

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Номер 3, 2021

---

---

Адсорбция фенола активированными углями на основе ископаемых углей разной степени метаморфизма <i>Ю. В. Тамаркина, В. Н. Анищенко, А. Н. Редько, В. А. Кучеренко</i>	3
Сероорганические соединения горючих сланцев различного генезиса <i>Е. Ю. Коваленко, Р. С. Мин, Т. А. Сагаченко, И. С. Король, Ю. Ф. Патраков, В. А. Каширцев</i>	12
Брикетирование мелкозернистого угольного сырья со связующими <i>Н. И. Буравчук, О. В. Гурьянова</i>	18
Новый способ получения топливных брикетов из углеродсодержащих отходов <i>М. С. Фуфаева, Л. К. Алтунина, В. Н. Манжай, А. С. Буяков</i>	24
Исследование биотоплив методом пиролитической газохроматографии <i>П. А. Марьяндышев, А. И. Кангаи, С. А. Покрышкин, В. К. Любов, Г. Тувэ, А. Бриард, Ж.-Ф. Бриак</i>	29
Структурные преобразования смол и асфальтенов тяжелой нефти при термическом крекинге <i>Н. Г. Воронецкая, Г. С. Певнева</i>	37
Определение термодинамических функций фракции первичной каменноугольной смолы аддитивным методом <i>Д. Е. Айтбекова, М. И. Байкенов, Н. Ж. Балпанова, А. Тусипхан, Г. Г. Байкенова, Т. А. Яркова, А. М. Гюльмалиев</i>	43
Экстракция суммарных водорастворимых алкилрезорцинов из подсмольной воды производства <i>Kiviter</i> метилизобутилкетонем <i>Е. Н. Базрендс, Л. С. Григорьева, Н. Н. Остроухов</i>	48
Моделирование физических характеристик частиц дисперсной фазы по результатам метода динамического рассеяния света <i>Х. М. Кадиев, А. М. Гюльмалиев, М. Х. Кадиева</i>	58
Зажигание каменных углей лазерными импульсами в режиме модуляции добротности <i>Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Г. М. Белокуров, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов</i>	65
Правила для авторов	71

---

---

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](mailto: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](mailto:publishingsystem@sciencejournals.ru).

*Редакция*

УДК 552.576.1:661.183.03:544.723.2

## АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

© 2021 г. Ю. В. Тамаркина<sup>1,\*</sup>, В. Н. Анищенко<sup>1,\*\*</sup>, А. Н. Редько<sup>1,\*\*\*</sup>, В. А. Кучеренко<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160 Киев, Украина

\*e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

\*\*e-mail: Anischenko@nas.gov.ua

\*\*\*e-mail: A.M.Redko@nas.gov.ua

\*\*\*\*e-mail: V.O.Kucherenko@nas.gov.ua

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 05.11.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Исследована адсорбция фенола активированными углями, полученными щелочным термолизом (КОН, 800°C) ископаемых углей разной степени метаморфизма ( $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$ ). Получены кинетические зависимости и изотермы адсорбции в области начальных концентраций  $\leq 3$  мг/см<sup>3</sup> (25°C). Определены константы скорости поглощения адсорбата, максимальные и удельные емкости по фенолу и их зависимости от  $C^{daf}$ . Обсуждены основные процессы взаимодействия фенола с поверхностными адсорбционными центрами.

Ключевые слова: уголь, щелочная активация, активированный уголь, адсорбция фенола

DOI: 10.31857/S0023117721030105

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается высокий уровень загрязнения водных ресурсов различными органическими соединениями – экотоксикантами, такими как гербициды, пестициды, детергенты, красители. В эту группу также входят фенол и его производные, которые присутствуют в сточных водах предприятий фармацевтической, полимерной, резинотехнической и коксохимической промышленности [1, 2]. Фенольные соединения вредны для здоровья человека и при попадании в организм вызывают дегенерацию белка, эрозию тканей и повреждение внутренних органов [3]. Кроме того, при хлорировании загрязненной фенолами питьевой воды могут образовываться хлорфенолы – предшественники диоксинов, отнесенных к разряду наиболее высокотоксичных стойких органических загрязнителей, обладающих мутагенными и канцерогенными свойствами. Эти обстоятельства диктуют жесткую необходимость очистки воды от фенольных соединений.

Одними из наиболее эффективных методов улавливания фенола являются адсорбционные методы, которые используют различные материалы естественного и искусственного происхождения: ископаемые и активированные угли (АУ), шламы, слоистые глины, коксы, полимеры,

ионообменные смолы, лигноцеллюлозные материалы [1]. Их адсорбционная емкость по фенолу ( $A_m$ ) варьируется в широких пределах ( $A_m = 10\text{--}350$  мг/г), но большие значения ( $A_m \geq 100$  мг/г) чаще всего характерны для АУ [1, 4]. Например, образцы АУ, полученные из биомассы сочетанием карбонизации (600–700°C, 1 ч) и активации гидроксидом калия (соотношение КОН/субстрат  $R_{\text{КОН}} = 1$  г/г, 850°C, 2 ч) имеют емкость  $A_m \leq 140$  мг/г [5] или  $A_m = 140\text{--}200$  мг/г при повышенных значениях  $R_{\text{КОН}} = 2\text{--}4$  г/г (800°C, 1 ч) [6]. Карбонизаты (500–800°C, 5 ч) ионообменной смолы, насыщенной ионами калия, характеризуются значениями  $A_m \leq 167$  мг/г [7]. Образцы АУ из стирол-дивинилбензольного сополимера (активатор – CO<sub>2</sub>, 900°C) имеют емкость  $A_m \leq 328$  мг/г [8], а АУ из смесей целлюлозы и полистирола (активатор – H<sub>2</sub>O, 800°C) –  $A_m = 312\text{--}417$  мг/г [9]. Значения адсорбционной емкости того же порядка показывают бурогольные АУ ( $A_m = 240\text{--}320$  мг/г), полученные щелочным термолизом ( $R_{\text{КОН}} = 1\text{--}2$  г/г, 800°C, 1 ч) [10], а также образцы АУ ( $A_m = 312\text{--}453$  мг/г) из окисленных ископаемых углей с  $C^{daf} = 63.0\text{--}84.6\%$  ( $R_{\text{КОН}} = 1$  г/г, 800°C, 1 ч) [11]. Щелочная активация в таких же условиях каменных углей и антрацитов также приводит к образованию АУ с величиной удельной поверхности  $S \leq 1500$  м<sup>2</sup>/г [12] и относительно высокой

**Таблица 1.** Объемы и удельная поверхность разных пор образцов АУ, полученных термопрограммируемой щелочной активацией углей разной степени метаморфизма

Уголь		Активированный уголь								
уголь	$C^{daf}, \%$	$Y_{AU}, \%$	объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$				удельная поверхность пор, $\text{м}^2/\text{г}$			
			$V_t$	$V_{1nm}$	$V_{mi}$	$V_{me+ma}$	$S$	$S_{1nm}$	$S_{mi}$	$S_{me+ma}$
БУ	70.4	29.5	0.487	0.321	0.367	0.120	1142	1050	1120	22
Д	80.0	49.8	0.593	0.421	0.510	0.083	1547	1401	1535	22
Г <sub>1</sub>	81.0	49.5	0.566	0.420	0.481	0.085	1488	1362	1468	20
Г <sub>2</sub>	83.5	54.6	0.520	0.381	0.430	0.090	1345	1255	1323	22
Ж	85.0	55.1	0.564	0.395	0.489	0.075	1486	1366	1471	15
К <sub>1</sub>	86.4	60.2	0.519	0.389	0.457	0.062	1354	1238	1343	11
К <sub>2</sub>	88.6	60.8	0.495	0.380	0.427	0.068	1142	1054	1132	10
ОС <sub>1</sub>	89.4	65.5	0.484	0.357	0.416	0.068	1196	1095	1188	8
ОС <sub>3</sub>	90.8	70.3	0.448	0.340	0.393	0.055	1009	910	1001	8
Т	91.2	74.4	0.393	0.312	0.355	0.038	1083	1013	1076	7
А	93.3	74.5	0.307	0.176	0.251	0.056	681	511	659	22
А <sub>3</sub>	95.6	82.8	0.229	0.036	0.169	0.059	322	77	305	17

адсорбционной емкостью по йоду ( $\leq 960$  мг/г) и красителю метиленовому голубому ( $\leq 200$  мг/г).

Цель данной работы – количественно оценить адсорбционную способность АУ по отношению к фенолу и установить влияние на этот параметр степени метаморфизма ископаемого угля.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы ископаемые угли с возрастающим содержанием углерода, которое выбрано критерием степени метаморфизма (СМ), охватывающие диапазон  $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$  (табл. 1); подробная характеристика приведена в работе [12].

Получение активированных углей (АУ) выполняли в условиях термопрограммируемой щелочной активации, включающей следующие стадии: 1) импрегнирование сухого угля водным раствором КОН ( $R_{\text{КОН}} = 1.0$  г/г) с последующей сушкой ( $120 \pm 10^\circ\text{C}$ ,  $\geq 2$  ч), 2) термопрограммируемое (4 град/мин) нагревание образца ( $\sim 40$  г) в атмосфере аргона до  $800^\circ\text{C}$  и выдержка 1 ч, 3) охлаждение, отмывка от КОН, сушка. Выход АУ обозначен как  $Y_{AU}$  (ошибка измерения  $\pm 1\%$ ). Полученные образцы обозначены как АУ(Х), где Х-марка угля (табл. 1).

Характеристики пористой структуры АУ определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота (прибор *Micromeritics ASAP 2020*) после дегазации АУ (20 ч,  $200^\circ\text{C}$ ). Общий объем пор  $V_t$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) определяли по количеству  $\text{N}_2$ , адсорбированного при относительном давлении  $p/p_0 \sim 1.0$ . Объемы микропор

( $V_{mi}$ ) и субнанопоп ( $V_{1nm}$ ) определяли из интегральных зависимостей объема пор от средней ширины пор ( $W$ , нм), полученных методом *2D-NLDFIT* [13]. Суммарный объем мезо- и макропор ( $V_{me+ma}$ ) оценивали по разности  $V_t - V_{mi}$ . Величину удельной поверхности АУ ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и поверхности субнано- ( $S_{1nm}$ ) и микропор ( $S_{mi}$ ) определяли из интегральных зависимостей  $S$  от  $W$ . Также рассчитывали доли субнанопоп ( $V_{1nm}/V_t$ ), микропор ( $V_{mi}/V_t$ ) и сумму долей макро- и мезопор ( $V_{me+ma}/V_t$ ).

Адсорбционную емкость по фенолу ( $A$ , мг/г) определяли аналогично методике [9]. Навеску высушенного при  $120 \pm 10^\circ\text{C}$  образца АУ (0.200 г) помещали в колбу Эрленмейера, вводили раствор фенола ( $100 \text{ см}^3$ ) заданной начальной концентрации ( $C_0 = 0.001\text{--}3.0$  мг/ $\text{см}^3$ ) и встряхивали при  $25^\circ\text{C}$ . По истечении заданного времени смесь фильтровали и измеряли оптическую плотность раствора с помощью спектрофотометра *Perkin-Elmer Lambda 20* при длине волны 270 нм. Концентрацию фенола определяли сравнением с калибровочным графиком. Адсорбционную емкость рассчитывали по формуле  $A = (C_0 - C) \cdot V/m$ , где  $C_0$  и  $C$  – начальная и конечная концентрации адсорбата,  $V$  – объем раствора ( $100 \text{ см}^3$ ),  $m$  – навеска АУ. Конечная концентрация  $C$  является текущей концентрацией  $C_t$  при заданном времени  $\tau$  (изучение кинетики адсорбции) или равновесной концентрацией  $C_e$  (при регистрации изотерм адсорбции). Для каждого образца АУ определяли максимальную адсорбционную емкость  $A_m = A_e$  при  $C_0 = 3.0$  мг/ $\text{дм}^3$ . Изотермы адсорбции фиксировали

без добавления какого-либо буферного раствора для стабилизации  $pH$ , чтобы избежать присутствия нового электролита в системе “АУ-фенол- $H_2O$ ”. Также рассчитывали удельную адсорбционную емкость  $A_S = A_m/S$  (мг/м<sup>2</sup>), которая пропорциональна концентрации адсорбционных центров (АЦ) на поверхности АУ. Дополнительно рассчитывали степень заполнения (*coverage factor* [14]) поверхности АУ молекулами фенола  $CF = A_S \cdot 10^{-3} \cdot M^{-1} \cdot N_A \cdot S_{\Phi}$ , где  $M$  – молекулярная масса фенола (94.11 г/моль),  $N_A$  – число Авогадро,  $S_{\Phi}$  – площадь молекулы фенола. Для этих расчетов постулировано, что молекулы фенола укладываются плотно друг к другу и параллельно поверхности АУ. Размеры молекулы фенола 0.58 нм  $\times$  0.43 нм [14].

Данные по кинетике адсорбции фенола аппроксимировали с использованием моделей псевдо-первого (1) и псевдо-второго (2) порядков, которые часто применяют для описания адсорбционных процессов в неравновесных условиях. Для оценки влияния транспортных эффектов использовали модель (3) внутричастичной диффузии [5, 11, 15]:

$$A = A_e[1 - \exp(-k_1\tau)] \quad (\text{I-модель}), \quad (1)$$

$$A = k_2 A_e^2 \tau / (1 + k_2 A_e \tau) \quad (\text{II-модель}), \quad (2)$$

$$A = k_d \tau^{0.5} + C \quad (\text{ВД-модель}), \quad (3)$$

где  $k_1, k_2, k_d$  – константы псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и внутричастичной диффузии соответственно;  $C$  – отсекаемый отрезок оси ординат, пропорциональный толщине пограничного адсорбционного слоя [15].

Для расчета изотерм адсорбции использовали модели Ленгмюра (4), Фрейндлиха (5), Темкина–Пыжова (6) и Редлиха–Петерсона (7) [5, 14, 16]:

$$A_e = A_L k_L C_e / (1 + k_L C_e) \quad (\text{L-модель}), \quad (4)$$

$$A_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (\text{F-модель}), \quad (5)$$

$$A_e = B_{TP} \cdot \ln k_{TP} + B_{TP} \cdot \ln C_e \quad (\text{TP-модель}), \quad (6)$$

$$A_e = A_{RP} C_e / (1 + B_{RP} C_e^g) \quad (\text{RP-модель}), \quad (7)$$

где  $A_L$  – емкость монослоя,  $k_L$  – константа Ленгмюра,  $k_F$  и  $n_F$  – константы Фрейндлиха,  $B_{TP} = RT/b$  и  $k_{TP}$  – константы Темкина–Пыжова,  $A_{RP}$ ,  $B_{RP}$  и  $g$  – константы Редлиха–Петерсона,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К),  $T$  – абсолютная температура (К).

Аппроксимацию изотерм адсорбции выполняли минимизацией нормированного среднеквадратичного отклонения [17]:

$$\Delta A_e(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum [(A_{e(\varepsilon)} - A_{e(p)}) / A_{e(\varepsilon)}]^2}, \quad (8)$$

где  $N$  – число экспериментальных точек,  $A_{e(\varepsilon)}$  и  $A_{e(p)}$  – экспериментальное и расчетное значение равновесной адсорбционной емкости соответственно. Аналогично аппроксимировали кинетические кривые адсорбции – определяли минимум величины  $\Delta A$  (%). Применимость моделей для описания адсорбции в системе “АУ-фенол- $H_2O$ ” оценивали по величине коэффициента детерминации ( $R^2$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход твердого продукта и характеристики пористой структуры АУ, полученных в одинаковых условиях щелочной активации, существенно зависят от СМ исходного угля (табл. 1). В ряду от бурого угля (БУ) до антрацита ( $A_5$ ) выход АУ линейно возрастает в соответствии с корреляционным уравнением  $Y_{AY} = 2.00 \cdot C^{daf} - 112.3$  ( $R^2 = 0.975$ ).

В том же ряду общий объем пор  $V_t$  увеличивается при переходе от АУ(БУ) к АУ(Д), а затем уменьшается до минимальной величины у АУ( $A_5$ ). Близкая тенденция прослеживается и для параметра  $V_{mi}$ : адсорбенты с наибольшей микропористостью образуются из углей с  $C^{daf} = 80.0$ – $86.4\%$ . В ряду АУ из углей разной СМ доля микропор  $V_{mi}/V_t$  увеличивается почти линейно с  $75.4\%$  у АУ(БУ) до  $90.3\%$  у АУ(Т), а при переходе к АУ( $A_5$ ) снижается до  $73.8\%$ , но остается доминирующей. То есть все полученные АУ являются микропористыми материалами.

Субнанопоры с  $W \leq 1$  нм присутствуют во всех АУ, но в антрацитовых АУ их объем минимален. Доля этих пор в общем объеме пор АУ( $A_5$ ) составляет  $15.7\%$ , у АУ(А) –  $57.3\%$ , тогда как у остальных АУ варьируется в интервале  $65.9$ – $79.4\%$ . Суммарный объем мезо- и макропор  $V_{me+ma}$  с ростом  $C^{daf}$  проявляет тенденцию к линейному снижению, но коэффициент детерминации невелик ( $R^2 = 0.812$ ). Удельная поверхность  $S$  максимальна у образцов АУ, полученных из каменных углей с  $C^{daf} = 80.0$ – $86.4\%$ . Значения  $S$  уменьшаются при переходе к буроугольным и антрацитовым АУ (табл. 1).

Доминирующий вклад в величину  $S$  образцов АУ вносит поверхность микропор  $S_{mi}$ : ее доля  $S_{mi}/S$  варьируется в диапазоне  $94.7$ – $99.4\%$ . Для АУ из бурого и каменных углей также высока доля субнанопор, которая составляет  $90.2$ – $93.5\%$ , но снижается до  $23.9\%$  у АУ( $A_5$ ). Поверхность мезо- и макропор мала (табл. 1), так что адсорбционные свойства полученных АУ будут определяться свойствами их микропористой структуры.

Кинетические зависимости поглощения фенола и изотермы адсорбции получены для образцов АУ(БУ), АУ(Д), АУ(Т) и АУ( $A_5$ ). С течением времени адсорбционная емкость по фенолу воз-

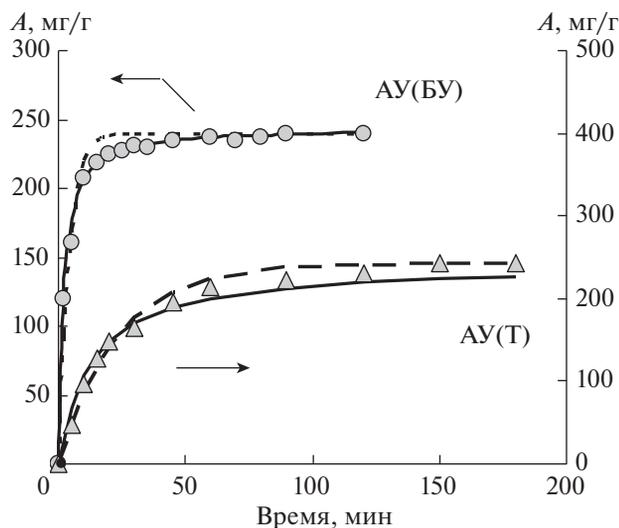


Рис. 1. Кинетика адсорбции фенола образцами АУ(БУ) и АУ(Т): пунктирная линия – модель I, сплошная линия – модель II.

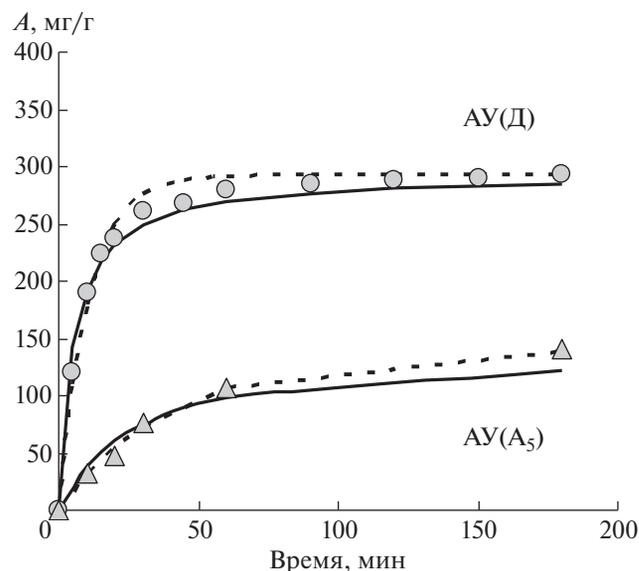


Рис. 2. Кинетика адсорбции фенола образцами АУ(Д) и АУ(А<sub>5</sub>): пунктирная линия – модель I, сплошная линия – модель II.

растает с выходом на плато (рис. 1, 2). Для бурого угольного АУ(БУ) равновесное значение  $A_e = 240$  мг/г достигается за 1.5–2.0 ч, для остальных образцов – примерно за 3 ч и составляет:  $A_e = 293$  мг/г для АУ(Д),  $A_e = 243$  мг/г для АУ(Т) и  $A_e = 141$  мг/г для АУ(А<sub>5</sub>). Кинетические данные аппроксимированы моделями I и II (уравнения 1 и 2) при условии  $A_{e(s)} = A_{e(p)}$ . Параметры кинетических моделей приведены в табл. 2.

Судя по величинам коэффициентов  $R^2$  (табл. 2), в ряду образцов от АУ(БУ) до АУ(А<sub>5</sub>) аппроксимация моделью псевдо-первого порядка становится точнее, а модель псевдо-второго порядка становится менее корректной. В том же ряду константа скорости  $k_1$  уменьшается примерно в 10 раз, а константа  $k_2$  – в 8 раз. Начальные скорости по-

глошения фенола снижаются еще разительнее: в 17.5 раза для модели I и в 23.6 раза для модели II, т.е. увеличение степени метаморфизма исходного угля как предшественника АУ приводит к существенному снижению скорости поглощения фенола (рис. 3).

Обращает на себя внимание независимость кинетических параметров от величины удельной поверхности АУ из углей БУ, Д, Т и А<sub>5</sub>. При переходе от АУ(БУ) к АУ(Д) поверхность увеличивается в 1.35 раза – с 1142 м<sup>2</sup>/г до 1547 м<sup>2</sup>/г (табл. 1), а начальные скорости адсорбции фенола снижаются в 2.2 раза; константа скорости  $k_1$  уменьшается в 2.6 раза,  $k_2$  – в 3.4 раза. Образцы АУ(БУ) и АУ(Т) имеют практически одинаковую поверх-

Таблица 2. Параметры кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка для адсорбции фенола образцами АУ из углей БУ, Д, Т и А<sub>5</sub>

Кинетическая модель	Параметр	АУ(БУ)	АУ(Д)	АУ(Т)	АУ(А <sub>5</sub> )
Порядок I	$A_{e(s)}$ , мг/г	240	293	243	139
	$k_1 \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	24.7	9.4	4.3	2.4
	$h_0$ , мг г <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	59.4	27.6	10.5	3.4
	$\Delta A$ , %	7.4	5.0	6.8	9.0
	$R^2$	0.970	0.985	0.984	0.994
Порядок II	$k_2 \cdot 10^{-4}$ , г мг <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	21.7	6.47	3.20	2.66
	$h_0$ , мг г <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	125.3	55.6	18.8	5.3
	$\Delta A$ , %	3.0	6.3	14.3	18.3
	$R^2$	0.993	0.988	0.977	0.953

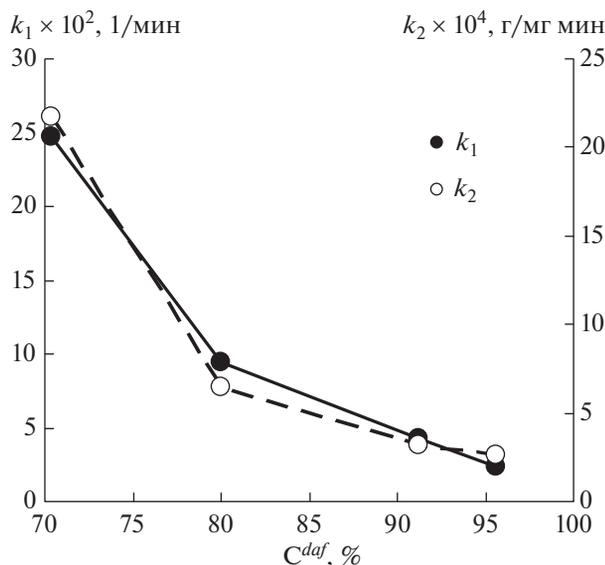


Рис. 3. Константы  $k_1$  и  $k_2$  как функция содержания углерода исходного угля.

ность (1142 и 1083 м<sup>2</sup>/г) (табл. 1), а константы скорости ниже в 5.7 раза ( $k_1$  и  $h_0$  в модели I) и 6.7 раза ( $k_2$  и  $h_0$  в модели II). Очевидно, что в условиях щелочной активации образуются АУ с разными по активности поверхностными адсорбционными центрами (АЦ), скорость взаимодействия которых с фенолом монотонно снижается с ростом СМ исходного угля (рис. 3).

Приведенные кинетические модели не позволяют оценить вклад диффузии в процесс адсорбции фенола. Для выявления транспортных эффектов применена диффузионная модель (уравнение 3) в графическом варианте, использованном в работе [5, 6, 11]. Если скорость определяющей стадией является диффузия адсорбата внутрь частиц АУ, то зависимость адсорбционной емкости  $A$  от  $\tau^{1/2}$  передается прямой линией, проходящей через начало координат. Если скорость адсорбции лимитируется диффузией фенола через пограничный адсорбционный слой, то в уравнении (3) выявляется отсекаемый отрезок  $S$ . Наличие нескольких линейных участков свидетельствует о присутствии разных механизмов адсорбции.

В нашем случае зависимости  $A$  от  $\tau^{1/2}$  для всех АУ показывают два линейных участка (рис. 4). Первые участки можно отнести к диффузии фенола в мезопоры с константами  $k_{d1}$ , значения которых проявляют тенденцию снижаться с увеличением СМ исходного угля (табл. 3). Для образцов АУ(Д) и АУ(Т) линии первых участков зависимостей  $A$  от  $\tau^{1/2}$  проходят близко к началу координат, величины отсекаемых отрезков  $S_{d1}$  малы и можно заключить, что скорость адсорбции фенола этими АУ лимитируется внутрича-

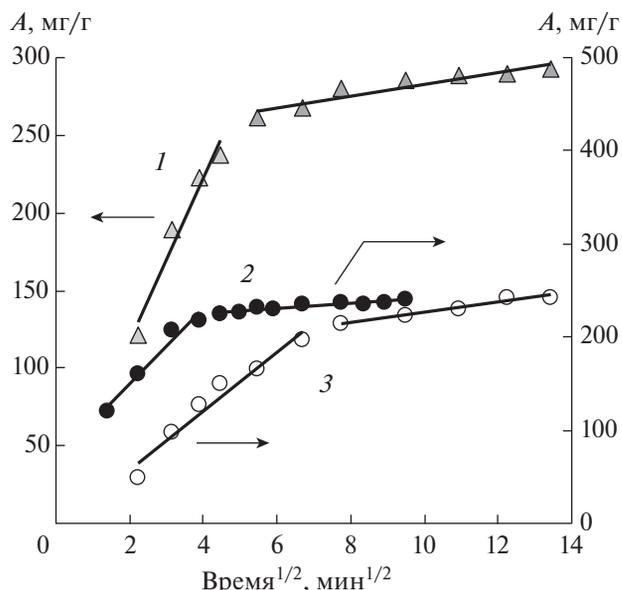


Рис. 4. Модель внутричастичной диффузии фенола в материалы АУ(Д) (1), АУ(БУ) (2) и АУ(Т) (3).

стичной диффузией. Величина  $S_{d1}$  при адсорбции на антрацитовом АУ( $A_5$ ) выше (табл. 3), вероятно, вследствие затрудненности диффузии фенола через адсорбционный слой на поверхности АУ. Скорость адсорбции на бурогольного АУ(БУ) в начальный период явно лимитируется диффузией фенола через пограничный адсорбционный слой ( $S_{d1} = 66.1$  мг/г).

Вторые линейные участки можно отнести к диффузии в мезопоры и далее в субнанопоры. Здесь величины констант  $k_{d2}$  существенно ниже (табл. 3), причем в ряду образцов от АУ(БУ) к АУ( $A_5$ ) значения  $k_{d2}$  растут, а соотношение констант  $k_{d1}/k_{d2}$  убывает с 15.8 до 2.7. Видно, что с ростом СМ исходного угля (от бурого угля до антрацита) кинетические характеристики адсорбции фенола в начальный период и на заключительных стадиях заметно сближаются, т.е. для антрацитовых АУ процесс поглощения фенола становится более одинаковым для любого этапа адсорбции.

Для образцов АУ(БУ), АУ(Д) и АУ(Т) получены изотермы адсорбции фенола в диапазоне равновесных концентраций  $c_0 \leq 2.4$  мг/см<sup>3</sup> (рис. 4).

$L$ -модель постулирует, что поверхность АУ химически однородна и максимальная адсорбционная емкость соответствует насыщенному монослою адсорбата. В ряде работ [5, 6, 9, 11, 14] она наиболее подходит для описания поглощения фенола и в нашем случае хорошо описывает изотермы образцов АУ(Д) и АУ(Т) из каменных углей, но расчетные величины емкости монослоя  $A_L$  выше (на ~21%) экспериментальных значений  $A_e$  (табл. 4). Для бурогольного АУ эта модель при-

**Таблица 3.** Параметры модели внутримолекулярной диффузии фенола в образцы АУ из ископаемых углей БУ, Д, Т и А<sub>5</sub>

Образец	Параметр						
	$k_{d1}$ , мг г <sup>-1</sup> мин <sup>-0.5</sup>	$k_{d2}$ , мг г <sup>-1</sup> мин <sup>-0.5</sup>	$k_{d1}/k_{d2}$	$C_{d1}$ , мг г <sup>-1</sup>	$C_{d2}$ , мг г <sup>-1</sup>	$R_{d1}^2$	$R_{d2}^2$
АУ(БУ)	41.4	2.62	15.8	66.1	214.9	0.964	0.893
АУ(Д)	52.6	3.85	13.7	11.8	244.4	0.957	0.897
АУ(Т)	31.7	5.55	5.7	-6.7	170.9	0.948	0.960
АУ(А <sub>5</sub> )	16.5	6.17	2.7	20.5	58.2	0.971	0.999

**Таблица 4.** Параметры моделей изотерм адсорбции фенола образцами АУ(БУ), АУ(Д) и АУ(Т)

Модель изотермы адсорбции	Параметр	Образец активированного угля		
		АУ(БУ)	АУ(Д)	АУ(Т)
<i>L</i> -модель	$A_L$ , мг г <sup>-1</sup>	230.7	353.7	293.8
	$k_L \cdot 10^3$ , дм <sup>3</sup> мг <sup>-1</sup>	10.2	2.23	2.14
	$\Delta A_e$ , %	46.4	3.2	2.0
	$R^2$	0.921	0.997	0.997
<i>F</i> -модель	$k_F$ , мг г <sup>-1</sup>	33.04	16.86	13.24
	$n_F$	3.75	2.64	2.59
	$\Delta A_e$ , %	18.2	10.0	11.4
	$R^2$	0.983	0.971	0.969
<i>TP</i> -модель	$k_{TP}$ , дм <sup>3</sup> мг <sup>-1</sup>	1.164	0.023	0.021
	$B$	28.70	76.61	64.52
	$\Delta A_e$ , %	28.7	3.3	2.0
	$R^2$	0.967	0.997	0.997
<i>RP</i> -модель	$A_{RP}$ , дм <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>	40.505	0.879	0.700
	$B_{RP} \cdot 10^3$ , (дм <sup>3</sup> мг <sup>-1</sup> ) <sup>-g</sup>	970	3.91	3.77
	$g$	0.7670	0.9425	0.9416
	$\Delta A_e$ , %	6.5	2.4	1.6
	$R^2$	0.990	0.998	0.998

годна плохо ( $R^2 \leq 0.921$ ), хотя значения  $A_L$  и  $A_e$  близки.

