалась возможность адсорбции в зависимости от жесткости воды, регулируемой добавлением  $CaCO_3$ . При повышении жесткости воды адсорбционная емкость AY увеличивается, что также подтверждается в работе [126]. Снижение растворимости адсорбтива в присутствии  $CaCO_3$  обусловлено образованием

Таблица 1. Характеристики АУ для адсорбции гербицидов

Название соединения, константа диссоциации, растворимость,	Название образца	Наибольшая адсорбционная	рН <sub>РZС</sub> адсор-	S <sub>БЭТ</sub> ,	$V_{\text{nop}}$ ,	Средний диаметр	источ-
структурная формула	адсорбента	емкость*, мг/г	бента	$M^2/\Gamma$	$cm^3 r^{-1}$	пор, нм	ник
	GAB	400.000	7.5	1189	$V_{ m o 6 m} 0.530$	2.25	[10]
					$V_{\text{микро}} 0.270$		
	CDD	205.000	4.0	1200	$V_{\text{Me3o}}0.260$	4.20	-
	CPB	385.000	4.8	1288	V <sub>общ</sub> 1.100	4.39	
					$V_{\text{микро}} 0.040$ $V_{\text{мезо}} 1.060$		
	PSHAC	253.560	6.0	738	$V_{\text{общ}} 0.370$	2.26	[12]
					$V_{\text{микро}} 0.301$		
					$V_{\text{мезо}} 0.069$		
	MDF 5950	0.263	>10.0	1195	$V_{ m o 6 m}  0.480$	1.02	[24]
	MDF 5933	0.157	>10.0	805	$V_{\text{общ}} 0.330$	0.66	
	PB 5960	0.303	>10.0	1211	$V_{\text{общ}} 0.580$	1.15	
	PB 5936 AC Ar	0.245 0.332	>10.0	926	$V_{\text{общ}} 0.380$	0.80 1.05	[115]
	$CD_3 h$	0.332	11.4	556	$V_{ m oбш}  0.120$ $V_{ m oбш}  0.280$	0.55	[113]
	$ST_CD_3h$	0.332	11.1	669	$V_{\text{общ}} 0.520$	1.50	
	$CD_MV_1.5 h$	0.332	11.0	685	$V_{\text{общ}} 0.350$	0.59	
	AC	250.000	_	1016	$V_{\text{общ}} 0.560$	н/д	[27]
					$V_{\scriptscriptstyle  m MUKpo}0.290$		
2,4-дихлорфеноксиуксусная	CSAC	282.100	_	986	$V_{ m o 6 m}  0.540$	2.20	[50]
кислота (2,4-Д), 2.73, 0.31 г/л	CCAC	259.400	3.5	1274	$V_{\text{общ}} 0.900$	3.00	[52]
, 0 H	F300	0.375	9.8	762	$V_{\text{микро}} 0.101$ $V_{\text{общ}} 0.460$	0.52	[98]
ОН	1500	0.373	9.0	702	$V_{\text{общ}} 0.400$ $V_{\text{микро}} 0.280$	0.32	[90]
Cl					$V_{\text{Me3o}} 0.180$		
	TW-BCS	55.000	12.0	576	$V_{\text{общ}} 0.109$	2.00	[63]
	OW-BC	22.000	10.0	270.7	$V_{ m oбщ}0.120$	1.1	
	$BU ext{-}BC$	20.000	11.0	2.3	$V_{ m o 6 m}  0.109$	2	
	B-BC	20.000	10.0	476	$V_{ m o 6 m}  0.209$	1.1	
	TW-BC	8.000	11.0	421	$V_{\text{общ}} 0.058$	1.9	F 413
	QPPAC	360.000 66.000	5.1	782	V <sub>общ</sub> 0.441	2.26 5.50	[41]
	$C_{KIT-6}$	118.000	_	834 228	$V_{ m oбщ} 1.090 \ V_{ m oбщ} 0.360$	5.60	[93]
	$C_{KIT-6-A1} \ C_{KIT-6-A2}$	126.000	_	169	$V_{\text{общ}} 0.270$	5.80	
	$C_{KIT-6-A3}$	152.000	_	71	$V_{\text{общ}} 0.150$	7.90	
	МНУМ-1	185.000	_	557	$V_{\text{общ}} 0.690$	13.00	[65]
					$V_{ m mukpo}0.040$		
					$V_{\text{мезо}} 0.650$		
	МНУМ-2	232.000	_	569	$V_{\text{общ}} 0.640$	9.00	
					$V_{\text{микро}} 0.030$		
	АУКО	383.000		1070	$V_{\text{Me3o}} 0.610$	0.80	[83]
	ГАУ	469.000	_	1514	$V_{\text{микро}} 0.430$ $V_{\text{микро}} 0.640$	0.80	[60]
	F400	0.010	7.5	790	, микро оточо	0.00	[89]

Таблица 1. Продолжение

Название соединения, константа диссоциации, растворимость, структурная формула	Название образца адсорбента	Наибольшая адсорбционная емкость*, мг/г	рН <sub>РZС</sub> адсор- бента	$S_{\text{БЭТ}},$ $M^2/\Gamma$	$V_{\rm nop}$ , ${ m cm}^3  { m r}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм	Источ-
	F400AN SSAC	0.010 125.000	8.0	960 490	_ 	- 4.6	[85]
	DPC-AC	50.250	5.5	947	<i>V</i> <sub>общ</sub> 1.646	2.90	[94]
	GAB	590.000	7.46	1189	$V_{ m oбiц}$ 0.530 $V_{ m Mикрo}$ 0.270 $V_{ m meso}$ 0.260	2.25	[10]
	СРВ	270.000	4.76	1288	$V_{ m o b i i i}$ 1.100 $V_{ m m i k p o}$ 0.040 $V_{ m m e 3 o}$ 1.060	4.39	
	MDF 5950	0.293	>10.0	1195	$V_{ m o 6 m}  0.480$	1.02	[24]
	MDF 5933	0.147	>10.0	805	$V_{ m o 6 m}  0.330$	0.66	
	PB 5960	0.375	>10.0	1211	$V_{ m o 6 m}  0.580$	1.15	
	PB 5936	0.157	>10.0	926	$V_{ m oбш}  0.380$	0.80	
	AC_Ar	0.080	9.7	243	$V_{ m oбщ}  0.120$	1.05	[115]
	CD_3 h	0.302	11.4	556	$V_{ m oбщ}0.280$	0.55	
	$ST\_CD\_3 h$	0.281	11.1	669	$V_{ m o 6 m}  0.520$	1.50	
	$CD\_MV\_1.5 h$	0.211	11.0	685	$V_{ m o 6 m}  0.350$	0.59	
	P-K	0.300	7.21	1255	$V_{\text{общ}} 1.000$ $V_{\text{микро}} 1.000$	1.07	[84]
4-хлор-2-метил феноксиуксусная кислота (МЦПА), $3.73,0.825$ г/л	P-UD5	0.748	7.08	2420	$V_{ m {\tiny Me3o}}0.000$ $V_{ m {\tiny OGIII}}$ 1.920 $V_{ m {\tiny MHKpo}}$ 1.770 $V_{ m {\tiny Me3o}}$ 0.150	1.54	
ОМ	P-CDT-D1	0.792	6.71	2222	$V_{\text{общ}}$ 1.910 $V_{\text{микро}}$ 1.530 $V_{\text{мезо}}$ 0.380	1.71	
Cl	P-HU-D1	0.784	7.09	2076	$V_{ m o 6 i i i}$ 1.720 $V_{ m M i k p o}$ 1.500 $V_{ m M e 3 o}$ 0.220	1.55	
	P-PEI-D1	0.360	7.16	1431	$V_{ m o 6 m}$ 1.130 $V_{ m m H kpo}$ 1.130 $V_{ m m e 3 o}$ 0.000	0.94	
	C-K	0.271	7.14	900	$V_{\text{общ}} 1.000$ $V_{\text{микро}} 1.000$ $V_{\text{мезо}} 0.000$	0.82	
	C-UD5	0.774	8.50	2339	$V_{ m o 6 m}$ 2.760 $V_{ m M M K po}$ 2.140 $V_{ m M e 3 o}$ 0.620	1.7	
	C-CDT-D1	0.353	8.05	1142	$V_{ m oбiц}$ 1.320 $V_{ m Mикрo}$ 1.230 $V_{ m Meso}$ 0.090	1.03	
	C-HU-D1	0.546	8.03	1331	$V_{ m o 6 i i i}$ 1.610 $V_{ m m u k p o}$ 1.320 $V_{ m m e 3 o}$ 0.290	1.38	

Таблица 1. Продолжение

Название соединения, константа диссоциации, растворимость, структурная формула	Название образца адсорбента	Наибольшая адсорбционная емкость*, мг/г	рН <sub>РZС</sub> адсор- бента	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{nop}},$ $\text{cm}^3  \text{r}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм	Источ- ник
	C-PEI-D1	0.423	8.11	2170	$V_{ m oбiц}$ 2.470 $V_{ m Mukpo}$ 2.320 $V_{ m meso}$ 0.150	1.09	[84]
3-(3,4-дихлорфенил)-1,1-	MDF 5950	0.205	>10.0	1195	$V_{ m o 6 m}  0.480$	1.02	[24]
диметилмочевина (Диурон),	PB 5960	0.226	>10.0	1211	$V_{ m o 6 m}  0.580$	1.15	
не определяется, 0.035 г/л	PB 5936	0.082	>10.0	926	$V_{ m o 6 m}  0.380$	0.80	
O Cl Cl	AC	60.000	_	1016	$V_{\text{общ}} 0.560$ $V_{\text{микро}} 0.29$	_	[27]
	CTRTAC	104.900	Нет	981	_	3.12	[44]
			дан-				
_	E400	0.005	ных	700			[40]
	F400 F400An	0.005 0.006	7.5 8.0	790 960	_	_	[48] данные
	F400An	0.003	6.5	836			о $S_{ m BЭT}$
6-хлоро-4-N-этил-2-N-пропан-	7 40011112	0.003	0.5	0.50			из [70]
2-ил-1,3,5-триазин-2,4-диамин (Атразин), 1.7, 0.033 г/л	L800n	0.108	_	416	$V_{\text{микро}} 0.105$ $V_{\text{мезо}} 0.209$	_	[86]
Çl	S800n	0.022	_	418	$V_{\text{микро}} 0.162$	_	
N N	S600n	0.008	_	301	$V_{\text{мезо}} 0.037$ $V_{\text{микро}} 0.111$	_	
H H	9(50	0.120		502	$V_{\text{Me3o}} 0.013$		
	S650	0.129	_	583	$V_{\text{микро}} 0.133$ $V_{\text{мезо}} 0.209$	_	
	H550	0.020	_	302	$V_{\text{микро}} 0.098$ $V_{\text{мезо}} 0.040$	_	
	S450	0.020	_	166	$V_{\text{микро}} 0.047$ $V_{\text{мезо}} 0.031$	_	
Смесь изомеров (aRS, 1S)-2-хлор- 6'-этил-N-(2-метокси-метил-этил)	L800n	0.108	_	416	$V_{\text{микро}} 0.105$ $V_{\text{мезо}} 0.209$	_	-
ацето-о-толуидид и (aRS, 1R)-2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-метил-этил)ацето-о-толуидид = $80-100\%$ :	S800n	0.023	_	418	$V_{\text{микро}} 0.162$ $V_{\text{мезо}} 0.037$	_	-
20—0% (Метолахлор), не определя- ется, 0.480 г/л	S600n	0.007	_	301	$V_{\text{микро}} 0.111$ $V_{\text{мезо}} 0.013$	_	-
	S650	0.113	_	583	$V_{\text{микро}} 0.133$ $V_{\text{мезо}} 0.209$	_	=
CI	H550	0.014	_	302	$V_{\text{микро}} 0.098$ $V_{\text{мезо}} 0.040$	_	-
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	S450	0.017	_	166	$V_{\text{микро}} 0.047$ $V_{\text{мезо}} 0.031$	_	-
	L800n	0.108	_	416	$V_{\text{микро}} 0.105$ $V_{\text{мезо}} 0.209$	_	-

Таблица 1. Продолжение

<b>Таолица 1.</b> Продолжение							
Название соединения, константа	Название образца	Наибольшая адсорбционная	рН <sub>РZС</sub> адсор-	S <sub>БЭТ</sub> ,	$V_{\text{nop}}$ ,	Средний диаметр	Источ-
диссоциации, растворимость, структурная формула	ооразца адсорбента	адсороционная емкость*, мг/г	адсор- бента	$M^2/\Gamma$	$cм^3 r^{-1}$	пор, нм	ник
	S800n	0.031	_	418	$V_{\text{микро}} 0.162$ $V_{\text{мезо}} 0.037$	_	[86]
3-(4-Изопропилфенил)-1,1-диметилмочевина (Изопротурон), не диссоциирует, 0.065 г/л	S600n	0.007	_	301	$V_{\text{микро}} 0.111$ $V_{\text{мезо}} 0.013$	_	
диссоциируст, 0.003 1/л	S650	0.124	_	583	$V_{\text{микро}} 0.133$ $V_{\text{мезо}} 0.209$	-	
N N N	H550	0.015	_	302	$V_{\text{микро}} 0.098$ $V_{\text{мезо}} 0.040$	_	
	S450	0.015	_	166	$V_{\text{микро}} 0.047$ $V_{\text{мезо}} 0.031$	_	
2-(4,6-диметоксипиримидин-2- илкарбомоил-сульфамоил)N,N- диметилникотинамид (Никосуль- фурон), 4.78, 0.044 г/л	Ach129	0.070		2192	V <sub>микро</sub> 1.059	1.79	[87]
Метиловый эфир пара-гидроксибензойной кислоты (Метилпара-	СВ	0.175	5.4	864	$V_{ m oбщ}  0.300 \ V_{ m микро}  2.100$	_	[64]
бен), 8.2, 2.5 г/л	CB1073	0.233	11.1	1127	$V_{ m oбщ}  0.480 \ V_{ m микро}  2.100$	_	
но	<i>CB</i> 1173	170.000	8.9	814	$V_{ m oбщ} 0.340 \ V_{ m микро} 2.300$	_	
4-Хлорфеноксиуксусная кислота	<b>G</b> 0	0.003	_	800	$V_{ m o 6 m}  0.440$	_	[99]
(4-ХФУК, парафен), 8.5, О	G33	0.003	_	770	$V_{ m oбщ}0.400$	_	
СІ	G66	0.003	_	740	$V_{ m oбщ}  0.370$	_	
2-(4-Хлорфенокси)-2-метилпропа-	G0	0.003	_	800	<i>V</i> <sub>общ</sub> 0.440	_	
новая кислота (Клофибровая кислота), 3.37, 0.582 г/л	G33	0.003	_	770	$V_{ m o 6 m}  0.400$	_	
	G66	0.002	_	740	$V_{ m oбщ}  0.370$	-	
СІ							

Таблица 1. Окончание

Название соединения, константа диссоциации, растворимость, структурная формула	Название образца адсорбента	Наибольшая адсорбционная емкость*, мг/г	рН <sub>РZС</sub> адсор- бента	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}},$ $\text{см}^3  \Gamma^{-1}$	Средний диаметр пор, нм	Источ-
1,1'-диметил-4,4'-дипиридилий дихлорид (Паракват), не диссоциирует, 620 г/л  — N  — Cl  — Cl	MCT-600	195.940	_	_	н/д	0.38	[105]
Метил N-{2-[1-(4-хлорфенил)-1Н-пиразол-3-илоксиметил]фенил}(N-метокси)карбамат (Пираклостробин), не диссоциирует, 0.0019 г/л	ACS	70.000	_	161	V <sub>общ</sub> 0.095	2.37	[95]

<sup>\*</sup>Адсорбционная емкость определена для различных условий эксперимента.