*F*-модель предполагает многослойную адсорбцию на химически неоднородной поверхности АУ, содержащей разные по активности адсорбционные центры (АЦ). Фактор неоднородности  $n_F$  указывает на химическую ( $n_F < 1$ ) или физическую ( $n_F > 1$ ) адсорбцию [16]. Эта модель лучше описывает изотерму адсорбции образцом АУ(БУ), но для АУ(Д) и АУ(Т) дает наименьшие коэффициенты детерминации. Полученные значения  $n_F = 2.59-3.75$  (табл. 4) указывают на физическую адсорбцию фенола.

*TP*-модель учитывает эффект взаимодействия адсорбат/адсорбат и постулирует, что тепло адсорбции молекул в монослое линейно уменьшается с увеличением степени покрытия поверхности, а энергия связи характеризуется равномерным распределением до некоторого максимального значения [16]. Она хорошо описывает изотермы адсорбции фенола образцами АУ(Д) и АУ(Т) ( $R^2 = 0.997$ ) и показывает близкие значения констант  $k_{TP}$  и  $B$  (табл. 4). Для АУ(БУ) величина  $k_{TP}$  значительно больше, константа  $B$  – в 2.2–2.7 раза ниже и данная модель хуже описывает изотерму по сравнению с моделью Фрейндлиха.

*RP*-модель объединяет черты *L*- и *F*-моделей, т.е. предполагает отклонения от идеальной моде-

ли мономолекулярной адсорбции. На это указывает отклонение коэффициента  $g$  от единицы ( $0 < g < 1$ ), а при  $g = 1$  эта модель трансформируется в модель Ленгмюра.  $RP$ -модель описывает изотермы наших АУ наилучшим образом ( $R^2 \geq 0.990$ , среднеквадратичное отклонение  $\Delta A_e \leq 6.5\%$ ), что передается линиями на рис. 4.

Следует отметить, что для изотермы образца АУ(БУ) из бурого угля все четыре модели дают значения коэффициентов уравнений (4)–(8), которые сильно отличаются от коэффициентов для АУ из каменных углей. Нормированное среднеквадратичное отклонение также велико и варьируется в пределах  $\Delta A_e = 6.5$ – $46.4\%$ . Изотерма адсорбции фенола образцом АУ(БУ) визуальнo выглядит как наложение двух изотерм с изломом при равновесной концентрации  $C_e = 0.5$ – $0.6$  мг/см<sup>3</sup>. Изотермы такого вида относят к типу  $L4$ , а их появление объясняют усилением поглощения при более высоких концентрациях фенола за счет многослойной адсорбции, пространственной переориентацией адсорбированных молекул из плоского положения в вертикальное и адсорбцией на разных по природе адсорбционных центрах (АЦ) [9]. В целом полученные данные свидетельствуют о значительной структурной неоднородности поверхности АУ из ископаемых углей.

Для всех АУ определены максимальные адсорбционные емкости по фенолу  $A_m$  (табл. 5). С ростом СМ исходного угля значение  $A_m$  увеличивается до максимального  $A_m = 293$  мг/г у АУ(Д), а затем снижается к антрацитам (рис. 5, линия 1). Удельная емкость  $A_S$ , характеризующая адсорбционную способность 1 м<sup>2</sup> поверхности АУ, мало меняется с увеличением  $S^{daf}$ , варьируется в диапазоне  $A_S = 0.189$ – $0.438$  мг/м<sup>2</sup> и заметно увеличивается при переходе к антрацитовым АУ (рис. 6, линия 2). Видим, что в принятых условиях щелочной активации группа каменных углей образует АУ с достаточно близкими характеристиками пористой структуры (табл. 1) и адсорбционными свойствами (табл. 5). Наиболее метаморфизованный уголь – антрацит А<sub>5</sub> трансформируется в АУ с меньшей удельной поверхностью и, как следствие, минимальной емкостью по фенолу. В то же время, судя по более высоким величинам удельной емкости  $A_S$  (табл. 5), число АЦ на поверхности антрацитового АУ в 1.5–2.0 раза выше, чем у остальных образцов. Это обеспечивает более высокую степень заполнения поверхности при адсорбции фенола ( $CF \approx 70\%$ ). Поскольку каркас антрацита состоит из пространственно агрегированных полиареновых структур (графеновых фрагментов), можно предположить, что антрацитовый АУ наследует это свойство исходного материала. В этом случае возможно более сильное электронодонорно-акцепторное взаимодействие фенола с  $\pi$ -системой

**Таблица 5.** Адсорбционные свойства АУ из угля разной степени метаморфизма

Образец АУ	Параметр			
	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$A_m$ , мг/г	$A_S$ , мг/м <sup>2</sup>	$CF$ , %
АУ(БУ)	1142	240	0.210	33.54
АУ(Д)	1547	293	0.189	30.23
АУ(Г <sub>1</sub> )	1488	289	0.194	31.00
АУ(Г <sub>2</sub> )	1345	268	0.199	31.80
АУ(Ж)	1486	277	0.186	29.75
АУ(К <sub>1</sub> )	1354	261	0.193	30.77
АУ(К <sub>2</sub> )	1142	240	0.210	33.54
АУ(ОС <sub>1</sub> )	1196	261	0.218	34.83
АУ(ОС <sub>3</sub> )	1009	235	0.233	37.17
АУ(Т)	1083	243	0.224	35.81
АУ(А)	681	203	0.298	47.58
АУ(А <sub>5</sub> )	322	141	0.438	69.89

графена [18], что может быть причиной повышенных значений удельной адсорбционной емкости АУ(А) и АУ(А<sub>5</sub>).

Если принять во внимание только величину удельной поверхности АУ (табл. 1), то обнаруживается следующее. С ростом  $S$  значения  $A_m$  линейно растут (рис. 6, линия 1) и аппроксимируются уравнением  $A_m = 0.115 \cdot S + 113.71$  ( $R^2 = 0.971$ ). В том же ряду образцов АУ удельная емкость по фенолу  $A_S$  снижается (рис. 6, линия 2) и удовлетворительно аппроксимируется степенной зависимостью  $A_S = 10.779 \cdot S^{-0.5543}$  ( $R^2 = 0.990$ ). Характер зависимостей параметров  $A_m$  и  $A_S$  от удельной поверхности микропор  $S_{mi}$  и субнанопор  $S_{1nm}$  идентичен приведенным на рис. 6. Соответствующие корреляционные уравнения следующие: для микропор  $A_m = 0.115 \cdot S_{mi} + 115.63$  ( $R^2 = 0.971$ ) и  $A_S = 9.581 \cdot (S_{mi})^{-0.5387}$  ( $R^2 = 0.990$ ), для субнанопор –  $A_m = 0.106 \cdot S_{1nm} + 137.27$  ( $R^2 = 0.971$ ) и  $A_S = 1.668 \cdot (S_{1nm})^{-0.296}$  ( $R^2 = 0.954$ ). Судя по близости коэффициентов зависимостей  $A_m$  от  $S$ ,  $S_{mi}$  и  $S_{1nm}$  и их линейности, фенол одинаково адсорбируется на поверхности пор любого размера.

Также необходимо отметить следующее. Исследованный в данной работе бурый уголь отличается от остальных углей генетически, поскольку сформирован из иного палеорастительного материала. Если образец АУ(БУ) исключить из рассмотрения, то для АУ из каменных углей (диапазон  $S^{daf} = 80.0$ – $95.6\%$ ) прослеживается следующая общая закономерность. Увеличение СМ исходного угля уменьшает пористость и удельную поверхность АУ, снижает максимальную емкость

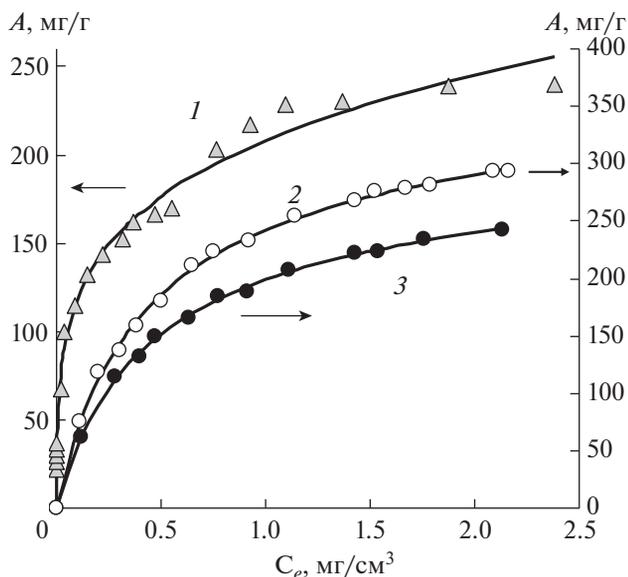


Рис. 5. Изотермы адсорбции фенола образцами АУ(БУ) (1), АУ(Д) (2) и АУ(Т). Сплошные линии – изотермы Редлиха–Петерсона (RP-модель).

по фенолу, увеличивает концентрацию поверхностных АЦ (растет удельная емкость), но ослабляет взаимодействие АЦ с фенолом и, как следствие, уменьшает константы скорости адсорбции.

При обсуждении механизма адсорбции фенола на углеродных адсорбентах основными считают следующие три процесса: 1)  $\pi$ - $\pi$ -электронное взаимодействие, 2) формирование электроно-донорно-акцепторных (ЭДА) комплексов, 3) образование водородных связей [1, 4, 9].

Первый определяется взаимодействием  $\pi$ -электронов фенольного кольца и  $\pi$ -электронов графенового слоя в АУ, которое усиливается при адсорбции в субнанопорах за счет увеличения адсорбционного потенциала соседних графеновых стенок. Второй процесс – образование ЭДА-комплексов между поверхностными электроно-донорными группами (например, карбонилами) и ароматическим кольцом фенола, действующим как электроноакцептор [9]. Формирование ЭДА-комплексов требует определенного “стерического пространства” и реализуется в микропорах и мезопорах. Третий процесс обусловлен образованием водородных связей ОН-групп фенола с поверхностными функциональными группами. Можно предположить, что адсорбция фенола на полученных АУ включает все вышеперечисленные процессы, но их вклад меняется с ростом степени метаморфизма исходного ископаемого угля. При адсорбции фенола в субнанопорах доминирующим процессом можно считать  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие с графенами, которые пространственно расположены на расстояниях менее 1 нм друг от

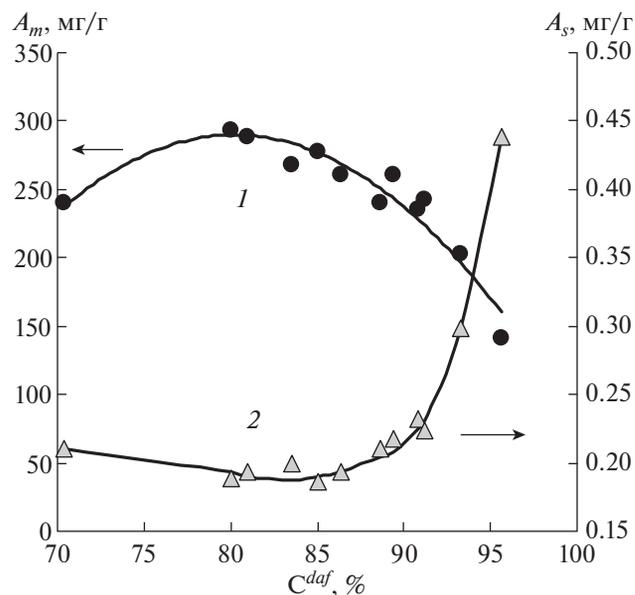


Рис. 6. Зависимости адсорбционной емкости по фенолу  $A_m$  (1) и  $A_s$  (2) активированных углей от содержания углерода исходного угля.

друга и жестко связаны одинарными ариленовыми  $C_{ar}-C_{ar}$ -связями [12].

## ВЫВОДЫ

1. Степень метаморфизма (СМ) ископаемого угля, определяемая содержанием углерода ( $C^{daf}$ ),

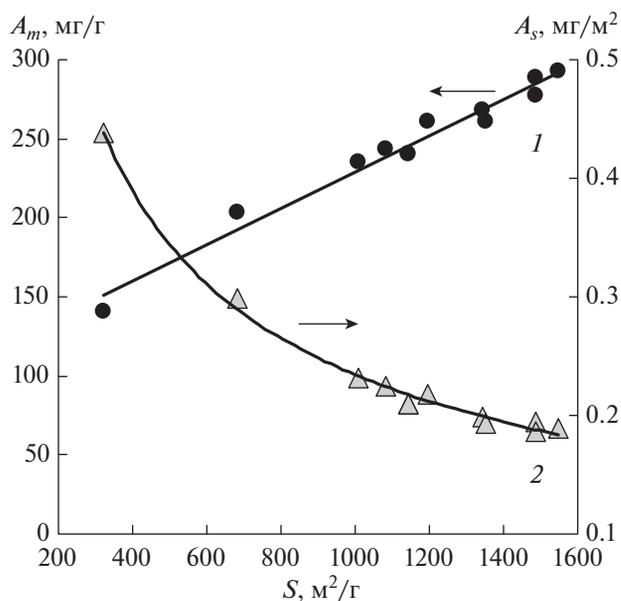


Рис. 7. Зависимости адсорбционной емкости по фенолу  $A_e$  (1) и  $A_s$  (2) от величины удельной поверхности АУ.

существенно влияет на характеристики пористой структуры и адсорбционные свойства активированных углей (АУ), полученных термолизом с КОН (800°C) при невысоком соотношении КОН/уголь (1 г/г).

2. С ростом  $C^{daf}$  в диапазоне 70.4–95.6% максимальная адсорбционная емкость по фенолу увеличивается от 240 мг/г до максимальной 293 мг/г (АУ из длиннопламенного угля с  $C^{daf} = 80.0\%$ ) и снижается к антрацитовым АУ до 141 мг/г.

3. Кинетика адсорбции фенола при 25°C подчиняется моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядков, но с ростом СМ угля точность первой улучшается (рост коэффициента  $R^2$  с 0.970 до 0.994), а применение второй модели становится менее корректным (снижение  $R^2$  с 0.993 до 0.953). Увеличение СМ угля как предшественника АУ снижает скорость адсорбции, что выражается в уменьшении констант скорости поглощения фенола:  $k_1$  – в 10 раз,  $k_2$  – в 8 раз. Изотермы адсорбции фенола наилучшим образом описываются моделью Редлиха–Петерсона ( $R^2 \geq 0.990$ ).

4. С ростом удельной поверхности АУ значения максимальной адсорбционной емкости по фенолу линейно возрастают и описываются корреляционным уравнением  $A_m = 0.115 \cdot S + 113.71$  ( $R^2 = 0.971$ ). В том же ряду удельная емкость, пропорциональная концентрации поверхностных адсорбционных центров, снижается в соответствии со степенной зависимостью  $A_S = 10.779 \cdot S^{-0.5543}$  ( $R^2 = 0.990$ ).

5. Для АУ из каменных углей и антрацитов прослеживается общая закономерность с ростом СМ – снижение пористости и удельной поверхности АУ, уменьшение величины емкости по фенолу, но увеличение удельной емкости, пропорциональной концентрации поверхностных адсорбционных центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin S.-H., Juang R.-S.* // J. Environm. Management. 2009. V. 90. № 3. P. 1336. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
2. *Tran V.S., Ngo H.H., Guo W., Zhang J., Liang S., Ton-That C., Zhang X.* // Bioresource Technology. 2015. V. 182. P. 353. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.003>
3. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. Т. 1. Органические вещества. Под ред. *Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной*. Л.: Химия. 1976. 592 с.
4. *Bansal R.C., Goyal M.* Activated carbon adsorption. Tayler&Francis Group: Boca Raton. 2005. 472 p.
5. *Hameed B.H., Rahman A.A.* // J. Hazard. Materials. 2008. V. 160. № 2–3. P. 576. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
6. *Park K.-H., Balathanigaimani M.S., Shim W.-G., Lee J.-W., Moon H.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 127. № 1–2. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.032>
7. *Wang B., Zhu C., Zhang W., Chen X., Sun N., Wei W., Sun Y., Ji H.* // Fuel. 2016. V. 179. № 9. P. 274. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.088>
8. *Kowalczyk P., Deditius A., Ela W.P., Wiśniewski M., Gauden P.A., Terzyk A.P., Furmaniak S., Włoch J., Kaneko K., Neimark A.V.* // Carbon. 2018. V. 135. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.063>
9. *Lorenc-Grabowska E., Rutkowski P.* // Applied Surface Science. 2014. V. 316. P. 435. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.024>
10. *Isaeva L.N., Tamarkina Y.V., Bovan D.V., Kucherenko V.A.* // SibFU Journal. 2009. V. 2. № 1. P. 25. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1301>
11. *Fedorova N.I., Manina T.S., Ismagilov Z.R.* // Solid Fuel Chemistry. 2015. V. 49. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.3103/S0361521915010048>
12. *Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Саборова В.А.* // ХТТ. 2020. № 2. С. 22. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 2, p. 79. <https://doi.org/10.3103/S0361521920020068> <https://doi.org/10.31857/S0023117720020061>
13. *Jagiello J., Olivier J.P.* // Carbon. 2013. V. 55. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
14. *Hadi P., Yeung K.Y., Barford J., An K.J., McKay G.* // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 269. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.090>
15. *Li Y., Xing B., Wang X., Wang K., Zhu L., Wang S.* // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 12, P. 12459. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02924>
16. *Al-Ghouti M.A., Da'ana D.A.* // Journal of Hazardous Materials. 2020. V. 393. P. 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
17. *Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C.* // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 174. № 1. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>
18. *Mahadevi A.S., Sastry G.N.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 3. P. 2100. <https://doi.org/10.1021/cr300222d>

УДК 622.337.2:547.736

## СЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2021 г. Е. Ю. Коваленко<sup>1,\*</sup>, Р. С. Мин<sup>1,\*\*</sup>, Т. А. Сагаченко<sup>1,\*\*\*</sup>, И. С. Король<sup>2,\*\*\*\*</sup>,  
Ю. Ф. Патраков<sup>3,\*\*\*\*\*</sup>, В. А. Каширцев<sup>4,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука СО РАН, Томский филиал, 634055 Томск, Россия

<sup>3</sup> ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институт угля, 650065 Кемерово, Россия

<sup>4</sup> Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\*e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: lgosn@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*e-mail: KorolIS@ipgg.sbras.ru

\*\*\*\*\*e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

\*\*\*\*\*e-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

С применением современных аналитических методов (селективная химическая деструкция с использованием бориды никеля, сверхкритическая флюидная экстракция, хроматомасс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором) выявлены сходства и различия в составе сероорганических соединений органического вещества горючих сланцев из отложений верхней юры, среднего девона и среднего кембрия.

Ключевые слова: *горючие сланцы, органическое вещество, соединения тиофенового ряда, состав, структура*

DOI: 10.31857/S0023117721030087

На территории России широко распространены месторождения горючих сланцев (ГС), которые приурочены к отложениям различного геологического возраста – от кембрия до неогена [1]. Состав и свойства ГС различных месторождений зависят от условий накопления и превращения исходного органического материала на стадиях седиментогенеза, диагенеза и раннего катагенеза. С палеогеографическими различиями бассейнов седиментации связывают и различное содержание серы в них, которое может колебаться от долей процента до 11.0% [2]. В ГС России отражается все многообразие типов сернистости: от мало-сернистых (до 2% серы) до высокосернистых образцов (2–8% серы) [3]. Основная масса серы сосредоточена в органическом веществе (ОВ) сланцев, главным образом, в составе его структурных фрагментов, содержащих тиофеновое кольцо. Часть атомов серы участвует в образовании мостиков, связывающих отдельные фрагменты между собой [4]. Присутствие серооргани-

ческих соединений (СС) существенно осложняет технологии переработки ГС. В то же время циклические соединения серы, например, тиофены, могут служить сырьем для получения широкого круга ценных химических продуктов (гербицидов, лечебных препаратов, применяемых в медицине и ветеринарии, кремнийорганических полимеров), а также для производства антидетонационных присадок к топливам, селективных синтетических адсорбентов, флотореагентов и др. [2, 5–8]. Базой для определения путей рационального использования ГС являются данные о химической природе органической массы сланцевого материала, в том числе о составе и структуре СС. Информация о сравнительной характеристике СС ГС, приуроченных к разновозрастным отложениям и различающихся по содержанию серы, ограничена, и касается, главным образом, либо характеристики СС сланцев одновозрастных отложений [9, 10], либо характеристики СС сланцев одного типа сернистости [11–13].

В статье обобщены полученные авторами экспериментальные данные о составе и структуре СС в составе ОВ сернистого и малосернистых ГС, различающихся условиями осадконакопления. Образец сернистого ГС (I) отобран из отложений средневожского подъяруса верхней юры Чим-Лоптюгской площади Яренгского сланцевого района [14], образцы малосернистых ГС – из отложений куонамского горизонта среднекембрийской эпохи, выходящих на поверхность по берегам р. Молодо (II) [15] и из отложений эйфельского яруса среднего девона, залегающих в Барзасском угленосном районе (III) [14].

Экстракцию битумоидов проводили в аппарате Сокслета смесью спирта с хлороформом (в соотношении 7:93 по объему). Содержание серы в полученных экстрактах I, II и III составляет 3.00, 1.08 и 0.64 мас.% соответственно. Такое различие в содержании серы обусловлено природой исходного органического вещества ГС, биохимией его липидной составляющей и характером превращений в диагенезе и катагенезе [4, 9]. Для характеристики состава экстрагируемых СС битумоиды разделяли на асфальтены, смолы и масла [16]. Результаты количественного распределения продуктов разделения свидетельствуют о том, что все битумоиды богаты смолисто-асфальтеновыми веществами (САВ). В ряду битумоидов I, II, III на долю САВ приходится 84.7, 66.3 и 71.5% соответственно.

Разрушение сульфидных мостиков в молекулах смол и асфальтенов битумоида III осуществляли методом селективной химической деструкции с использованием бориды никеля [17]. Жидкие продукты реакции разделяли на силикагеле АСК на фракции относительно неполярных и полярных соединений.

Высокотемпературную сверхкритическую флюидную экстракцию (СКФЭ) ГС проводили на лабораторной полупроточной установке в потоке бензола при давлении 10 МПа и нагреве образцов от комнатной температуры до 400°C [18]. Отбор экстрактов осуществляли в интервале температур до 200, 200–300 и 300–400°C. Из продуктов терморастворения выделяли масла по [16].

Масляные фракции битумоидов и продуктов терморастворения и неполярные фракции продуктов десульфуризации асфальтенов и смол анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием прибора DFS фирмы “Thermo Scientific”. Индивидуальный состав масел битумоида II определяли с помощью хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системы GSMS–QP5050A “Shimadzu” [15]. Подробное описание условий получения спектров, их обработки и подходов к идентификации соединений приведено в [15, 18]. Для анализа масел битумоида III дополнительно использовали

метод двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ–ГХ–МС) [19].

По данным ГХ–МС исследования масел, в составе СС органического вещества исследуемых образцов ГС присутствуют в свободной форме соединения, содержащие тиофеновое кольцо. Набор таких идентифицированных СС зависит от природы исходного ОВ. Так, среди СС масел битумоида I установлены только алкилтиофены (Т) с углеродным заместителем линейного строения состава C<sub>13</sub>–C<sub>24</sub> и C<sub>0</sub>–C<sub>2</sub> дибензотиофены [20].

СС масел битумоида II представлены конденсированными производными тиофена: бензо-(БТ), дибензо-(ДБТ) и нафтобензотиофенами (НБТ) [15]. Среди БТ присутствуют C<sub>3</sub> БТ, среди ДБТ – C<sub>0</sub>–C<sub>5</sub> ДБТ, нафтенозамещенные ДБТ и окисленная форма ДБТ, среди НБТ – C<sub>0</sub>–C<sub>4</sub> НБТ. АлкилБТ представлены широким набором метил-, этил- и пропилзамещенных структур. В составе алкилДБТ идентифицированы 1-, 2-, 3- и 4-метилДБТ, этил- и диметилДБТ, триметил- и этилметилДБТ, в составе нафтенопроизводных ДБТ – 8,9,10,11-тетрагидронафто[1,2-*b*]- или 8,9,10,11-тетрагидронафто[2,1-*b*]- и 7,8,9,10-тетрагидронафто[2,3-*b*]бензотиофены, C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> нафтеноДБТ. Среди окисленной формы ДБТ установлено присутствие сульфоксида ДБТ (ДБТО) и C<sub>1</sub> ДБТО. Положение метильного заместителя совпадает с его положением в структуре ДБТ. НБТ представлены нафто[1,2-*b*]-, нафто[2,1-*b*]- и нафто[2,3-*b*]бензотиофенами. Среди алкилзамещенных НБТ однозначно определены только метилзамещенные структуры.

Детектирование по молекулярным и характеристическим фрагментным ионам тиофеновых соединений в случае масел битумоида III не привело к положительному результату. Это может быть связано с низким содержанием серы (0.64 мас. %) в битумоиде III. Так, результаты ГХ–ГХ–МС-анализа показали, что состав СС масел битумоида III аналогичен составу СС масел битумоида II (рис. 1). Они также представлены би-, три- и тетрациклическими ароматическими структурами [19]. Однако области их элюирования перекрываются областями элюирования би-, три- и полициклоароматических УВ. По величине площадей элюирования СС можно говорить о том, что среди СС масел битумоида III преобладают тетрациклические структуры, которые в отличие от битумоида II имеют строение бензонафтофена (БНТ) – асимметричного изомера НБТ. В составе ДБТ идентифицирован 1,6-диметилДБТ (рис. 2).

Таким образом, низкомолекулярные СС, определяемые в масляных фракциях битумоидов, в случае малосернистых образцов ГС среднего девона и среднего кембрия представлены алкилБТ,

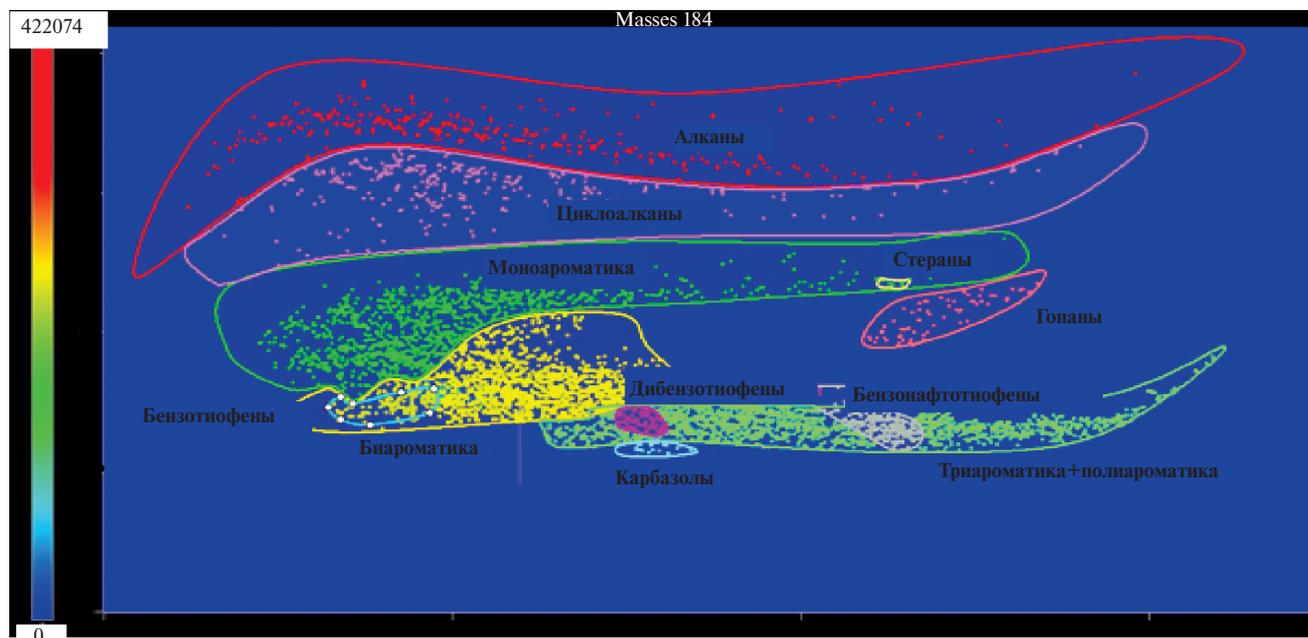


Рис. 1. ГХ–ГХ–МС-хроматограмма по полному ионному току масел битумоида III.

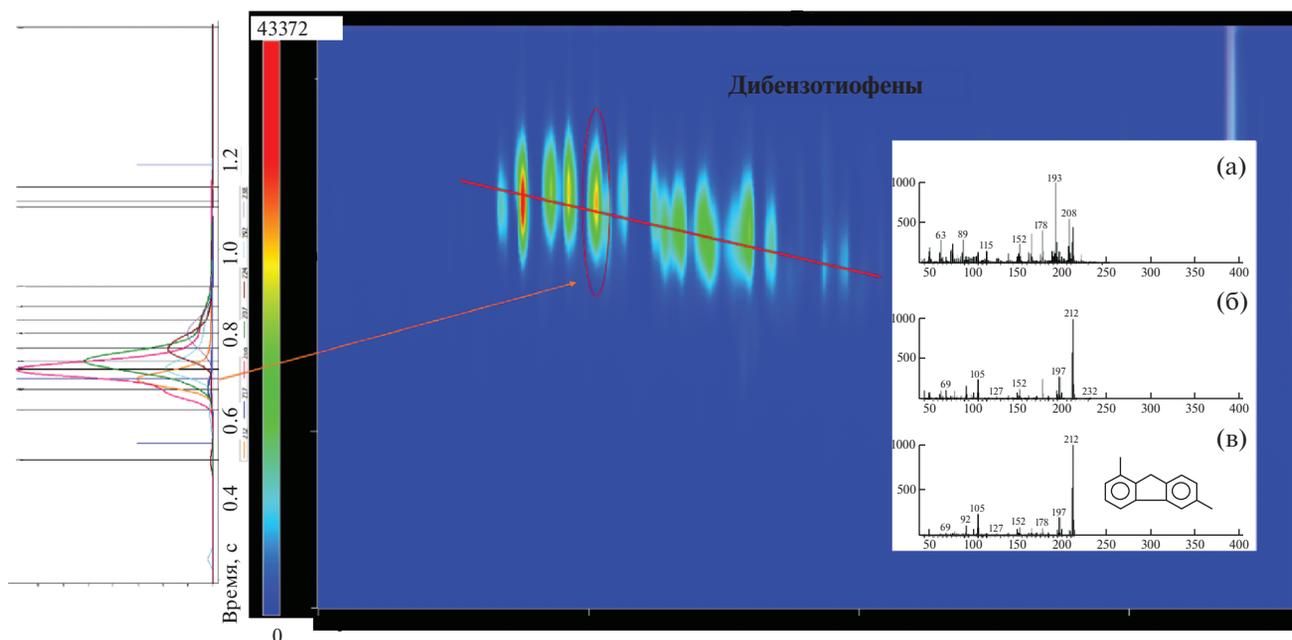


Рис. 2. ГХ–ГХ–МС-хроматограмма масел битумоида III, построенная по иону  $m/z$  212 (дибензотиофены): а – масс-спектр пика с временем удерживания 0.685 с, б – преобразованный масс-спектр пика с временем удерживания 0.685 с, в – масс-спектр 1,6-диметилдибензотиофена из библиотеки NIST.

ДБТ, его алкил- и нафтенозамещенными структурами, НБТ или БНТ и их алкилпроизводными, в случае сернистого образца ГС верхней юры – алкилТ и  $C_0$ – $C_2$  ДБТ. Образование таких низкомолекулярных СС связывают с внутримолекулярным внедрением серы на стадиях седименто-

генеза и диагенеза при взаимодействии липидов, углеводов с восстановленными формами серы (сероводород, гидросульфид-ион, полисульфиды) [4, 21, 22]. Достаточно узкий набор идентифицированных соединений свидетельствует о том, что значительная часть атомов серы битумо-

идов участвует в образовании связей между отдельными биомолекулами, которые формируют состав высокомолекулярной части ОВ – асфальтенов, смол, керогена [11, 12, 23–25]. Для разрушения таких связей в смолах и асфальтенах нами использован метод селективной химической деструкции [26], для разрушения их в керогене – высокотемпературная СКФЭ [27].

На примере битумоида III показано, что в структуре его асфальтенов и смол присутствуют фрагменты, которые связаны между собой или с поликонденсированным ядром их молекул через алкилсульфидные мостики [26]. В составе продуктов десульфуризации САВ идентифицированы алканы, фенилалканы, фенантрены, флуорантены, пирены и алифатические кислоты. Отличительной особенностью молекул асфальтенов является наличие в их структуре более широкого набора “серосвязанных” ароматических УВ и гетероорганических соединений. Так, среди ароматических УВ дополнительно определены ретен, трифенилен, хризен, бензоантрацен, нафтацен, бензофенантрен, перилен, бензо[*a*]пирен и их метилпроизводные, диметилфенилнафталины, бензофлуорен, дигидробензоантрацен, дигидро-нафтацен и дигидрохризен, среди гетероорганических соединений – бензо[*b*]нафто[1,2-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]фураны и их метилпроизводные и фенилдибензофураны.

Выявленные различия в составе идентифицированных “серосвязанных” соединений в молекулах смол и асфальтенов битумоида III, вероятнее всего, определяются особенностями формирования их структуры на ранних стадиях образования и преобразования ОВ [4, 11].

ГХ–МС-анализ масел продуктов терморазложения ГС в сверхкритическом бензоле показал, что основными продуктами термодеструкции малосернистых ГС являются углеводороды. При этом для масляных фракций пиролизатов ГС II характерно повышенное содержание ароматических УВ – алкилпроизводных бензола, нафталина, антрацена, фенантрена и бензопирена, для масел пиролизатов ГС III – *n*-алканов и малоразветвленных алкилпроизводных бензола. Полициклические ароматические УВ присутствуют в его маслах в следовых количествах.

Отсутствие молекулярных и характеристических фрагментных ионов СС на масс-хроматограммах масел малосернистых образцов ГС может свидетельствовать о том, что большая часть серы участвует в образовании сульфидных мостиков, связывающих липидные углеводородные структуры с матрицей керогена. На это указывает резкий (серный) запах газообразных продуктов, который наиболее ярко выражен при отборе высокотемпературных экстрактов.

В случае сернистого образца ГС помимо гомологических рядов алифатических, нафтеновых и ароматических УВ в составе масляных фракций высокотемпературных экстрактов определен широкий набор моно-, би-, три- и тетрациклических тиофеновых структур [27].

Моноциклические СС представлены алкилТ с углеводородным заместителем линейного и изопреноидного строения. Среди линейных Т кроме 2-*n*-алкилТ, присутствующих в ОВ в свободной форме, идентифицированы гомологические серии 2-*n*-алкил-5-метилТ, 2-*n*-алкил-5-этилТ и 2-*n*-алкил-5-пропилТ состава  $C_{13}-C_{22}$ ,  $C_{14}-C_{22}$ ,  $C_{13}-C_{21}$  и  $C_{14}-C_{20}$ , соответственно, среди Т с углеводородным скелетом фитана – 3-(4,8,12-триметилтридецил)Т, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)Т и 2,3-диметил-5-(2,6,1-триметилундецил)Т.

В составе бициклических тиофеновых соединений установлены дитиофены (ДТ), фенилтиофены (ФТ) и БТ. ДТ представлены алкилДТ состава  $C_9-C_{19}$ , алкилметилДТ состава  $C_{10}-C_{12}$  и алкилэтилДТ состава  $C_{11}-C_{16}$ . ФТ – алкилФТ состава  $C_{11}-C_{18}$  и алкилметилФТ состава  $C_{11}-C_{18}$ , БТ –  $C_3-C_6$  гомологами БТ.

В составе трициклических СС определены бензодитиофены (БДТ), ДБТ и тиено- и/или тиенилбензотиофены (ТБТ). Среди БДТ идентифицированы бензо[1,2-*b*:5,4-*b'*]дитиофен или тиено[3,2-*b*] [1]бензотиофен и их алкил- и метилалкилпроизводные состава  $C_{11}-C_{16}$  и  $C_{12}-C_{16}$  соответственно, среди ДБТ – первый член ряда и его  $C_1-C_3$  алкилпроизводные, среди ТБТ –  $C_1-C_3$  ТБТ.

Тетрациклические тиофеновые соединения масел пиролизатов представлены нафто[1,2-*b*]-, нафто[2,1-*b*]- и нафто[2,3-*b*]бензотиофеном и их  $C_1-C_3$  алкилпроизводными.

Большая часть вышеперечисленных СС была установлена также в продуктах деструкции керогенов с высоким содержанием серы путем восстановительного обессеривания и/или пиролиза [4, 11, 12, 21, 28, 29]. Было отмечено, что при термической деструкции образуется широкий спектр низкомолекулярных алкилированных СС, включая те же формы серы, что и в битумоиде.

Полученные результаты высокотемпературной СКФЭ могут свидетельствовать о том, что в малосернистых образцах ГС составные части керогена преимущественно шиты моносульфидными мостиками. Для сернистого образца ГС характерно наличие как моно-, так и полисульфидных мостиков, при разрыве которых происходит либо высвобождение тиофеновых соединений, либо их образование в результате вторичной трансформации полисульфидосодержащих фрагментов [4]. Использование бензола в условиях СКФЭ обеспечивает быстрое извлечение из по-

ристой структуры сланца жидких продуктов по мере их формирования при нагревании, что позволяет минимизировать протекание вторичных процессов термодеструкции [30]. Следовательно, можно предположить, что состав СС, идентифицированных в продуктах терморазложения сернистого ГС, отражает основную нативную форму серы в его керогене. В работе [13] появление низкомолекулярных ДТ, ФТ и ТБТ в продуктах термической деструкции керогена объясняют преимущественным разрушением полисеросвязанной *n*-алкильной цепи в его структуре.

Таким образом, в структуре высокомолекулярных компонентов (асфальтенов и смол) растворимого ОВ присутствуют фрагменты, представленные алканами, фенилалканами, фенантренами, флуорантенами, пиренами и алифатическими кислотами, которые связаны между собой или с поликонденсированным ядром их молекул через алкилсульфидные мостики. Особенностью молекул асфальтенов является наличие в их составе “серосвязанных” фенил- и нафтенозамещенных ароматических УВ и ароматических кислородсодержащих соединений.

Из сравнительного анализа масел, выделенных из продуктов терморазложения малосернистых и сернистых образцов ГС, следует, что условия образования и преобразования ОВ влияют на распределение в структуре керогена различных форм серосвязанных фрагментов.

Выявленные особенности состава и структуры СС в свободной и связанной формах ОВ малосернистых и сернистых ГС разного возраста отражают основные направления включения серы на стадиях седиментогенеза и диагенеза, а также характер ее участия в образовании межмолекулярных и внутримолекулярных мостиковых связей.

Результаты проведенного исследования расширяют накопленные знания о сероорганических соединениях ГС и могут быть использованы для разработки технологических подходов к их рациональной переработке.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологический словарь. М.: Недра, 1978. Т. 2. 456 с.
2. Липидус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. // ХТТ. 2017. № 6. С. 15. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 6. P. 349. <https://doi.org/10.3103/S0361521917060040>. <https://doi.org/10.7868/S0023117717060020>
3. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. Л.: Недра, 1983. 248 с.
4. *Vandenbroucke M., Largeau C.* // Organic Geochemistry. 2007. V. 38. № 5. P. 719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
5. *Стрижакова Ю.А., Усова Т.В.* // ХТТ. 2008. № 4. С. 7. [Solid Fuel Chemistry, 2008. V. 42. № 4. P. 197. <https://doi.org/10.3103/S0361521908040022>].
6. *Морев А.А.* // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. С. 186.
7. *Юрова М.П.* // Геология нефти и газа. 2014. № 6. С. 53.
8. *Гудзенко В.Т., Вареничев А.А.* // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2014. № 9. С. 45.
9. *Конторович А.Э., Парфенова Т.М., Иванова Е.Н.* // ДАН. 2005. Т. 402. № 6. С. 804. [Doklady Earth Sciences, 2005. V. 403. № 5. P. 754].
10. *Парфенова Т.М.* // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 1. С. 45. <https://doi.org/10.18599/grs.19.1.8>
11. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С.* // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 4. С. 256. [Petroleum Chemistry, 2003. V. 43. № 4. P. 230].
12. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Терентьев А.В.* // ДАН. 2003. Т. 389. № 3. С. 360. [Doklady Earth Sciences, 2003. V. 389. № 3. P. 366].
13. *Бушнев Д.А.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 204. [Petroleum Chemistry, 2007. V. 47. № 3. P. 184. <https://doi.org/10.1134/S0965544107030061>].
14. *Petrov A.V., Kovalenko E.Y., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F.* // AIP Conference Proceedings. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2019. 2019. С. 020274. <https://doi.org/10.1063/1.5132141>.
15. *Каширцев В.А., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.* // ХТТ. 2009. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2009. V. 43. № 4. P. 197. <https://doi.org/10.3103/S0361521909040016>].
16. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / Под. ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра, 1984. 431 с.
17. *Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.* // Energy and Fuels. 2019. V. 33. № 9. P. 7971. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
18. *Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Сагаченко Т.А., Патраков Ю.Ф.* // ХТТ. 2016. № 2. С. 34. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 2. p. 102. <https://doi.org/10.3103/S0361521916020038>. <https://doi.org/10.7868/S0023117716020031>
19. *Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.* // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
20. *Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф.* // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 7. С. 99.
21. *Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F., Connan J.* // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. № 12. P. 1641. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00088-7)

22. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 7. С. 822. [Russian Geology and Geophysics, 2009. V. 50. № 7. P. 638. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.12.004>].
23. Савельев В.В., Камьянов В.Ф., Головкин А.К. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 7. С. 1347. [Russian Geology and Geophysics, 2015. V. 56. № 7. P. 1055. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.06.006>. <https://doi.org/10.15372/GiG20150706>].
24. Damste J.S.S., Kohnen M.E.L., Horsfield B. // Organic Geochemistry. 1998. V. 29. № 8. P. 1891. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00166-1)
25. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Baudin F. // Organic Geochemistry. 2001. V. 32. № 5. P. 647. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00017-1)
26. Коваленко Е.Ю., Петров А.В., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 600. [Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. № 9. P. 991. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090145>. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050147>].
27. Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Патраков Ю.Ф. // ХТТ. 2017. № 4. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 4. P. 224. <https://doi.org/10.3103/S036152191704005X>. <https://doi.org/10.7868/S0023117717040053>].
28. Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribovillard N.P., Lallier-Vergès E., Dessort D., Connan J. // Organic Geochemistry. 1999. V. 30. № 1. P. 39. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00199-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00199-5)
29. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // Геохимия. 2008. № 10. С. 1037. [Geochemistry International, 2008. V. 46. № 10. P. 971. <https://doi.org/10.1134/S0016702908100029>].
30. Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 4. [Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017. V. 11. № 8. P. 1260. <https://doi.org/10.1134/S1990793117080061>].

УДК 662.8.053.622.778

## БРИКЕТИРОВАНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО УГОЛЬНОГО СЫРЬЯ СО СВЯЗУЮЩИМИ

© 2021 г. Н. И. Буравчук<sup>1,\*</sup>, О. В. Гурьянова<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», 344006 Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: nburavchuk@sfnedu.ru;

\*\*e-mail: oguryanova@sfnedu.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по подбору связующих для брикетирования антрацитовых штыбов и угольных шламов, имеющихся в Ростовской области. Исследовано влияние гранулометрического состава угольных компонентов, содержания связующего, влажности шихты, удельного давления прессования на технические свойства топливных брикетов. Приведен технический анализ экспериментальной партии топливных брикетов. Рассмотрен механизм упрочнения и формирования структуры и свойств топливных брикетов.

Ключевые слова: *антрацитовый штыб, угольный шлам, связующее, меласса, гидрол, брикетирование, топливный брикет, характеристики топливных брикетов, упрочнение структуры топливных брикетов*

DOI: 10.31857/S0023117721030051

Одним из крупных потребителей твердого топлива являются слоевые топочные устройства промышленной энергетики и коммунально-бытового хозяйства. При сложившейся тенденции сокращения выпуска сортов углей для коммунально-бытовых нужд возникает потребность в дополнительных видах твердого топлива. В угольно-промышленных регионах накоплены значительные количества угольных отходов: антрацитовый штыб, коксовая и каменноугольная мелочь, угольные шламы. Запасы угольных мелкозернистых материалов огромны, но использование их в тонкодисперсном состоянии не эффективно. Однако исследование технических характеристик этих отходов (зольность, содержание серы, выход летучих веществ, теплота сгорания) позволяют установить их перспективность для использования в качестве полноценного топлива. Для этого нужны технологии переработки технологической мелочи и низкосортных углей и других энергонесущих отходов в кондиционное топливо. Получить продукт с необходимыми свойствами из некондиционного, но имеющего определенный энергетический потенциал сырья, можно применив технологию брикетирования. Проблема использования отсевов каменных углей и антрацитов все активнее привлекает внимание многих исследователей [1–3] в связи с возможностью утилизировать угольную мелочь и получить дополнительное кондиционное топливо. Наиболее

обоснованным технологическим направлением, которое может обеспечить получение топлива с удовлетворительными потребительскими характеристиками, является брикетирование некондиционных углеродсодержащих отходов со связующими.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе приведены результаты исследований брикетирования мелкозернистого угольного сырья с экологически чистыми связующими. В качестве объектов исследования использовали угольные продукты: антрацитовый штыб и угольный шлам углеобогажительных фабрик Ростовской области. Характеристика угольного сырья приведена в табл. 1.

Наибольшую сложность для брикетирования антрацитовых штыбов представляет подбор связующего вещества. Связующее должно обеспечивать необходимую механическую прочность брикетов при их изготовлении, хранении и использовании. В отечественной и зарубежной практике наибольшее распространение получили каменноугольный пек и нефтебитумы. Однако такие связующие не обеспечивают экологической чистоты топливных брикетов. Неорганические связующие повышают зольность и ухудшают горение брикетов. Отсутствие недефицитных и безвредных связующих веществ является основной

Таблица 1. Характеристика углеродсодержащих продуктов

Компонент	Элементный состав, %				Технический анализ			
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$O^{daf} + N^{daf}$	$S^{daf}$	$A^d, \%$	$W_t^r, \%$	$V^{daf}, \%$	$Q_s^{daf}$ , МДж/кг
АШ ОФ “Октябрьская Южная”	95.6	1.22	0.77	0.9	6.7	11.0	3.0	31.44
АШ ЦОФ “Гуковская”	93.3	1.66	0.68	2.2	29.0	9.8	6.3	20.64
Шлам ЦОФ “Гуковская”	82.7	1.46	0.77	1.3	28.0	23.8	8.9	16.70
Шлам ОФ “Замчаловская”	70.6	1.49	0.92	1.2	29.9	22.6	8.7	16.72

причиной, сдерживающей развитие производства брикетного топлива из антрацитовых штыбов и каменноугольной мелочи.

В проведенных исследованиях основным связующим веществом являются побочные продукты сахарно-свекловичной и крахмально-паточной промышленности Краснодарского края: меласса и гидрол. Проведены результаты сравнения использования этих связующих в технологии брикетирования мелкозернистого угольного сырья.

Меласса – отход свеклосахарного производства. По внешнему виду это сиропобразная высоковязкая жидкость от коричневого до темно-бурого цвета. Интенсивность окраски зависит от количества коллоидов. Плотность мелассы находится в пределах 1.30–1.52 г/см<sup>3</sup>. Основным веществом в мелассе является сахароза: 45–50%, органические вещества: 20–25%, минеральные несугарные вещества: до 10% и вода: до 20%. В холодное время года для снижения вязкости мелассы в емкостях-резервуарах предусмотрен подогрев до 25–40°С.

Гидрол представляет собой сиропобразную легкоподвижную жидкость темно-коричневого цвета с плотностью 1.30–1.34 г/см<sup>3</sup>. В его состав входят глюкоза, продукты разложения глюкозы и хлористый натрий. В числе минеральных веществ гидрола содержатся: калий, натрий, фосфор, кальций. Реализуется гидрол с содержанием 65–77% сухих веществ, в том числе около 50% глюкозы, 11–14% поваренной соли, 6–8% золы, а также органические кислоты. Выход гидрола составляет 56% выработки кристаллической глюкозы. Гидрол проявляет связующие и клеящие свойства, сохраняет подвижность при низкой температуре (до –10°С), что позволяет исключить подогрев при его использовании. Вязкость гидрола меньше, чем мелассы. Меласса и гидрол хорошо смешиваются с водой в любых соотношениях. Эти продукты не горючи, не взрывоопасны и не токсичны. Хранятся эти вещества в закрытых емкостях специальных цистерн. Срок хранения 1–2 года.

Отверждающим продуктом к связующим использовался фильтрационный осадок – отход свеклосахарного производства. Осадок содержит

гашеную известь и карбонат кальция – 75–85% и 19–25% органического вещества, состоящего из кальциевых солей щавелевой, лимонной, яблочной кислот, сахарозы, пектиновых веществ. Количество фильтрационного осадка составляет 9–11% массы перерабатываемой сахарной свеклы. Он накапливается в отвалах, занимает значительные земельные площади, загрязняет окружающую среду. Утилизация фильтрационного осадка важна для повышения эффективности свеклосахарного производства и улучшения состояния окружающей среды.

Подготовка угольного компонента заключается в дроблении и измельчении крупных фракций и шихтовании антрацитовых штыбов с угольными шламами. В процессе дробления и измельчения угольных частиц появляются трещины, шероховатости и неровности. На твердой поверхности возрастает число активных центров, усиливается адсорбционная активность угольного компонента по отношению к связующему. Кроме того, на шероховатой поверхности дополнительно происходит механическое закрепление связующего.

Главным критерием оценки брикетированности углеотходов и качества получаемого продукта являлась прочность брикетов на сбрасывание и сжатие. Брикеты изготавливали на гидравлическом прессе в цилиндрической матрице с линзообразной формой верхних и нижних рабочих поверхностей пуансонов. Испытание брикетов на прочность на сжатие проводилось на образцах-цилиндрах высотой и диаметром 50 мм.

Максимальная прочность топливного компонента достигается лишь при оптимальном сочетании условий для проявления физико-химических процессов упрочнения. Структурно-механические свойства топливного брикета начинают формироваться на всех стадиях брикетирования – при подготовке сырья в процессе перемешивания, уплотнения шихты при приложении усилия прессования и закрепляются при упрочнении. Выбор оптимальных параметров брикетирования будет способствовать активизации проявления всех видов связи, структурообразованию и максимальному упрочнению брикетов. Одним из важных условий формирования плотной и прочной структуры брикета является увеличение пло-

щади контакта частиц композита. Это достигается при оптимальном гранулометрическом составе, когда обеспечивается наиболее плотная упаковка частиц и достигается наибольшая прочность контактов. Антрацитовые штыбы и угольные шламы представляют собой сложные дисперсные системы, состоящие из мелко- и крупнодисперсных частиц органической массы угля, минеральной составляющей и воды, находящейся в свободном и связанном состояниях. Тонкодисперсные угольные шламы можно рассматривать как составную часть связующего вещества. Использование угольных шламов приводит к улучшению технологических свойств шихты и повышению плотности упаковки частиц в брикетной композиции. Крупность антрацитового штыба 0–6 мм, угольного шлама – 0–3 мм. Зерновой состав антрацитового штыба: содержание частиц (%) > 6 мм: 3–5; 3–6 мм: – 28–36; 1–3 мм – 28–33; 0–1 мм – 35–40. В зерновом составе угольного шлама преобладают частицы размером до 1,0 мм. На рис. 1 кривая 1 отражает планируемый гранулометрический состав угольного компонента, кривая 2 – фактически полученный при шихтовании зернового состава антрацитового штыба угольным шламом.

Модель шихты может быть представлена как многокомпонентная композиция, состоящая из твердых частиц различной крупности, сформированных в единый конгломерат под действием адсорбционных, физико-химических и химических связей. В полидисперсной системе в большей степени проявляются физические и химические силы взаимодействия частиц. Такие системы характеризуются избытком поверхностной энергии, что обуславливает сближение частиц, т.е. переход системы в устойчивое термодинамическое состояние. Наличие частиц различного размера в составе угольного компонента влияет на плотность упаковки композиции. Формирование структуры топливного композита происходит по принципу оптимальных смесей и дисперсного армирования. Зерна самой крупной фракции образуют скелет композиции, пустоты которого заполняет следующая фракция, включая угольный шлам. Последний облегчает перемещение зерен и их контактирование. Лещадные и игольчатые зерна дробленого антрацитового штыба в определенном смысле являются элементами короткой арматуры, влияют на прочность сцепления между частицами, способствуя их взаимному физическому переплетению, создавая эффект дисперсного армирования. При уплотнении структуры путем приложения удельного давления прессования увеличивается контактная поверхность между зернами композиции. Связующее выжимается на поверхность контактирующих частиц (эффект обмазки), цементируя их. Таким образом, формируется физическая структура шихты (матрица).

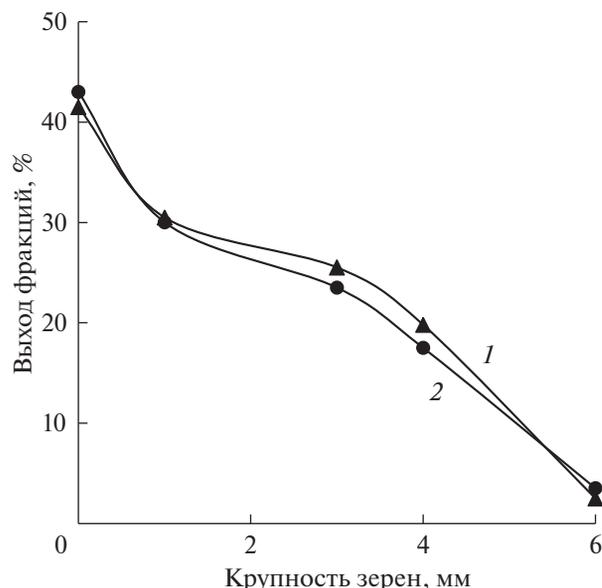
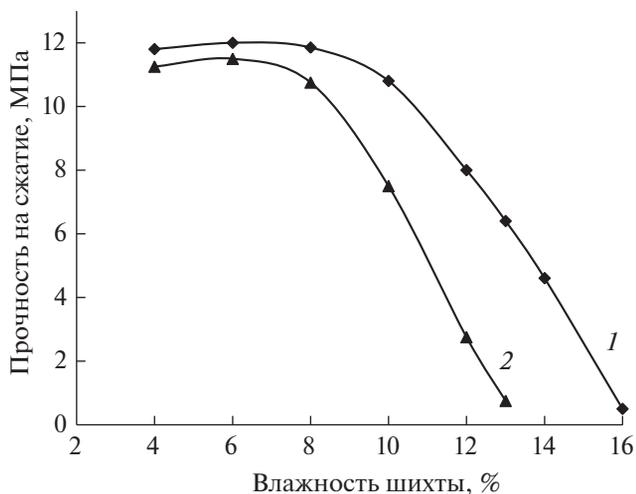


Рис. 1. Гранулометрический состав угольного компонента: 1 – планируемый; 2 – фактический.

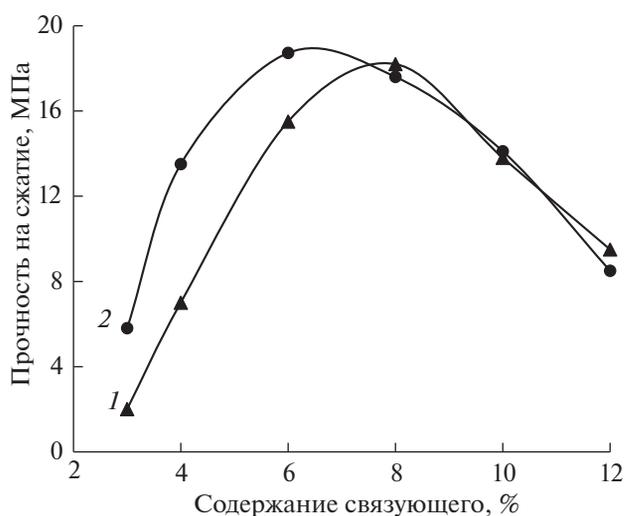
Управление структурообразованием в топливной композиции можно осуществить путем регулирования влажностного режима формовочной смеси, которое существенным образом оказывает влияние на баланс внутренних сил в процессе формирования структуры сырца брикетной композиции, изготавливаемых методом прессования. От исходной влажности углеотходов, предназначенных для брикетирования, значительно зависит как прочность брикета-сырца, так и конечные технические характеристики топливной композиции. Изменение содержания влаги в углеотходах влияет на силы сцепления между частицами [4]. Наличие водной пленки позволяет связывать частицы на расстояниях больших, чем ван-дер-ваальсов радиус взаимодействия двух частиц в отсутствие жидкой фазы, и благоприятствует подвижности частиц относительно друг друга при наложении удельного давления прессования. Повышенное содержание влаги в угле сопровождается утолщением водных пленок, сопровождающееся отдалением друг от друга твердых частиц и снижением действия молекулярных сил. Из отечественного и зарубежного опыта следует, что оптимальным содержанием влаги угля мелких классов, предназначенного для брикетирования, считается 2–3% [5]. При такой влажности штыба возможно получение прочного брикета-сырца при минимальном расходе связующего. Удовлетворительные результаты также могут быть получены при исходной влажности штыба 5–6% [6]. На прочностные свойства брикета-сырца оказывает влияние влагосодержание шихты. При недостатке влаги не обеспечивается сплошная гидратная пленка на поверхности частиц, влияющая на адгезионную



**Рис. 2.** Влияние влажности шихты на прочность топливных брикетов: 1 – связующее меласса + фильтрационный осадок; 2 – связующее гидрол + фильтрационный осадок.

прочность связующего с угольным компонентом. Нет условий для максимального проявления сил сцепления. При избытке влаги увеличивается толщина гидратной пленки, препятствующая адсорбционному контакту частиц, смачивающая способность связующего уменьшается и прочность брикетной композиции снижается. На рис. 2 показано влияние влажности шихты для брикетирования с разными связующими на прочность топливных брикетов. Наибольшие значения прочности отмечаются в диапазоне влажности 4–8%. Из полученных экспериментальных данных следует, что рабочая влажность шихты, при которой достигается достаточная для брикета-сырца прочность, может составлять 6–11%. С увеличением влажности шихты (свыше 11%) прочность брикетов заметно падает, причем в наибольшей степени для брикетов со связующим гидролом.

На брикетированность антрацитовых штыбов и угольной мелочи и на технические свойства брикетов оказывают существенное влияние качество и количество связующего вещества. Результаты исследования зависимости прочности брикетов от содержания связующих веществ представлены на рис. 3, из которого следует, что характер кривых для обоих связующих идентичен. Увеличение содержания связующего сопровождается ростом прочности брикетов, изготовленных при одинаковых технологических режимах. Установлено, что при расходе мелассы и гидрола в диапазоне от 4 до 10% отформованные брикеты имеют прочность, достаточную для того, чтобы брикет не разрушился при транспортировке к месту упрочнения и складирования. По абсолютной величине для мелассы отмечены большие показатели прочности топливных брикетов: 19.0 и 18.2 МПа соответственно.



**Рис. 3.** Зависимость прочности топливных брикетов от содержания связующего: 1 – связующее гидрол + фильтрационный осадок; 2 – связующее меласса + фильтрационный осадок.

Увеличение количества и площади контактов между частицами и интенсивность их сцепления усиливаются при приложении усилия прессования. В местах контакта частиц при приложении усилия прессования начинают действовать физические силы аутогезии и химические связи. Дополнительный прирост прочности достигается за счет сил поверхностного натяжения. Влияние удельного давления прессования на прочность топливных брикетов проиллюстрировано на рис. 4. Удельное давление прессования варьировалось в пределах 5–45 МПа при оптимальной влажности шихты. С ростом усилия прессования прочность брикетов сначала растет, затем постепенно снижается. При приложении усилия прессования увеличивается контактная поверхность частиц. Одновременно происходит выжимание связующего на контактную поверхность. Оба эти фактора обуславливают возрастание сцепления между частицами и рост прочности брикетов. Максимум прочности приходится на диапазон удельного давления 25–35 МПа в зависимости от вида связующего. В этом диапазоне удельного давления прессования прочность топливных брикетов на связующем гидроле превышает прочность брикетов со связующим мелассой на 6.9–19.7%. Увеличение усилия прессования влечет за собой частичное разрушение наиболее крупных частиц угольного компонента, появление мелких частиц и трещин, не заполненных связующим. Прессование при повышенном давлении сопровождается выжиманием части связующего к стенкам пресс-формы и ослаблением сцепления между частицами. Кроме того, из-за интенсивного упругого расширения, имеющего место при высоком усилии прессования, возникают трещины на образцах при выталкивании их из пресс-формы. Все эти

факторы отрицательно сказываются на прочности брикетов.

Проведено испытание технических свойств экспериментальных брикетов и опытной партии топливных брикетов, изготовленных на вальцовом прессе, по техническим условиям и гостовским методам оценки качества углей и топливных брикетов [7]. Результаты испытаний топливных брикетов, используемых как топливо на внутреннем рынке, в качестве альтернативы рядовому углю, приведены в табл. 2. В табл. 3 приведены сравнительные результаты сжигания экспериментальных партий топливных брикетов с разными связующими, изготовленных на вальцовом прессе.

Горение брикетов хорошее, без разрушения. Линзообразная с двух сторон форма брикетов способствует циркуляции воздуха в слое топливных брикетов. В начале горения ощущался легкий запах дыма и жженого сахара. При подсыпке нет пыли. При горении брикеты сохраняют форму и выдерживают механическую нагрузку, коржи не образуются. Принципиальных различий в горении брикетов с различным составом связующего не отмечено. Термоустойчивость брикетов при горении характеризуется как “очень хорошая”. Количество несгоревшего топлива не превышает 17.0%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прочностные свойства топливного дисперсно-зернистого композита во многом определяются структурой контакта между углеродистым материалом и связующим. По результатам исследований [8] антрациты инертны, так как их структурная основа состоит из ароматических соединений высокой степени конденсированности.

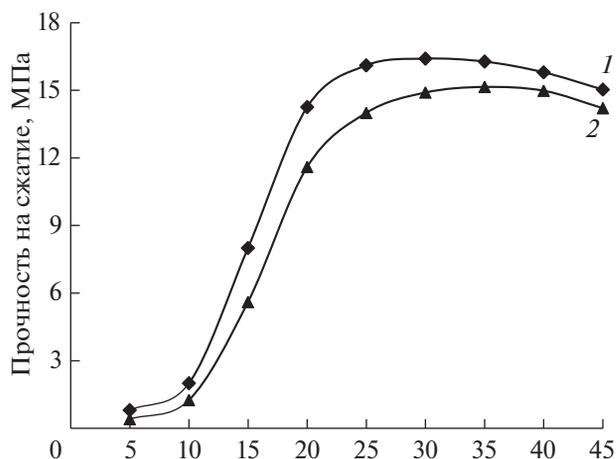


Рис. 4. Влияние удельного давления прессования на прочность топливных брикетов: 1 – связующее гидрол + фильтрационный осадок; 2 – связующее меласса + фильтрационный осадок.