нерастворимых комплексов  $CaCO_3$  и адсорбтива, так как, по данным авторов, преобладающим механизмом адсорбции является неэлектростатическое взаимодействие адсорбент — адсорбтив.

В водной среде помимо токсичных веществ химической природы могут присутствовать и биологические загрязнители, снижающие эффективность адсорбции целевого субстрата. Биологическое загрязнение водной среды авторы [127] определяют как снижение качества окружающей среды в результате изменений в биологических, химических и физических свойствах водной экосистемы.

Авторы работы [58] исследовали адсорбцию 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии загрязнителей биологической природы. Определено, что наличие биологических загрязнителей в растворе определяет полярность поверхности сорбента и приводит к сужению и закупорке пор в результате адсорбции биозагрязнителей. В результате была предложена предварительная очистка от биозагрязнителей.

Основные порометрические характеристики адсорбентов АУ ( $S_{\text{БЭТ}}$ , pH<sub>PZC</sub>, объем пор), а также адсорбционная емкость АУ по отношению к гербицидам, рассмотренным в работе, представлены в табл. 1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рассмотренном материале был выявлен ряд факторов, оказывающих существенное влияние на адсорбционный процесс молекул гербицидов из водных сред на активированных углях. К параметрам, которыми можно варьировать при изготовлении адсорбента, относятся: порометрические характеристики; состав и количество поверхностных функциональных групп АУ. Такие характеристики среды, как температура, рН, наличие примесей, являются факторами, от которых во многом зависит эффективность адсорбционного процесса.

Методы активации позволяют регулировать пористость поверхности образца и изменять состав и количество поверхностных групп. Величина  $S_{\rm БЭТ}$  и объем микропор образца АУ коррелируются с величиной адсорбционной емкости по отношению к молекулам гербицидов. Немалый вклад в процесс адсорбции вносит взаимодействие групп атомов молекул адсорбтива с поверхностными функциональными группами АУ. Их расположение и количество на поверхности АУ, положение заместителей в молекулах адсорбируемого вещества и их электроотрицательность напрямую влияют на адсорбционную емкость сорбента.

Электростатическое взаимодействие адсорбент — адсорбтив зависит от величины рН среды. Значение рН определяет заряд поверхности сорбента, который влияет на электростатическое взаимодействие адсорбент—адсорбтив.

Повышение температуры среды при адсорбции может изменить величину адсорбционной емкости АУ за счет различных термодинамических факторов процесса адсорбции. Присутствие молекул, повышающих жесткость воды и способных к формированию комплексов с адсорбируемым веществом, может снизить растворимость адсорбируемого вещества и повысить величину адсорбции.

Структура молекул адсорбтива и положение в них заместителей влияют на доступ органических молекул в микропоры. Электроотрицательность и количество заместителей бензольного ядра адсорбтива определяют адсорбционную емкость АУ.

В литературе недостаточно освещены вопросы эффективности АУ в адсорбции в многокомпонентных системах и в реальных сточных водах. Применимость рассмотренных АУ для реальных стоков, содержащих помимо гербицидов другие загрязнители, еще предстоит оценить.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kanabar M., Bauer S., Ezedum Z.M., Dwyer I.P., Moore W.S., Rodriguez G., Mall A., Littleton A.T., Yudell M., Kanabar J., Tucker W.J., Daniels E.R., Iqbal M., Khan H., Mirza A., Yu J.C., O'Neal M., Volkenborn N., Pochron S.T. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 32933.
- 2. Tiwari B., Sellamuthu B., Ouarda Y. // Bioresour. Technol. 2017. V. 224. P. 1.
- 3. *Luo Y., Guo W., Ngo H.H.* // Sci. Total Environ. 2014. V. 473–474. P. 619.
- 4. *Martínez-Huitle C.A.*, *Ferro S.* // Chem. Soc. Rev. 2006. 35. P. 1324.
- Lima M.S., Cruz-Filho J.F., G. Noleto L.F.G., Silva L.J., Costa T.M., Luz Jr. G.E. // Environ. Pollut. 2020. V. 8. I. 5. P. 105145.
- Hassanshahi N., Karimi-Jashni A. // Ecotox Environ. Safe. 2018. V. 161. P. 683.
- Ghalwa N.M.A., Zaggout F.R. // J. Environ. Sci. Heal. A. 2006. V. 41. I. 10. P. 2271.
- 8. *Xiao H., Lv B., Gao J.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23. P. 10050.
- 9. Cycoń M., Żmijowska A., Piotrowska-Seget Z. // Cent. Eur. J. Biol. 2011. V. 6. P. 188.
- Spaltro A., Pila M., Simonetti S. // J. Contam. Hydrol. 2018. V. 218. P. 84.
- 11. *Hu J., Shang R., Heijman B., Rietveld L.* // J. Environ. Manage. 2015. V. 160. P. 98.
- Njoku V.O., Foo K.Y., Hameed B.H. // Chem. Eng. J. 2013. V. 215–216. P. 383.
- 13. *Mailler R., Gasperi J., Coquet Y. //* J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. I. 1. P. 1102–1109.
- Lippi M., Ley M.B.R.G., Mendez G.P., Cardoso Jr. R.A.F. // Ciência e Natura. 2018. V. 40. e78. https://doi.org/10.5902/2179460X35239

- Gao J., Zhao G., Shi W., Li D. // Chemosphere. 2009.
   V. 75. I. 4. P. 519.
- Singh P., Sharma K., Hasija V., Sharma V., Sharma S., Raizada P., Singh M., Saini A.K., Hosseini-Bandegharaei A., Thakur V.K. // Mater. Today Chem. V. 14. 2019. P. 100186.
- 17. *Babuponnusami A., Muthukumar K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2014. V. 2. I. 1. P. 557.
- 18. Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. // Chem. Eng. J. 2015. V. 270. P. 244.
- 19. Gautam R.K., Mudhoo A., Lofrano G., Chattopadhyaya M.C. // J. Environ. Chem. Eng. 2014. V. 2. № 1. P. 239
- Ali I., Asim M., Khan T.A. // J. Environ. Manag. 2012.
   V. 113. P. 170.
- 21. Sophia A.C., Lima E.C. // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018. V. 150. P. 1.
- Salman J.M., Njoku V.O., Hameed B.H. // Chem. Eng. J. 2011. V. 174. I. 1. P. 41.
- Salman J.M., Njoku V.O., Hameed B.H. // Chem. Eng. J. 2011. V. 174. I. 1. P. 33.
- Cansado I.P.P., Mourão P.A.M., Gomes J.A.F.L. // Ciência & Tecnologia dos Materiais. 2017. V. 29. I. 1. P. 224.
- Tang L., Zhang S., Zeng G.-M. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 445. P. 1.
- Zhong S., Zhou C., Zhang X. // J. Hazard. Mater. 2014.
   V. 276. P. 58.
- 27. *Sarker M., Ahmed I., Jhung S.H.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 323. P. 203–211.
- 28. *Jung B.K.*, *Hasan Z.*, *Jhung S.H.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 234. P. 99.
- 29. Gao Q., Xu J., Bu X.-H. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378, P. 17.
- Zhou M., Wu Y., Qiao J. // J. Colloid Interface Sci. 2013. V. 405. P. 157.
- 31. *Seo Y.S., Khan N.A., Jhung S.H.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 270, P. 22.
- 32. *Liu C., Wang P., Liu X., Yi X., Zhou Z., Liu D. //* ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. I. 17. P. 14479.
- 33. Mohammad-pajooh E., Turcios A.E., Cuff G., Weich-grebe D., Rosenwinkel K.-H., Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R. // J. Environ. Manage. 2018. V. 228. P. 189.
- 34. Bashir M.J.K., Wong J.W., Sethupathi S., Aun N.C., Wei L.J. // MATEC WebConf. 2017. V. 103. N. 06008. https://doi.org/10.1051/matecconf/201710306008
- 35. *Salman J.M.*, *Hameed B.H.* // Desalination. 2010. V. 256, I. 1-3. P. 129.
- 36. *Zhang W., Yang X., Wang D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. I. 16. P. 5765.
- 37. *Al-Qodah Z.*, *Shawaqfeh A.T.*, *Lafi W.K.* // Desalination. 2008. V. 208. I. 1-3. P. 294.
- 38. *Aksu Z., Kabasakal E.* // J Environ Sci Heal B. 2007. V. 40. I. 4. P. 545.
- 39. *Li X., Zhang C., Liu J. //* Min. Sci. Technol. (China). 2010. V. 20. I. 5. P. 778.
- 40. Vieira W.T., Bispo M.D., Farias S.M., Almeida A.S.V., Silva T.L., Vieira M.G.A., Soletti J.I., Balliano T.L. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. I. 2. 105155.

- Salomón Y.L. de O., Georgin J., Franco D.S.P., Netto M.S., Piccilli D.G.A., Foletto E.L., Oliveira L.F.S., Dotto G.L. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. I. 1. 104911.
- 42. *Orduz A.E.*, *Acebal C.*, *Zanini G.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. I. 1. 104601.
- 43. Bratek W., Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Bystrzejewski M., Szmigielski R. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 100. P. 192.
- Gupta V.K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S., Nayak A. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186. I. 1. P. 891.
- 45. Cazetta A.L., Junior O.P., Vargas A.M.M. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2013. V. 101. P. 53.
- 46. Delpeux-Ouldriane S., Gineys M., Cohaut N., Béguin F. // Carbon. 2015. V. 94. P. 816.
- Zhao Y., Choi J.W., Bediako J.K., Song M-H., Lin S., Cho C.W., Yun Y-S. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 529.
- 48. *Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 302. I. 2. P. 408.
- Kim S.J., Shim W.G., Kim T.Y. // Korean J. Chem. Eng. 2002. V. 19. P. 967.
- Njoku V.O., Asif M., Hameed B.H. // Desalin. Water. Treat. 2015. V. 55. I. 1. P. 132.
- Kuśmierek K., Szala M., Świątkowski A. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 63. P. 371.
- Njoku V.O., Hameed B.H. // Chem. Eng. J. 2011. V. 173.
   I. 2. P. 391.
- 53. *Belmouden M., Assabbane A., Ichou Y.A.* // J. Environ. Monit. 2000. V. 2. I. 3. P. 257.
- Jain S., Jayaram R.V. // Separ. Sci. Tech. 2007. V. 42.
   I. 9. P. 2019.
- 55. Moreno-Castilla C. // Carbon. 2004. V. 42. I. 1. P. 83.
- Ward T.M., Getzen F.M. // Environ. Sci. Technol. 1970.
   V. 4. I. 1. P. 64.
- Foo K.Y., Hameed B.H. // J. Hazard. Mater. 2010.
   V. 175. I. 1-3. P. 1.
- Ova D., Ovez B. // J. Environ. Chem. Eng. 2013. V. 1. I. 4. P. 813.
- Paula F.G.F., Castro M.C.M., Ortega P.F.R., Blanco C., Lavall R.L., Santamaría R. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 267. P. 181.
- 60. Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Лапидус А.Л. // XTT. 2020. № 1. С. 63.
- 61. Shaji A., Zachariah A.K. // Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, Elsevier 2017. P. 197.
- Demiral İ., Samdan C., Demiral H. // Surf. Interfaces 2021. V. 22. P. 100873.
- 63. Mandal S., Sarkar B., Igalavithana A.D., Ok Y.S., Yang X., Lombi E., Bolan N. // Bioresour. Technol. 2017. V. 246. P. 160.
- Bernal V., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. // Molecules. 2019. V. 24. I. 3. P. 413.
- 65. *Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д., Райская Е.А., Бельская О.Б., Кряжев Ю.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 240.
- Zakaria R., Jamalluddin N.A., Abu Bakar M.Z. // Results Mat. 2021. V. 10. P. 100183.