Взаимодействие антрацитов со связующими осуществляется путем прочных ван-дер-ваальсовых связей. Изменение поверхности угольных частиц влияет на характер взаимодействия со связующим. По данным [9, 10] для улучшения адсорбционных свойств неактивной поверхности проводится ее модифицирование, способствующее гидрофилизации поверхности. Для этого используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Растворы, подобные мелассе, гидролу, проявляют свойства анионоактивного ПАВ [11]. Адсорбция этих веществ на активных центрах малополярной [12] поверхности угля изменяет ее свойства, способствуя гидрофилизации поверхности. Под влиянием процессов, протекающих на границе контакта связующего с поверхностью адсорбента, происходит формирование структуры

Таблица 2. Показатели качества топливных брикетов

Наименование показателя	Значение показателя	
	связующее	
	меласса	гидрол
Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива ( $W_t^r$ ), %	4.3–4.8	3.9–5.2
Зольность ( $A^d$ ), %	9.0–19.7	7.8–16.4
Выход летучих веществ ( $V^{daf}$ ), %	4.4–7.0	4.1–6.3
Механическая прочность при испытании сбрасыванием, %	98.3–100.0	98.7–100
Массовая доля общей серы ( $S_t^d$ ), %	0.82–1.07	0.64–0.98
Низшая теплота сгорания рабочего топлива ( $Q_t^r$ ), МДж/кг	24.84–28.67	23.94–26.12
Высшая теплота сгорания рабочего топлива ( $Q_t^r$ ), МДж/кг	30.80–34.98	29.45–34.86
Массовая доля хлора ( $Cl^d$ ), %	0.029	0.018
Массовая доля мышьяка ( $As^d$ ), %	0.0014–0.0017	0.0009–0.0011

Таблица 3. Результаты сжигания топливных брикетов опытных партий

Вес пробы, кг	$A_t^d$ , %	$W_t^r$ , %	$S_t^d$ , %	$V^{daf}$ , %	Количество несгоревшего топлива		Время горения брикетов, мин
					кг	%	
Связующее: меласса + фильтрационный осадок							
7.7	16.8	4.1	1.13	6.8	1.25	16.2	390
Связующее: гидрол + фильтрационный осадок							
7.8	14.7	4.7	1.10	5.5	1.17	15.0	410

рующих слоев вокруг зернистого углесодержащего компонента, определяющих прочностные и другие технические характеристики топливных брикетов. Вводимые кальцийсодержащие добавки в виде фильтрационного осадка интенсифицируют процесс упрочнения, блокируют сахара и образуют с мелассой и гидролом комплексы по донорно-акцепторному типу [13], способствующие уплотнению и упрочнению структуры, созданию наиболее прочных связей конденсационно-кристаллизационного и кристаллизационного типа [14], устойчивых к колебаниям влажностного и температурного режима окружающей среды. Наличие глюкозы в составе гидрола облегчает протекание реакции с осаждающим реагентом двухзарядного катиона кальция.

Из полученных результатов следует, что связующие меласса и гидрол могут быть использованы в равной степени для брикетирования угольной мелочи. С гидролом, имеющим меньшую вязкость в сравнении с мелассой, легче получить однородную смесь для брикетирования. Выбор того или иного связующего будет определяться его доступностью и стоимостью для конкретного производителя брикетов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технология брикетирования со связующими веществами позволяет получить качественный топливный продукт, транспортабельный и удобный к употреблению в коммунально-бытовом секторе и промышленных тепловых установках, использовать и одновременно утилизировать мелкодисперсное угольное сырье, применение которого технологически затруднено и малоэффективно. С экономической точки зрения привлекательно создавать брикетное производство при обогатительных фабриках или шахте, где имеются соответствующие инженерные сооружения и коммуникации и сосредоточены многотоннажные скопления угольной мелочи и шламов, имеющих достаточный энергетический потенциал.

Используя угольные отходы, можно значительно экономить энергетические и сырьевые ре-

сурсы, повышать комплексность использования добытых углей, снижать загрязнение окружающей среды. Помимо внутреннего потребления, возможен экспорт брикетов с высокими потребительскими свойствами за рубеж.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета, 2020 г. (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации) по проекту ВнГр-07/2020-04-ИМ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Т.Н., Рассказова А.В.* // Зап. Горного ин-та. 2016. Т. 220. С. 573.
2. *Солодов В.С., Папин А.В., Косинцев В.И., Оссовская Н.С.* // Вестн. Кузбасск. гос. техн. ун-та. 2013. № 3 (97). С. 110.
3. *Петрова Л.А., Латышев В.Г.* // Нефтегазовое дело. 2007. № 1. С. 49.
4. *Волярович М.П., Гамаюнов Н.И., Цеплаков О.А.* Сб. "Физико-химическая механика дисперсных структур". М.: Наука, 1966. С. 265.
5. *Елишевич А.Т.* Брикетирование полезных ископаемых. Одесса: Лидыбь, 1990. 296 с.
6. *Буравчук Н.И., Гурьянова О.В.* // ХТТ. 2014. № 4. С. 49. [Solid Fuel Chemistry, 2014. V. 48. № 4. P. 260. <https://doi.org/10.3103/S036152191404003X>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040033>
7. *Тайц Е.М., Андреева И.А.* Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
8. *Елишевич А.Т., Рыбаченко В.И., Перекрестов Б.И.* // ХТТ. 1974. № 4. С. 94.
9. *Колбановская А.С.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 5. С. 1159.
10. *Суринова С.И., Полушкин А.Н.* // ХТТ. 1987. № 4. С. 123.
11. *Воробьев В.Н., Лещенко П.С., Климова Л.К.* // ХТТ. 1997. № 2. С. 81.
12. *Петрова Г.И., Москаленко Т.В., Леонов А.М., Бычев М.И.* // ГИАБ (научн.-техн. журн.). 2010. № 7. С. 366.
13. *Бобровник Л.Д., Логвин В.М., Выговский В.Ю.* // Сахар. 2009. № 10. С. 56.
14. *Рабиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. тр. М.: Наука, 1979. 384 с.

УДК 665.642:547.9

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

© 2021 г. М. С. Фуфаева<sup>1,\*</sup>, Л. К. Алтунина<sup>1,\*\*</sup>, В. Н. Манжай<sup>1,\*\*\*</sup>, А. С. Буяков<sup>2,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Томск, Россия

\*e-mail: maria81@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: alk@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: mang@ipc.tsc.ru

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

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Разработан новый способ получения топливных брикетов под давлением из углеродсодержащих мелкодисперсных отходов и водного раствора поливинилового спирта. Установлено, что проведение цикла замораживания–размораживания способствует формированию топливных брикетов с минимальным количеством полимерного связующего. Получены образцы полноценного топлива с высокими физико-механическими и энергетическими характеристиками для его использования в бытовых и производственных условиях.

Ключевые слова: уголь, углеродсодержащие отходы, поливиниловый спирт, криогель

DOI: 10.31857/S0023117721030063

Экологическая обстановка в угледобывающих регионах России осложняется наличием мелкодисперсных некондиционных отходов при добыче и переработке угля. На угледобывающих предприятиях накапливается угольная мелочь, энергетический потенциал которой сложно использовать. Разработка новых способов получения углеродсодержащих материалов и использования их в качестве полноценного топлива в бытовых и производственных целях может решить проблему утилизации отходов.

Цель работы – получение прочных топливных брикетов на основе углеродсодержащих отходов.

Брикетирование мелкодисперсных частиц угля с целью получения топливных брикетов осуществляют при помощи различных связующих, например [1–3], используя мелассу – побочный продукт сахарно-свекловичного производства, а также другие растительные остатки. В работах [4, 5] описано использование лигносульфоната в качестве связующего, но он повышает в брикетах содержание серы, что недопустимо для большинства промышленных и бытовых потребителей.

Известно также применение поливинилового спирта (ПВС) для формирования прочных образцов из мелкодисперсных углеродных материалов [6]. Водные растворы поливинилового спирта об-

ладают хорошими клеящими свойствами [7]. Адгезия макромолекул ПВС увеличивается по мере снижения его степени гидролиза, следовательно, при склеивании рекомендуется применять полимер со значительным содержанием остаточных ацетатных групп и с повышенной вязкостью [8].

В исследованиях использовали образец ПВС со степенью гидролиза 88% и молекулярной массой ~ 25000. Мелкодисперсные частицы угля с размерами менее 1 мм пропитывали 20%-ным водным раствором поливинилового спирта. Полученную композицию прессовали под давлением 200 кПа и удаляли из образцов излишки полимерного раствора. Затем брикеты сушили при температуре 50°C до постоянной массы (полного испарения воды). Измеряли предел прочности топливных брикетов при осевом сжатии на универсальной испытательной машине *Devotrans GP* при постоянной скорости движения сжимающей пластины 0.1 мм/с. Погрешность определения максимальной нагрузки, выдерживаемой материалом, составляет 1%. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что полученные брикеты достаточно прочные [3]. Влагостойкость полученных брикетов исследовали при комнатной температуре. Образец помещали в дистиллиро-

**Таблица 1.** Составы и свойства топливных брикетов

Состав высушенных брикетов, мас. %		Предел прочности на сжатие $R$ , МПа
ПВС	1.3	4.5
Уголь	98.7	
ПВС	2.2	5.0
Уголь	97.8	
ПВС	2.6	5.0
Уголь	97.4	

ванную воду (рис. 1) и перемешивали на магнитной мешалке при скорости вращения якоря 60 об/мин.

Установили, что брикеты не влагостойкие и при контакте с водой разрушаются (рис. 1). При содержании в цепи ПВС более 10% ацетатных групп полимер растворяется в воде при температуре 30–50°C [8], поэтому в качестве связующего вещества для брикетов не подходит.

Известно, что водные растворы ПВС после замораживания при отрицательной температуре (ниже 0°C) и последующего оттаивания при положительной температуре образуют упругие полимерные тела, так называемые криогели [9]. Температура плавления сформированных криогелей превышает 70°C, т.е. существенно выше температуры плавления льда. Следует отметить, что механические свойства упругих криогелей принципиально отличаются от свойств исходных вязкотекучих композиций, что позволяет использовать криогели в качестве связующего материала [10]. Особенностью ПВС, используемого для получения криогелей, является минимальное количество в полимере остаточных ацетатных групп (не более 2%). В образующихся криогелях связи между полимерными цепями имеют нековалентную природу. Межмолекулярные контакты в зонах микрокристалличности обеспечиваются множественными водородными связями между вторичными спиртовыми группами различных цепей. У недостаточно дезацетилированных образцов ПВС объемные ацетатные группы создают

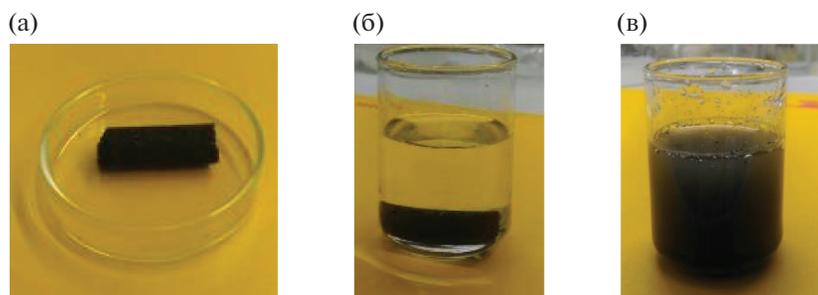
стерические препятствия, которые мешают образованию комплементарных контактов [11]. Криогели – нетоксичный и экологически чистый материал, широко применяются в биотехнологиях, медицине и пищевой промышленности [12–14]. При сгорании ПВС образуются углекислый газ и вода.

Опытным путем установили, что образовывать криогели способны водные растворы ПВС при концентрации не ниже 5% [15]. Для получения наполненных криогелей в водный раствор ПВС вносили мелкодисперсные частицы кокса в количестве от 30 до 80 мас. %, размер которых не более 1 мм, и проводили цикл замораживания–размораживания, а затем на установке, функционирующей на основе реологической модели Максвелла [16], определяли модуль упругости (рис. 2).

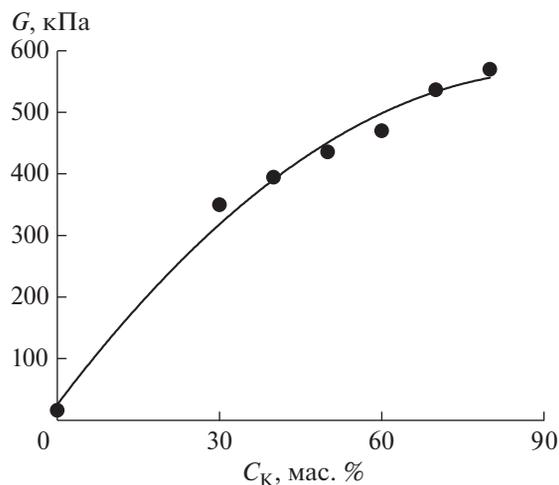
Из рис. 2 видно, что увеличение содержания твердых частиц кокса приводит к значительному росту модуля упругости наполненных криогелей, которая обусловлена главным образом наличием механического каркаса, построенного из частичек кокса. Экспериментально также установлен температурный предел ( $T_{пл}$ ), до которого криогели, наполненные коксом, сохраняют свою структуру  $T_{пл} \sim 70^\circ\text{C}$  [17]. Криогели, наполненные коксом, сушили при комнатной температуре до полного испарения воды. В результате получали жесткие брикеты с пределом прочности 2.8 МПа и теплотворной способностью 28.5 МДж/кг. Влагостойкость полученных брикетов исследовали по методике, описанной выше.

Из рис. 3 следует, что при контакте с водой топливные брикеты, сформированные с помощью криогелей, не разрушаются и сохраняют свою первоначальную форму.

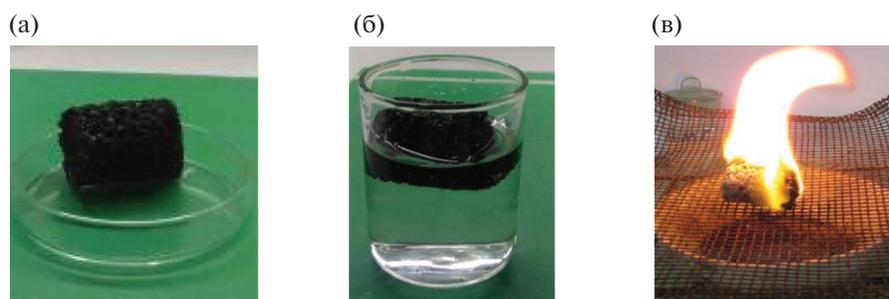
Предложенный способ формирования брикетов через стадию криогелеобразования предполагает высокий расход связующего, что не экономично, поэтому для снижения расходов связующего (ПВС) более оптимальной технологией является формирование брикетов под давлением с последующим циклом замораживания–оттаивания.



**Рис. 1.** Топливный брикет, сформированный под давлением из угля: высушенный брикет (а); брикет погружен в воду (б); брикет разрушился (в).



**Рис. 2.** Зависимость модуля упругости ( $G$ , кПа) криогеля на основе водного раствора поливинилового спирта ( $C_{\text{ПВС}} = 5$  мас. %) от содержания кокса ( $C_k$ , мас. %).



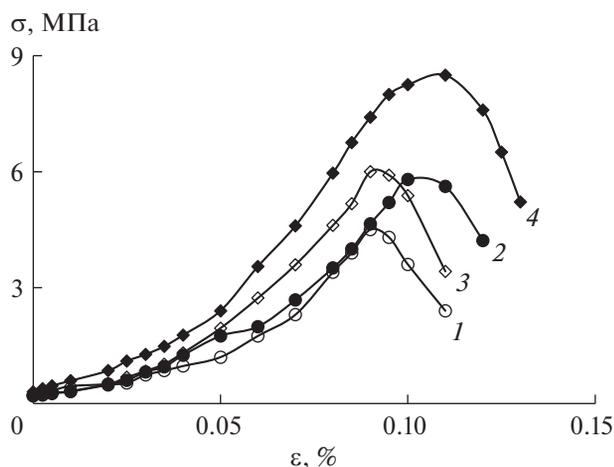
**Рис. 3.** Топливный брикет, сформированный из кокса и раствора ПВС после цикла замораживания–размораживания: высушенный брикет (а); брикет погружен в воду (б); сгорание сухого брикета (в).

Мелкодисперсные частицы угля, размер которых не более 5 мм, пропитывали водными растворами ПВС с концентрацией 5 и 10%. В ячейках под давлением 100 и 150 МПа формировали брикеты с площадью торцевой поверхности  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ . Часть образцов замораживали при температуре  $-20^\circ\text{C}$  и размораживали при комнатной температуре  $20^\circ\text{C}$ . Затем сушили брикеты при температуре

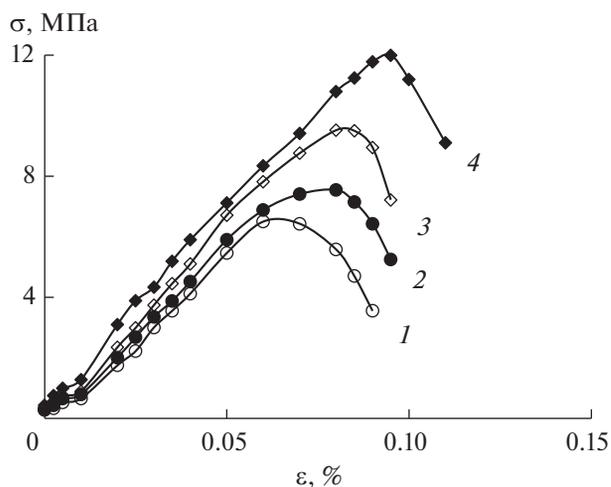
$50^\circ\text{C}$  до полного испарения воды, убыль которой контролировали гравиметрическим методом. Определяли предел прочности топливных брикетов, сформированных в виде цилиндрических образцов, при осевом сжатии с помощью универсальной испытательной машины *Devotrans GP*, при постоянной скорости движения сжимающей пластины 0.1 мм/с.

**Таблица 2.** Изменение механической прочности при сжатии брикетов, полученных из угля и водного раствора ПВС при разных условиях

№	Содержание, мас. %		Характеристика процесса			Теплота сгорания, МДж/кг
	Уголь	ПВС	температура, $^\circ\text{C}$	механическая прочность, МПа, при давлении брикетирования, МПа		
				100	150	
1	99.5	0.5	+20	4.5	6.5	29,0
2	99.5	0.5	-20	5.8	7.5	29.0
3	99.0	1.0	+20	6.0	9.5	29.0
4	99.0	1.0	-20	8.5	12.0	29.0



**Рис. 4.** Зависимость напряжения ( $\sigma$ , МПа) от деформации ( $\epsilon$ , %) топливных брикетов, сформированных под давлением 100 МПа, при условиях: 1 – уголь 99.5%, ПВС 0.5% при  $T = +20^\circ\text{C}$ ; 2 – уголь 99.5%, ПВС 0.5% при  $T = -20^\circ\text{C}$ ; 3 – уголь 99.0%, ПВС 1.0% при  $T = +20^\circ\text{C}$ ; 4 – уголь 99.0%, ПВС 1.0% при  $T = -20^\circ\text{C}$ .



**Рис. 5.** Зависимость напряжения ( $\sigma$ , МПа) от деформации ( $\epsilon$ , %) топливных брикетов, сформированных под давлением 150 МПа, при условиях: 1 – уголь 99.5%, ПВС 0.5% при  $T = +20^\circ\text{C}$ ; 2 – уголь 99.5%, ПВС 0.5% при  $T = -20^\circ\text{C}$ ; 3 – уголь 99.0%, ПВС 1.0% при  $T = +20^\circ\text{C}$ ; 4 – уголь 99.0%, ПВС 1.0% при  $T = -20^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 и 5 представлены кривые нагружения высушенных образцов в координатах деформация–напряжение.

Из рис. 4 и 5 видно, что с увеличением концентрации ПВС в использованных растворах связующего прочность брикетов увеличивается, т.е. чем больше в образце структурообразующего компонента (поливинилового спирта), тем лучше смачиваются углеродные частички, следовательно, адгезионные свойства выражены сильнее. У брикетов, полученных после проведения цикла замораживания–размораживания, прочность выше (кривые 2 и 4), чем без криогенной обработки (кривые 1 и 3). Также установлено, что при увеличении давления пресса в процессе формирования прочность брикетов увеличивается.

Теплоту сгорания топливных брикетов исследовали на термоанализаторе *STA 449C Jupiter*

фирмы *NETZSCH* (Германия). В табл. 1 приведены состав и свойства полученных брикетов.

Из табл. 1 следует, что концентрация ПВС и условия формирования брикетов не влияют на теплотворную способность получаемых брикетов.

При исследовании брикетов, полученных при использовании в качестве связующего компонента ПВС и содержащих в полимерных цепях менее 2% остаточных ацетатных групп, установлена их высокая влагостойкость. Из рис. 6 видно, что образцы, помещенные в воду, сохранили первоначальную форму.

Таким образом, разработанный способ позволяет формировать прочные брикеты из мелкодисперсных углеродсодержащих отходов с минимальным количеством связующего компонента и получать высокоэнергетическое топливо для бытовых и производственных целей.



**Рис. 6.** Топливные брикеты, сформированные с помощью криогелей под давлением и погруженные в воду.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. Состав для получения топливного брикета. Пат. 2629365 РФ // Оpubл. 29.08.2017. Бюл. № 25. С. 8.
2. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. // ХТТ. 2016. № 6. С. 19. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 6. P. 352. <https://doi.org/10.3103/S0361521916060021>]  
<https://doi.org/10.7868/S0023117716060025>
3. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующим. М.: Недра, 1972. 180 с.
4. Попов С.Н., Буренина О.Н., Николаева Л.А., Соловьев Т.М. // ХТТ. 2018. № 4. С. 69. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 4. P. 275. <https://doi.org/10.3103/S0361521918040092>]  
<https://doi.org/10.1134/S0023117718040096>
5. Головичев А.И., Никишанин М.С., Мегера В.С., Жарков С.В. Способ получения топливных брикетов. Пат. 2298028 РФ // Оpubл. 27.04.2007. Бюл. № 12. С. 7.
6. Станкевич С.И., Дружинина Т.В., Харченко И.М., Кряжев Ю.Г. // ХТТ. 2007. № 1. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2007. V. 41. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.3103/S0361521907010107>]
7. Николаев А.Ф., Орхименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
8. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: АН СССР, 1960. Т. 2. 868 с.
9. Lozinsky V.I. // Advances in Polymer Science. 2014. V. 263. P. 48. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_1)
10. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Егорова Л.А. Топливный брикет и способ его формирования. Пат. 2467058 РФ // Оpubл. 20.11.2012. Бюл. № 32. С. 6.
11. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641. [Russian Chemical Reviews, 1998. V. 67. № 7. P. 651. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000399>].
12. Suzuki A., Sasaki S. // Journal of Engineering in Medicine. 2015. V. 229. №. 12. P. 828.
13. Van Rie J., Declercq H., Van Hoorick J., Dierick M., Van Hoorebeke L., Cornelissen R., Thienpont H., Dubruel P., Van Vlierberghe S. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2015. V. 26. № 3. P. 7. <https://doi.org/10.26577/2218-7979-2015-8-1-52-60>
14. Mattiasson B. // Advances in Polymer Science. 2014. V. 263. P. 245.
15. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1689. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2006. V. 79. № 10. P. 1669. <https://doi.org/10.3103/S0361521913010060>]
16. Фуфаева М.С., Кашич Е.С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 3. С. 315. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020235>
17. Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Егорова Л.А. // ХТТ. 2013. № 1. С. 44. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 43. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.3103/S0361521913010060>]  
<https://doi.org/10.7868/S0023117713010076>

УДК 620.9:662.6/004.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОТОПЛИВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИИ

© 2021 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. Тувэ<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, А. Брийард<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, Ж.-Ф. Брийак<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

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

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

\*e-mail: p.marjandyshv@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

\*\*\*\*\*e-mail: jean-francois.brilhac@uha.fr

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 31.07.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Исследован процесс термического разложения различных видов биотоплива методом пиролитической газовой хроматографии. Получены хроматограммы для пяти образцов биотоплива, идентифицировано более 40 компонентов, которые были классифицированы в восемь групп. Проведены качественный анализ продуктов пиролиза и сравнение полученных результатов для разных биотоплив.

Ключевые слова: газовая хроматография, биотопливо, пиролиз, гидролизный лигнин, торф

DOI: 10.31857/S0023117721030099

Биотопливо является перспективным энергетическим ресурсом для преодоления зависимости от ископаемых видов топлива. Оно может использоваться как для производства высококалорийного топлива, так и непосредственно для производства тепловой и электрической энергии при прямом сжигании. Одним из основных наиболее развитых процессов термохимического преобразования биотоплив является процесс пиролиза, который используется с древних времен. Этот процесс включает в себя термическое разложение элементов при заданной температуре в отсутствие воздушной среды. Результатом процесса пиролиза является твердый остаток – биоуголь, конденсируемая органическая часть и не конденсируемые газы. Тем не менее пиролиз рассматривается как процесс сухой перегонки. Более того, следует удалять влагу из биотоплив перед проведением их пиролиза. Процесс сушки требует больших затрат энергии, поэтому возможным топливом для данного процесса является биомасса с наименьшим содержанием влаги. Древесное биотопливо и побочные продукты процесса лесопиления, в виде

коры, опилка, щепы, поступающие в топочные устройства котельных агрегатов, имеют высокое содержание влаги, до 60%. Это топливо может быть энергетически утилизировано с использованием процесса гидротермального насыщения углеродом [1–7].

Основная часть сточных вод населенных пунктов, предприятий целлюлозно-бумажной, нефтехимической промышленности и других отраслей очищается биологическими методами, с использованием активного ила. При этом происходит образование большого количества отработанного ила, в результате трансформации части исходных загрязнений в активную биомассу. Утилизация осадка сточных вод (ОСВ) является более трудоемкой задачей, чем непосредственно их очистка, поэтому технологии, позволяющие снизить количество данного отхода, оказываются экономически оправданными и экологически целесообразными [8].

ОСВ представляет собой сложный органо-минеральный комплекс, органическая часть которого представляет собой биомассу и адсорбиро-

ванные и частично окисленные загрязняющие вещества сточных вод, а также азот- и фосфорсодержащие соединения. Многие специалисты считают, что энергетическое использование осадка сточных вод является практически единственным реальным способом решения такой важнейшей экологической, санитарной и социальной проблемы, как избавление от ОСВ. При этом в большинстве случаев эти отходы относят к биотопливам, имеющим крайне низкую энергетическую ценность. Поэтому исследование процесса пиролиза ОСВ является актуальной задачей.

Торф занимает промежуточное место между возобновляемыми и невозобновляемыми источниками энергии. Он относится к медленно возобновляющимся топливам, так как период его восстановления на месте добычи превышает 200 лет. Выделяющиеся при сжигании торфа газы относятся к парниковым, как и для случая с ископаемым топливом. Однако потребление торфа в РФ намного отстает от его ежегодного естественного прироста, что позволяет, в данных условиях, рассматривать торф как возобновляемый источник энергии.

Аналитический пиролиз, совмещенный с газовой хроматографией, открывает большие возможности для изучения и описания комплексных полимеров, таких как углеводороды и лигнин в биомассе. Данный комплексный метод позволяет получить детальную информацию по молекулярным изменениям и требует малых количеств исследуемых материалов [9]. Более того, он позволяет определить содержания отдельных типов лигнина: S-, G- и H- типов без пересечения с другими составляющими [10].

Пиролитическая газовая хроматография (пиролитическая ГХ-МС) широко используется для изучения процесса пиролиза и выделяющихся во время термического разложения компонентов. Данный метод может быть использован для идентификации состава продуктов пиролиза с использованием библиотек масс-спектров при различных режимах проведения процесса пиролиза [11]. Ряд авторов использовали пиролитическую ГХ-МС для описания процесса термического разложения [12–14], так Шен и соавт. [12] исследовали рисовую шелуху, шелуху грецкого ореха, кукурузный початок, солому и другие виды биомассы. Лианг и соавт. [13] изучали древесину бамбука методами термогравиметрического анализа и пиролитической ГХ-МС. Было установлено, что максимальная потеря массы происходит в диапазоне температур 200–400°C и при повышении температуры термогравиметрическая (ТГ) кривая смещается в диапазон более высоких температур. Так же были установлены основные продукты пиролиза – бензофуран, гликольальдегид, пентанон 2, фу-

ран, уксусная кислота, фенол, вода, метан, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>.

Органические компоненты древесины – целлюлоза и гемицеллюлоза в процессе пиролиза разлагаются до сахаров гексоз, пентоз и их производных, включая фураны и легкие (низкомолекулярные) кислородсодержащие компоненты [16–19]. Лигнин разлагается на фенольные компоненты, включая гваякол, катехол и другие фенолы [20, 21]. Эти продукты пиролиза далее подвергаются серии реакций и в конечном итоге образуют ароматические углеводороды [20]. Для примера, в первую очередь, сахара трансформируются в фураны, далее в ароматические углеводороды [22, 23]. Низкомолекулярные продукты пиролиза, такие как кислоты и кетоны, подвергаются реакциям олигомеризации, ароматизации, переносу водорода и бескислородным реакциям, также образуя ароматические углеводороды [20, 24].

Целью данной работы является исследование процесса термического разложения различных видов биотоплива методами пиролитической газохроматографии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовались образцы гидролизного лигнина, сосны, ели, осадка сточных вод и торфа. Отбор первичных проб исследуемых биотоплив, формирование объединенных проб, их сокращение, измельчение и деление выполнялись в полном соответствии с действующими ГОСТами.

Результаты теплотехнического анализа проб испытуемых биотоплив представлены в табл. 1.

Масса образцов при проведении пиролитической газохроматографии была следующая: осадок сточных вод – 147 мкг, гидролизный лигнин – 134 мкг, сосна – 147 мкг, ель – 152 мкг, торф – 147 мкг.

Навеска пробы подвергалась термическому разложению в среде гелия с использованием пиролизера *EGA/PY-3030D (Frontier Lab)* с криоловушкой. Анализ продуктов пиролиза исследуемых проб проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе *GCMS-QP2010Plus (Shimadzu, Япония)*.

Условия пиролиза были следующие: газовая среда – гелий, режим работы – *Single Shot* (однократный пиролиз), температура печи пиролизера составляла 500°C, температура криоловушки – 197°C.

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 – посто-

**Таблица 1.** Теплотехнические характеристики испытуемых образцов

Образец	Влажность ( $W^a$ ),%	Зольность ( $A^a$ ),%	Летучие вещества ( $V^{daf}$ ),%	Низшая теплота сгорания ( $Q_i^a$ ), Дж/кг
Гидролизный лигнин	5.43	4.44	64.40	$19.54 \cdot 10^6$
Ель	6.90	0.46	85.39	$17.00 \cdot 10^6$
Сосна	6.80	0.34	85.68	$17.61 \cdot 10^6$
Торф	10.74	2.75	68.24	$15.47 \cdot 10^6$
Осадок сточных вод	5.27	2.61	76.73	$21.78 \cdot 10^6$

янное давление, поток через колонку 1 мл/мин. Температурная программа термостата начиналась с 30°C, удерживалась в течение 5 мин, далее повышалась со скоростью 5°C/мин до 230°C и скоростью 15°C/мин до 320°C. Конечная температура термостата составляла 320°C, термостат выдерживался при данной температуре 5 мин. Температура устройства сопряжения с масс-детектором составляла 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.

Хроматограммы продуктов пиролиза исследованных видов биотоплива содержат большое количество пиков для различных компонентов. В данной работе приведены основные продукты пиролиза, пики которых имели достаточное соотношение сигнал/шум для их надежной идентификации. Идентификация продуктов пиролиза осуществлялась сравнением полученных масс-спектров хроматографических пиков с библиотеками масс-спектров *Wiley-2010* и *Nist-2011*. Критерием положительной идентификации принималась степень совпадения с библиотечным спектром более 80%. Так же использовались приведенные в литературе [25, 26] данные по времени удерживания и масс-спектрам продуктов пиролиза растительных компонентов. Для оценки содержания идентифицированных компонентов использовалась площадь пиков по полному ионному току.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматограммы исследуемых образцов по полному ионному току представлены на рис. 1. По оси ординат – отклик детектора по полному ионному току, по оси абсцисс – время анализа.

Следует отметить, что на хроматограммах четко прослеживаются пять основных пиков с примерным временем удерживания 15.7, 19, 22.5, 26 и 30 мин. Пик со временем удерживания 15.7 мин соответствует компоненту 2,2-диэтил-3-мети-

локсазолидин, пик около 19 мин – это 2-метокси-фенол, пик со временем удерживания 22.5 мин – креозол, также есть характерный пик около 26 мин – это 2-метокси-4-винилфенол, и 30 мин – 2-метокси-4-(1-пропенил)фенол.

Можно заметить, что хроматограммы образцов сосны и ели имеют мало отличий, основные пики повторяются. В отличие от них, на хроматограмме гидролизного лигнина отсутствует достаточно ярко выраженный пик со временем удерживания 15.7 мин. Хроматограмма образца осадка сточных вод имеет дополнительный пик на 27 мин, которому соответствует компонент 2,6-диметоксифенол. Пики на хроматограмме образца торфа в целом имеют менее выраженный характер.

В результате анализа хроматограмм были получены данные о составе продуктов пиролиза, относительной численности идентифицированных соединений, выделены группы соединений. Идентифицированные компоненты были объединены в восемь групп: гидроксифенильные, гваяцильные и сиригильные фенолы, кетоны, кислоты и ангидриды, ароматические углеводороды, фураны, альдегиды.

Основные компоненты и площади пиков на ионных хроматограммах, соответствующие этим компонентам, приведены в табл. 2.

Компоненты с небольшим временем удерживания (муравьиная кислота, фурфураль и др.) в основном выделяются во время разложения гемицеллюлозы. Кислотные и фурановые компоненты – продукт термического разложения целлюлозы и гемицеллюлозы [27]. Углеводороды являются результатом различных реакций, таких как разрыв С–С связей и дегидратации углеводов и продуктов их распада. Основные продукты пиролиза – фенолы, образуются в результате деструкции лигнина – ароматического компонента древесных биотоплив. Известно, что с увеличением температуры процесса пиролиза увеличивается количество образующихся фенолов. Так как экспериментальные исследования были проведены при достаточно высокой температуре (500 °C), соответственно, и большое количество компонентов фенольных групп было обнаружено. Фе-

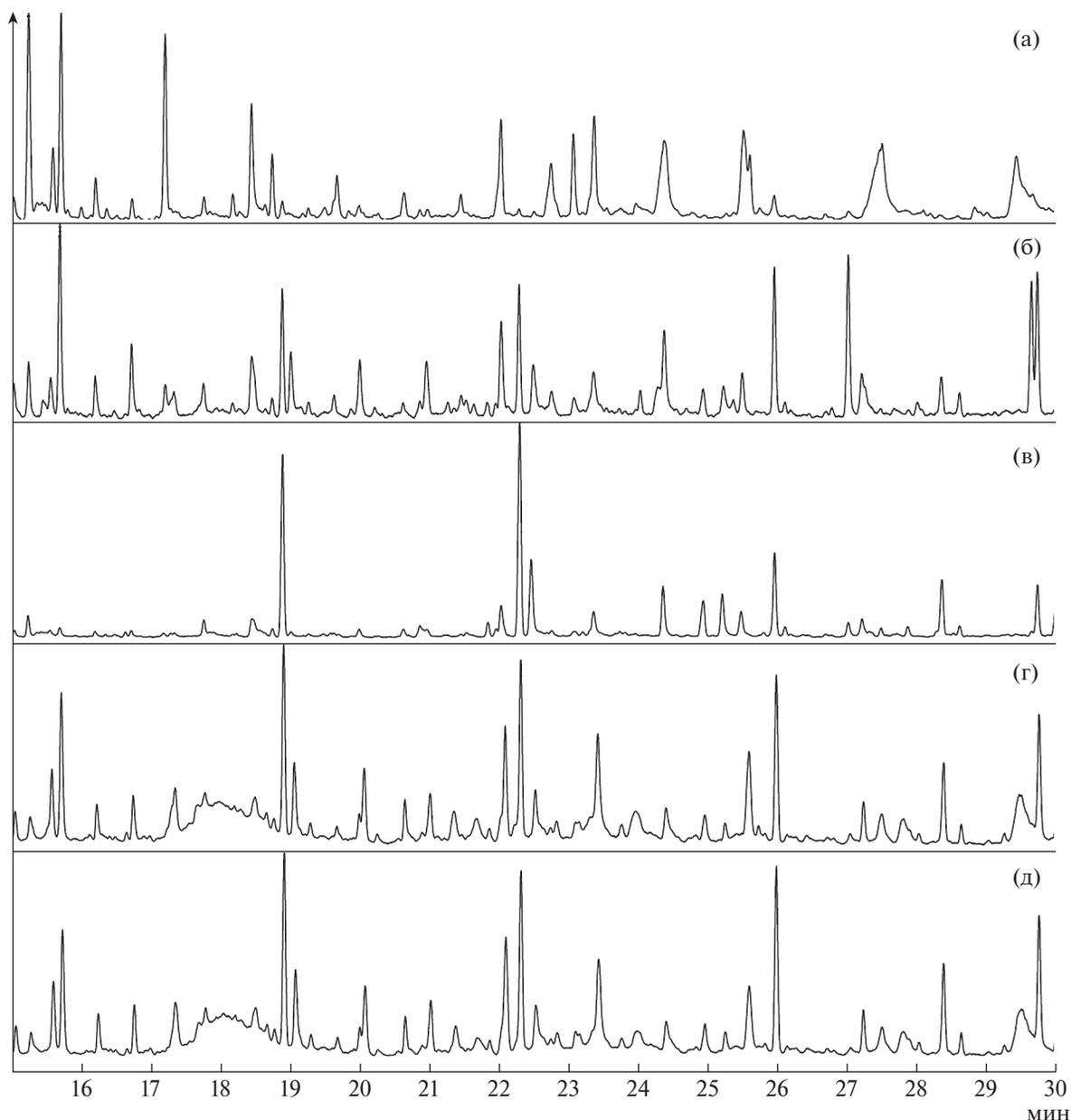


Рис. 1. Хроматограммы образцов торфа (а), осадка сточных вод (б), гидролизованного лигнина (в), сосны (г) и ели (д).

нолы были разделены на три группы: гидроксифенильные фенолы (фенолы, не содержащие метоксильную группу), гваяцильные фенолы (фенолы, содержащие одну метоксильную группу) и сирингильные фенолы (фенолы, содержащие две метоксильные группы). К основным компонентам гидроксифенильной группы следует отнести 2-метилфенол, 3-этилфенол, 4-пропенилфенол. К гваяцильной группе – гваякол, винилфенол. К сирингильной группе отнесены сирингол (2,6-диметоксифенол) и 4-винилсирингол (2,6-диметокси-4-этинилфенол).

Площади идентифицированных компонентов, объединенные в группы, представлены на рис. 2.

Полученные результаты (рис. 2) позволяют провести качественный анализ, из которого следует, что продукты пиролиза образцов сосны и ели, разделенные по группам, в целом имеют схожие показатели по площадям пиков. Относительно других образцов, для сосны и ели характерно большее количество альдегидов – продуктов пиролиза углеводов (целлюлозы и гемицеллюлоз), а также жирных и смоляных кислот.

При термическом разложении гидролизованного лигнина образуется больше ароматических углеводородов, но меньше кислот по сравнению с другими исследованными материалами, что связано с большим количеством фенольных компо-

Таблица 2. Основные компоненты и площади пиков на ионной хроматограмме

Компонент	Класс соединения	Площадь пика на ионной хроматограмме				
		торф	осадок сточных вод	гидролизный лигнин	сосна	ель
2-Метилфенол	Гидроксифенильный фенол	141685	58942	199789	53620	66144
2,6-Диметилфенол	Гидроксифенильный фенол	3487	7063	17021	5365	8294
3-Этилфенол	Гидроксифенильный фенол	182626	40618	31624	9560	13516
4-Этилфенол	Гидроксифенильный фенол	16803	26585	52847	18030	23985
4-Пропенилфенол	Гидроксифенильный фенол	13905	5147	9783	6258	14257
2-Метоксифенол	Гваяцильный фенол	75966	397584	1877884	868213	1065757
2-Метокси-3-метилфенол	Гваяцильный фенол	0	0	2745	0	0
3-Метоксифенол	Гваяцильный фенол	0	8790	20841	12502	10590
4-Этил-2-метоксифенол (этилгваякол)	Гваяцильный фенол	10025	95444	478073	140744	173888
2-Метокси-4-винилфенол	Гваяцильный фенол	64600	330716	620256	608408	779257
3-Метокси-5-метилфенол	Гваяцильный фенол	3357	21303	59973	14198	17812
2-Гидрокси-5-метоксиацетофенон	Гваяцильный фенол	0	2317	10794	3360	4506
4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)	Гваяцильный фенол	11729	91143	460313	287065	383254
2-Метокси-4-пропилфенол	Гваяцильный фенол	1921	24442	372743	296307	373282
2,6-Диметоксифенол (сирингол)	Сирингильный фенол	22932	323835	26251	9504	0
4-Этил-2,6-диметоксифенол (4-этилсирингол)	Сирингильный фенол	2390	47354	3069	1257	0
4-Этил-2,6-диметоксифенол (4-винилсирингол)	Сирингильный фенол	11213	282713	7588	8143	0
4-Гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид (сирингальдегид)	Сирингильный фенол	2808	95570	2955	3230	0
1-(4-Гидрокси-3,5-диметоксифенил)-этанол (гомосирингальдегид)	Сирингильный фенол	0	0	0	3000	0
4-Гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон (ацетосирингон)	Сирингильный фенол	7229	91436	4965	2641	0
2-Бутанол	Кетоны	246643	214379	165265	242290	250287

Таблица 2. Окончание

Компонент	Класс соединения	Площадь пика на ионной хроматограмме				
		торф	осадок сточных вод	гидролизный лигнин	сосна	ель
4-Циклопентен-1,3-дион	Кетоны	35761	35888	13265	39861	50112
2-Метил-2-циклопентен-1	Кетоны	24138	31304	16321	19273	24876
4-Гидрокси-2-метил-1,3-циклопентаноидион	Кетоны	150177	0	7584	225324	179944
Уксусная кислота	Кислоты	75350	0	50095	312344	382840
2-Оксо-пропановая кислота, сложный метиловый эфир	Кислоты	156876	4172182	353725	2226634	2625359
4-Оксо-пентановая кислота	Кислоты	637101	1668592	723905	4078935	4884914
2-Фуранкарбоновая кислота, сложный метиловый эфир	Кислоты	29617	0	29848	78263	63662
Бензол	Ароматические углеводороды	108261	43738	25080	108311	130191
Толуол	Ароматические углеводороды	84253	56412	86658	35193	23634
Катехол	Ароматические углеводороды	277169	261626	353080	129540	44916
3-Метил-1,2-бензолдиол	Ароматические углеводороды	112946	333261	1276719	394415	503145
4-Метил-1,2-бензолдиол	Ароматические углеводороды	9914	74947	343847	73123	91319
2-Метил-фуран	Фураны	13638	77301	390811	84310	105281
Фурфураль	Фураны	47394	42114	15902	65266	80071
5-Гидроксиметил-фурфураль	Фураны	1558900	545025	155801	412548	469247
2-Бутеналь	Альдегиды	46500	93147	29512	137633	159783
2-Метил-2-бутеналь	Альдегиды	0	0	13104	206109	204743
Пропаналь	Альдегиды	5102	19367	5468	145077	107038
Гексаналь	Альдегиды	0	14420	26702	17414	16907

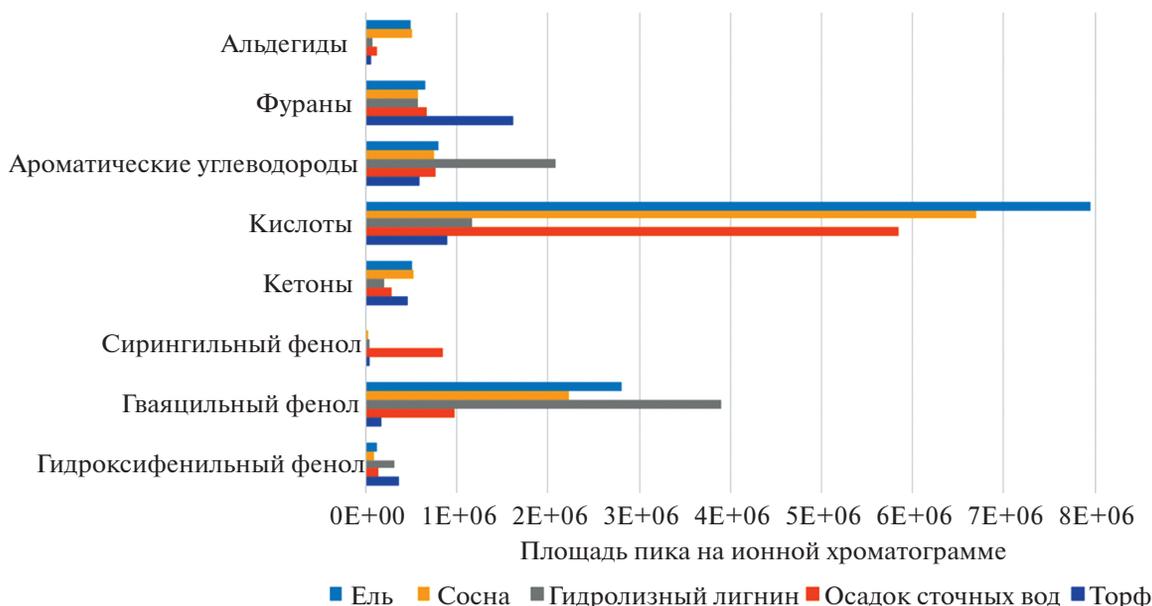


Рис. 2. Площади пиков идентифицированных компонентов по группам.

нентов в лигнине. Для осадка сточных вод распределение фенолов несколько отличается от остальных групп — меньше гваяцильных фенолов, но больше сирингильных, что может быть объяснено содержанием в нем лигнинов лиственных и травянистых растений. Для процесса пиролиза торфа характерно образование меньшего количества кислот и фенолов и большего количества фуранов, образующихся в ходе пиролиза углеводной части пробы (целлюлоз и гемицеллюлоз).

## ВЫВОДЫ

В данном исследовании был изучен процесс термического разложения пяти образцов биотоплива методами пиролитической газовой хроматографии. Эксперименты проводились при температуре 500°C, так как в данных условиях наблюдается выделение основной массы газовых компонентов при термическом разложении биотоплива. С помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии были исследованы продукты пиролиза и получены хроматограммы. В результате анализа хроматограмм были определены состав продуктов пиролиза, относительная численность идентифицированных соединений, выделены группы соединений, выполнено сравнение основных пиков хроматограмм для каждого из образцов. Используя информацию о площади пиков групп веществ на хроматограммах, выполнен качественный анализ продуктов пиролиза, проведено сравнение полученных результатов для каждого из видов биотоплива.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poerschmann J., Weiner B., Wedwitschka H., Baskyr I., Koehler R., Kopinke F.D.* // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 164. P. 162.
2. *Funke A., Ziegler F.* // *Biofuel Bioprod Biorefin.* 2010. V. 4. P. 160.
3. *Kruse A., Dahmen N.* // *J. Supercrit Fluids.* 2015. V. 96. P. 36.
4. *Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhang S., Chen J.* // *Energ Fuel.* 2015. V. 29. P. 5222.
5. *Shen Y., Yu S., Ge S., Chen X., Ge X., Chen M.* // *Energy.* 2017. V. 118. P. 312.
6. *Titirici M.-M., White R.J., Falco C., Sevilla M.* // *Energy Environ Sci.* 2012. V. 5. P. 6796.
7. *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.
8. *Sobgayda N.A., Solodkova A.B.* // *Int. J. Environ. Probl.* 2015. V. 1. P. 64.
9. *Río J.C.D., Gutiérrez A., Romero J., Martínez M.J., Martínez A.T.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2001. V. 58. P. 425.
10. *Ohra-aho T., Tenkanen M., Tamminen T.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2005. V. 74. P. 123.
11. *Chen W.-H., Wang C.-W., Kumar G., Rousset P., Hsieh T.-H.* // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 259. P. 469.
12. *Chen L., Wang X., Yang H., Lu Q., Li D., Yang Q., Chen H.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2015. V. 113. P. 499.
13. *Liang F., Wang R., Hongzhong X., Yang X., Zhang T., Hu W., Mi B., Liu Z.* // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 256. P. 53.
14. *Syarif H., Abu Bakar M.S., Yang Y., Neeranuch P.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2018. V. 134. P. 510.

15. *Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. P. 1515.
16. *Ponder G.R., Richards G.N., Stevenson T.T.* // *J. Anal Appl. Pyrolysis.* 1992. V. 22. P. 217.
17. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. V. 83. P. 37.
18. *Shen D., Gu S., Bridgwater A.* // *Carbohydr Polym.* 2010. V. 82. P. 39.
19. *Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H.* // *Chem. Sus. Chem.* 2011. V. 4. P. 636.
20. *Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7594.
21. *Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Pliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A., Lappas A.A.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. V. 105. P. 143.
22. *Carlson T.R., Jae J., Lin Y.-C., Tompsett G.A., Huber G.W.* // *J. Catal.* 2010. V. 270. P. 110.
23. *Cheng Y.-T., Huber G.W.* // *ACS Catal.* 2011. V. 1. P. 611.
24. *Wang K., Kim K.H., Brown R.C.* // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 727.
25. *Ralph J., Hatfield D.* // *J. Agric Food Chem.* 1991. V. 39. P. 1426.
26. *Lin Y., Dence W.* *Methods in Lignin Chemistry.* B.: Springer, 1992. Pt. 7. Ch. 4. 578 p.
27. *Wang T., Zhang R., Peng L., Ai Y., Lu Q.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2017. V. 128. P. 257.

УДК 665.642:547.9

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ

© 2021 г. Н. Г. Воронцовская<sup>1,\*</sup>, Г. С. Певнева<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Изучены структурные изменения смол и асфальтенов в процессе их крекинга по отдельности и при совместном присутствии. Крекинг проводился в реакторе закрытого типа при 450°C в течение 2 ч. Получены данные по материальному балансу процесса крекинга и вещественному составу жидких продуктов, проведен структурно-групповой анализ смол и асфальтенов. Показано, что при крекинге как смол и асфальтенов, так и их смеси реакции конденсации доминируют, что отражается на высоком выходе твердых продуктов уплотнения. Установлено, что при совместном крекинге смол и асфальтенов меняется направленность термических превращений, о чем свидетельствует меньший выход твердых продуктов, а также изменения в структуре молекул новообразованных смол и асфальтенов.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, смолы, асфальтены, термический крекинг, структурно-групповые характеристики, превращения*

DOI: 10.31857/S0023117721030117

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исходное углеводородное сырье в немалой степени представлено тяжелыми нефтями, компонентный состав которых характеризуется большим количеством смол и асфальтенов, следствием чего являются более высокая плотность и вязкость нефтей, пониженные значения Н/С [1–5]. По своему строению молекулы и смол, и асфальтенов состоят преимущественно из конденсированных нафтеноароматических фрагментов, имеющих в своем составе органические комплексы металлов, гетероатомы и обрамление из алкильных заместителей [6, 7]. В процессе переработки нефтей высокомолекулярные компоненты подвержены реакциям конденсации с образованием коксоподобных продуктов уплотнения, которые вызывают нежелательные эффекты, приводящие к дезактивации катализаторов, закоксовыванию технологического оборудования и снижению конверсии, что сказывается на экономических затратах [8–13].

Для решения вопросов, связанных с повышением эффективности переработки тяжелого сырья, проводятся многочисленные исследования структуры смол и асфальтенов, их реакционной способности и поведения в различных термических процессах [14–23], но несмотря на это до сих

пор отсутствует полное понимание механизма их превращений. В связи с этим целью исследования является изучение структурных преобразований смол и асфальтенов тяжелой нефти при термическом крекинге как по отдельности, так и при совместном присутствии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты смолы и асфальтены, выделенные из нафтеновой нефти Усинского месторождения Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Данная нефть тяжелая ( $\rho = 967 \text{ кг/м}^3$ ), высокосернистая ( $S = 1.98\%$ ), высокосмолистая (18%), содержит большое количество асфальтенов (8.1 мас. %).

Для изучения термических превращений нефтяных высокомолекулярных компонентов крекингу были подвергнуты смолы и асфальтены, а также смесь, состоящая из 68.6% смол и 31.4 мас. % асфальтенов, что соответствует их соотношению в исходной нефти (2.2:1).

Крекинг проводили в реакторе закрытого типа объемом 12 см<sup>3</sup> в среде аргона в течение 2 ч при температуре 450°C. Обоснование выбранных параметров процесса приведено в работе [24]. По окончании крекинга определялся материальный

**Таблица 1.** Состав продуктов крекинга смол, асфальтенов и их смеси

Продукт	Содержание, мас. %					
	смолы		асфальтены		68.6% С + 31.4% А	
	исходные	термолизат	исходные	термолизат	исходные	термолизат
Твердые	—	39.0	—	57.1	—	35.2
Газообразные	—	2.4	—	4.60	—	2.8
Жидкие, в том числе:	—	58.6	—	38.3	—	62.0
смолы	100	7.2	—	4.1	68.6	10.3
асфальтены	—	17.8	100	13.8	31.4	15.6
углеводороды	—	33.6	—	20.3	—	36.1

баланс процесса. Твердые (коксоподобные) продукты уплотнения в работе не анализировались. В жидких продуктах крекинга определялось содержание асфальтенов, смол и масел в соответствии с методикой работы [25].

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов проводился по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании данных об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектрометрии ПМР [26]. Элементный состав смол и асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе *Vario EL Cube*. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”. Более подробное описание выделения полученных продуктов и их дальнейшего анализа приведено в ранее опубликованной работе [17].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Термический крекинг смол.* При крекинге смол наблюдается образование большого количества твердых коксоподобных продуктов уплотнения (табл. 1). Кроме того, образуются газообразные и жидкие продукты. В составе жидких продуктов присутствуют углеводороды, “вторичные” смолы и “новообразованные” асфальтены. Количество “новообразованных” асфальтенов (17.8 мас. %) в 2.5 раза выше количества “вторичных” смол (7.2 мас. %). Этот факт в совокупности с тем, что суммарное количество асфальтенов и твердого остатка составляет более половины термолизата смол (56.8 мас. %), указывает на то, что смолы наряду с асфальтенами являются предшественниками образования продуктов уплотнения. В работе [27] высказано предположение, что смолы представляют собой низкомолекулярные аналоги асфальтенов. Полученные данные подтверждают этот факт.

По структурной организации “вторичные” смолы отличаются от исходных смол. Их молекулярная масса составляет 434 а.е.м., тогда как исходные смолы имеют молекулярную массу 812 а.е.м. (табл. 2). Это отражается на структуре усредненной молекулы. В составе ее полициклоароматического ядра всего пять колец, тогда как у исходных смол – девять. Количество углерода в алифатическом обрамлении ядра также снижается в процессе крекинга с 18 до 8 атомов. Молекулы “вторичных” смол более ароматичны, чем молекулы исходных смол, – относительное содержание атомов углерода в ароматических кольцах ( $f_a$ ) превышает таковое в нафтеновых ( $f_n$ ), тогда как их относительные содержания в исходных смолах практически одинаковы (табл. 2).

Снижение доли алифатического углерода ( $C_p$ ) в структуре смол на фоне образования газообразных и жидких углеводородов при крекинге свидетельствует о наличии реакций dealкилирования. С этим, по мнению авторов [28–30], связано наблюдаемое (табл. 2) увеличение значений фактора ароматичности ( $f_a$ ) молекул “вторичных” смол наряду с уменьшением молекулярной массы. Увеличение значений фактора ароматичности ( $f_a$ ) также может быть связано с тем, что обедненное алифатическим обрамлением полициклоароматическое ядро подвергается реакциям дегидрирования нафтеновых колец. В условиях дефицита водорода реакции конденсации становятся предпочтительными, приводя к образованию нерастворимых в окружающей жидкой среде продуктов уплотнения.

“Новообразованные” в процессе крекинга смол асфальтены, видимо, представляют собой промежуточные продукты “карбонизации” исходных смол, поскольку по структуре они сильно отличаются от исходных асфальтенов. Являясь продуктом крекинга “новообразованные” асфальтены имеют небольшую (640 а.е.м.) молекулярную массу, которая в 2.2 раза меньше, чем у исходных асфальтенов, и более обеднены водородом (табл. 2). Полициклоароматическое ядро их

Таблица 2. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов

Параметр	Смолы				Асфальтены			
	1	2	3	4	1*	2*	3*	4*
Молекулярная масса, а.е.м.	812	434	447	350	1400	640	747	790
Элементный состав, мас. %								
Углерод	81.2	82.4	78.6	79.2	79.0	81.4	80.2	82.8
Водород	9.3	8.8	8.2	7.6	7.8	7.1	7.0	5.9
Азот	1.1	0.9	1.4	1.7	1.1	1.4	1.7	1.8
Сера	2.9	1.9	2.9	1.8	3.9	1.7	3.4	0.9
Кислород	5.5	5.9	8.8	9.7	8.1	8.3	6.8	8.6
H/C	1.4	1.3	1.3	1.1	1.2	1.0	1.0	0.9
Распределение протонов, %								
H <sub>аром</sub>	7.3	12.4	14.9	13.8	12.9	14.6	14.6	26.2
H <sub>α</sub>	18.4	28.0	29.3	26.2	23.6	38.3	38.3	29.3
H <sub>β</sub>	54.0	47.9	44.1	44.6	48.0	39.4	39.4	34.2
H <sub>γ</sub>	20.3	11.6	11.9	13.7	15.5	7.7	7.7	9.6
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле								
C <sub>а</sub>	17.5	12.7	13.9	9.2	42.2	22.2	26.1	31.1
C <sub>н</sub>	19.1	8.8	4.5	12.7	20.5	18.5	19.2	21.9
C <sub>п</sub>	18.4	8.3	11.0	1.20	29.8	2.8	4.7	1.5
C <sub>α</sub>	7.4	5.5	5.3	4.2	13.6	9.5	10.7	9.3
C <sub>γ</sub>	5.1	1.5	1.5	1.2	5.6	1.2	1.3	1.5
Кольцевой состав								
K <sub>о</sub>	8.9	5.0	4.4	5.8	15.8	9.8	11.1	15.6
K <sub>а</sub>	4.2	2.8	3.2	2.1	10.6	5.2	6.3	7.5
K <sub>н</sub>	4.7	2.2	1.1	3.7	5.2	4.5	4.7	8.1
Распределение атомов C, %								
f <sub>а</sub>	31.9	42.6	47.3	39.8	45.6	51.1	52.2	57.1
f <sub>н</sub>	34.8	29.5	15.3	55.0	22.2	42.5	38.5	40.2
f <sub>п</sub>	33.5	27.9	37.4	5.2	32.2	6.4	9.3	2.7
m <sub>а</sub>	1.8	1.5	1.5	1.3	3.1	2.0	2.2	2.4

Примечания. Цифра 1 – смолы исходные, 2 – смолы “вторичные”, 3 – смолы “новообразованные”, 4 – смолы термолизата смеси (С+А); 1\* – асфальтены исходные, 2\* – асфальтены “новообразованные”, 3\* – асфальтены “вторичные”, 4\* – асфальтены термолизата смеси (С+А). C<sub>а</sub> – углерод ароматический; C<sub>н</sub> – углерод в нафтеновых кольцах; C<sub>п</sub> – углерод в алифатических цепях; C<sub>α</sub> – углерод в α-положении к циклическому кольцу; C<sub>γ</sub> – углерод в терминальных метильных группах; K<sub>о</sub> – общее количество колец; K<sub>а</sub> – количество ароматических колец; K<sub>н</sub> – количество нафтеновых колец; f<sub>а</sub>, f<sub>н</sub>, f<sub>п</sub> – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых парафиновых фрагментах; m<sub>а</sub> – число блоков в молекуле.

средней молекулы составлено почти равным количеством нафтеновых и ароматических колец и практически не имеет алкильного обрамления (C<sub>п</sub> = 3). Тогда как алкильное окружение исходных асфальтенов имеет в своем составе 30 атомов углерода, а доля ароматического углерода (f<sub>а</sub>) в 2 раза больше, чем нафтенового (f<sub>н</sub>) (табл. 2).

Таким образом, показано, что средние молекулы “вторичных” смол более ароматичны (f<sub>а</sub>/f<sub>н</sub> = 1.4) по сравнению с “новообразованными” асфальтенами (f<sub>а</sub>/f<sub>н</sub> = 1.2). Данный факт позволяет предположить, что в процессе крекинга смол может происходить образование сложной поликонденсированной структуры с дальнейшей ее фрагмен-

тацией по наиболее слабым мостиковым связям “углерод–гетероатом” [12, 19], вследствие чего фрагмент, представляющий собой усредненную молекулу смол в продуктах, более ароматичный, чем фрагмент молекулы асфальтенов, но при этом он более обогащен водородом за счет наличия алкильного окружения.

*Термический крекинг асфальтенов.* При крекинге асфальтенов, так же как и при крекинге смол, наблюдается образование коксоподобных продуктов уплотнения с той лишь разницей, что образуются они в максимальном количестве (57.1 мас. %). При этом наблюдается и наибольший выход газообразных продуктов (табл. 1). По соотношению высокомолекулярных компонентов в термолизате асфальтенов (смолы : асфальтены = 1 : 3.4), а также количеству образовавшихся твердых продуктов, превышающему 50%, можно сделать вывод о том, что асфальтены более подвержены реакциям конденсации по сравнению со смолами.

“Новообразованные” в процессе крекинга асфальтенов смолы имеют небольшую молекулярную массу 447 а.е.м., что сопоставимо с молекулярной массой “вторичных” смол (434 а.е.м.) (табл. 2). Полициклоароматическое ядро усредненной молекулы “новообразованных” смол чуть меньше по размеру по сравнению с “вторичными” смолами и состоит из четырех циклов, три из которых ароматические и один нафтеновый. При этом алкильное обрамление ядра средней молекулы “новообразованных” смол включает 11 атомов углерода, а не восемь, как в средней молекуле “вторичных” смол. Это, возможно, объясняется тем, что количество алифатического углерода в средней молекуле исходных смол в 1.6 раза меньше, чем в молекуле исходных асфальтенов. Структура усредненной молекулы “новообразованных” смол в продуктах крекинга асфальтенов более “ароматична” по сравнению со средней молекулой исходных смол и “остаточных”, что также может быть связано с большей ароматичностью исходных асфальтенов ( $C_a = 42.2$ ), по сравнению с исходными смолами ( $C_a = 17.5$ ).

“Вторичные” асфальтены имеют молекулярную массу 747 а.е.м., что превышает молекулярную массу “новообразованных” асфальтенов (640 а.е.м.). В составе полициклоароматического ядра их средней молекулы количество ароматических колец слегка превышает количество нафтеновых (табл. 2). Число атомов углерода в алкильном окружении ( $C_n = 4.7$ ) больше такового в молекуле асфальтенов, образовавшихся при крекинге смол ( $C_n = 2.8$ ), что также, возможно, связано с различиями в содержании алифатического углерода в исходных смолах ( $C_n = 18.4$ ) и асфальтенах ( $C_n = 29.8$ ). Повышенные значения ( $f_a$ ) по сравнению с исходными и “новообразованными”

асфальтенами свидетельствуют об увеличении доли атомов углерода в ароматических фрагментах, что может указывать на протекание реакций циклизации алифатических углеводородных радикалов и дегидроароматизации нафтеновых фрагментов.