- 67. Du H., Cheng J., Wang M., Tian M., Yang X., Wang Q. // Diam. Relat. Mater. 2020 V. 102. P. 107646.
- 68. *Danish M., Ahmad T.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 87. P. 1.
- 69. *Yorgun S., Yıldız D.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. V. 53. 2015. P. 122.
- 70. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. // Carbon. 2005. V. 43. I. 15. P. 3132.
- Allwar A., Hartati R., Fatimah I. // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1823. I. 1. https://doi.org/10.1063/1.4978202
- Bernal V., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. // J. Carbon R. 2018. V. 4. I. 4. https://doi.org/10.3390/c4040062
- Lei B., Xie H., Chen S., Liu B., Zhou G. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. P. 27072.
- Li K., Jiang Y., Wang X. // Clean Techn Environ Policy 2016. V. 18. P. 797.
- 75. Gámiz B., Hall K., Spokas K.A., Cox L. // Agronomy. 2019. V. 9. 588.
- Spessato L., Bedin K.C., Cazetta A.L., Souza I.P.A.F., Duarte V.A., Crespo L.H.S., Silva M.C., Pontes R.M., Almeida V.C. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 371. P. 499.
- 77. *Huang G.G., Liu Y.F., Wu X.X., Cai J.J.* // New Carbon Mater. 2019. V. 34. P. 247.
- 78. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // XTT. 2014. № 4. С. 38. [*Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G.* // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. P. 251–259.]
- Oginni O., Singh K., Oporto G., Dawson-Andoh B., Mc-Donald L., Sabolsky E. // Bioresour. Technol. Rep. 2019. V. 7. 100266.
- Chen W., Gong M., Li K., Xia M., Chen Z., Xiao H., Fang Y., Chen Y., Yang H., Chen H. // Appl. Energy. 2020. V. 278. 115730.
- Moura F.C.C., Rios R.D.F., Galvão B.R.L. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018 V. 25. P. 26482.
- Sun Y., Wei J., Wang Y., Yang G., Zhang J. // Environ. Technol. 2010. V. 31. P. 53.
- Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А., Веденяпин А.А., Лапидус А.Л. // ХТТ. 2017. № 2. С. 51.
- Cansado I.P.P., Mourão P.A.M. // Environ. Technol. Innov. 2021. P. 102058.
- Kırbıyık Ç., Pütün A.E., Pütün E. // Surf. Interfaces. 2017. V. 8. P. 182.
- 86. *Li S., Lü J., Zhang T., Cao Y., Li J. //* Water Sci Technol. 2017. V. 75. I. (2): 482.
- 87. Vukčević M.M., Kalijadis A.M., Vasiljević T.M., Babić B.M., Laušević Z. V., Laušević M.D. // Micropor. Mesoporous Mater. 2015. V. 214. P. 156.
- 88. Fontecha-Cámara M.A., López-Ramón M.V., Pastrana-Martínez L.M. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156. I. 1-3. P. 472.
- 89. *Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 297. I. 2. P. 434.
- Li Q., Snoeyink V.L., J Mariñas B., Campos C. // Water Res. 2003. V. 37. I. 20. P. 4863.
- 91. Czaplicka M., Barchanska H., Jaworek K., Kaczmarczyk B. // J. Soils Sediments. 2018. V. 18. P. 827.

- 92. Vukcevic M., Kalijadis A., Kalijadis A., Babic B., Laušević M. // J. Serb. Chem. 2013. V. 78. I. 10. P. 1617.
- Goscianska J., Olejnik A. // Adsorption. 2019. V. 25. P. 345.
- 94. Rambabu K., AlYammahi J., Bharath G., Thanigaivelan A., Sivarajasekar N., Banat F. // Chemosphere. 2021. V. 282. 131103.
- Suo F, Liu X., Li C., Yuan M., Zhang B., Wang J., Ma Y., Lai Z., M. Ji // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 121. P. 806.
- Derylo-Marczewska A., Buczek B., Swiatkowski A. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. I. 22. P. 9466.
- 97. Bhadra B.N., Lee H.J., Jhung S.H. // Environ. Res. 2022. V. 204. P. A. 111991.
- 98. Derylo-Marczewska A., Blachnio M., Marczewski A.W. // Chemosphere. 2019. V. 214. P. 349.
- 99. Derylo-Marczewska A., Blachnio M., Marczewski A.W. // Chem. Eng. J. 2017. V. 308. P. 408.
- 100. Derylo-Marczewska A., Blachnio M., Marczewski A.W. // J. Therm. Anal. 2010. V. 101. P. 785.
- 101. Abdel daiem M.M., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M. // Sci. Total Environ. 2015. V. 537. P. 335.
- Garrison S. // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. I. 19.
   P. 2815.
- 103. *Kruyt H.R.* Colloid Science, Vol. 1, Irreversible Systems; Elsevier: Amsterdam, 1952. 389 p.
- 104. Chen K.-L., Liu L.-C., Chen W.-R. // Environ. Pollut. 2017. V. 231. P. 1163.
- 105. Li H., Qi H., Yin M., Chen Y., Deng Q., S. Wang // Chemosphere. 2021. V. 262. 127797.
- 106. Wu P., Cai Z., Jin H., Tang Y. // Sci. Total Environ. 2019. V. 650. P. 1. P. 671.
- 107. Jafari M., Rahimi M.R., Asfaram A., Ghaedi M., Javadian H. // Chemosphere. 2021. 132670.
- 108. Hadi S., Taheri E., Amin M.M., Fatehizadeh A., Lima E.C. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 13919.
- Wang Y., Wang S.-L., Xie T., Cao J. // Bioresour. Technol. 2020. V. 316. 123929.
- 110. Pastrana-Martínez L.M., López-Ramón M.V., Moreno-Castilla C. // Adsorption. 2013. V. 19. P. 945.

- 111. Flores P.E.D., Ramos R.L., Mendez J.R.R., Ortiz M.M., Coronado R.M.G., Barron J.M. // J. Environ. Eng. Manage. 2006. V. 16 P. 249.
- 112. *Hameed B.H.*, *Salman J.M.*, *Ahmad A.L.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 163. P. 121.
- Kim S.J., Kim T.Y., Kim S.J. // Korean J. Chem. Eng. 2002. V. 19. P. 1050.
- 114. *Ania C.O., Béguin F.* // Water Res. 2007. V. 41. I. 15. P. 3372.
- 115. Blachnio M., Derylo-Marczewska A., Charmas B., Zienkiewicz-Strzalka M., Bogatyrov V., Galaburda M. // Molecules. 2020. V. 25. I. 21. 5105.
- 116. Moreno-Castilla C., Fontecha-Cámara M.A., Álvarez-Merino M.A. // Adsorption. 2011. V. 17. P. 413.
- 117. Georgin J., Franco D.S.P., Netto M.S., Allasia D., Foletto E.L., Oliveira L.F.S., Dotto G.L. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. I. 1. P. 104574.
- 118. *Sengul M.Y., Randall C.A., Duin A.C.T.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. I. 43. P. 37717.
- 119. Herrera-García U., Castillo J., Patiño-Ruiz D., Solano R., Herrera A. // Water. 2019. 11, 2342.
- 120. Marczewski A.W., Seczkowska M., Deryło-Marczewska A. // Adsorption. 2016. V. 22. P. 777.
- 121. Mohan D., Gupta V.K., Srivastava S.K., Chander S. // Colloid Surf. 2001. V. 177. I. 2-3. P. 169.
- 122. Chen J.P., Lin M. // Water Res. 2001. V. 35. I. 10 P. 2385.
- 123. Shukla A., Zhang Y.-H., Dobey P., Margrave J.L., Shukla S.S. // J. Hazard. Mater. 2002. V. 95. I. 1-2. P. 137.
- 124. *Lam S.S.*, *Su M.H.*, *Nam W.L.*, *Thoo D.S.*, *Ng C.M.*, *Liew R.K.*, *Yek P.N.Y.*, *Ma N.L.*, *Vo D.V.N.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 58. I. 2. P. 695.
- 125. Pastrana-Martínez L.M., López-Ramón M.V., Fontecha-Cámara M.A. // Water Res. 2010. V. 44. I. 3. P. 879.
- 126. Moreno-Castilla C., López-Ramón M.V., Pastrana-Martínez L.M. // Adsorption. 2012. V. 18. P. 173.
- Olenin S., Elliott M., Bysveen I. // Mar. Pollut. Bull. 2011. V. 62. I. 12. P. 2598.

УЛК 544.22

# ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ БИОМОРФНОГО КАРБИДА ТИТАНА ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

© 2022 г. А. Я. Пак<sup>1,\*</sup>, А. А. Гумовская<sup>1,\*\*</sup>, С. А. Янковский<sup>1,\*\*\*</sup>, К. Б. Ларионов<sup>1,\*\*\*\*</sup>, А. П. Корчагина<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО НИ ТПУ Инженерная школа энергетики, 634050 Томск, Россия

\*e-mail: ayapak@tpu.ru

\*\*e-mail: aag109@tpu.ru

\*\*\*e-mail: jankovsky@tpu.ru

\*\*\*e-mail: larryk@tpu.ru

\*\*\*\*e-mail: apk19@tpu.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 10.11.2021 г. Принята к публикации 26.01.2022 г.

Изложен метод получения карбида титана с использованием в качестве исходных реагентов древесного угля, масла растительного происхождения и порошка диоксида титана. Особенностью метода является его реализация при горении дугового разряда постоянного тока в полом катоде с достижением эффекта экранирования реакционного объема от кислорода воздуха генерирующимися в процессе горения дугового разряда газами. Показана возможность получения продукта синтеза, состоящего из фазы графита и кубической фазы карбида титана. При этом, по данным растровой электронной микроскопии, в продукте синтеза идентифицируются микроразмерные объекты, морфология которых соответствует структуре древесного угля, а химический состав в совокупности с данными рентгеновской дифрактометрии указывает на присутствие фазы карбида титана.

Ключевые слова: биоморфный карбид титана, электродуговая плазма, безвакуумный метод, древесный уголь

DOI: 10.31857/S0023117722030069

## введение

Карбид титана – известный сверхтвердый, тугоплавкий, износостойкий материал, применяемый в различных отраслях, в первую очередь в обрабатывающей промышленности, а в последние годы — и в области возобновляемой и нетрадиционной энергетики в составе функциональных материалов. Существует несколько методов получения карбида титана, основной из которых заключается в нагревании исходного сырья до достаточных температур для реализации синтеза. Важным направлением развития методов получения карбида титана является поиск возможностей использования различных органических отходов и биоресурсов в качестве исходного сырья, что, с одной стороны, обеспечивает процесс синтеза возобновляемым сырьем, с другой – в ряде случаев позволяет добиться особой биоморфной микроструктуры получаемого материала [1, 2]. Наиболее изученными биоморфными карбидами, получаемыми из древесины, являются материалы на основе карбида кремния; карбиду титана посвящено примерно 5% общего объема научных статей в заявленной области [3]. При этом многообразие возможных конфигураций углеродных матриц биологического происхождения обеспечивает широкий круг возможных специфичных материалов, которые, возможно, получились при изменении того или иного типа исходного сырья и различных комбинаций химического состава. Как правило, процессы синтеза карбидов, особенно биоморфных, характеризуются высокой энергоемкостью ввиду необходимости длительной выдержки исходного сырья при высоких температурах.

Одним из подходов к получению карбидов металлов и неметаллов, в том числе карбидов титана, является электродуговой [4, 5]. Суть метода заключается в использовании плазмы дугового разряда для достижения высоких температур, соответствующих области синтеза кристаллических фаз согласно общеизвестной диаграмме состояний "титан — углерод" [26]. Традиционно плазменные процессы реализуют в полости герметичной камеры, заполненной инертным газом, например: гелием, аргоном, водородом [4, 5].

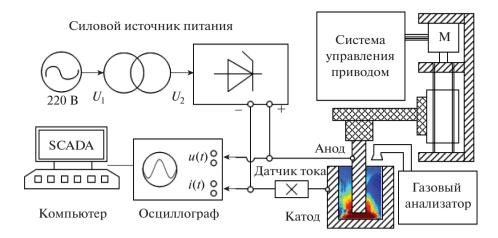


Рис. 1. Упрощенная схема лабораторного стенда.

В последние годы активно развивается разновидность электродугового метода, основанная на генерации плазмы дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде с достижением эффекта экранирования реакционного объема генерирующимся потоком газов, в частности, содержащих монооксид и диоксид углерода [7-9]. Такой подход успешно применяется для получения углеродных нанотрубок, при этом отказ от вакуумной системы позволяет существенно упростить конструкцию дугового реактора и методику синтеза [7, 8, 10, 11]. Цель настоящей работы — реализация синтеза материала, содержащего биоморфный карбид титана в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока с использованием в качестве исходного сырья древесины.

## МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования проводились на лабораторном электродуговом стенде [9]. В качестве источника постоянного тока использовался выпрямительно-инверторный преобразователь с рабочим током до 200 А. К полюсам источника питания подключались графитовые электроды. В качестве анода использовался сплошной графитовый стержень с диаметром 8 мм; в качестве катода использовался графитовый тигель с цилиндрической полостью глубиной 30 мм, диаметром 21 мм. Электроды располагались в открытой воздушной среде. Инициирование дугового разряда осуществлялось кратковременным касанием анода и дна полости катода: позиционирование анода осуществляется при помощи линейного электропривода, управляемого контроллером с заданной программой работы реактора. К электродам подключалась система регистрации электрических параметров дугового разряда, состоящая из омического делителя напряжения, датчика тока, а также цифрового двухканального

осциллографа. Энергия дугового разряда рассчитывалась интегрированием по времени кривой мощности, которая вычислялась перемножением силы тока и напряжения. Анализ формирующейся автономной газовой среды проводился поточным газоанализатором ТЕСТ-1 (Бонэр, г. Новосибирск). На рис. 1 представлена упрощенная схема используемого лабораторного стенда.

В качестве исходного сырья использовался коммерческий диоксид титана TiO2 с размером частиц не более 1-3 мкм (чистота 99.9% "Редкий металл", РФ), а также древесный уголь, являющийся продуктом парового пиролиза древесных опилок (сосна). Древесные опилки являлись отходами лесоперерабатывающего предприятия. Паровой пиролиз проводился при температуре 400°C в течение 60 мин. Для проведения серии экспериментов отсеивалась фракция с размером частиц от 100 до 500 мкм. Древесный уголь смешивался с порошком диоксида титана при различных массовых соотношениях от 1:2 до 1:10. Для обеспечения равномерности распределения порошка диоксида титана на поверхности древесного угля и его фиксации добавлялось связующее в виде масла растительного происхождения (пищевого назначения, основные химические элементы: углерод, кислород, водород) в количестве 0.5 мл на 1.0 г порошкового исходного сырья. Полученные смеси гомогенизировались в шаровой мельнице (Sample Spec Prep) в течение 5 мин, затем выдерживались в вакуумной камере (при давлении 0.1 атм.) для обеспечения проникновения связующего с частицами диоксида титана в поры и каналы древесного угля. Подготовленные исходные смеси загружались на дно полости тигля катода в количестве до 1 г.

Проведено две серии экспериментов. В первой серии исходные смеси с различной долей диоксида титана подвергались воздействию дугового разряда постоянного тока при силе тока 200 А

(и энергии дуги ~90 кДж, что соответствует продолжительности дугового воздействия 15 с). Во второй серии смесь с наибольшей долей диоксида титана подвергалась воздействию электродуговой плазмы при силе тока 200 А и различной продолжительности процесса от 10 до 35 с (что соответствует энергии от 60 до 210 кДж).

Полученные материалы анализировались методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s, Cu $K_{\alpha}$ -излучение), растровой электронной микроскопии (Hitachi TM 3000, Tescan Vega SBU 3 с приставкой энергодисперсионного анализа). Химический состав возможных примесей исходного древесного угля анализировался методом атомно-эмиссионной спектрометрии (iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific) по зольному остатку. Анализ технических характеристик древесного угля (влажность, зольность, содержание летучих веществ) был выполнен в соответствии со стандартными методами *ISO*: *ISO* 589:2008, ISO 1171:2010 и ISO 562:2010. Элементный состав по элементам C, H, N, S, O был определен с помощью анализатора Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии, исходный древесный уголь содержит множество примесей: Si, Al, Ca, K, Co, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Na, Ni, F, Pb, Ti, Zn, наибольшей концентрацией из которых характеризуются кремний и кальций с содержанием 18.0 и 13.3 мг/г соответственно (по зольному остатку). По данным рентгеновской дифрактометрии, древесный уголь является рентгеноаморфным материалом. По данным элементного CHSNO-анализа, в древесном угле помимо углерода можно идентифицировать Н 3.3%, N 0.2%, О 19.4%, практически отсутствует S (содержание за пределом минимальной чувствительности методики). Влажность древесного угля составляет 5.1 мас. %, зольность 1.1. мас. %, содержание летучих до 28.1 мас. %.

На рис. 2 представлены зависимости концентраций газов от времени. Видно, что концентрация кислорода снижается в процессе синтеза практически до нуля; при этом процесс сопровождается выделением газов (%): СО 25, СО<sub>2</sub> 18, Н<sub>2</sub> 30, СН<sub>4</sub> 5. Результаты газового анализа подтверждают достижение условий формирования автономной газовой среды в процессе синтеза, т.е. доказывают работоспособность безвакуумного метода синтеза в рассматриваемых сериях экспериментов. При этом масляное связующее, в отличие от проводимых ранее исследований [9], участвует в формировании автономной газовой среды, обеспечивая в ее составе водород и метан. Следует отметить, что в сериях экспериментов

без использования связующего в виде масла отсутствует водород в заметных количествах; а основной состав газов представляют СО и СО<sub>2</sub>. Это справедливо для серии экспериментов с пустым тиглем (т.е. без использования исходных реагентов), и для экспериментов с использованием в качестве исходного сырья углеродного порошка различного происхождения.

В реакционном объеме в результате горения дугового разряда формируется область высоких температур с максимумом в зоне привязки дуги и температурой до 10 000 К, при этом на расстоянии порядка 8—10 мм от зоны инициирования дугового разряда температура может снижаться до 2000— 3000 К [12]. Точное регулирование температуры процесса синтеза в рассматриваемой системе не представляется возможным, но известно, что такой диапазон температур достаточен для формирования кристаллических фаз карбидов титана в соответствии с диаграммой состояний "титан-углерод" [6]. В реакционной зоне происходит ряд химических реакций, а именно: карботермического восстановления диоксида титана до карбида титана, окисления углерода, разложения масла растительного происхождения с образованием метана и водорода (1), (2), (3), (4):

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO, \tag{1}$$

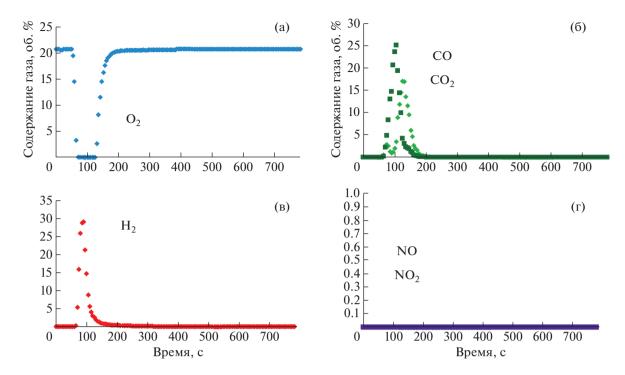
$$C_r H_v O_z \rightarrow CH_4 + H_2 + CO.$$
 (2)

$$C + O_2 = 2CO, (3)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$
 (4)

Таким образом, процесс синтеза фактически происходит в квазистационарной газовой среде, состоящей из газов СО,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $H_2$ . Следует отметить, что в рассматриваемой системе не образуются оксиды азота, что совпадает с опубликованными ранее данными: газовая среда, содержащая СО и  $CO_2$ , является восстановительной по отношению к азоту [13].

На рис. 3 представлена рентгеновская дифрактограмма исходного диоксида титана, а также типичная картина рентгеновской дифракции продукта синтеза. Исходный диоксид титана идентифицирован как фаза рутила (тетрагональная фаза), все дифракционные максимумы эталона которой явно видны на картине дифракции (рис. 3, картина дифракции 1). На картине рентгеновской дифракции типичного продукта синтеза можно идентифицировать главный максимум фазы рутила, расположенный в области ~27.5 град. Явно идентифицируется серия дифракционных максимумов, соответствующих фазе графита, главный максимум которой располагается в области ~26.3 град. Также на картинах дифракции отчетливо прослеживаются максимумы, симметрия расположения которых соответствует кубической гранецентрированной решетке с параметром

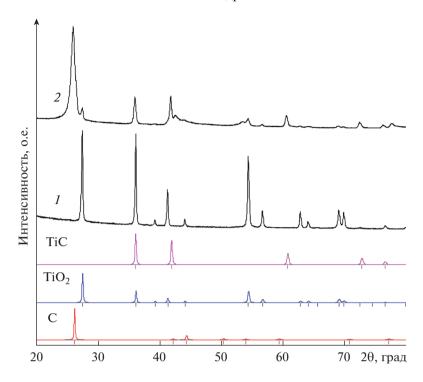


**Рис. 2.** Изменение концентраций газов от времени: кислорода (а); углекислого и угарного газов (б); водорода, метана (в); оксида и диоксида азота (г).

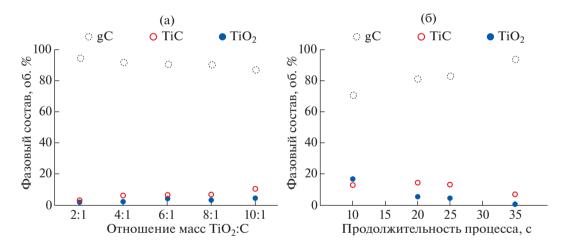
~4.32 Å, оцененном по серии из пяти экспериментов. Данная фаза идентифицирована как карбид титана TiC.

По данным количественного рентгенофазового анализа (рис. 4), во всех продуктах синтеза доминирует фаза графита, которая формируется из всего избыточного углерода, находящегося в системе в составе исходного сырья при его обработке электродуговой плазмой, что соответствует известным представлениям о диаграмме состояний углерода. С ростом доли диоксида титана в составе исходного сырья возрастает одновременно доля карбида титана и диоксида титана в продуктах синтеза. Таким образом, при рассматриваемых энергетических параметрах не удается переработать исходный рутил полностью. Для решения этой задачи смеси с максимальной долей рутила обрабатывались при различной продолжительности поддержания дугового разряда. Видно, что при горении дугового разряда в течение 35 с (при силе тока 200 А) формируется продукт синтеза, в котором отсутствует фаза рутила. При этом с ростом продолжительности поддержания дугового разряда и, соответственно, количества подведенной энергии возрастает доля графита, что обеспечивает процесс эрозии анода, который сопровождается переносом массы с анода на катод (т.е. в продукт синтеза). Таким образом, были достигнуты такие параметры процесса синтеза, при которых весь исходный рутил восстанавливается с образованием карбида титана, в этом случае продукт синтеза представлен двумя фазами: кубическим карбидом титана и графитом. Максимальное содержание фазы TiC в продуктах достигает ~11 об. %. Доминирование фазы графита в рассматриваемых продуктах синтеза является нормой, так как для сохранения исходной структуры древесного угля требуется значительный избыток углерода, участвующего в реакции карбидообразования, что позволяет основной массе биоморфной углеродной матрицы сохраниться.

Результаты растровой электронной микроскопии представлены на рис. 5. Исходный древесный уголь (рис. 5, а, б) характеризуется типичным строением для углеродного материала, получаемого из древесины методом парового пиролиза. Видны капилляры, поры, каналы. Размеры пор и капилляров составляют порядка нескольких десятков микрометров. Толщина перегородок, образующих капилляры, составляет порядка нескольких микрометров. В продуктах синтеза идентифицируются кристаллы с размерами порядка нескольких микрометров, образующих массивные агломераты с размерами до 100-200 мкм. в ряде случаев соответствующих форме исходного углеродного сырья. Отдельно следует отметить присутствие в продуктах синтеза на стенках углеродных капилляров микроразмерные частицы карбида титана, т.е. в продуктах синтеза можно идентифицировать объекты, которые классифицируются как биоморфный карбид титана, представляющий собой углеродную



**Рис. 3.** Результаты рентгеновской дифрактометрии: исходного порошка диоксида титана (I) и типичного продукта синтеза (2).



**Рис. 4.** Зависимости фазового состава продуктов синтеза от массы исходного диоксида титана (a) и от продолжительности горения дугового разряда (б).

матрицу биологического происхождения, на поверхности или в объеме которой образуются скопления частиц карбида титана.

По данным энергодисперсионного анализа, продукт синтеза содержит 55.3 ат. % углерода, 41.9 ат. % титана, 2.4 ат. % кислорода, 0.3 ат. % суммарно прочих химических элементов. Присутствие титана и углерода ожидаемо ввиду их наличия в исходном сырье и идентификации фазы карбида титана в продуктах синтеза. Присутствие некоторого незначительного количества ряда различных химических элементов (кремний,

кальций и др.) представляется нормой ввиду наличия ряда химических элементов в исходном древесном угле. Отдельного обсуждения в данном случае требует наличие кислорода. Как известно, кислород присутствует практически во всех порошковых материалах, которые хранятся в воздушной среде. В рассматриваемой же системе помимо адсорбированного воздуха вклад в содержание кислорода в образцах может обеспечиваться вероятным присутствием некоторого количества оксикарбида титана, который характеризуется близкой кристаллической структурой к кубиче-

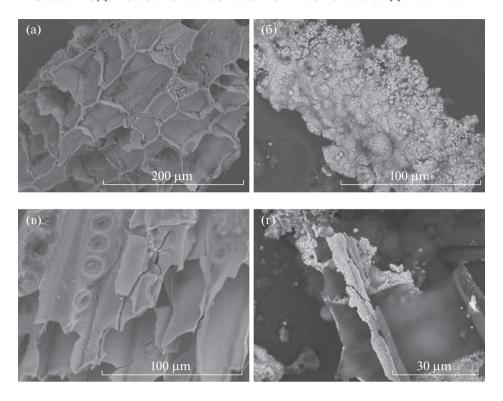


Рис. 5. Результаты растровой электронной микроскопии: исходного древесного угля (а), (б); продукта синтеза (в), (г).

ской фазе карбида титана. С учетом широкой области гомогенности карбида титана и возможности формирования его кристаллической ГЦК-решетки переменного состава представляется достаточно сложным однозначно говорить об отсутствии или присутствии фазы оксикарбида титана на фоне дифракционных максимумов фазы карбида титана. При этом, согласно известным данным [14], в результате реализации реакции восстановления оксида переходного металла (на примере синтеза карбида циркония с аналогичной кристаллической решеткой из диоксида циркония) до его карбида в атмосфере на основе СО в продуктах синтеза присутствует кислород, причем в форме раствора, а не фазы оксикарбида. Кроме того, в соответствии с представленными ранее данными о процессах синтеза углеродных наноструктур и карбидов металлов и неметаллов в атмосферной плазме дугового разряда [7–11] и совокупностью проведенных анализов следует считать, что в рассматриваемой серии экспериментов был реализован синтез карбида титана, а содержание кислорода в количестве 2.4 ат. % не дает оснований полагать, что в продукте синтеза сформировалась фаза оксикарбида, по крайней мере в значительных количествах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований, свидетельствующие о возможности реализации синтеза карбида титана (в частности, с биоморфной микроструктурой) безвакуумным электродуговым методом с использованием в качестве исходного сырья древесного угля. Фактической рабочей средой в рассматриваемой серии являлась смесь водорода, метана, угарного и углекислого газов в условиях отсутствия в реакционной зоне атмосферного кислорода.

В качестве недостатка следует отметить, что на данном этапе не удалось оценить объемную долю биоморфной структуры, которая очевидно составляет не весь объем синтезированной фазы карбида титана. В качестве достоинства используемого метода следует отметить простоту его реализации и кратковременность рабочего цикла (с). Дальнейшие исследования запланированы в области оценки возможности синтеза карбидов металлов IV. V групп и смесевых (высокоэнтропийных) карбидов с использованием исходного сырья растительного происхождения в качестве источника углерода. Используемый метод является подходящей технологической основой для быстрого тестирования гипотез о возможности реализации тех или иных тугоплавких карбидов металлов и смесевых карбидов металлов с биоморфной структурой, что представляется полезным ввиду множества возможных комбинаций химического состава и морфологических особенностей углерода биологического происхождения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10030 (синтез и анализ материалов на основе карбида титана).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mojaki S.C., Shivani B. Mishra, Ajay K. Mishra // Mater. Lett. 2020. V. 264. 127317. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127317
- Рева В.П., Онищенко Д.В., Чаков В.В., Воронов Б.А. // Докл АН. 2012. Т. 445. № 4. С. 421.
- Min Yu, Guo-jun Zhang, Theo Saunders // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 5536. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.104
- Jieyi Yu, Hongtao Yu, Jian Gao, Lei Zhou, Ang Ding, Xiaoxia Gao, Hao Huang, Song Gao, Asif Shah, Xinglong Dong, Xie Quan // J. Alloys Compd. 2017. V. 693. P. 500. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.232
- Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. // Carbon. 1997.
   V. 35. P. 1757.