Исходя из полученных данных по крекингу асфальтенов, можно предположить, что их деструкция может протекать по двум направлениям: с разрывом связей “углерод–гетероатом”, а следовательно, с отрывом одного из структурных блоков с образованием смол и дальнейшей их деструкцией в масла (углеводороды), или деструкция асфальтенов с образованием углеводородных радикалов, которая приводит к образованию масел (углеводородов) и в дальнейшем – смол. При этом нельзя отрицать протекание вторичных реакций – конденсации полинафтеноароматических фрагментов смол в асфальтены и дальнейшего их уплотнения с образованием твердого нерастворимого остатка.

*Термический крекинг смеси смолы + асфальтены (С + А).* При совместном крекинге смол и асфальтенов образуется наименьшее количество твердого нерастворимого остатка (35.2 мас. %) (табл. 1). Количество образовавшихся газообразных продуктов (2.8 мас. %) сопоставимо с их количеством при крекинге смол (2.4 мас. %). Содержание смол уменьшается с 68.6% в исходной смеси до 10.3% в термолизате, а асфальтенов – с 31.4 до 15.6 мас. % При крекинге смеси (С + А) смолы “расходятся” более чем в 3 раза интенсивней асфальтенов, что свидетельствует об их большей активности в реакциях деструкции. Образование наименьшего количества нерастворимого остатка при крекинге смеси (С+А) по сравнению с крекингом смол и асфальтенов по отдельности, вероятно, обусловлено тем, что в присутствии смол, являющихся дисперсионной средой, меняется направленность термических превращений в сторону образования углеводородов.

Смолы, образующиеся в процессе крекинга смеси (С + А), по структуре отличаются от исходных, “вторичных” и “новообразованных” смол (табл. 2). Несмотря на наименьшую молекулярную массу (350 а.е.м.) полициклоароматическое ядро их усредненной молекулы составлено шестью циклами, что больше, чем у средних молекул смол, образованных в процессе крекинга смол и асфальтенов по отдельности. При этом на один ароматический цикл приходится по два нафтенового цикла при практически полном отсутствии алифатического обрамления ( $C_n = 1$ ). Обращает на себя внимание тот факт, что в смолах жидких продуктов крекинга смеси (С + А) количество атомов углерода в нафтеновых ( $f_n$ ) фрагментах превышает их количество в ароматических ( $f_a$ ) фрагментах, тогда как в термолизатах смол и ас-

фальтенов наблюдается обратная картина. Количество атомов углерода в парафиновых фрагментах ( $f_n$ ) ниже в 5–7 раз по сравнению со смолами жидких продуктов крекинга смол и асфальтенов.

Молекулярная масса асфальтенов термолизата смеси (С+А) сопоставима с молекулярной массой “вторичных” асфальтенов, но превышает молекулярную массу асфальтенов термолизата смол (табл. 2). Полициклоароматическое ядро их средней молекулы, как и у смол термолизата смеси (С + А), составлено наибольшим количеством циклов по сравнению со смолами и асфальтенами, образующимися при крекинге как смол, так и асфальтенов по отдельности. Кольцевой состав в структуре средней молекулы асфальтенов термолизата (С + А) тоже изменился – количество нафтеновых и ароматических циклов одинаково, тогда как в средней молекуле исходных, “новообразованных” и “вторичных” асфальтенов ароматических колец больше, чем нафтеновых. Алкильное обрамление такое же скудное ( $C_n = 3$ ), как и у средней молекулы смол термолизата смеси (С + А).

Изменения структуры как смол, так и асфальтенов в процессе их совместного крекинга свидетельствуют об иной направленности термических превращений, чем при их крекинге по отдельности. В присутствии асфальтенов реакции деструкции смол, по-видимому, идут более интенсивно с образованием более широкого спектра углеводородных фрагментов, последующая конденсация которых и обуславливает качественные изменения вновь образованных смол и асфальтенов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При крекинге как смол, асфальтенов, так и их смеси протекают реакции деструкции, за счет которых наблюдается образование газообразных и жидких продуктов. Несмотря на это реакции конденсации играют основную роль, о чем свидетельствует высокий выход твердых продуктов.

Присутствие смол в реакционной смеси меняет направленность термических превращений, поскольку в процессе крекинга смеси (С+А) образуется меньшее количество продуктов уплотнения.

Как смолы, так и асфальтены, образованные в результате термического крекинга, имеют молекулярную массу, в два и более раза меньшую по сравнению с исходными аналогами, что обусловлено реакциями отрыва алкильных радикалов и дегидрирования нафтеновых колец в условиях дефицита водорода.

Структурные изменения смол в процессе их крекинга, согласно полученным данным, связаны с образованием сложной поликонденсированной структуры с дальнейшей ее фрагментаци-

ей по наиболее слабым мостиковым связям “углерод – гетероатом”. Асфальтены, образующиеся при крекинге смол, вероятнее всего, являются промежуточными продуктами “карбонизации” молекул смол с дальнейшей конденсацией в продукты уплотнения.

Деструкция асфальтенов в процессе их крекинга, вероятно, протекает по двум направлениям: с разрывом связей “углерод – гетероатом” и отрывом одного из структурных блоков с образованием смол и дальнейшей их деструкцией в масла (углеводороды). Либо асфальтены деструктируют с образованием углеводородных радикалов или сложных фрагментов углеводородов, которые в дальнейшем конденсируются в смолы.

В присутствии асфальтенов реакции деструкции смол, по-видимому, идут более интенсивно с образованием более широкого спектра углеводородных фрагментов, последующая конденсация которых и обуславливает качественные изменения вновь образованных смол и асфальтенов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилова Е.А. // The Chemical Journal. 2018. С. 34.
2. Caniaz R.O., Arca S., Yaşar M., Erkey C. // J Supercrit Fluids. 2019. V. 152. 104569.
3. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. // Energy Environ Sci 2010. V. 3. № 3. P. 700.  
<https://doi.org/10.1039/B918960B>
4. Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A. // Petroleum Chemistry. 2020. V. 60. № 6. P. 637.
5. AlHumaidan F., Lababidi H.M.S., Al-Rabiah H. // Fuel. 2013. V. 103. P. 923.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.005>
6. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти: смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 270 с.
7. Adams J.J. // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 5. P. 2831.  
<https://doi.org/10.1021/ef500282p>
8. Li N., Yan B., Xiao X.-M. // Energies 2015. V. 8. № 8. P. 8962.  
<https://doi.org/10.3390/en8088962>
9. Искрицкая Н.И., Макаревич В.Н. // Георесурсы. 2014. Т. 59. № 4. С. 35.
10. Ayala M., Hernandez-Lopez E.L., Perezgasga L., Vazquez-Duhalt R. // Fuel. 2012. V. 92. № 1. P. 245.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.067>
11. Jenifer A.C., Sharon P., Prakash A., Sande P.C. // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 7743.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00826>

12. Сергун В.П., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин П.С. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 13. [Petroleum Chemistry, 2016. V. 56. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060109> <https://doi.org/10.7868/S0028242115040103>
13. Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Garg M.O. // Fuel. 2016. V. 175. С. 264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.036>
14. Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5008. <https://doi.org/10.1021/ef1005385>
15. Копытов М.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 41. [Petroleum Chemistry, 2017. V. 57. № 1. P. 39. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090139> <https://doi.org/10.7868/S0028242116060137>
16. Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Корнеев Д.С., Головки А.К. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 183. [Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. № 2. P. 166. <https://doi.org/10.1134/S0965544120020103> <https://doi.org/10.31857/S0028242120020100>
17. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Корнеев Д.С., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479. [Petroleum Chemistry, 2017. V. 57. № 8. P. 739. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126> <https://doi.org/10.7868/S0028242117040128>
18. Дон А.Р., Воронцовская Н.Г., Гринько А.А., Головки А.К. // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 393. С. 244. <https://doi.org/10.17223/15617793/393/39>
19. Корнеев Д.С., Певнева Г.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 3. С. 252. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020226>
20. Кривцов Е.Б., Головки А.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 193. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180210>
21. Chiaberge S., Gugliemetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. // Energy Fuels. 2009. V. 23. № 9. P. 4486. <https://doi.org/10.1021/ef900206n>
22. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 295. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>
23. Pham H.H., Nguyen N.T., Go K.S., Park S., Nho N.S., Kim G.T., Lee C.W., Felix G. // Catalysis Today. 2020. V. 353. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.031>
24. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118. [Petroleum Chemistry, 2010. V. 50. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>
25. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Свириденко Н.Н. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 410. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030168> [Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. № 3. P. 373. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030160>
26. Patrakov Yu.F., Камыанов В.Ф., Федяева О.Н. // Fuel. 2005. V. 84. № 2–3. С. 189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>
27. Speight J.G. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2004. V. 59. № 5. P. 479. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004033>
28. Zou R., Liu L. Asphaltenes and Asphalts, 1. V. 40A. Elsevier Science, 1994. 458 p.
29. Bartholdy J., Andersen S.I. // Energy Fuels. 2000. V. 14. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1021/ef990121o>
30. Seki H., Kumata F. // Energy Fuels. 2000. V. 14. № 5. P. 980. <https://doi.org/10.1021/ef000009m>

УДК 665.658.2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ФРАКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ АДДИТИВНЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Д. Е. Айтбекова<sup>1,\*</sup>, М. И. Байкенов<sup>1,\*\*</sup>, Н. Ж. Балпанова<sup>1,\*\*\*</sup>, А. Тусипхан<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Г. Г. Байкенова<sup>2,3,\*\*</sup>, Т. А. Яркова<sup>4,\*\*\*\*\*</sup>, А. М. Гюльмалиев<sup>5,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, 100009 Караганда, Республика Казахстан

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет, 454080 Челябинск, Россия

<sup>4</sup> ФГБОУ ВО Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, 117997 Москва, Россия

<sup>5</sup> ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: darzhan91@mail.ru

\*\*e-mail: murzabek\_b@mail.ru

\*\*\*e-mail: nazerke\_90@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: almas\_kz\_22@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: tat772003@list.ru

\*\*\*\*\*e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.08.2020 г.

После доработки 15.08.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Приведены результаты расчета термодинамических функций фракции первичной каменноугольной смолы с температурой выкипания до 300°C для моделирования продуктов гидрогенизации с помощью аддитивного метода. На модельных реакциях гидрирования *o*-крезола показано, что в области температур 700 К реакция гидрирования ароматического кольца более вероятна, чем гидрогенолиз связи метильных и гидроксильных групп с ароматическим кольцом. Для суммарного состава каменноугольной смолы с температурой выкипания до 300°C, с учетом аддитивности термодинамических функций, в интервале температур 298–1000 К вычислены теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Показано, что полученные данные могут быть использованы при моделировании процесса гидрогенизационной переработки фракции первичной каменноугольной смолы.

Ключевые слова: термодинамические функции, тяжелое углеводородное сырье, первичная каменноугольная смола, гидрогенизация, аддитивный метод

DOI: 10.31857/S0023117721030038

Одной из главных проблем коксохимической промышленности является образование в большом количестве первичной смолы из каменных углей (2–18%), которую не удается утилизировать в полном объеме [1]. Один из способов переработки образующейся смолы – гидрогенизационные процессы, продукты которых являются сырьем для дальнейших химических превращений в востребованные на рынке соединения.

Для термодинамических исследований углехимических процессов, в частности гидрогенизационной переработки угля, первичной каменноугольной смолы (ПКС) и ее фракций в широком температурном диапазоне, необходимо иметь данные по значению термодинамических функций, таких как теплоемкость, энтальпия, энтро-

пия, свободная энергия Гиббса. Один из теоретических методов расчета этих функций предложен в работе [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была использована фракция с концом кипения 300°C, которую отбирали из каменноугольной смолы дистилляционной разгонкой. Каменноугольная смола была получена в процессе коксования угля на предприятии АО “ШубаркольКомир” (Республика Казахстан, г. Караганда).

Хромато-масс-спектрометрический анализ фракций проводили на газовом хроматографе фирмы *AgilentTechnologies 7890A* с масс-спектрометриче-

ским детектором 5975С. Для анализа использовалась подвижная фаза SE марки А, хроматографическая колонка HP-5HS, длина которой 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина адсорбента внутри капилляра 0.25 мкм. Температура колонки изменялась равномерно от 60 до 300°C с течением времени; гелий подавался со скоростью 8 мл/с.

Образец вводили в колонку автосемплером 7683В объемом 1 мкл. После разделения в колонке исследуемый образец поступал в ионизационную камеру масс-спектрометра. В камере, по мере поступления, молекулы разбиваются на осколки электронным ударом энергией 70 эВ, при температуре 250°C. Осколки, вытянутые из ионизационной камеры электростатическим полем, поступали в квадрупольный конденсатор, с помощью которого получали масс-спектры компонентов исследуемого образца.

Хроматограммы и масс-спектры обрабатывали с помощью программы MSDChemStationE02.00.493. Для идентификации веществ по масс-спектрам использовали базу данных масс-спектров NIST-8.

Расчет термодинамических функций проводили аддитивным методом, разработанным в [2–4]. Расчет проводили по набору параметров, учитывающих гибридные состояния углеродных атомов и числа атомов водорода, связанных с ними химической связью. Метод позволяет рассчитать температурную зависимость термодинамических функций в интервале от 298 до 1000 К для углеводородов произвольной структуры. Термодинамические функции молекул представляются в следующем виде:

$$\Phi_{\mu} = \sum_{\mu} f_{\mu}, \quad (1)$$

где  $f_{\mu}$  – величина свойства  $\Phi$ , приходящаяся на  $\mu$ -й тип структурной группы.

Расчет температурной зависимости  $C_p$  фрагментов проводился по квадратичной функции:

$$C_i^f(C_i^j) = a + bT + cT^2, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – эмпирические коэффициенты.

Изменения энтальпии  $\Delta H_M$  и энтропии  $\Delta S_M$  молекулы  $M$  в зависимости от температуры вычислялись по следующим формулам:

$$\Delta H_M(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{pM}(T) dT;$$

$$\Delta S_M(T) = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{pM}(T) d(\ln T). \quad (3)$$

С учетом (2) из формул (3) имеем

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \alpha(T - 298) + \frac{\beta}{2}[T^2 - 298^2] + \frac{\gamma}{3}[T^3 - 298^3];$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_{298} + \alpha \ln \frac{T}{298} + \beta(T - 298) + \frac{\gamma}{2}[T^2 - 298^2], \quad (4)$$

где  $\alpha = \sum_{\mu} a_{\mu}$ ;  $\beta = \sum_{\mu} b_{\mu}$ ;  $\gamma = \sum_{\mu} c_{\mu}$ .

Свободная энергия Гиббса  $\Delta G$  вычислялась по формуле

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T). \quad (5)$$

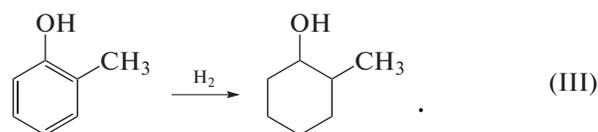
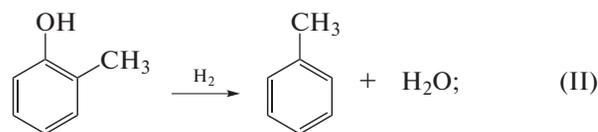
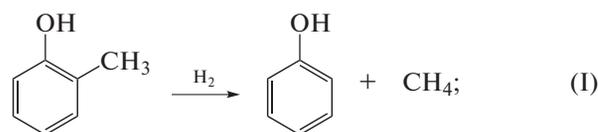
Для расчета термодинамических функций фракции первичной каменноугольной смолы с концом кипения 300°C использовались количественные данные элементного состава и функциональных групп фракции ПКС.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследования на примере молекулы фенола проведено сравнение результатов расчета аддитивным методом термодинамических функций с литературными данными. В табл. 1 приведены полученные результаты аддитивного метода расчета теплоемкости, энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса в сравнении с литературными данными [5].

Представленные в табл. 1 данные показывают, что аддитивный метод удовлетворительно воспроизводит температурную зависимость термодинамических функций в широком интервале температур.

Поскольку именно крезолы составляют значительную часть (26%) фракции первичной каменноугольной смолы с концом выкипания до 300°C, то в качестве модельного углеводорода был выбран *o*-крезол:



В табл. 2 приведены значения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  компонентов реакций I–III (основные реакции гидрогенизации первичной каменноугольной смолы: I – деалкилирование, II – дегидроксилирование, III – гидрирование).

На рис. 1 представлены зависимости логарифма константы равновесия реакций I–III от темпе-

**Таблица 1.** Сравнение результатов аддитивного метода расчета термодинамических функций молекулы фенола (в газовом состоянии) с литературными данными

$T, K$	$C_p, \text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$		$\Delta H, \text{кДж}/\text{моль}$		$S, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$		$\Delta G, \text{кДж}/\text{моль}$	
	[5]	метод *	[5]	метод *	[5]	метод *	[5]	метод *
298	103.62	90.73	-96.42	-82.69	315.81	338.46	-32.91	-25.5
300	104.25	91.27	-96.51	-82.81	316.48	339.05	-32.53	-25.16
400	135.86	117.5	-100.9	-88.8	350.94	369.02	-10.51	-6.16
500	161.78	140.3	-104.3	-94.08	384.14	397.75	12.51	15.24
600	182.29	159.6	-106.9	-98.85	415.5	425.09	36.09	38.23
700	198.62	175.5	-108.9	-103.2	444.89	450.92	60.12	62.17
800	211.94	187.9	-110	-107.1	472.27	475.2	84.32	86.42
900	222.99	196.8	-111.5	-110.7	497.89	497.89	108.8	110.32
1000	232.33	202.2	-112.2	-114.2	521.88	518.95	133.3	133.22

\* Аддитивный метод расчета.

**Таблица 2.** Энергия Гиббса для компонентов реакций I–III при различных температурах для состояния идеального газа,  $\Delta G$  (кДж/моль)

$T, K$	<i>o</i> -Крезол [5]	Фенол [5]	Метан [5]	Толуол [5]	Вода [5]	2-Метил-циклогексанол*
298	-37.10	-32.90	-50.87	122.09	-228.77	-83.10
300	-36.51	-32.50	-50.70	122.55	-228.68	-81.68
400	-4.86	-10.50	-42.16	147.79	-224.08	-7.82
500	28.01	12.52	-32.87	174.59	-219.22	70.45
600	61.63	36.09	-23.07	202.31	-214.20	151.63
700	95.84	60.12	-12.81	230.73	-209.01	234.24
800	130.34	84.32	-2.35	259.50	-203.69	316.79
900	165.09	108.80	8.33	288.60	-198.29	397.77
1000	199.92	133.30	19.18	317.82	-192.76	475.67

\* Аддитивный метод расчета.

ратуры. Анализ графика показывает, что в области температур  $T = 700 \text{ K}$  реакция гидрирования термодинамически более вероятна, чем реакции dealкилирования и дегидроксилирования.

Аддитивный метод также может быть применен и для расчета термодинамических функций тяжелого сырья сложного состава [4]. Для органических соединений, состоящих из атомов элемен-

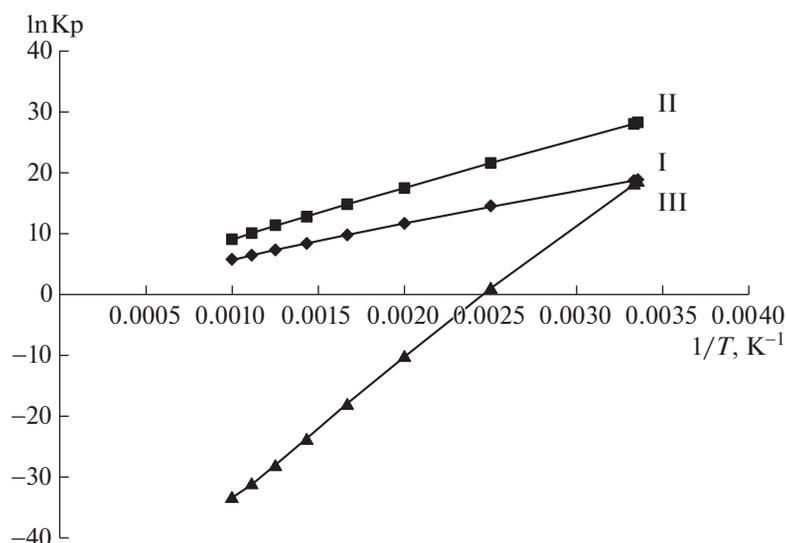
**Рис. 1.** Зависимость  $\ln K_p$  реакций I, II и III от величины, обратной температуре,  $1/T$ .

Таблица 3. Индивидуальный химический состав фракции ПКС до 300°C

Соединение	Количество, %	Соединение	Количество, %
Фенол	10.87	1-Гексадецен	0.48
Этоксibenзол	0.54	Гексадекан	1.75
1,2-Диэтилбензол	0.35	1,6-Диметил-4-(1-метилэтил)-нафталин	1.4
Индан	0.30	Гептадекан	1.73
2-Метилфенол	8.41	Октадекан	1.48
3-Этилфенол	4.64	Нонадекан	1.16
4-Метилфенол	17.69	Эйкозан	1.46
Ундекан	0.28	2,3-Диметил-2-циклопентен-1-он	0.18
2,6-Диметилфенол	0.88	2,3-Дигидро-1,2-диметил-1Н-инден	0.17
2-Этилфенол	6.21	3-Метил-1,2-бензолдиол	0.26
2,4-Диметилфенол	6.36	2,3-Дигидро-5,6-диметил-1Н-инден	0.31
2,3-Диметилфенол	0.70	4-Метил-1,2-бензолдиол	0.16
3,4-Диметилфенол	0.25	3-Метил-4-изопропилфенол	0.16
Нафталин	0.62	4-Метокси-1,3-бензолдиамин	0.62
Додекан	0.52	2,3-Дигидро-1Н-инден-5-ол	0.33
5,6-Диметил-1Н-бензимидазол	0.26	4-(2-Бутенил)-1,2-диметилбензол	0.54
2-Этил-1Н-бензимидазол	0.75	6-Метил-4-инданол	0.64
2-Этил-5-метилфенол	1.72	1,2,3,4-Тетраметил-4-(1-метилэтиленил)-бензол	0.33
2-Этил-4-метилфенол	0.97	2-Изопропил-3,6-диметилпиразин	0.14
1-Этил-4-метоксибензол	0.85	3,4-Дигидро-2,2-диметил-2Н-1-бензопиран	0.16
3-Этил-5-метилфенол	2.84	1,7-Диметилнафталин	0.16
2,4,6-Триметилфенол	1.33	p-(1-Этилвинил)-анизол	0.14
1-Тридецен	0.41	2,3,6-Триметилнафталин	0.55
Тридекан	1.74	1-Нафталенол	0.37
1-Метилнафталин	0.50	2-Нафтилкарбамат	0.16
1-(2-Бутенил)-2,3-диметилбензол	0.37	2,3-Дигидро-3,3,5,7-тетраметил-1Н-инден-1-он	0.22
2-Метилнафталин	1.99	1,4,6-Триметилнафталин	0.16
2-Тетрадецен, (Е)-	0.37	1,6,7-Триметилнафталин	0.49
Тетрадекан	1.62	2-Метил-1,1'-бифенил	0.18
1-Этилнафталин	0.21	2-Метил-1-нафталенол	0.34
2,6-Диметилнафталин	0.86	4-Метил-дibenзофуран	0.21
2,3-Диметилнафталин	1.19	Е-14-Гексадеценаль	0.19
1,3-Диметилнафталин	0.26	Z-5-Нонадецен	0.21
1,6-Диметилнафталин	0.78	Е-15-Гептадеценаль	0.16
1-Пентадецен	0.66	Генэйкозан	0.64
Пентадекан	1.82	Тетракозан	0.22
2,6,6-Триметил-1-(3-метил-1,3-бутадиенил)-1,3-циклогексадиен	0.37	1-Метил-7-(1-метилэтил)-фенантрен	0.26
		Неидентифицированные	1.39

тов С, Н, N, O, S с брутто-формулой  $C_xH_yN_mO_nS_z$ , где  $x = C(\%)/12$ ,  $y = H(\%)$ ,  $m = N(\%)/14$ ,  $n = O(\%)/16$ ,  $z = S(\%)/32$ , молекулярная масса  $M$ , вычисленная по округленным атомным массам, равна [6]:

$$12n_C + n_H + 14n_N + 16n_O + 32n_S = M, \quad (6)$$

здесь  $n_C = x$ ;  $n_H = y$ ;  $n_N = m$ ;  $n_O = n$ ;  $n_S = z$ .

Данные хромато-масс-спектрометрического анализа фракции первичной каменноугольной смолы до 300°C приведены в табл. 3.

На основе полученных данных индивидуального химического состава были рассчитаны элементный и фрагментарный состав (табл. 4), молекулярная масса фракции ПКС до 300°C.

**Таблица 4.** Результаты расчета количества атомов и структурных параметров на 1 моль фракции ПКС до 300°C

Структурный параметр	Количество, моль	Структурный параметр	Количество, моль
C	8.743	—O—	0.031
H	11.846	—S—	—
N	0.035	—NH—	0.034
O	0.791	>C =	2.029
S	—	HC=	3.757
—OH	0.760	>C<	0.007
—NH <sub>2</sub>	0.001	>CH-	0.046
—COOH	—	H <sub>2</sub> C<	1.672
—SH	—	H <sub>3</sub> C-	1.240

**Таблица 5.** Термодинамические функции фракции ПКС до 300°C

T, K	C <sub>p</sub> , кДж/(моль·K)	ΔH, кДж/моль	S, кДж/(моль·K)	ΔG, кДж/моль
298	156.17	—125.65	460.10	8.83
300	157.07	—125.86	461.15	9.67
400	199.75	—135.46	512.31	54.19
500	237.34	—143.68	561.01	102.69
600	269.83	—150.66	607.23	153.92
700	297.23	—156.53	650.95	206.63
800	319.53	—161.44	692.15	259.56
900	336.73	—165.53	730.83	311.46
1000	348.84	—168.96	766.98	361.09

По данным табл. 4 брутто-формула 1 моля фракции первичной каменноугольной смолы до 300°C может быть представлена в виде: C<sub>8,74</sub>H<sub>11,85</sub>N<sub>0,035</sub>O<sub>0,79</sub> (M = 130 г/моль).

В рамках принятых структурных параметров невозможно однозначно различать изомеры и формы конденсации “среднестатистической структурной единицы”. Однако можно утверждать, что термодинамические функции всевозможных структур, удовлетворяющих данным табл. 4, будут иметь близкие значения, как в случае изомеров [4].

Термодинамические функции фракции ПКС до 300°C, вычисленные аддитивным методом, приведены в табл. 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что аддитивные методы расчета термодинамических функций, не требующие экономических затрат на эксперимент, могут быть использованы для предварительной оценки тепловых характеристик, особенно при моделировании направленности и вероятности протекания типичных реакций переработки сложных органических систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глуценко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М.: Металлургия, 1996. 296 с.
2. Gyulmaliev A.M., Popova V.P., Romantsova I.I., Krichko A.A. Calculation of thermodynamic function of coal liquids // Fuel. 1992. V. 71. № 11. P. 1329–1333. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90062-S](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90062-S)
3. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Московский государственный горный университет, 2003. 556 с.
4. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кубрин Н.А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 584. [Petroleum Chemistry, 2016. V. 56. № 9. P. 805. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090073> <https://doi.org/10.7868/S0028242116060071>
5. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
6. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2018. № 2. С. 17. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 2. P. 73. <https://doi.org/10.3103/S036152191802012X> <https://doi.org/10.7868/S0023117718020044>

УДК 66.061.35

## ЭКСТРАКЦИЯ СУММАРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА *KIVITER* МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНОМ

© 2021 г. Е. Н. Баэрндс<sup>1,\*</sup>, Л. С. Григорьева<sup>2,\*\*</sup>, Н. Н. Остроухов<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> *VKG OIL AS, 30328 Кохтла-Ярве, Эстония*

<sup>2</sup> *Вирумааский колледж ТТУ, 30322 Кохтла-Ярве, Эстония*

*\*e-mail: safety777@gmail.com*

*\*\*e-mail: larisa.grigorieva@ttu.ee*

*\*\*\*e-mail: nikolai.ostrouhhov@vkg.ee*

Поступила в редакцию 12.12.2020 г.

После доработки 02.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Изучен процесс экстракции метилизобутилкетонем водорастворимых суммарных алкилрезорцинов из подсмольной воды сланцехимического производства *Kiviter*. Рассмотрено влияние объемного соотношения контактирующих фаз, времени и скорости перемешивания, температурного режима, а также исходной концентрации суммарных фенолов на степень их извлечения. Получена максимальная степень извлечения 99%. Показаны преимущества метилизобутилкетона (МИБК) перед бутилацетатом (БА), который используют на действующем производстве.

Ключевые слова: *экстракция, водорастворимые суммарные алкилрезорцины, метилизобутилкетон, бутилацетат, подсмольная вода*

DOI: 10.31857/S002311772103004X

Высокотехнологичная комплексная переработка сланца с целью получения сырья для химической продукции, в том числе индивидуальных сланцевых алкилрезорцинов, поликонденсационных смол и т.д., не теряет своей актуальности.

Фенолы сланцеперерабатывающего производства *VKG OIL AS* (Эстония) представлены алкилпроизводными резорцина (РЗ). Различают масло- и водорастворимые фенолы, которые накапливаются в технических стоках на разных этапах переработки сырья и получения товарных продуктов. Уникальность сланцевых алкилрезорцинов (АР) обусловлена их природным происхождением. На мировом рынке не найдено аналогов таких многоатомных фенолов [1].

Основным источником суммарных водорастворимых фенолов ( $\Sigma\text{Ф}$ ) являются подсмольные воды *Kiviter*. Содержание водо- и маслорастворимых фенолов – более 5.4 кг/т сухого сланца, из них 1.5 кг/т сырья приходится на 5-метилрезорцин (5-МР). Одноатомные фенолы составляют примерно 3% от водорастворимых фенолов [2]. Фенолы, образующиеся при термической переработке сланца (450–500°C), в конденсационной системе распределены между смолой и смоляной водой. После очистки от масел средняя концен-

трация водорастворимых  $\Sigma\text{Ф}$  в подсмольных водах находится в интервале от 6 до 11 г/л. Фенольную воду (ФВ) направляют на установку дефеноляции, затем проводят биологическую очистку обезфеноленной воды.

Кроме суммарных фенолов сланцевые производственные воды содержат сернистые соединения, свободный аммиак, летучие и связанные соли аммония. В подсмольных водах присутствует небольшое количество уксусной кислоты, кетон и других химических примесей.

Негативное влияние фенолсодержащих вод на окружающую среду проявляется в поглощении растворенного кислорода, что нарушает экосистему живых организмов. Фенольные соединения токсичны уже при низких концентрациях. Токсичность зависит от их строения, растворимости в воде, летучести и других особенностей. Сброс фенольных вод на очистные сооружения и в водоемы без предварительного обезфеноливания недопустим.

Наиболее эффективный способ очистки сланцевых подсмольных вод с концентрацией  $\Sigma\text{Ф}$  более 2 г/л – их экстракция органическими растворителями [3]. На установке дефеноляции *Kiviter* обезвреживание сточных вод проводят в полых

колоннах распылительного типа. В качестве экстрагента используют технический БА – смесь бутилацетата и изобутилацетата (ИБА). При температуре до 40°C степень обесфеноливания достигает 92–97% [3]. Процесс гидролиза БА во время его регенерации сопровождается выделением уксусной кислоты, что приводит к потерям БА и повышает коррозию оборудования. В процессе используют острый пар, что также способствует гидролизу. Применение глухого пара позволяет избежать разбавления разделяемой смеси водой. Однако обогрев глухим паром предполагает увеличение энергетических затрат вследствие низкого коэффициента теплопередачи.