- Karin Frisk // Calphad. 2003. V. 27. P. 367. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.01.004
- 7. Zhao Jiang, Su Yanjie, Yang Zhi, Wei Liangming, Wang Ying, Zhang Yafie // Carbon. 2013. V. 58. P. 92. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.036
- 8. Joseph Berkmans A., Jagannatham M., Rohit Reddy D., Prathap Haridoss // Diam. Relat. Mater. 2015. V. 55. P. 12. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.02.004
- Pak A. Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G. Y., Kokorina A.I. // Int. J. Refract. Hard Met. 2020. V. 93. 105343. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105343
- Neha Arora, Sharma N.N. // Diam. Relat. Mater. 2014.
   V. 50. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001
- 11. Yanjie Su, Hao Wei, Tongtong Li, Huijuan Geng, Yafei Zhang // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 23. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.013
- Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarenko A.D., Firstov S.A., Skorokhod V.V. // Hydr Mater Sci Chem Carbon Nanomaterials. 2007. P. 199. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0\_25
- Larionov K.B., Gromov A.A. // Int. J. Coal Sci Technol. 2019. V. 6. P. 37. https://doi.org/10.1007/s40789-018-0229-y
- Sarkar S.K., Miller A.D., Mueller J.I. // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. P. 628. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb13457.x

УДК 662.642: 678.742

# ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЛИНА И ТЕТРАГИДРОАНТРАЦЕНА ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

© 2022 г. М. Г. Мейрамов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> ТОО "Институт органического синтеза и углехимии РК", Караганда, Казахстан \*e-mail: majit\_m@mail.ru
Поступила в редакцию 07.11.2021 г.
После доработки 20.11.2021 г.
Принята к публикации 26.01.2022 г.

На примере бинарной системы модельных полиароматических соединений показан переход водорода от тетрагидроантрацена к нафталину и от тетралина к фенантрену в атмосфере инертного газа в присутствии оксида железа на углеродном носителе  $Fe_2O_3/C$ . Добавление тетралина к фенантрену в соотношении 1:1 в процессе гидрирования на 8.45% повышает степень конверсии.

Ключевые слова: гидрирование, донор водорода, тетралин, тетрагидроантрацен, нафталин, антраиен, фенантрен

**DOI:** 10.31857/S0023117722030057

Гидропроизводные полиароматических углеводородов, выполняя роль доноров водорода, положительно влияют на выход продукта в процессе гидрогенизации угля [1].

В работе [2] по результатам термодинамических и квантово-химических исследований реакции гидрирования и дегидрирования ароматических соединений установлено, что в зависимости от условий реакции они могут выступать в роли как акцептора, так и донора водорода.

Известно, что тетралин обычно используется в качестве растворителя и донора водорода при изучении процессов ожижения угля. Ранее нами описано участие тетралина в качестве гидрирующего агента на примере бинарной системы модельных соединений, показывающее переход водорода от тетралина к антрацену в атмосфере инертного газа гелия, без введения дополнительного водорода, на железохромовом катализаторе СТК-1 [3].

В предлагаемой работе рассмотрен обратный процесс — перенос водорода от 1,2,3,4-тетрагидроантрацена (ТГА) к нафталину и от тетралина к фенантрену в атмосфере аргона, в присутствии высокодисперсного оксида железа на углеродном носителе  $Fe_2O_3/C$ , приготовленного по методике [4].

Для проведения экспериментальных работ использованы автоклавы CJF-0.1 и CJF-0.05 (Zhengzhou Keda Machinery and Instrument, Китай) емкостью 0.1 и 0.05 л., с внутренним перемешиванием,

датчиками температуры и давления и устройством аварийного сброса давления, роторный испаритель RE-201D в комплекте с чиллером DLSB-5/10 и циркуляционным вакуумным насосом SHZ-D(III) (Zhengzhou Keda Machinery and Instrument, Китай).

Исходный донор водорода ТГА получен гидрированием 10 г антрацена (Merck) в автоклаве CJF-0.1 в присутствии 0.5 г  $Fe_2O_3/C$ , начальном давлении водорода 3 МПа, при температуре  $400^{\circ}$ С, в течение 60 мин. По данным ГЖХ анализа в продуктах гидрирования содержится 55.34% ТГА (табл. 1).

Повышение концентрации ТГА в исходном доноре проводилось разделением компонентов на колонке, заполненной силикагелем КСМГ 0.2-0.3 мм, элюент бензол-гексан 3:1. После отбора установленной фракции (контроль по ГЖХ) растворитель удален при пониженном давлении на роторном испарителе. Состав продуктов гидрирования антрацена определяли методом ГЖХ анализа на хроматографе Кристаллюкс 4000М (НПФ "Мета-хром", Россия) с детекторным модулем ПИД/ПИД на колонках ZB-5 30 м  $\times$  0.53 мм  $\times$  $\times$  1.50 мкм и ZB-5 30 м  $\times$  0.32 мм  $\times$  0.25 мкм с программированием температуры термостата 120-260°C при скорости подъема температуры 12°С/мин. Идентификация компонентов осуществлялась сравнением со стандартными образцами Sigma-Aldrich (США) и данными XMC-анализа, выполненного на приборе НР 5890/5972

**Таблица 1.** Состав продуктов гидрирования антрацена на катализаторе  $Fe_2O_3/C$  до и после концентрирования  $T\Gamma A$ 

Компонент	Структурная формула	Содержан	ие, мас. %
Компонент	Структурная формула	до очистки	концентрат
2-Метил-1.1'-дифенил		1.70	0.51
2-Этил-1,1'-дифенил		1.34	0.67
Дигидроантрацен		21.88	4.43
Октагидроантрацен		7.73	0.71
Тетрагидроантрацен		55.34	92.10
Антрацен		3.63	0.86
Неидентифицированные		8.38	0.78

*MSD Agilent* (США), на капиллярной колонке *DB*-5*ms* 30 м  $\times$  0.250 мм  $\times$  0.50 мкм, с использованием базы данных *NIST98*. Хроматограмма и состав концентрированного ТГА приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Для испытания донорных свойств полученного ТГА в автоклав CJF-0.05 объемом 0.05 л поместили 1.0 г нафталина, 1.0 г приготовленного тетрагидроантрацена и 0.05 г катализатора  $Fe_2O_3/C$ . Автоклав закрыли, продули аргоном для удале-

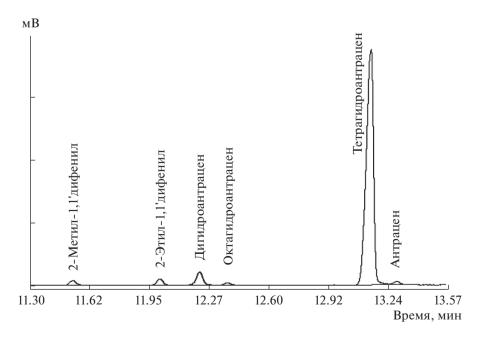


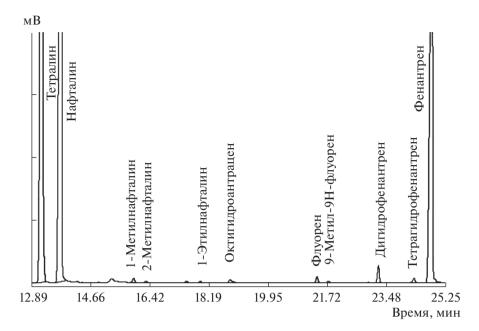
Рис. 1. Хроматограмма исходного тетрагидроантрацена.

**Таблица 2.** Состав продуктов взаимодействия фенантрена и тетралина на катализаторе  $Fe_2O_3/C$  в атмосфере аргона и водорода (без учета тетралина и нафталина)

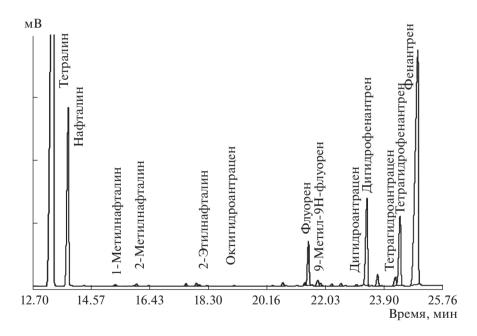
	C	Содержание, мас. %					
Компонент	Структурная формула	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, тетралин, Ar, 6 МПа	$Fe_2O_3/C$ , $H_2$ , 6 МПа, без тетралина	$Fe_2O_3/C$ , тетралин, $H_2$ , 6 МПа			
1-Метилнафталин		0.60	_	0.27			
2-Метилнафталин		0.24	_	0.29			
1-Этилнафталин		0.24	_	0.28			
Флуорен		0.88	1.35	3.38			
9-Метил-9Н-флуорен		0.34	_	0.94			
Дигидроантрацен		_	0.19	0.19			
Дигидрофенантрен		2.25	15.49	14.28			
Тетрагидроантрацен		_	_	0.90			
Тетрагидрофенантрен		0.82	9.73	11.98			
Фенантрен		93.35	72.02	63.38			
Неидентифицированные		1.28	1.22	4.11			

ния воздуха и закачали аргон до отметки 3 МПа. После нагревания в течение 60 мин при 400°С автоклав охладили, реакционную смесь растворили в бензоле, состав анализировали методом ГЖХ (табл. 2).

Установлено, что в отсутствие внешнего водорода образовалось гидрированное производное нафталина — 1,2,3,4-тетрагидронафталин (тетралин) в количестве 8.71% (18.5% от исходного нафталина):



**Рис. 2.** Хроматограмма продуктов взаимодействия фенантрена и тетралина на катализаторе  $Fe_2O_3/C$  в атмосфере аргона.



**Рис. 3.** Хроматограмма продуктов гидрирования фенантрена (фенантрен 1 г, тетралин 1 г, водород, 6 МПа, катализатор  $Fe_2O_3/C$  0.1 г, температура 400°C, время контакта 60 мин).

Необходимый водород поступил за счет реакции дегидрирования TГА.

ГЖХ-анализ показал остаточное содержание в газовой фазе 1.32 об. % водорода. ГЖХ-анализ газообразных продуктов проводился на хроматографе Кристаллюкс 4000 М (НПФ "Мета-хром", Россия) с детекторным модулем 2ДТП/ПИД, на колонке NaX(3 м, d=3 мм) для постоянных газов

и колонке *Porapak R* (3 м, d = 3 мм) для углеводородных газов.

В тех же условиях при взаимодействии ТГА с фенантреном образования гидрированных производных последнего не обнаружено.

В реакции взаимодействия антрацена с тетралином в атмосфере гелия образуется до 60% продуктов гидрирования и гидрокрекинга антраце-

**Таблица 3.** Состав продуктов взаимодействия фенантрена и тетралина на катализаторе  $Fe_2O_3/C$  в атмосфере аргона и водорода (без учета тетралина и нафталина)

	C		Содержание, мас. %	
Компонент	Структурная формула	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, тетралин, Ar, 6 МПа	${ m Fe_2O_3/C, H_2, 6M\Pia,}$ без тетралина	$Fe_2O_3/C$ , тетралин, $H_2$ , 6 МПа
1-Метилнафталин		0.60	_	0.27
2-Метилнафталин		0.24	-	0.29
1-Этилнафталин		0.24	_	0.28
Флуорен		0.88	1.35	3.38
9-Метил-9Н-флуорен		0.34	_	0.94
Дигидроантрацен		_	0.19	0.19
Дигидрофенантрен		2.25	15.49	14.28
Тетрагидроантрацен		_	-	0.90
Тетрагидрофенантрен		0.82	9.73	11.98
Фенантрен		93.35	72.02	63.38
Неидентифицированные		1.28	1.22	4.11

на [3]. В связи с тем, что ангулярный фенантрен гидрируется труднее, чем линеарный антрацен, предполагалась и более низкая конверсия фенантрена в реакции с тетралином в атмосфере аргона. В автоклав объемом 0.05 л поместили 1.0 г фенантрена "Merck", 3.0 г тетралина "Merck" и 0.1 г катализатора  $Fe_2O_3/C$ . Автоклав закрыли, продули аргоном для удаления воздуха и закачали аргон до отметки 6 МПа. После нагревания в течение 60 мин при  $400^{\circ}$ С автоклав охладили, реакцион-

ную смесь растворили в бензоле, состав анализировали методом ГЖХ (рис. 2, табл. 3).

Продукты гидрирования и гидрогенолиза фенантрена образуются при участии водорода — продукта дегидрирования тетралина. В реакционной среде тетралин и нафталин присутствовали в равных соотношениях. Степень конверсии фенантрена (9.65%) в одинаковых условиях значительно ниже, чем у антрацена (60.9%). Содер-

Рис. 4. Схема гидрокрекинга фенантрена.

жание остаточного водорода в газовой части 8.70 об. %.

Авторами работ [5, 6] при изучении гидрокрекинга фенантрена показано, что добавление тетралина к фенантрену в соотношении 3:1, начальном давлении водорода 1 МПа на цеолите LaY превращению подвергалось до 83.8% фенантрена с образованием гидрофенантренов, алкилбифенилов и алкилнафталинов.

Для определения влияния тетралина на состав и выход продуктов проведено гидрирование фенантрена в присутствии  $Fe_2O_3/C$ , при начальном давлении водорода 6 МПа, с добавлением тетралина и без него, а также в атмосфере аргона, без введения водорода.

В автоклав объемом  $0.05~\pi$  с  $1.0~\Gamma$  фенантрена "Merck" и  $0.1~\Gamma$  катализатора  $Fe_2O_3/C$  закачали водород до отметки  $6~M\Pi a$ . После нагревания в течение 60~m мин при  $400^{\circ}C$  автоклав охладили, реак-

ционную смесь растворили в бензоле, состав анализировали методом  $\Gamma XX$  (табл. 3).

Установлено, что при гидрировании фенантрена в указанных выше условиях, с участием катализатора  $Fe_2O_3/C$ , без тетралина, при начальном давлении водорода 6 МПа реакция протекает с образованием гидрированных производных 9,10-дигидрофенантрена и 1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (табл. 2). Добавление тетралина в соотношении 1:1 к фенантрену на 8.45% повышает степень конверсии (рис. 3, табл. 2).

На рис. 4 представлена схема образования продуктов гидрирования фенантрена. Гидрирование фенантрена протекает с образованием продуктов гидрирования, гидрокрекинга, изомеризации.

В результате деструктивной изомеризации дигидрофенантрена образуется 9-метил-9H-флуорен, который в результате гидрогенолиза дает флуорен (подтверждено сравнением с образцом "Merck").

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Калечиц И.В. Моделирование ожижения угля. М. ИВТАН. 1999. 229 с.
- 2. *Гюльмалиев А.М., Малолетнев А.С., Магомадов Э.Э., Кадиев Х.М.* // XTT. 2012. № 4. С. 3. [SolidFuelChemistry, 2012, vol. 46, no. 4, p. 201–211. https://doi.org/10.3103/S0361521912040052].
- 3. *Мейрамов М.Г., Ермагамбетов Б.Т., Шин Р.Г.* // Изв. АН РК. Сер. хим. 1992. № 6. С. 86.
- 4. *Мейрамов М.Г.* XTT. 2014. № 2. С. 50. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 2, p. 123—128. https://doi.org/10.3103/S0361521914020104]. https://doi.org/10.7868/S0023117714020108
- Kikuchi E., Shibahara N., Tsunoda A., Morita Y. // J. Japan Pet. Inst. 1984. V. 27. № 4. P. 296.
- 6. Kikuchi E., Tsunoda A., Katsumata H., Morita Y. // J. Japan Pet. Inst. 1984. V. 27. № 4. P. 369.
- 7. *Мейрамов М.Г.* // XTT. 2017. № 2. C. 42. [Solid Fuel Chemistry, 2017. vol. 51, no. 2, p. 107—110. https://doi.org/10.3103/S0361521917020070. https://doi.org/10.7868/S0023117717020074

УЛК 579.22:579.66:547.912

# ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА АДАМАНТАНА ИЗ СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ (ЯНТАРЕЙ) ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ

© 2022 г. Г. А. Гаджиев<sup>1,\*</sup>, М. В. Гируц<sup>1,\*\*</sup>, А. В. Васильева<sup>1,\*\*\*</sup>, Д. С. Вылекжанина<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Е. Ю. Макарова<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, М. А. Большакова<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, Г. Н. Гордадзе<sup>1,\*\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия <sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: gadzhiev.g@gubkin.ru
\*\*e-mail: moxixh@yahoo.com
\*\*\*e-mail: any38469323@yandex.ru
\*\*\*\*e-mail: vylekzhanina\_d@mail.ru
\*\*\*\*\*e-mail: lenamakarova87@yandex.ru
\*\*\*\*\*e-mail: m.bolshakova@oilmsu.ru
\*\*\*\*\*e-mail: gordadze@rambler.ru
Поступила в редакцию 07.12.2021 г.
После доработки 28.12.2021 г.
Принята к публикации 26.01.2022 г.

Проведен термолиз и термокаталитические превращения современных и древних смол (янтарей) хвойных деревьев. Установлено, что при термолизе и древних и молодых смол хвойных деревьев образуются протоадамантаны, тогда как при термокатализе — адамантаны  $C_{10}$ — $C_{14}$ , находящиеся в нефтях. Показано, что в результате изомеризации протоадамантанов, присутствующих в смолах (как современных, так и ископаемых) хвойных деревьев преимущественно образуются термодинамически слабоустойчивые углеводороды ряда адамантана, которые затем изомеризуются в термодинамически более устойчивые изомеры. В продуктах термокатализа современных смол генерируется значительно больше ди- и триметиладамантанов (относительно монометиладамантанов) по сравнению с ископаемыми смолами.

Ключевые слова: *смолы*, *янтарь*, *термолиз*, *катализ*, *углеводороды*, *адамантаны*, *протоадамантаны* **DOI:** 10.31857/S0023117722030033

Углеводороды (УВ) алмазоподобного строения — адамантаны (трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]деканы), в небольших концентрациях содержатся во всех нефтях [1], являясь незаменимым сырьем для синтеза лекарственных препаратов, термостойких полимерных материалов, присадок к топливам и маслам, объектов наномолекулярной химии и т.д. Природный источник адамантанов — это нефть или газоконденсаты. Синтетическим путем ввиду сложности процесса получены лишь низшие адамантаны. Синтез высокомолекулярных адамантанов пока не осуществлен. В связи с этим актуален поиск альтернативных источников, а также биологических предшественников адамантанов [1—3].

Известно, что в нефтях морского генезиса "в отличие от нефтей континентального генезиса" наряду с адамантанами присутствуют в довольно

больших количествах протоадамантаны (предшественники адамантанов, способные под действием кислотных катализаторов изомеризоваться в углеводороды ряда адамантана), которые элюируются на масс-хроматограммах с характеристическими ионами адамантанов (m/z 135, 136, 149, 163 и 177) [4, 5]. Было высказано предположение, что отсутствие протоадамантанов в нефтях континентального генезиса обусловлено исходным органическим веществом (OB), наследованным от высших растений [5].

Ранее было показано, что УВ ряда адамантана и протоадамантаны образуются в результате термолиза смол и асфальтенов нефтей, а также нерастворимой части самых древних живых организмов на Земле — прокариотов (бактерий и архей) [6, 7]. Причем из прокариотов в результате термолиза образуются лишь протоадамантаны [8].

Таблица 1. Список исследованных образцов

Номер образца	Образец	Место отбора	Характеристика		
		Современные смолы			
1	Смола Араукарии Родос, Греция		Отобрана в 2013 г.		
2	Смола Араукарии	Турция	Отобрана в 2021 г.		
		Ископаемые смолы			
3	Янтарь	Тикси, Якутия	Отобран из угольного пласта (эоцен)		
4	Янтарь	о. Сахалин	Перемытый морем (палеоген)		
5	Янтарь	Калининградская область	Первично в морских условиях (неоген)		

Образование протоадамантанов отмечено и в работе [9], где было исследовано строение бензольных и спирто-бензольных смол растворимого ОВ породы и нефтей путем термолиза с последующим изучением распределения УВ на молекулярном уровне. Было показано, что в результате термолиза бензольных и спирто-бензольных смол ОВ баженовской свиты наряду с протоадамантанами генерируются  $\mu$ -алканы  $C_{10}$ — $C_{40}$ ,  $\mu$ -алкилциклогексаны  $C_{10}$ — $C_{30}$ , алкилбензолы  $C_{10}$ — $C_{30}$ , стераны и терпаны, иными словами УВ, которые находятся в нефтях.

Исследования авторов статьи показали, что в нефтях континентального генезиса, в образовании которых участвовали высшие растения, в отличие от нефтей морского генезиса, находятся "чистые" адамантаны. Поскольку в образовании нефтей континентального генезиса участвовали в том числе и хвойные деревья, можно предположить, что в результате термолиза смол хвойных деревьев также могут образоваться только адамантаны при отсутствии протоадамантанов. В литературе такие данные отсутствуют. Но, как будет показано ниже, предположения не подтвердились.

В природе смолы хвойных деревьев присутствуют как в виде таковых, выделяемых деревьями, так и в виде ископаемых смол – янтарей. Как известно, ископаемые смолы и янтари являются продуктом литогенеза смолистых веществ высших растений – резинита. Эти компоненты растений, как и другие липоидные составляющие, характеризуются устойчивостью к микробиальному воздействию, поэтому хорошо сохраняются при бактериальной переработке ОВ. Они встречаются в довольно широком возрастном диапазоне осадочных пород. В работе [10] были изучены янтари разного возраста в свете проблемы оценки их вклада в образование жидких УВ при катагенезе органического вещества пород. Образцы янтаря были изучены микроскопически, выполнен изотопный анализ углерода, а также приводятся данные ИК-спектроскопии.

Янтари и ископаемые смолы образуют скопления, нередко промышленного масштаба, и используются в основном в ювелирной, медицинской и химической промышленности. Обладая повышенным содержанием водорода, они могут внести существенный вклад в образование УВ при катагенезе органического вещества пород. Кроме того, янтари могут являться источником ценных УВ [11—16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были отобраны образцы современных смол хвойных деревьев (образцы  $\mathbb{N}_{2}\mathbb{N}_{2}$ ), а также образцы древних смол (янтарей) (образцы  $\mathbb{N}_{2}\mathbb{N}_{2}$ 3—5), представленные в табл. 1.

С целью получения УВ ряда адамантана из современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных растений был проведен их термолиз в одинаковых условиях при температуре 330°С в запаянных ампулах. Термокаталитические превращения осуществляли при той же температуре в присутствии алюмосиликатного катализатора, предварительно активированного при 420°С.

Анализ УВ в продуктах термолиза и термокаталитических превращений янтаря осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе Agilent 6890N/5975C со следующими условиями: колонка HP-1MS 25 м  $\times$  0.25 мм  $\times$  0.5 мкм, начальная температура анализа 70°C, программирование температуры со скоростью подъема температуры 4°/мин до 290°С. Газ-носитель – гелий. Анализ проводили в режиме полного ионного тока, с регистрацией осколочных ионов в диапазоне m/z, 50—550. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3500 В, температура камеры ионизации 250°C. Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST и литературных данных.

 $C_{12}$  $C_{11}$  $C_{14}$ Номер образна 1-2-2-1,3-1.2-1.4-1-1,3,5-1,3,6-1,3,4-1-9-3-1,3,5,7-1,2,5,7-1-9-3,5-(см. табл. 1) MA MA дМА дМА дМА ЭА ЭА тМА тМА тМА MA теМА теМА дМА Современные смолы 1 68.8 31.2 30.1 17.5 40.8 5.8 5.8 10.5 32.5 45.6 7.1 52.4 40.5 11.4 2 77.5 22.5 34.0 17.4 35.8 7.3 5.5 11.3 30.2 44.3 14.2 3.7 55.6 40.7 Ископаемые смолы 3 21.4 13.2 32.9 78.7 14.9 78.6 34.7 16.3 38.8 6.1 4.1 43.4 10.5 6.4 69.2 30.8 39.5 4 26.3 22.4 6.5 5.3 8.9 33.0 43.8 3.4 35.6 14.3 61.0 6.3 5 70.0 30.0 25.0 18.8 40.6 9.3 9.3 37.2 41.9 11.6 6.1 75.5 18.4

**Таблица 2.** Относительное распределение адамантанов состава  $C_{11}-C_{14}$  в продуктах катализа с алюмосиликатом образцов современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев

*Примечание*. MA – метиладамантан; ЭА – этиладамантан; дMA – диметиладамантан; тMA – триметиладамантан; теMA – тетраметиладамантан.

**Таблица 3.** Относительное содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов  $C_{11}$ - $C_{13}$  в продуктах катализа с алюмосиликатом образцов современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев и в равновесии при 300 K

Номер образца (см. табл. 1)	1-MA/(1-	+2-MA), %	1,3-дМА/(1,3-+1,2-+1,4-дМА), %		1,3,5-TMA/(1,3,5-+1,3,6- +1,3,4-TMA), %		
(см. таол. т)	I	II	I	II	I	II	
	Современные смолы						
1	69		34		12		
2	76	98	41	93	13	93	
Среднее значение	73		38		13		
			Ископаемые смо	лы			
3	79		39		15		
4	69	98	30	93	10	93	
5	62	70	23	93	10	93	
Среднее значение	70		31		12		

Примечание. I — катализ; II — в равновесии при 300 K [17].

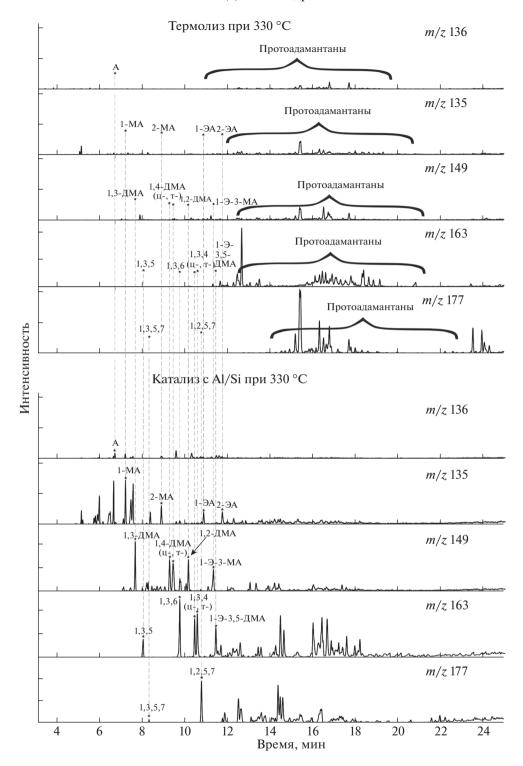
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены типичные массхроматограммы адамантана, моно-, ди-, три- и тетразамещенных адамантанов (m/z 136, 135, 149, 163 и 177) состава  $C_{10}$ — $C_{14}$  продуктов термолиза и термокаталитических превращений современных и ископаемых (янтарей) смол хвойных деревьев. Видно, что в продуктах термолиза смол присутствуют только протоадамантаны, тогда как в продуктах катализа они преобразуются в УВ ряда адамантана.

В табл. 2 представлено распределение адамантанов состава  $C_{11}-C_{14}$  в продуктах катализа с алюмосиликатом образцов современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев, а в табл. 3 — распределение термодинамически наиболее устой-

чивых изомеров моно-, ди- и триалкилзамещенных адамантанов (у которых заместители находятся в голове моста), а также приведены их равновесные концентрации при 300 К. В равновесии относительная концентрация термодинамически наиболее устойчивых метил-, диметил- и триметилзамещенных изомеров, находящихся во главе моста (1-метиладамантан, 1,3-диметиладамантан и 1,3,5-триметиладамантан), выше 92% [17].

В табл. 3 представлено относительное распределение адамантанов состава  $C_{11}$ — $C_{14}$ . Нетрудно заметить, что в результате изомеризации протоадамантанов, присутствующих в смолах (как современных, так и ископаемых) хвойных деревьев, преимущественно образуются термодинамически слабоустойчивые УВ ряда адамантана, кото-



**Рис. 1.** Типичные масс-хроматограммы термолизатов и продуктов катализа современных смол хвойных деревьев на примере образца смолы Араукарии (Родос, 2013 г.).