Указанные причины требуют замены (частичной или полной) БА другим эффективным экстрагентом, не склонным к гидролизу. Выбор растворителя, который отвечает нормативным, производственным и экономическим критериям, приобретает первостепенное значение.

В [4–8] приведены данные для технических вод коксохимического производства, содержащих фенол, двух- и трехатомные фенолы. В качестве экстрагентов рекомендуют БА, МИБК, диизопропиловый эфир (ДИПЭ), метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и их смеси с различными добавками.

В [4] предложено проведение экстракции фенолов из сточных вод смесью следующего состава, мас. %: метилизобутилкетон (60–99) – анизол (1–40) – мезитилен (0–20). Отмечено, что использование указанной смеси оказывает положительный эффект на снижение общего показателя ХПК обесфеноленной воды. Добавление мезитилена приводит к уменьшению остаточной концентрации МИБК в очищенной воде. При этом степень экстракции фенолов остается постоянной.

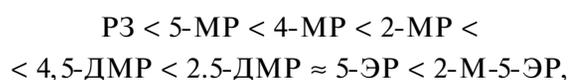
Согласно [5], фенолы экстрагируют из фенолсодержащих сточных вод с помощью двух растворителей *A* и *B*. В качестве *A* предложены: МИБК, БА, ИБА, смесь кетон-эфир. Растворителем *B* могут быть: ДИПЭ, этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) или трет-амилэтиловый эфир (ТАЭЭ).

В [6, 7] изучен процесс извлечения водорастворимых фенолов экстракцией МИБК и ДИПЭ. Объектом исследования служила ФВ коксохимического производства. Значения  $K_D$  для системы ФВ – МИБК определены при температурах: 30, 50, 75°C, концентрации растворенных фенолов в исследуемой воде 1.5–3.0 г/л. Показано, что для извлечения фенолов из технических вод достаточно количества МИБК, взятого по отношению к воде  $\text{МИБК/ФВ} = r_{\text{мас}} \geq 0.14$  (двухатомных) и  $\geq 0.4$  (трехатомных). Массовый расход ДИПЭ при достижении той же степени выделения двухатомных и трехатомных фенолов из сточных вод значительно больше:  $r_{\text{мас}} \geq 1.4$  и  $\geq 8$  соответственно. Активность МИБК и ДИПЭ по отношению к

двухатомным фенолам и фенолу обусловлена способностью фенольной гидроксильной группы (ОН) к образованию водородной связи с кислородом карбонильной группы кетона (C=O) и эфира (C–O). Водородная связь с карбонильным кислородом МИБК прочнее, поэтому ДИПЭ для очистки сточных вод коксохимического производства. МИБК можно регенерировать путем вакуумной дистилляции.

В [8] отмечено, что ДИПЭ легко образует взрывоопасные пероксиды. В отличие от него МТБЭ пероксидов не образует. Эффективность МТБЭ в значительной степени выше показателей ДИПЭ и диэтилового эфира (ДЭЭ), предлагаемых в качестве экстрагентов двухатомных фенолов (резорцина, пирокатехина, гидрохинона). В подсмольной воде сланцехимического производства указанные соединения содержатся в незначительном количестве.

Закономерности распределения сланцевых алкилрезорцинов при экстракции БА, ДИПЭ и их смесью изучены в [9]. Исследованы образцы подсмольной воды с концентрацией суммарных водорастворимых фенолов 10–12 кг/м<sup>3</sup>. Экстракция была проведена при 20, 40, 60°C, изменении объема БА в смеси с ДИПЭ от 0 до 100% с различным количеством экстрагента. Показано, что повышение температуры приводит к уменьшению коэффициента распределения  $K_D$  суммарных фенолов. Увеличение объемной доли БА в экстрагирующей смеси способствует более высокому значению  $K_D$ . Алкилрезорцины имеют различные коэффициенты распределения. Степень извлечения сланцевых алкилрезорцинов БА, ДИПЭ или их смесью увеличивается в ряду:



где P3 – резорцин, 5-МР – 5-метилрезорцин, 4-МР – 4-метилрезорцин, 2-МР – 2-метилрезорцин, 4,5-ДМР – 4,5-диметилрезорцин, 2,5-ДМР – 2,5-диметилрезорцин, 5-ЭР – 5-этилрезорцин, 2-М-5-ЭР – 2-метил-5-этилрезорцин.

Результаты предварительного исследования экстракции сланцевых водорастворимых ΣФ МИБК представлены в [10]. Установлено, что МИБК имеет ряд преимуществ по сравнению с БА, а именно: он способен извлекать из воды не только фенолы, но и другие органические соединения, снижая химическое потребление кислорода (ХПК). Этот экстрагент не склонен к гидролизу. Методом экстракции суммарных фенолов МИБК при их содержании в подсмольной воде 3.0–6.3 г/л получена степень извлечения 93–99%. Отмечено, что изменение показателя рН водной фазы не оказывает влияния на качество экстракции.

**Таблица 1.** Состав и содержание основных АР в подсмольной воде производства *Kiviter*

Содержание фенолов в подсмольной воде, г/л						
РЗ	2-МР	5-МР	4-МР + 2,5-ДМР	5-ЭР + фенол	4,5-ДМР	ΣФ
0.611	0.121	4.308	1.275	1.116	1.982	9.414
0.751	0.146	4.087	1.314	1.452	2.130	9.880
0.664	0.126	4.811	1.511	1.360	2.256	10.727
0.775	0.229	4.904	1.632	1.386	2.277	11.203
0.928	0.598	5.171	2.342	1.573	3.458	14.070
1.179	0.730	6.587	2.752	1.612	3.584	16.444

**Таблица 2.** Характеристики ФВ и метод экстракции (экстрагент МИБК)

№ образца ФВ	Плотность ФВ при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Содержание ΣФ в день отбора, г/л	Метод экстракции	Содержание ΣФ на 4-й день хранения, г/л
1	0.998	9.41	Экстракция одноступенчатая	9.0*
2	0.999	9.88	То же	9.6*
3	1.001	11.20	Экстракция одноступенчатая, многоступенчатая по способу А	10.7*
4	1.003	14.07	Экстракция одноступенчатая	—
5	1.005	16.44	Экстракция многоступенчатая по способам А и Б	—

\* Без существенных изменений подсмольная вода может храниться без доступа света не более 3–4 дней при температурах 0–5°C.

Проведен сравнительный анализ состава промышленных сточных вод коксохимического и сланцехимического производств, а также применяемых для их обесфеноливания экстрагентов. Промышленное применение экстрагирующих смесей усложняет технологическую схему и приводит к повышению стоимости конечного продукта. Изучение влияния различных факторов на выделение суммарных водорастворимых сланцевых алкилрезорцинов производства *Kiviter* экстракцией МИБК, определение их оптимальных значений – цель данной работы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы пять образцов технической фенольной воды *Kiviter* с разной концентрацией суммарных фенолов – от 9 до 16 г/л. Состав, характеристики ФВ и метод экстракции (одноступенчатая и многоступенчатая) представлены в табл. 1, 2. Извлечение ΣФ МИБК проводили при температурах 30–40°C. Независимо от метода расчетные количества исходной ФВ и МИБК, необходимые для проведения одного опыта, подогревали на водяной бане до выбранной температуры экстракции. Отклонения температуры в ходе эксперимента составляли ±2°C. Гидродинамические показатели процесса в рамках поставленной задачи не рассматривались.

*Одноступенчатую экстракцию* проводили с использованием мешалки *Ika Eurostar 20 Digital* и элемента *R 1342* пропеллерного типа в соответствии с руководством и рекомендациями [11, 12].

Отмеренные мерным цилиндром объемы воды и экстрагента переносили в химический стакан, помещенный в водяную баню. После смешивания экстрагента и ФВ в определенном соотношении, поддерживая необходимую температуру опыта, проводили экстракцию с фиксированным числом оборотов в течение выбранного цикла: время перемешивания ( $\tau_{mix}$ , мин) + время отстаивания ( $\tau_{set}$ , мин). После окончания цикла отбирали пробы экстракта и рафината для качественного анализа методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и рефрактометрии. При необходимости цикл ( $\tau_{mix} + \tau_{set}$ ) повторяли. Экстракцию продолжали в этом же стакане, сохраняя постоянными все параметры процесса.

После  $\tau_{set}$  повторно отбирали пробы экстракта и рафината для анализа. Аналогично проводили серию опытов в цикле ( $\tau_{mix} + \tau_{set}$ ) несколько раз в зависимости от полученных результатов. На основе предварительных данных, полученных методом рефрактометрии и ТСХ, осуществляли количественный анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Результаты одноступенчатой экстракции были использованы в расчетах многоступенчатой экстракции. Способы многоступенчатой экстракции исследованы для определения эффективности МИБК и оптимизации процесса в практических условиях.

Метод *многоступенчатой экстракции* изучен по схемам прямоочного и фракционного экстрагирования (способы А и Б), описанных подробно в [13].

В способе А (*Ika Eurostar 20 Digital*, элемент *R 1342*) для каждой стадии экстрагент был разделен на равные части по количеству предполагаемых ступеней экстракции в соответствии с выбранным объемным соотношением фаз. Экстракцию проводили при постоянном числе оборотов механической мешалки в течение определенного цикла ( $\tau_{mix} + \tau_{set}$ ), мин. На каждой стадии при окончании  $\tau_{set}$  фазы экстракта и рафината разделяли в теплоизолированной делительной воронке. Отбирали пробы фаз для анализа. Затем количественно определяли содержание в них сланцевых АР: в экстракте – методом ВЭЖХ, в рафинате – методом спектрофотометрии. Объем пробы рафината составлял 1 мл.

В способе Б (магнитная мешалка *Ika RET basic safety control*, элемент *Ikaflon 30*) для каждой стадии перемешивания исходную воду и экстрагент разделяли на равные части по числу предполагаемых ступеней. Экстракцию проводили в течение определенного временного (мин) цикла ( $\tau_{mix} + \tau_{set}$ ) при фиксированных температуре и числе оборотов ( $n$ ). Отмеренные мерным цилиндром объемы ФВ и МИБК переносили в химический стакан, помещенный на разогретую до температуры опыта магнитную мешалку. Отстаивание и разделение фаз проходило в одном сосуде. При достижении  $\tau_{set}$  экстракт, отделенный в полном объеме с помощью градуированной пипетки, переносили в следующий химический стакан с подготовленной исходной ФВ. В первый (предыдущий) стакан с частично экстрагированной водной фазой доливали свежую порцию приготовленного экстрагента. Экстракцию продолжали при постоянных выбранных условиях. В результате многократных переносов получали равное число разделенных фаз экстракта и рафината. Количественный анализ фаз на содержание в них сланцевых фенолов проводили ВЭЖХ – в экстракте, спектрофотометрически – в рафинате.

### АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Перед проведением каждой серии экспериментов были измерены ареометром плотности МИБК и образца ФВ по стандартным методикам производства *Kiviter* при 20°C.

Для качественной оценки процесса экстракции выбраны методы рефрактометрии и ТСХ – наиболее быстрые и доступные. Коэффициенты рефракции  $n_d^{20}$  определяли с помощью автоматического прибора *Rudolph Research J57*. Степень насыщения экстрактов алкилпрезорцинами изучена на основании прироста их показателя  $n_d^{20}$  по отношению к №  $n_d^{20} = 1.3972$  для МИБК, используемого в конкретном эксперименте.

Для ТСХ применяли пластины: *SilicaGel/TLC cards Fluka 60*. Элюентом служила смесь, об. %: толуол ( $C_7H_8$ ) – 70, ацетонитрил ( $CH_3CN$ ) – 30; проявителем – 1%-ный раствор пероксидисульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Пластины с полученными хроматографическими пятнами были отсканированы в области видимого спектра и обработаны с помощью компьютерной программы *Sorbfil*. Стандартом выбран 5-МР, так как в подсмольной воде его содержание ~30%.

Количественный анализ подсмольной воды и экстрактов осуществлен методом ВЭЖХ. Жидкостной хроматограф *Knauer Smartline* имеет спектрофотометрический детектор *UV 250*, хроматографическую колонку *Adsorbosphere XL ODS 5μ* с внутренним диаметром 4.6 мм, длиной 250 мм, которая заполнена обращенно-фазовым сорбентом с размером частиц 5 мкм и привитыми группами C18. Замер оптической плотности проведен при длине волны 254 нм. Защитная предколонка *Adsorbosphere XL C18 5μ* имеет внутренний диаметр 3.0 мм и длину 7.5 мм. В качестве элюента использован 20%-ный раствор  $CH_3CN$  в деионизированной воде. С помощью компьютерной программы *DataApex Clarity* произведен автоматический расчет содержания  $\Sigma\Phi$  в анализируемых образцах. Компонентный состав идентифицированных АР получен в соответствии с внутренней методикой, используемой на производстве *Kiviter*.

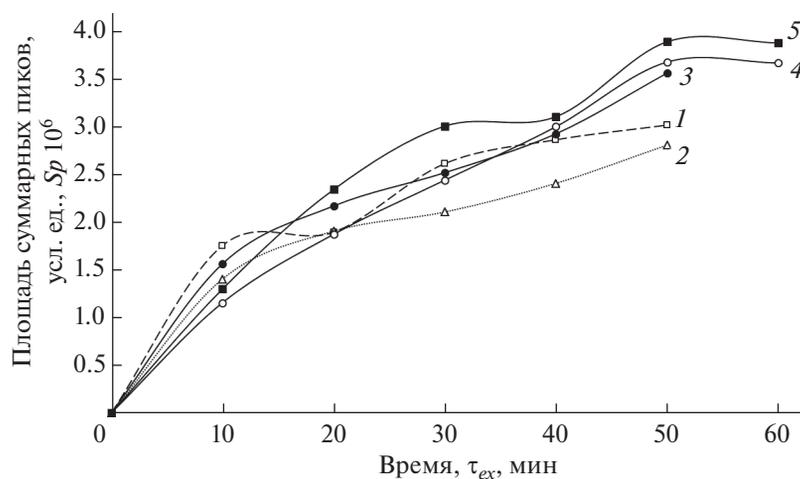
Содержание остаточных водорастворимых фенолов в рафинатах количественно определяли на спектрофотометре *Camspec UV-Vis M501* со спектральным диапазоном волн  $\lambda = 190–1100$  нм. Для снятия спектров при  $\lambda_{max} = 290$  нм использовали кварцевые кюветы,  $l = 10$  мм.

Оценку экстрагирующей способности МИБК проводили на основании расчета коэффициента распределения  $K_D$  суммарных АР по формуле

$$K_D = \frac{C_o}{C_w},$$

где  $C_o$  – суммарная аналитическая концентрация вещества в органической фазе, г/л,  $C_w$  – суммарная аналитическая концентрация вещества в водной фазе после экстракции, г/л [13, 14].

При высоких равновесных концентрациях фенолы в растворах часто могут находиться в ассо-



**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения  $\Sigma\Phi$  от времени экстракции для различного объемного соотношения контактирующих фаз МИБК/ФВ: 1 –  $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $r_v = 1/5$ ,  $n = 100 \text{ мин}^{-1}$ ; 2 –  $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $r_v = 1/5$ ,  $n = 120 \text{ мин}^{-1}$ ; 3 –  $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $r_v = 1/5$ ,  $n = 150 \text{ мин}^{-1}$ ; 4 –  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $r_v = 1/6$ ,  $n = 150 \text{ мин}^{-1}$ ; 5 –  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $r_v = 1/8$ ,  $n = 150 \text{ мин}^{-1}$ .

цированном состоянии, поэтому определение константы распределения фенольных производных ( $K$ ) затруднено [15]. Повышенное содержание фенолов в водной фазе способствует их димеризации в органической фазе. Вследствие этого коэффициент распределения ( $K_D$ ) будет большой при неравенстве  $K \neq K_D$ . Если образование димеров происходит в водной фазе, то  $K_D$  имеет малые значения. При небольших концентрациях фенолов в фазах димеризации не происходит и соблюдается закон Нернста ( $K \approx K_D$ ), справедливый для идеальных растворов. При определении  $K_D$  часто используют отношение общих концентраций вещества в фазах [16].  $K_D$  – показатель эффективности достижения равновесия в экстракционной системе. В отличие от константы распределения ( $K$ ) он зависит от условий экстракции, которые могут быть отрегулированы.

Степень извлечения суммарных водорастворимых сланцевых фенолов рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{x_o}{x_{pw}} \times 100,$$

где  $\varepsilon$  – степень экстракции  $\Sigma\Phi$  из подсмольной воды, %;  $x_o$  – количество  $\Sigma\Phi$ , перешедших в органическую фазу, г;  $x_{pw}$  – количество  $\Sigma\Phi$  в подсмольной воде, г.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Одноступенчатая экстракция с перемешиванием.* Информация о проведении экстракции сланцевых  $\Sigma\Phi$  с перемешиванием в лабораторных условиях отсутствует. Для извлечения целевых

компонентов, в основном, применяют встряхивание в делительных воронках. Показатель pH, компонентный состав ФВ, температура процесса, время контакта фаз, способ перемешивания и др. могут оказывать воздействие на качество экстракции как положительное, так и отрицательное. Во время эксперимента изучено влияние следующих факторов на эффективность извлечения суммарных фенолов из технических вод производства *Kiviter*:

- $r_v$  – объемное соотношение фаз (в работе принято МИБК/ФВ),
- $t$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ,
- $n$  – скорость перемешивания,  $\text{мин}^{-1}$ ,
- $\tau_{ex}$  – время экстракции, включающее один или несколько циклов ( $\tau_{mix} + \tau_{set}$ ), мин,
- $C_{pw}$  – начальная концентрация  $\Sigma\Phi$  в подсмольной воде, г/л.

Влияние объемного соотношения фаз МИБК/ФВ от 1/1 до 1/8 на степень извлечения сланцевых фенолов рассмотрено параллельно со временем экстракции при 30 и  $40^\circ\text{C}$  для ФВ № 1. Один цикл экстракции (мин) включал перемешивание и отстаивание ( $\tau_{mix} + \tau_{set}$ ) = (5 + 5). Степень насыщения экстрактов  $\Sigma\Phi$  изучена методом ТСХ по изменению суммарных площадей пиков во времени (рис. 1). Как следует из проведенного эксперимента, степень обесфеноливания ( $\varepsilon$ ), равная 99%, достигается при  $40^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{ex} = 50$  мин для  $r_v = 1/5$ . Значения  $\varepsilon$ , % – 88.4 ( $r_v = 1/6$ ) и 78.4 ( $r_v = 1/8$ ) получены экстракцией при  $30^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Следует заметить, что не всегда можно выявить прямую зависимость из-за непостоянства компонентного состава сланцевых АР в исходной ФВ (рис. 1, кривые 1, 2).

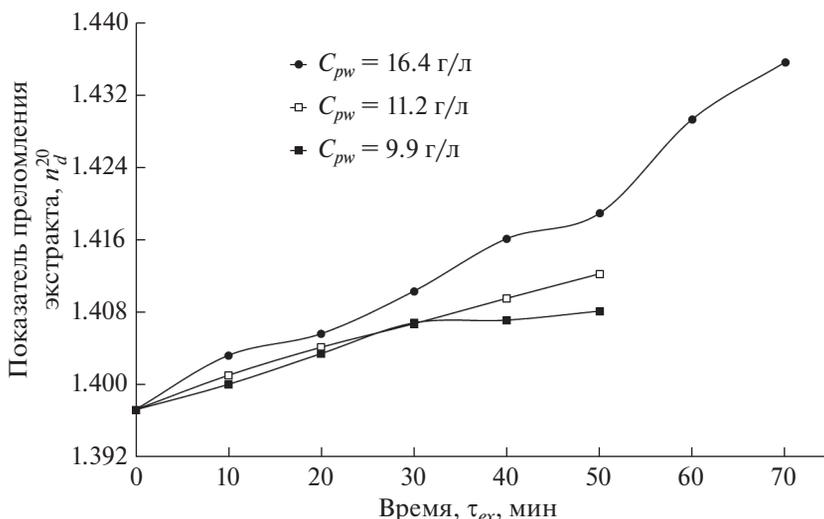


Рис. 2. Изменение показателя преломления экстракта  $n_d^{20}$  во времени для ФВ с различным содержанием сланцевых  $\Sigma\text{Ф}$ .

В ходе выполнения работы определено время экстракции, необходимое для достижения глубокой очистки ФВ, содержащей от 10 до 16 г/л  $\Sigma\text{Ф}$  – образцы №№ 2, 3, 5 (рис. 2). Показано, что проведение экстракции в течение 70 мин позволяет извлечь  $\Sigma\text{Ф}$  из подсмольной воды с  $C_{\text{рв}} = 16.4$  г/л в среднем на 80%. Очевидно, что повышенное содержание фенолов в водной фазе требует увеличения времени экстракции или расхода МИБК. Во избежание значительной длительности процесса возможно варьирование переменных  $\tau_{\text{mix}}$  и  $\tau_{\text{set}}$ , мин для многоступенчатой экстракции.

Исследовано влияние скорости перемешивания в диапазоне 100–260  $\text{мин}^{-1}$  на степень извлечения  $\Sigma\text{Ф}$  при температурах 30°C и 40°C (ФВ № 2). Установлено, что при 30°C,  $n > 200$   $\text{мин}^{-1}$  степень

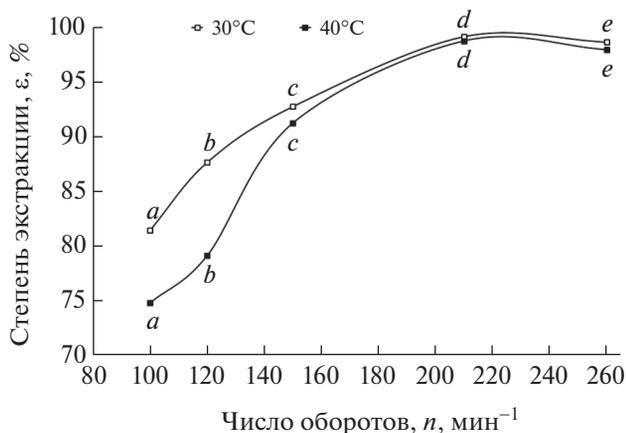


Рис. 3. Зависимость степени извлечения  $\Sigma\text{Ф}$  от скорости перемешивания при различном объемном соотношении фаз МИБК/ФВ:  $a - 1/8$ ,  $b - 1/6$ ,  $c - 1/5$ ,  $d - 1/1$ ,  $e - 1/2.5$ .

извлечения  $\Sigma\text{Ф}$ , в среднем, составляет 99% (рис. 3). Известно, что массообмен проходит с большей скоростью за счет развития поверхности контакта фаз под влиянием дополнительной механической энергии, однако увеличение числа оборотов мешалки целесообразно до некоторого предела. Склонность сланцевой подсмольной воды с повышенным содержанием  $\Sigma\text{Ф}$  ( $> 10$  г/л) к образованию эмульсии ограничивает скорость перемешивания ( $\leq 150$   $\text{мин}^{-1}$ ).

Составлены соответствующие материальные балансы одноступенчатой экстракции  $\Sigma\text{Ф}$  БА и МИБК в расчете на 1000 кг подсмольной воды (ФВ № 4) со средним содержанием  $\Sigma\text{Ф}$  14.0 г/л (рис. 4). Плотность ФВ при 20°C – 1.003 г/см<sup>3</sup>. Учтены взаимные растворимости жидких фаз для каждого экстрагента при  $r_v = 1/5$ . Используются данные: для БА и МИБК [17];  $\epsilon - 97$  (БА) и 99% (МИБК) [10].

Показано, что применение МИБК позволяет добиться качественных и нормативных показателей по содержанию  $\Sigma\text{Ф}$  в очищенной воде, г/л – 0.14 (рис. 4, б). Массовый расход кетона ниже, чем эфира. На практике экстракцию проводят непрерывно. Регенерированный из рафината экстрагент подают повторно в экстракционную колонну. В случае использования БА возникают его потери в результате гидролиза. Несмотря на то что в воду переходит 17.29 кг МИБК (рис. 4, б), этот растворитель можно практически полностью регенерировать. Он не подвержен гидролизу. Бутилацетат с водой образует азеотропную смесь с температурой кипения 90.2°C, состав которой (мас. %) – 28.7 БА и 71.3 воды; азеотроп МИБК – вода содержит (мас. %) 75.7 МИБК и 24.3 воды. Его температура кипения 87.9°C.

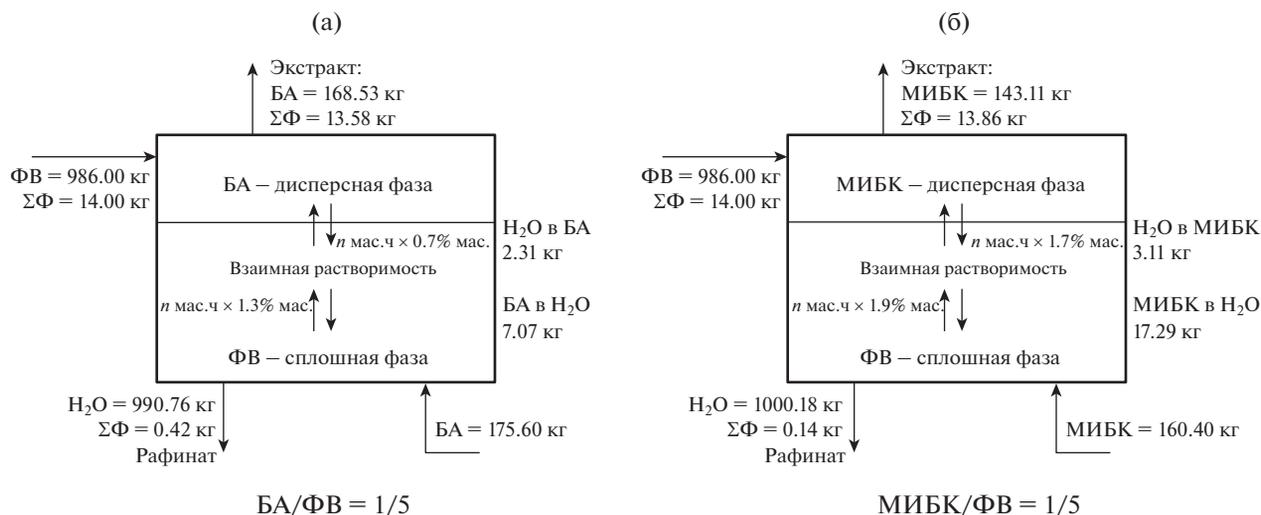


Рис. 4. Материальный баланс одностадийной экстракции ΣФ из 1000 кг подсмольной воды с учетом взаимной растворимости органической и водной фаз ( $C_{pw} = 14$  г/л).

На основании обобщенного анализа одноступенчатой экстракции водорастворимых АР МИБК, установлено, что их содержание в подсмольной воде определяет факторы оптимизации процесса обесфеноливания (табл. 3). Каждому образцу ФВ будет соответствовать своя кривая распределения ΣФ между органической и водной фазами. Таким образом, регулируя параметры процесса экстракции, можно создать условия, при которых  $K_D$  алкилрезорцинов будет наиболее эффективным.

Известно, что одноступенчатую экстракцию, в основном, применяют с целью проведения грубой очистки. В производственных масштабах часто не удается добиться результатов, полученных в лабораторных условиях. Это во многом зависит от качества и свойств растворителя, конструкции и производительности экстракционной колон-

ны, правильно подобранных параметров технологического режима. Для достижения эффективных показателей необходимо проводить многоступенчатую экстракцию.

На практике концентрация ΣФ в подсмольной воде бывает более 14 г/л. На действующей установке в таком случае расход используемого БА составляет 30–35 мас. % по отношению к ФВ. Степень извлечения АР достигает ≤97%.

*Многоступенчатая экстракция с перемешиванием.* Для многоступенчатой прямоточной экстракции (способ А) при 30°C определено время цикла ( $\tau_{mix} = 8$  мин,  $\tau_{set} = 10$  мин). Полное время 5-ступенчатой экстракции 90 мин. С использованием литературных источников [13, 15, 16] проведен предварительный расчет числа ступеней экстракции, ожидаемой степени очистки для ФВ № 3. Получены данные ( $r_v = 1/6$ , число ступеней

Таблица 3. Предварительные результаты одноступенчатой экстракции ΣФ из технической воды при 30 и 40°C

Одноступенчатая экстракция с одним циклом $\tau_{mix} + \tau_{set}$					
$C_{pw}$ , г/л	соотношение фаз МИБК <sub>об</sub> /ФВ <sub>об</sub> , $r_v$	число оборотов, $n$ , мин <sup>-1</sup>	время экстракции, $\tau_{ex}$ , мин	средний коэффициент распределения, $K_D$	степень экстракции, $\epsilon$ , %
9.9	1/1	210	2 + 4 = 6	49.4	99.1
	1/2.5	260	2 + 7 = 9	37.5	98.7
Одноступенчатая экстракция с повтором цикла, $i \cdot (5 + 5)$ , $i = 4, 5, 6, 7$					
10.7	1/5	150	25 + 25 = 50	26.2	99.1
9.4	1/5	120	20 + 20 = 40	25.1	95.6
9.9	1/6	150	30 + 30 = 60	23.2	97.5*
11.2	1/8	150	30 + 30 = 60	—	91.1*
16.4	1/6	150	35 + 35 = 70	—	78.9*

\* Эксперимент проведен при 40°C.

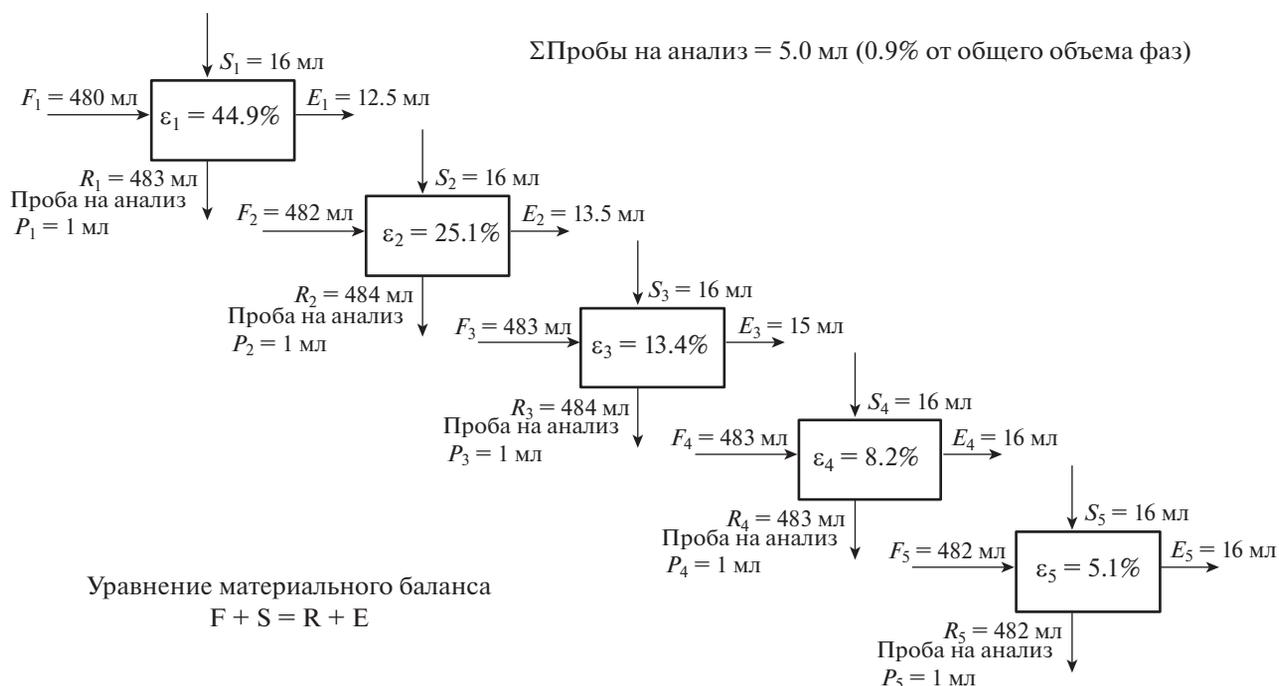


Рис. 5. Схема материального баланса простой многоступенчатой экстракции для объемного соотношения МИБК/ФВ = 1/6 (30°C).