рые затем изомеризуются в термодинамически более устойчивые изомеры. Особенно четко такая закономерность прослеживается в случае диметил- и триметиладамантанов. Что касается 1- и 2-метиладамантанов, то, как и следовало ожидать,

они быстрее изомеризуются и, следовательно, относительное содержание термодинамически наиболее устойчивого 1-метиладамантана ближе к равновесному значению (табл. 3) по сравнению с ди- и тризамещенными адамантанами.

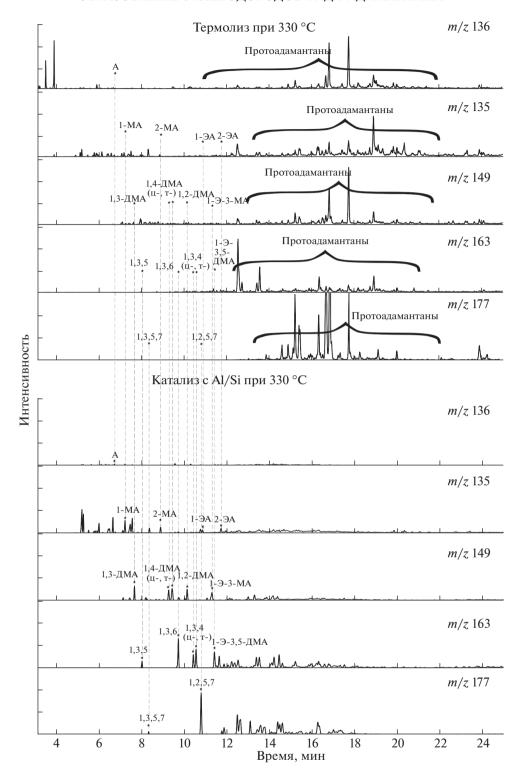


Рис. 2. Типичные масс-хроматограммы термолизатов и продуктов катализа на примере образца янтаря (о. Сахалин).

В табл. 4 и на рис. 3 представлен групповой состав адамантанов  $C_{10}$ — $C_{14}$  в продуктах катализа с алюмосиликатом образцов современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев. Видно,

что в продуктах катализа современных смол генерируется значительно больше ди- и триметиладамантанов (относительно монометиладамантанов) по сравнению с ископаемыми смолами.

**Таблица 4.** Групповой состав адамантанов  $C_{10}$ — $C_{14}$  в продуктах катализа с алюмосиликатом образцов современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев

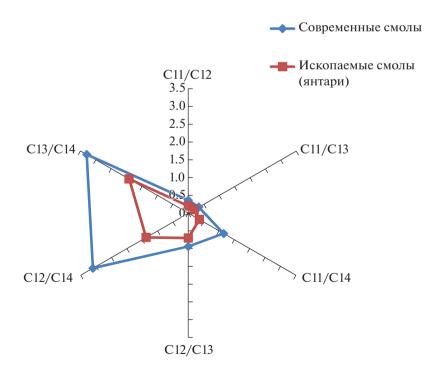
Hoven of nearly (ov. Tof t. 1)	Адамантаны						
Номер образца (см. табл. 1)	$C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13}:C_{14}$	C <sub>11</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub> /C <sub>13</sub>	C <sub>11</sub> /C <sub>14</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>13</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub>	C <sub>13</sub> /C <sub>14</sub>
Современны							
1	1:11:35:39:14	0.31	0.28	0.79	0.89	2.50	2.79
2	1:15:37:38:10	0.41	0.39	1.50	0.97	3.70	3.80
Среднее значение	1:13:36:38:12	0.36 0.34		1.15	0.93	3.10	3.30
	Ископаемы	іе смолы					_
3	1:7:26:41:25	0.27	0.17	0.28	0.63	1.04	1.64
4	1:9:28:41:21	0.32	0.22	0.43	0.68	1.33	1.95
5	1:7:32:41:19		0.17	0.37	0.78	1.68	2.16
Среднее значение	1:8:18:41:22		0.19	0.36	0.70	1.37	1.92

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что как современные, так и древние ископаемые смолы (янтари) хвойных деревьев содержат протоадамантаны, которые при катализе с алюмосиликатом изомеризуются в углеводороды ряда адамантана  $C_{10}-C_{14}$ . Установлено, что на начальных стадиях изомеризации образуются преимущественно слабоустойчивые изомеры адамантанов. На более поздних стадиях изомеризации, как и следовало ожидать, увеличивается относительная концентрация термодинамически более устойчивых изомеров адаманта-

нов — 1-метиладамантана, 1,3-диметиладамантана, 1,3,5-триметиладамантана, 1,3,5,7-тетраметиладамантана (т.е. тех, в которых заместители находятся в голове моста). Из протоадамантанов ископаемых смол (янтарей) образуются, преимущественно, ди- и триметилзамещенные адамантаны, по сравнению с современными смолами.

Предположение о том, что смолы хвойных деревьев могут являться источником чистых адамантанов нефтей континентального генезиса, не подтвердилось.



**Рис. 3.** Групповой состав адамантанов  $C_{11}$ — $C_{14}$  в продуктах катализа с алюмосиликатом образцов современных и ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев (усредненные данные).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гируц М.В., Гордадзе Г.Н.* Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: ООО "Издательский дом Недра", 2017, 221 с.
- 2. *Mansoori G.A.* Diamondoid Molecules With Application in Biomedicine, Material Science, Nanotechnology & Petroleum Science/ G.A. Mansoori. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2012. P. 408.
- 3. Нехаев А.И. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97.
- 4. *Гаджиев Г.А., Бадмаев Ч.М., Гордадзе Г.Н., Гируц М.В.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 2. С. 166. https://doi.org/10.31857/S0028242121020040
- 5. *Гордадзе Г.Н.* // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 243. [*Gordadze G.N.* // Petroleum Chemistry. 2008. V. 48. № 4. P. 241.]
- 6. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
- Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Стоколос О.А., Богатырев С.О., Кошелев В.Н. // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 4. С. 15.
- 8. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Пошибаева А.Р., Пошибаева В.В., Гаянова А.А., Постников А.В., Постникова О.В. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 618. https://doi.org/10.1134/S0028242119060042
- 9. *Гордадзе Г.Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геохимии. Москва, 2002. С. 336.

- 10. *Макарова Е.Ю., Маслова Е.Е., Марек Я. //* Георесурсы. Спецвыпуск. 2017. Ч. 2. С. 249.
- 11. Dorothé van der Werf I., Monno A., Fico D., Germinario G. // Environ. Sci.and Pollution Res. 2017. № 24. P. 2182. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6963-z
- 12. Fischer T.C., Sonibare O.O., Aschauer B., Klein-Benne E., Braun P., Meller B. // Paleontology. 2017. № 60(5). P. 743. https://doi.org/10.1111/pala.12313
- 13. *Chen D., Zeng Q., Yuan Y., Cui B., Luo W.* // Spectrochemical Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy. 2019. № 222. https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117270
- 14. Pereira R., Jorge de Lima F., Simbras F.M., Maria Bretas-Bittar S., Kellner A.W.A., Saraiva A.A.F., Bantim R.A.M., Sayão J.M., Oliveira G.R. // J. South Amer. Earth Sci. 2020. № 98. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102413
- 15. Simoneit B.R.T., Oros D.R., Karwowski L., Szendera L., Smolarek-Lach J., Goryl M., Bucha M., Rybicki M., Marynowski L. // Intern. J. Coal Geology. 2020. № 221. https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103430
- Grimalt J.O., Simoneit B.R.T., Hatcher P.G., Nissen-baum A. // Adv. organ. geochem. 1988. V. 13. № 4. P. 677
- 17. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
- Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.

УДК 620.9:662.6/004.1

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2022 г. П. А. Марьяндышев<sup>1,\*</sup>, А. И. Кангаш<sup>1,\*\*</sup>, С. А. Покрышкин<sup>1,\*\*\*</sup>, В. К. Любов<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Г. Трувэ<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, А. Брийард<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Кафедра теплоэнергетики и теплотехники, Архангельск 163000, Россия

<sup>2</sup> Университет Верхнего Эльзаса, Лаборатория управления рисками и защиты окружающей среды, Мюлуз 68200, Франция

\*e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru \*\*e-mail: a.kangash@narfu.ru

\*\*\*e-mail: s.pokryshkin@narfu.ru
\*\*\*\*e-mail: vk.lubov@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: gwenaelle.trouve@uha.fr

\*\*\*\*\*e-mail: alain.brillard@uha.fr

Поступила в редакцию 18.05.2021 г. После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

Исследован процесс термического разложения образцов осадка смеси промышленных и муниципальных сточных вод с помощью метода газовой хроматографии. Получен состав продуктов пиролиза при температурах 200, 250, 300, 400, 500 и 600°С. Проанализированы группы органических соединений, обнаруженных в продуктах пиролиза. Определены температуры начала выхода летучих органических компонентов и наибольшего тепловыделения.

Ключевые слова: газовая хроматография, биотопливо, пиролиз, осадок сточных вод

**DOI:** 10.31857/S0023117722010042

Во всем мире увеличивается потребление энергии. Запасы ископаемых источников энергии постепенно истощаются. Чрезмерное потребление ископаемого топлива приводит к увеличению выбросов парниковых газов и, как следствие, к глобальному потеплению [1]. В связи с этим ученые всего мира в последние десятилетия проявляют повышенный интерес к поиску альтернативных возобновляемых источников энергии и инновационных методов производства энергии. Биотопливо может рассматриваться как одно из потенциально углеродно-нейтральных решений по преодолению нынешней зависимости от ископаемых видов топлива.

Сточные воды образуются в результате работы предприятий целлюлозно-бумажной, нефтехимической промышленности, а также других отраслей промышленности. Кроме того, существуют муниципальные сточные воды, являющиеся результатом жизнедеятельности населенных пунктов. Основная часть сточных вод очищается биологическими методами с использованием актив-

ного ила. При этом обычно используется традиционная схема, включающая в себя следующие основные операции: механическую очистку сточных вод в первичных отстойниках, биологическую очистку в аэротенках, очистку от взвешенных частиц активного ила во вторичных отстойниках, доочистку воды и обеззараживание. Основным недостатком такой схемы является образование большого количества отработанного ила. Растущее количество осадка сточных вод (ОСВ), образующегося в результате очистки сточных вод, вызывает все большую озабоченность общественности, поскольку этот осадок представляет собой потенциальный риск для здоровья человека и наносит ущерб окружающей среде [2].

OCB — сложный органо-минеральный комплекс, органическая часть которого представляет собой биомассу и адсорбированные и частично окисленные загрязняющие вещества сточных вод, а также азот- и фосфоросодержащие соединения. Основными компонентами минеральной части являются оксид кремния, оксид алюминия,

оксид железа и фосфор, который может находиться в виде малорастворимых фосфатов тяжелых металлов, а также кальция [3–5].

Существует ряд способов утилизации ОСВ: сбрасывание в моря и океаны, сжигание, захоронение в почвенной среде, обезвреживание и использование в качестве органических удобрений, как добавка при приготовлении различных компостов и т.д. [6, 7]. В настоящее время в России основной способ утилизации ОСВ заключается в их механическом обезвоживании и складировании на полигонах, где в течение длительного времени протекают обеззараживание и биодеградация отходов. Традиционные методы не соответствуют современным строгим требованиям к охране окружающей среды, так как связаны с риском загрязнения подземных вод и влекут за собой длительное отчуждение земельных ресурсов. Осадок сточных вод имеет потенциал для использования в производстве тепла и электроэнергии [8, 9].

Термохимическое преобразование как перспективный метод одновременной обработки и стабилизации осадка сточных вод в последние годы привлек к себе повышенное внимание [10]. Пиролиз — важный процесс термохимического преобразования биотоплива, включает термическое разложение элементов, как правило, при низкой и изотермической температуре и в бескислородной атмосфере. Результатом процесса пиролиза являются твердый остаток, называемый биоуглем, конденсирующаяся органическая часть и неконденсирующиеся газы [11—17]. Разработка методов термохимической переработки осадков сточных вод требует лучшего понимания их пиролитических характеристик.

Бумажная промышленность является отраслью, в которой образуются большие объемы сточных вод и, соответственно, осадков сточных вод [18, 19]. В данной статье исследуются образцы биотоплива, представляющие смесь осадков муниципальных и промышленных сточных вод. Промышленные сточные воды поступают с целлюлозно-бумажного комбината. Данный состав актуален для Северо-Западного района России и Восточной Сибири, где развита бумажная промышленность.

Многие ученые приходят к выводу, что энергетическое использование осадка сточных вод — практически единственный реальный способ решения такой важнейшей экологической, санитарной и социальной проблемы, как избавление от ОСВ [20—22]. Для утилизации отходов, образующихся в цикле целлюлозно-бумажной промышленности, предприятия используют котлы, работающие на смеси кородревесных отходов и ОСВ. Основное преимущество сжигания таких отходов — значительное уменьшение их массы и

объема, что особенно важно в условиях дефицита свободного места на полигонах и свалках [23, 24]. Многие опасные органические соединения разлагаются при сжигании. Однако при этом в большинстве случаев отходы относят к биотопливам, имеющим крайне низкую энергетическую ценность, поэтому исследование процесса пиролиза ОСВ является актуальной задачей.

В последние десятилетия пиролизу осадка сточных вод было посвящено большое количество исследований [4, 21, 27]. Пиролитическая газовая хроматография (пиролитическая ГХ-МС) широко используется для изучения процесса пиролиза и выделяющихся во время термического разложения компонентов [28—30]. Данный метод может быть использован для идентификации состава продуктов пиролиза с использованием библиотек масс-спектров при различных режимах проведения процесса пиролиза [31].

В данной работе изучен процесс пиролиза образцов осадка смеси промышленных и муниципальных сточных вод с помощью метода газовой хроматографии для лучшего понимания свойств и увеличения эффективности энергетического использования осадка сточных вод.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали смесь осадка муниципальных сточных вод и промышленных сточных вод целлюлозно-бумажного предприятия, образованных в процессе отбеливания бумаги. Промышленные осадки были образованы при первичной механической очистке сточных вод и обработке сточных вод активным илом. При этом в общем потоке сточные воды целлюлозно-бумажного производства составляют около 20%, остальная часть — это хозяйственно-бытовые стоки города. Осадок сточных вод был частично обезвожен с помощью декантерных центрифуг и хранился в отдельном бункере, из которого отбирали первичные пробы.

Отбор первичных проб осадка сточных вод, формирование объединенных проб, их сокращение, измельчение и деление выполнялись в полном соответствии с действующими ГОСТ (ГОСТ 33563-2015, ГОСТ Р 54187-2010, ГОСТ 33255-2015, ГОСТ 33104-2014). Масса образцов при проведении исследований составляла 147 мкг. Теплотехнические характеристики исследуемого биотоплива, полученные в ходе анализа, представлены в табл. 1. Образцы характеризуются высоким содержанием летучих органических соединений. Содержание летучих веществ и золы согласуется с данными ранее опубликованных работ [19, 22], в которых рассматривались муниципальные сточные воды.

Элементный анализ представлен в табл. 2. Содержание углерода, водорода, азота и серы опреде-

лялось с помощью анализатора *EuroVectorEA-3000*, а содержание кислорода рассчитывалось с помощью массового баланса. Результаты элементного анализа согласуются с данными, полученными в работах [22, 32, 33] для промышленных и муниципальных сточных вод.

Навеска пробы подвергалась термическому разложению в среде гелия с использованием пиролизера EGA/PY-3030D (Frontier Lab) с криоловушкой. Исследования проводились при шести различных температурах пиролиза — 200, 250, 300, 400, 500 и 600°C. Режим работы пиролизера — Single Shot (однократный пиролиз), температура криоловушки —197°C.

Идентификация продуктов пиролиза осуществлялась сравнением полученных масс-спектров хроматографических пиков с библиотеками масс-спектров Wiley-2010 и Nist-2011. В данной работе приведены основные продукты пиролиза, пики которых имели достаточное соотношение сигнал/шум для их надежной идентификации. Критерий положительной идентификации — это степень совпадения с библиотечным спектром более 80%. Так же использовались приведенные в литературе [34] данные по времени удерживания и масс-спектрам продуктов пиролиза растительных компонентов. Для оценки содержания идентифицированных компонентов использовалась площадь пиков по полному ионному току.

Анализ продуктов пиролиза исследуемых проб проводился методом газовой хроматомасс-спектрометрии на приборе GCMS-OP2010Plus (Shimadzu, Япония). Условия хроматографирования следующие: колонка капиллярная HP-5MS, диаметр 0.25 мм, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм, длина колонки 30 м, ввод пробы с делением потока 1:100, температура устройства ввода 280°C, газ-носитель — гелий, управление потоком газа постоянное давление, поток через колонку 1 мл/мин. Температурная программа термостата начиналась с 30°C, удерживалась в течение 5 мин, далее повышалась со скоростью 5°С/мин до 230°С и скоростью 15°С/мин до 320°С. Конечная температура термостата составляла 320°C, термостат выдерживался при данной температуре 5 мин. Температура устройства сопряжения с масс-детектором 280°C, температура ионного источника 230°C, энергия ионизации 70 эВ, напряжение на детекторе 0.9 кВ (по результатам автонастройки); масс-детектор работал в режиме сканирования масс-спектра (*TIC Scan*) в диапазоне 15-600 а.е.м.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведения пиролиза образцов осадка сточных вод при различных температурах были получены хроматограммы (рис. 1).

Таблица 1. Теплотехнические характеристики осадка сточных вол

	W <sup>a</sup> , %	$A^a$ , %	V <sup>daf</sup> , %	$Q_i^a,$ Дж/кг
-	5.3	12.3	76.7	$21.8 \cdot 10^{6}$

**Таблица 2.** Элементный анализ осадка сточных вод на сухую беззольную массу, %

С	Н	0	N	S
46.0	6.3	28.3	1.9	3.6

**Таблица 3.** Основные группы газообразных соединений, полученных в результате пиролиза осадка сточных вод, %

Группа	Температура пиролиза, °С					
Труппа	200	250	300	400	500	600
CO <sub>2</sub>	2.8	5.8	19.6	1.0	0.2	0.1
$H_2O$	96.7	94.2	32.6	29.1	38.3	89.4
$NH_3$	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Летучие органиче- ские вещества	0.0	0.0	47.9	69.9	61.5	10.2

На хроматограммах были выделены основные пики, которым соответствуют вещества, выделяющиеся в процессе пиролиза. В зависимости от температуры, при которой проводился пиролиз, хроматограммы имеют разное количество пиков. Анализ хроматограмм показал, что наименьшее количество веществ выделяется при температурах пиролиза 200, 250 и 600°С. Эти хроматограммы имеют от 2 до 7 идентифицированных пиков.

Идентифицированные в результате пиролиза газообразные компоненты были объединены в группы:  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  и летучие органические вещества. В табл. 3 представлены результаты в виде процентного соотношения этих групп при различных температурах пиролиза образцов осадка сточных вод.

При пиролизе биомассы сначала происходит процесс испарения воды, за которым следует этап выхода летучих веществ. На этапе выхода летучих веществ происходит разложение сахаров и лигнина, что приводит к выделению углекислого газа, воды и летучих органических соединений. Пропорции групп веществ в продуктах пиролиза сильно зависят от условий пиролиза, в частности от температуры, что подтверждается работами [20, 22, 35].

В продуктах пиролиза образцов осадка сточных вод при 200 и 250°C в основном была обнаружена вода, а также углекислый газ. При данных

**Таблица 4.** Группы летучих органических веществ в продуктах пиролиза осадка сточных вод, %

Группа	Температура пиролиза, °С				
труппа	300	400	500	600	
Фенолы	57.1	38.7	27.8	0.0	
Кетоны	3.8	2.7	0.0	0.0	
Алканы, алкены	0.0	4.7	43.0	0.0	
Ароматические углеводо-	0.0	1.7	15.4	54.0	
роды					
Фураны	3.6	1.2	0.0	0.0	
Спирты, кислоты, альде-	18.4	33.8	8.3	46.0	
гиды, эфиры					
Caxapa	13.4	3.3	0.0	0.0	
Неидентифицированные	3.8	13.4	5.5	0.0	
вещества					

**Таблица 5.** Типы органических соединений, составляющих группу летучих органических веществ "Спирты, кислоты, альдегиды, эфиры", %

Тип органических	Температура пиролиза, °С				
соединений	300	400	500	600	
Азотосодержащие	0	41.4	40.9	100	
Кислородосодержащие	99.6	30.2	59.1	0	
Серосодержащие	0.4	28.4	0.0	0	

температурах происходит процесс испарения наружной влаги, выход летучих органических компонентов не наблюдается. Выход летучих органических компонентов начинается с 300°С, достигает своего пика при 400°С, незначительно снижается при 500°С и значительно сокращается при 600°С. При 600°С основным компонентом в продуктах пиролиза вновь является вода — завершился выход большинства летучих органических компонентов, происходит испарение кристаллогидратной влаги.

Выделяющиеся в процессе пиролиза летучие органические вещества были проанализированы более детально. Данная группа была разделена на несколько подгрупп: фенолы, кетоны, алканы и алкены, ароматические углеводороды, фураны, другие (спирты, кислоты, альдегиды, эфиры), сахара, неидентифицированные вещества. Результаты представлены в табл. 4. Для 200 и 250°С информация отсутствует, так как летучие органические вещества не выделяются при данных температурах.

Фенолы — основные продукты пиролиза, образуются в результате разложения лигнина. Наибольшее количество фенолов в процентном соотношении выделяется при 300°С, затем при увели-

чении до 500°C доля фенолов в летучих органических компонентах постепенно снижается. Алканы и алкены составляют большую часть летучих органических компонентов, обнаруженных при температуре пиролиза 500°C. При 600°C фенольная группа отсутствует, летучие органические компоненты состоят из ароматической группы и группы, объединяющей кислоты, спирты, альдегиды и эфиры. Кислотные и фурановые компоненты являются продуктами термического разложения целлюлозы и гемицеллюлозы.

Анализируя информацию о количестве выделяющихся летучих органических соединений в процессе пиролиза при различных температурах, а также состав этих соединений, можно сделать вывод о том, что наибольшее тепловыделение происходит при температуре 400°С, так как при данной температуре наблюдается пик выхода летучих органических компонентов.

В табл. 5 представлены типы органических соединений, составляющих группу летучих органических веществ "Спирты, кислоты, альдегиды, эфиры": азотосодержащие, кислородосодержащие и серосодержащие соединения. Кислородосодержащие соединения включают кислоты, эфиры, сложные эфиры, альдегиды и составляют почти 100% при температуре пиролиза 300°C. Стоит обратить внимание, что начиная с 400°C происходит выделение азото- и серосодержащих органических компонентов, которые могут оказывать негативное воздействие как на человека, так и на оборудование и требуют дополнительных мер по очистке уходящих газов. В группу серосодержащих соединений входят тиоэфиры, а в группу азотосодержащих – нитрилы и пиррол.

## ВЫВОДЫ

Определен состав продуктов пиролиза осадка смеси промышленных и муниципальных сточных вод с помощью метода газовой хроматографии при температурах 200, 250, 300, 400, 500 и 600°C. Получены и проанализированы хроматограммы для каждой температуры. Наименьшее количество компонентов было зафиксировано при температурах пиролиза 200, 250 и 600°С. При 200 и 250°C происходит процесс испарения наружной влаги. Выход летучих органических компонентов начинается с 300°C. При температуре 400°C наблюдается пик выхода летучих органических компонентов и происходит наибольшее тепловыделение. При 600°C выход большинства летучих органических компонентов завершается и происходит испарение кристаллогидратной влаги. При 600°С в составе летучих органических соединений не была обнаружена фенольная группа, летучие соединения состоят из ароматической группы и группы, объединяющей кислоты, спирты, альдегиды и эфиры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hill J., Nelson E., Tilman D., Polasky S., Tiffany D. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. P. 11206.
- Jamali M.K., Kazi T.G., Arain M.B., Afridi H.I., Jalbani N., Memon A.R. // J. Agron. Crop. Sci. 2007. V. 193. P. 218.
- Raheem A., Sikarwar V.S., He J., Dastyar W., Dionysiou D.D., Wang W., Zhao M. // Chem. Eng. J. 2018. V. 337. P. 616.
- 4. *Manara P., Zabaniotou A.* // Renew Sust. Energ. Rev. 2012. V. 16. P. 2566.
- Schnell M., Horst T., Quicker P. // J. Environ. Manage. 2020. V. 263. P. 110367.
- 6. *Sobgayda N.A., Solodkova A.B.* // Int. J. Environ. Probl. 2015. V. 1. P. 64.
- Fytili D., Zabaniotou A. // Renew Sust. Energ. Rev. 2008. V. 12. P. 116.
- 8. Zhang Q., Hu J., Lee D.J., Chang Y., Lee Y.J. // Bioresour Technol. 2017. V. 243. P. 1159.
- Joo S.H., Monaco F.D., Antmann E., Chorath P. // J. Environ Manage. 2015. V. 158. P. 133.
- Kandasamy J., Gokalp I. // Energ. Convers Manage. 2015. V. 89. P. 83.
- 11. Poerschmann J., Weiner B., Wedwitschka H., Baskyr I., Koehler R., Kopinke F.D. // Bioresour. Technol. 2014. V. 164. P. 162.
- Funke A., Ziegler F. // Biofuel Bioprod. Biorefin. 2010.
   V. 4. P. 160.
- 13. *Kruse A., Dahmen N.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 36
- Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhang S., Chen J. // Energ. Fuel. 2015. V. 29. P. 5222.
- Shen Y., Yu S., Ge S., Chen X., Ge X., Chen M. // Energy. 2017. V. 118. P. 312.
- 16. Titirici M.-M., White R.J., Falco C., Sevilla M. // Energ. Environ Sci. 2012. V. 5. P. 6796.
- 17. Libra J.A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M.-M., Fuhner C., Bens O., Kern J., Emmerich K.-H. // Biofuels. 2011. V. 2. P. 71.

- 18. Glińska K., Ismail M., Goma-Camps J., Valencia P., Stüber F., Giralt J., Fabregat A., Torrens E., Olkiewicz M., Bengoa C. // Ind. Crops. Prod. 2019. V. 139. P. 111556.
- 19. Glińska K., Lerigoleur C., Giralt J., Torrens E., Bengoa C. // Catalysts. 2019. V. 10. P. 1004.
- Fan H., Zhou H., Wang J. // Energ. Convers Manage. 2014. V. 88. P. 1151.
- Fonts I., Gea G., Azuara M., Abrego J., Arauzo J. // Renew Sust. Energ. Rev. 2012. V. 16. P. 2781.
- 22. Gao N., Kamran K., Quan C., Williams P.T. // Prog. Energy Combust. Sci. V. 79. P. 100843.
- Magdziarz A., Werle S. // Waste Manag. 2014. V. 34. P. 174.
- 24. Khiari B., Marias F., Zagrouba F., Vaxelaire J. // Desalination. 2004. V. 167. P. 39.
- Conesa J.A., Marcilla A., Moral R., Moreno-Caselles J., Perez-Espinosa A. // Thermochim. Acta. 1998. V. 313. P. 63.
- 26. Fonts I., Juan A., Gea G., Murillo M.B., Sánchez J.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 5376.
- Casajus C., Abrego J., Marias F., Vaxelaire J., Sánchez J.L., Gonzalo A. // Chem. Eng. J. 2009. V. 145. P. 412.
- Chen L., Wang X., Yang H., Lu Q., Li D., Yang Q., Chen H. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 113. P. 499.
- Liang F., Wang R., Hongzhong X., Yang X., Zhang T., Hu W., Mi B., Liu Z. // Bioresour. Technol. 2018. V. 256. P. 53.
- 30. Syarif H., Abu Bakar M.S., Yang Y., Neeranuch P. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. V. 134. P. 510.
- Chen W-H., Wang C-W., Kumar G., Rousset P., Hsieh T.-H. // Bioresour. Technol. 2018. V. 259. P. 469.
- Kan T., Strezov V., Evans T. // Energ. Fuels. 2016. V. 30. P. 1564.
- 33. Wu J., Liao Y., Lin Y., Tian Y., Ma X. // Energy. 2019. V. 185. P. 795.
- Ralph J., Hatfield D. // J. Agric. Food. Chem. 1991.
   V. 39. P. 1426.
- Maryandyshev P., Chernov A., Lyubov V., Trouvé G., Brillard A., Brilhac J.F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 122. P. 963.