$N = 5$ , степень очистки ФВ ~97%), на основе которых проведен эксперимент. Материальный баланс многоступенчатой экстракции  $\Sigma\Phi$  представлен на рис. 5, из которого следует, что для ФВ с содержанием  $\Sigma\Phi \sim 11$  г/л получена  $\epsilon = 96.7\%$ . Количество остаточных фенолов в рафинате после пятой ступени составляет 0.36 г/л. Во время эксперимента выявлено непостоянство коэффициента распределения  $K_D$  суммарных АР. Это связано с тем, что  $K_D$  индивидуальных сланцевых АР зависит от их строения, свойств, концентрации и соотношения в ФВ. Поэтому они извлекаются в разной степени. Количественные данные, полученные при 30°C,  $n = 150$  мин<sup>-1</sup>, представлены в табл. 4. Расчеты коэффициента распределения каждой следующей ступени произведены по отношению к соответствующему содержанию  $\Sigma\Phi$  в водной фазе предыдущей ступени экстракции. Определено, что степень извлечения  $\Sigma\Phi$  из воды при числе ступеней  $N = 4$  для  $r_v - 1/4$  и  $1/5$  прак-

тически одинакова. Объемное соотношение  $r_v = 1/6$  малоэффективно для достижения  $\epsilon \geq 98\%$ . Необходимо добавить число ступеней, но при значительном повышении содержания  $\Sigma\Phi$  в водной фазе рациональнее увеличить расход экстрагента, поэтому изучено извлечение АР из ФВ № 5 с  $C_{pw} = 16.4$  г/л при 30 и 40°C,  $r_v = 1/2$  (рис. 6, 7).

Показано, что концентрация (г/л)  $\Sigma\Phi$  в рафинате составляет 0.32 (30°C) и 0.50 (40°C);  $\epsilon$ , % – 98.0 и 96.7 соответственно (рис. 6, кривые 1, 2). Предпочтительно проведение экстракции при 30°C, так как рост температуры процесса способствует улучшению растворимости АР в воде и снижению их  $K_D$ . Одновременно повышение температуры приводит к уменьшению растворимости МИБК в воде и увеличению растворимости воды в МИБК [6]. С практической точки зрения температура экстракции 40°C допустима в верхней части экстракционной колонны для поддержания температурного градиента. Как следует из

Таблица 4. Результаты проточной многоступенчатой экстракции  $\Sigma\Phi$  ( $C_{pw} \sim 11$  г/л)

Объемное соотношение фаз МИБК/ФВ, $r_v$	Коэффициент распределения суммарных АР, $K_D$					$\epsilon$ , %
	число ступеней экстракции, $N$					
	1	2	3	4	5	
1/4	24.7	34.9	22.4	18.1	–	94.6
1/5	22.5	40.6	21.4	18.6	–	94.3
1/6	27.1	35.8	24.8	17.1	12.1	96.7

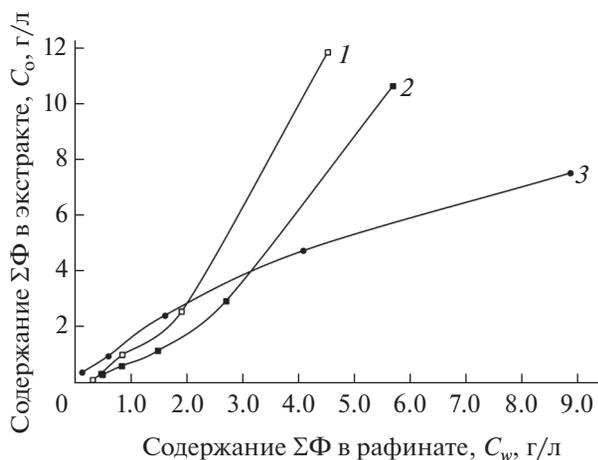


Рис. 6. Изотермы экстракции  $\Sigma\Phi$ : 1 – 30°C, 2 – 40°C (способ А,  $r_v = 1/2$ ); 3 – 30°C (способ Б,  $r_v = 1/5$ ).

рис. 6, значительное уменьшение содержания  $\Sigma\Phi$  в водной фазе уже на первой ступени очистки показывает высокую экстрагирующую способность МИБК по отношению к сланцевым АР. Однако после четвертой ступени их экстрагирование происходит в меньшей степени. Увеличение числа ступеней приводит к перерасходу экстрагента и более длительному процессу обесфеноливания исходной воды.

Применение противоточной многоступенчатой экстракции обеспечивает большую степень извлечения  $\Sigma\Phi$ , а также позволяет снизить расход экстрагента. Составление треугольных диаграмм для системы подсмольная вода – суммарные фенолы – растворитель затруднено сложным и не-

постоянным составом суммарных АР. Графический метод построения ограничен взаимной растворимостью воды и МИБК. Противоточную экстракцию, в основном, осуществляют на экспериментальных установках. В лабораторных условиях для  $r_v = 1/5$  был использован метод фракционного экстрагирования (способ Б). Иногда такой способ называют псевдопротивоточным.

Для фракционной экстракции  $\Sigma\Phi$  по способу Б (рис. 6, кривая 3) выбран цикл, мин  $\tau_{mix} + \tau_{set} = 1.5 + 2$ . Каждая ступень экстракции включает пять циклов. Длительность полной пятиступенчатой экстракции 87.5 мин (без учета времени переносов). В данном случае получена степень извлечения  $\Sigma\Phi$  99.1%. В очищенном рафинате содержание остаточных АР равно 0.13 г/л.

Линии тренда, представленные на рис. 7, описаны функцией полинома третьего порядка. Для зависимости, соответствующей экспериментальным данным, полученным экстракцией по способу Б, величина достоверности аппроксимации равна единице. Соотношения разделяемых фаз, об. %,  $r_v = 0.50$  (способ А),  $r_v = 0.20$  (способ Б) или  $\sim 0.40$  и  $\sim 0.16$  мас. % соответственно. Фракционное экстрагирование по сравнению с простой прямоточной экстракцией позволяет повысить степень очистки ФВ с меньшим расходом МИБК. Продолжительность процессов прямоточной и фракционной экстракции практически одинакова.

Таким образом, достижение глубокого извлечения  $\Sigma\Phi$  из подсмольной воды возможно при числе теоретических ступеней не менее пяти. Необходимо обратить внимание на характер движения фаз при использовании перемешивающих

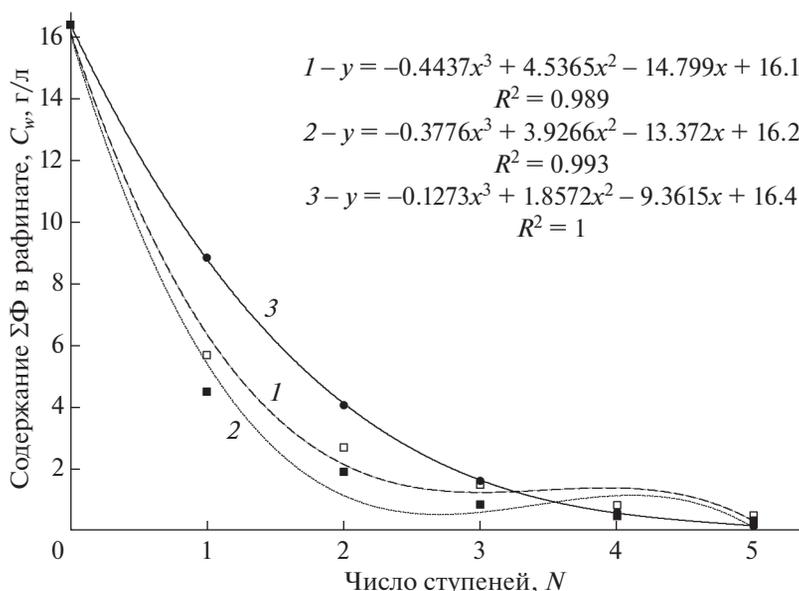


Рис. 7. Зависимость содержания остаточных  $\Sigma\Phi$  в рафинате от числа ступеней экстракции: 1 – 30°C; 2 – 40°C (способ А,  $r_v = 1/2$ ); 3 – 30°C (способ Б,  $r_v = 1/5$ ).

элементов разной формы. Потоки, создаваемые центробежными силами, характеризуются значительной раздробленностью капель и способствуют лучшему эффекту экстракции. Регулируя основные размеры мешалки и экстракционной емкости, можно добиться высокой степени обезфеноливания промышленных стоков.

При сравнительной оценке результатов, полученных прямой и фракционной экстракцией, показано, что МИБК имеет достаточно высокую экстрагирующую способность по отношению к суммарным сланцевым АР. Максимальный эффект от использования МИБК в качестве экстрагента при выделении сланцевых водорастворимых АР из технической воды производства *Kiviter* возможен при объемном соотношении фаз МИБК/ФВ  $\geq 1/5$ , температуре 30–40°C, скорости перемешивания 120–150 мин<sup>-1</sup>. Полученные результаты дают основание считать МИБК более эффективным по сравнению с БА. Для оценки экономической стороны применения МИБК необходимы дополнительные исследования и расчеты методов его регенерации.

### ВЫВОДЫ

Изучен процесс экстракции сланцевых суммарных АР из технических стоков производственного отделения *Kiviter* МИБК. Его стабильная экстрагирующая способность по отношению к водорастворимым сланцевым фенолам подтверждена разными способами экстракции – прямой и фракционной разделением. Показано, что использование механической энергии во время процесса экстракции дает возможность достижения степени извлечения суммарных фенолов, равной 99.0%. Применение МИБК в качестве экстрагента водорастворимых АР позволяет: 1) получить высокую степень очистки подсмоленной воды от фенольных соединений, снизить ее показатель ХПК; 2) более полно извлекать сланцевые АР, являющиеся ценным сырьем; 3) обеспечить стабильную производительность конструктивных аппаратов установки обезфеноливания сточных вод; 4) избежать потерь экстрагента в результате гидролиза, который происходит при использовании БА. Результаты эксперимента могут послужить основой для расчета высокотехнологичного оборудования отделения дефеноляции. На данный момент на производ-

стве используют полые экстракционные колонны. Они могут быть заменены на более производительный смесительно-отстойный экстрактор колонного типа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koel M., Bungler J.* // Oil Shale. 2005. V. 22. № 1. P. 65.
2. *Kamenev I., Munter R., Pikkov L., Kekisheva L.* // Oil Shale, 2003. V. 20. № 4. P. 443.
3. *Харламович Г.Д., Чуркин Ю.В.* Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
4. *Blaschke U., Westernacher S.* Extraction of phenol-containing effluent streams // Patent No. 6972345 USA. USPTO Dec.06.2005.
5. *Stönnner H.-M., Linicus M., Ungar G.* Process of extracting phenols from a phenol-containing waste water by means of a solvent mixture // Patent No. 5716524 USA. USPTO Feb.10.1998
6. *Greminger D.C.* // Lawrence Berkeley National Laboratory. University of California. Energy & Environment Division. 1980. P. 15.
7. *Burns G.P.* // Lawrence Berkeley Laboratory. University of California. Energy & Environment Division. 1979. P. 173.
8. *Файзрахманова И.М.* Извлечение двухатомных фенолов метил-трет-бутиловым эфиром из водных сред: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: УГНТУ, 2004. 23 с.  
[http://www.ogbus.ru/authors/Faizrahmanova/Faizrahmanova\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Faizrahmanova/Faizrahmanova_1.pdf)
9. *Мельдер Л., Тийкма Л., Куслануу Х., Пауде У.* // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 99.
10. *Смирнова А.А., Григорьева Л.С., Остроухов Н.Н.* // ХТТ. 2016. № 6. С. 40. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 6. P. 376.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521916060100>  
<https://doi.org/10.7868/S0023117716060104>
11. *Стренк Ф.* Перемешивание и аппараты с мешалками. Пер. под ред. *Шуляка И.А.* Л.: Химия, 1975. 384 с.
12. *Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.* Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
13. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. Пер. под ред. *Бергельсона Л.Д.* М.: Мир, 1966. 752 с.
14. *Гулевич А.Л.* Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ: Пособие для студентов. Минск: БГУ, 2009. 153 с.
15. *Коренман Я.И.* Экстракция фенолов. Нижний Новгород: Волго-Вятское кн. изд-во, 1973. 216 с.
16. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. Пер. под ред. *Кагана С.З.* М.: Химия, 1966. 724 с.
17. *Smallwood Ian M.* Solvent Recovery Handbook. Second edition. Blackwell Science, 2002. P. 431.

УДК 662.74:552

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© 2021 г. Х. М. Кадиев<sup>1,\*</sup>, А. М. Гюльмалиев<sup>1,\*\*</sup>, М. Х. Кадиева<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: kadiev@ips.ac.ru

\*\*e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru,

\*\*\*e-mail: mkadieva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Предложена методика построения аппроксимирующей функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам по методу динамического рассеяния света, позволяющая переходить от экспериментального спектра в координатах “размер частиц–интенсивность” к теоретическим спектрам “размер частиц–число частиц” и “размер частиц–масса частиц” и получить дополнительные данные о характере распределения частиц по размерам. Приведен иллюстрированный на конкретных примерах алгоритм метода расчета.

Ключевые слова: математические методы расчета, дисперсная фаза, распределения частиц по размерам, спектр “размер частиц–число частиц”, “размер частиц–масса частиц”

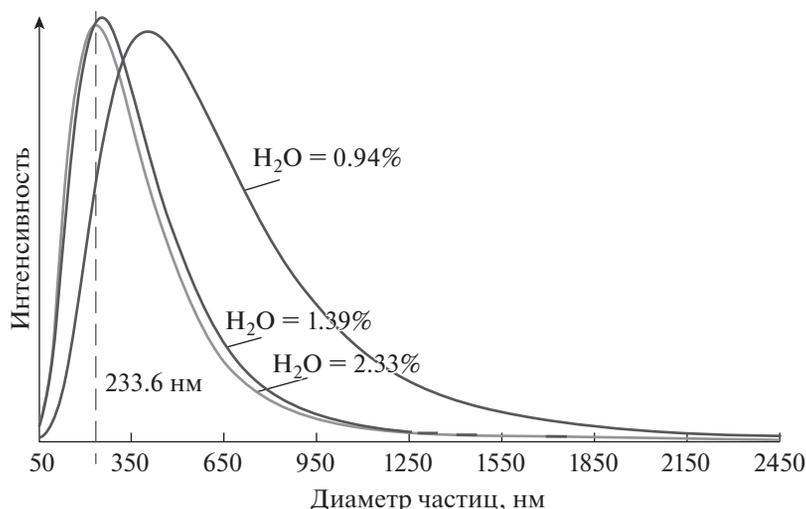
DOI: 10.31857/S0023117721030075

Разработка прикладных математических методов расчета на основе экспериментальных данных и определения физических параметров частиц суспензии в конкретной среде: размер, концентрация и распределение по размерам, по массе имеют большое значение для моделирования структуры и свойств дисперсной системы. В настоящее время широко применяются лазерные и оптические методы экспериментального измерения характерных параметров суспензии и параллельно разрабатываются прикладные математические методы моделирования технологий синтеза и свойств частиц суспензий [1–4].

Недостаточная изученность многих технологических проблем, таких как получение стабильных суспензий с высокой массовой долей твердой фазы, обуславливает актуальность поиска новых комплексных методов для оценки свойств дисперсных систем, в частности при разработке технологии переработки угольных шламов с получением стабильного суспензионного угольного топлива [5].

Одним из перспективных направлений разработки новых эффективных технологических процессов глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья является использование наногете-

рогенных каталитических систем, которые проявляют уникальные свойства и имеют большое преимущество по сравнению с традиционными катализаторами [5–7]. При синтезе наноразмерных каталитических систем из прекурсоров катализатора в процессах гидроконверсии остатков вакуумной дистилляции нефтей, гидрирования индивидуальных ароматических углеводородов и технических смесей, синтеза Фишера–Тропша получают полидисперсную суспензию наногетерогенного катализатора [5]. Размеры частиц в суспензии определяют на приборе *N5 Sub-micron Particle Size Analyzer*, который базируется на методе фотонно-корреляционной спектроскопии (PCS) или динамического светорассеяния (DLS) [6, 7]. Спектр распределения частиц по размерам строится в координатах “размер частиц–интенсивность” (рис. 1). В работе для аппроксимации экспериментального спектра распределения частиц по размерам введена функция  $n(d) = ade^{-bd^2+c}$ , где  $a, b, c$  – константы, значения которых определяют из спектра. Однако для более детального анализа физико-химических свойств дисперсной фазы необходимо иметь информацию о числе частиц с заданным диаметром, представленных в координатах “размер частиц–число частиц”, что



**Рис. 1.** Распределение по размерам частиц  $\text{MoO}_2$  при разном содержании воды в исходной эмульсии “водный раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ /легкий газойль”.

дает возможность оценить каталитическую активность частиц дисперсной фазы и стабильность дисперсной системы в зависимости от количества частиц с определенным диаметром.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предложен метод моделирования экспериментального спектра в координатах “размер частиц–интенсивность” для построения теоретического спектра в координатах “размер частиц–число частиц”. Метод строится в предположении, что частицы сферически симметричны, кроме того, размер сольватной оболочки не входит в размер частицы, а “интенсивность распределения частиц” косвенно характеризует количество частиц.

Спектр распределения по размерам частиц  $\text{MoO}_2$  при разном содержании воды в исходной эмульсии водный раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ /легкий газойль представлен на рис. 1. Содержание прекурсора в эмульсии составляет 503 ppm Mo. Суспензии получены при температуре  $207 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания экспериментальных спектров распределения частиц по размерам примем функцию:

$$F(D) = AD^2e^{-BD}, \quad (1)$$

где  $D$  – диаметр частицы, нм;  $A$  и  $B$  – константы, значения которых определяются по экспериментальным данным.

Положение экстремума функции  $F(D)$  определяется из уравнения

$$\frac{dF}{dD} = ADe^{-BD}(2 - DB) = 0. \quad (2)$$

Отсюда находим, что функция  $F(D)$  достигает максимума в точке  $D = 2/B$ .

Общее число частиц  $N_\Sigma$  равно площади под кривой

$$N_\Sigma = \int_0^{D_k} F(D)dD = \frac{2A[1 - (BD_k + 0.5B^2D_k^2 + 1)e^{-BD_k}]}{B^3} \quad (3)$$

где  $D_k$  – конечное значение  $D$  на спектре.

Очевидно, что в общем случае для 1 моль дисперсной фазы число частиц  $N \leq N_A$  ( $N_A$  – число Авогадро).

Для определения массового распределения частиц по диаметрам частиц в приближении сферической модели вычислим массу частицы с диаметром  $D$  [7]:

$$m = 10^{-21}\pi\rho D^3/6, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность вещества (дисперсной фазы), г/см<sup>3</sup>.

Гистограмма массового распределения частиц по размерам строится по функции

$$m_D = mF(D). \quad (5)$$

Отсюда суммарная масса частиц с диаметром  $D$  будет равна (г):

$$m_\Sigma = \int_0^{D_k} mF(D)dD = \frac{5A\pi\rho}{3B^6} \times [120 - (120 + 120BD_k + 60(BD_k)^2 + 20(BD_k)^3 + 5(BD_k)^4 + (BD_k)^5)e^{-BD_k}] \times 10^{-22} = AX(D).$$

Для построения модели из экспериментального спектра определяются два параметра:  $A$  и  $B$ . Значение параметра  $B$  находится из условия ра-

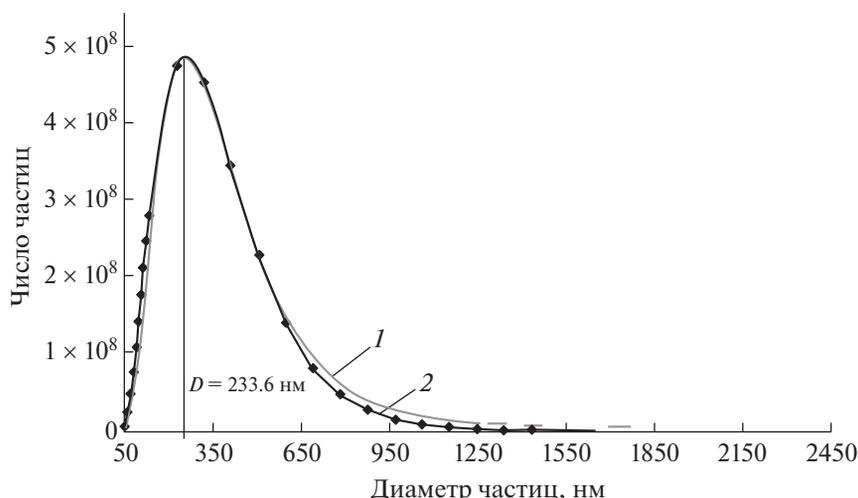


Рис. 2. Сопоставление автоматически построенной функции распределения частиц по диаметрам (1) с аналитической (2).

венства положения максимума в экспериментальном и теоретическом спектрах:

$$B = 2/D_{\max}. \quad (6)$$

Константа  $A$  находится из условия равенства расчетной массы дисперсной фазы  $m_{\Sigma}$  и экспериментального значения содержания дисперсной фазы в составе суспензии  $C_0$ : при  $m_{\Sigma} = C_0$

$$A = C_0/X(D). \quad (7)$$

Вставляя значение  $A$  в формулу (1), находим число частиц  $N_D$  с диаметром  $D$ :

$$N_D = (C_0 D^2 / X(D)) e^{-BD}. \quad (8)$$

Число молекул в одной частице дисперсной фазы равно

$$n = D/d. \quad (9)$$

Отсюда, для суспензии  $\text{MoO}_2$  в легком газойле, полученной из эмульсии с содержанием воды 2.33% ( $D_{\max} = 233.6$  нм), получаем  $B = 0.00856$ , а с содержанием воды 0.94% ( $D_{\max} = 410$  нм) —  $B = 0.004878$  нм.

При концентрации  $\text{Mo}$  503 ppm в суспензиях  $\text{MoO}_2$  в легком газойле количество  $\text{MoO}_2$  в предположении, что дисперсная фаза состоит только из частиц  $\text{MoO}_2$ , составляет 0.06706 г на 100 г дисперсионной среды в суспензии (1 ppm = 0.0001%). Тогда суммарная масса всех частиц будет равна  $C_0 = 0.06706$  г. Из этого условия для суспензии  $\text{MoO}_2$  в легком газойле, полученной из эмульсии с содержанием воды 2.33%, находим  $A = 6.49 \cdot 10^5$  и  $A = 2.224 \cdot 10^4$  при содержании воды 0.94%.

На рис. 2 результаты расчета распределения частиц по размерам по аналитической функции (1) сопоставлены с автоматически построенной по данным эксперимента гладкой кривой. Видно, что аппроксимация экспериментальных данных хорошая.

Результаты аналогичных расчетов характеристик частиц дисперсной фазы в координатах “размер частиц—число частиц” для случая, когда содержание воды в эмульсии составляет 2.33%, представлены в табл. 1. Сумма числа всех частиц составляет  $N_{\Sigma} = 2.06944 \cdot 10^{11}$ . Максимум распределения частиц по массам смещается в сторону больших размеров (рис. 3). Представляет интерес число молекул  $\text{MoO}_2$ , совмещенных в одной частице дисперсной фазы, значение которого с увеличением размера частиц возрастает по кубической зависимости (табл. 1).

Для суспензии  $\text{MoO}_2$  в легком газойле, полученной из эмульсии с содержанием воды 0.94%, результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 4. В этом случае  $N_{\Sigma} = 3.8321 \cdot 10^{10}$ , т.е. общее число частиц уменьшается в 5.4 раза по сравнению с первым. В остальном закономерности распределения частиц аналогичны полученным в первом случае.

Аналитическая функция распределения частиц по размерам позволяет оценить важные физические характеристики частиц дисперсной фазы. На рис. 5 приведены значения удельной (межфазной) поверхности  $S_{\text{уд}}$  частиц дисперсной фазы, полученные при разных условиях

$$S_{\text{уд}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{D}.$$

**Таблица 1.** Общие характеристики частиц дисперсной фазы при  $\text{H}_2\text{O} = 2.33\%$  ( $A = 6.49 \cdot 10^4$ ,  $B = 0.00856$ ,  $C_0 = 0.06706$  г  $\text{MoO}_2/100$  г эмульсии,  $N_\Sigma = 2.06944 \cdot 10^{11}$ )

Диаметр частиц $D$ , нм	Число частиц, $N_D$ (формула 8)	Масса одной частицы $N_D$ , г (формула 5)	Число молекул $\text{MoO}_2$ в одной частице, $n$ (формула 9)	Масса всех частиц $m_\Sigma$ , г
0.397*	10194.100000	$2.119700 \cdot 10^{-22}$	1.000000	$2.160840 \cdot 10^{-18}$
1	64346.900000	$3.387680 \cdot 10^{-21}$	15.981900	$2.179870 \cdot 10^{-16}$
10	$5.957570 \cdot 10^6$	$3.387680 \cdot 10^{-18}$	15981.9000	$2.018230 \cdot 10^{-11}$
20	$2.187530 \cdot 10^7$	$2.710150 \cdot 10^{-17}$	$1.278550 \cdot 10^5$	$5.928530 \cdot 10^{-10}$
30	$4.518150 \cdot 10^7$	$9.146750 \cdot 10^{-17}$	$4.315110 \cdot 10^5$	$4.132640 \cdot 10^9$
40	$7.373300 \cdot 10^7$	$2.168120 \cdot 10^{-16}$	$1.022840 \cdot 10^6$	$1.598620 \cdot 10^{-8}$
50	$1.057560 \cdot 10^8$	$4.234600 \cdot 10^{-16}$	$1.997740 \cdot 10^6$	$4.478340 \cdot 10^{-8}$
60	$1.397960 \cdot 10^8$	$7.317400 \cdot 10^{-16}$	$3.452090 \cdot 10^6$	$1.022940 \cdot 10^{-7}$
70	$1.746670 \cdot 10^8$	$1.161980 \cdot 10^{-15}$	$5.481790 \cdot 10^6$	$2.029600 \cdot 10^{-7}$
80	$2.094210 \cdot 10^8$	$1.734500 \cdot 10^{-15}$	$8.182730 \cdot 10^6$	$3.632410 \cdot 10^{-7}$
90	$2.433040 \cdot 10^8$	$2.469620 \cdot 10^{-15}$	$1.165080 \cdot 10^7$	$6.008680 \cdot 10^{-7}$
100	$2.757330 \cdot 10^8$	$3.387680 \cdot 10^{-15}$	$1.598190 \cdot 10^7$	$9.340950 \cdot 10^{-7}$
200	$4.685880 \cdot 10^8$	$2.710150 \cdot 10^{-14}$	$1.278550 \cdot 10^8$	0.000013
300	$4.479390 \cdot 10^8$	$9.146750 \cdot 10^{-14}$	$4.315110 \cdot 10^8$	0.000041
400	$3.383290 \cdot 10^8$	$2.168120 \cdot 10^{-14}$	$1.022840 \cdot 10^9$	0.000073
500	$2.245980 \cdot 10^8$	$4.234600 \cdot 10^{-13}$	$1.997740 \cdot 10^9$	0.000095
600	$1.374080 \cdot 10^8$	$7.317400 \cdot 10^{-13}$	$3.452090 \cdot 10^9$	0.000101
700	$7.945990 \cdot 10^7$	$1.161980 \cdot 10^{-12}$	$5.481790 \cdot 10^9$	0.000092
800	$4.409380 \cdot 10^7$	$1.734500 \cdot 10^{-12}$	$8.182730 \cdot 10^9$	0.000076
900	$2.370960 \cdot 10^7$	$2.469620 \cdot 10^{-12}$	$1.165080 \cdot 10^{10}$	0.000059
1000	$1.243610 \cdot 10^7$	$3.387680 \cdot 10^{-12}$	$1.598190 \cdot 10^{10}$	0.000042
1100	$6.393120 \cdot 10^6$	$4.509000 \cdot 10^{-12}$	$2.127190 \cdot 10^{10}$	0.000029
1200	$3.232470 \cdot 10^6$	$5.853920 \cdot 10^{-12}$	$2.761670 \cdot 10^{10}$	0.000019
1300	$1.611760 \cdot 10^6$	$7.442730 \cdot 10^{-12}$	$3.511220 \cdot 10^{10}$	0.000012
1400	$7.941740 \cdot 10^5$	$9.295800 \cdot 10^{-12}$	$4.385430 \cdot 10^{10}$	0.000007
1500	$3.873340 \cdot 10^5$	$1.143340 \cdot 10^{-11}$	$5.393890 \cdot 10^{10}$	0.000004

\*Диаметр молекулы  $\text{MoO}_2$  [8].

Одна из важнейших характеристик дисперсной фазы — доля молекул в поверхностном слое — необходима для оценки энергии сольватации ча-

стиц дисперсной фазы в различных средах и их устойчивости к агрегации. Модель поверхностного слоя представлена на рис. 6. Доля молекул

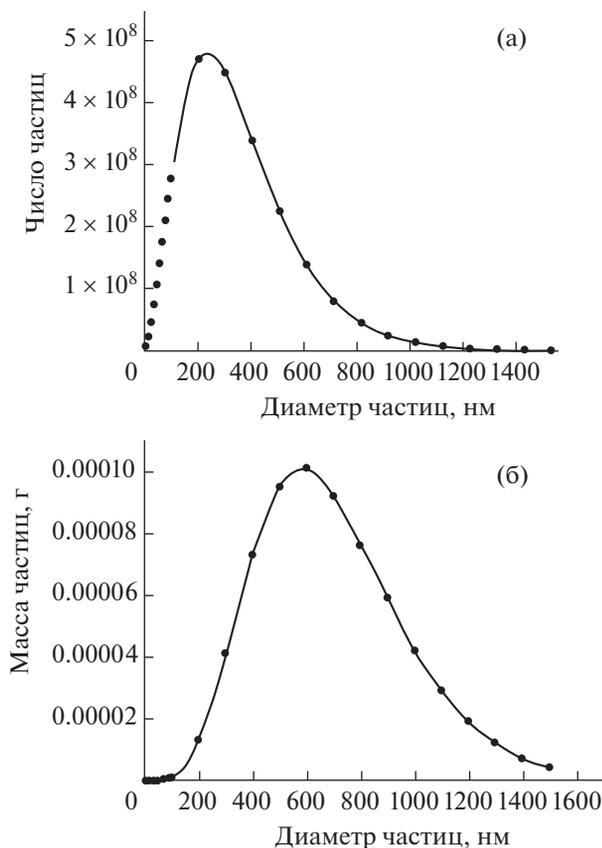


Рис. 3. Распределение по размерам дисперсной фазы числа частиц (а) и массы частиц (б);  $H_2O = 2.33\%$ .

слоя (указана черным кружком)  $N$  вокруг частицы дисперсной фазы с радиусом  $r$  будет равна отношению объемов поверхностного слоя  $V_C$  и дисперсной частицы  $V_q$ . Согласно модели,  $N$  выражается через радиусы сфер

$$N = \frac{V_C}{V_q} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \frac{R^3 - r_1^3}{r_2^3},$$

где  $r_1$  – радиус частиц суспензии и  $r_2$  – радиус частиц слоя.

Согласно рис. 6,  $R = r_1 + 2r_2$ , а следовательно, число частиц слоя  $N$  равно

$$N = \frac{(r_1 + 2r_2)^3 - r_1^3}{r_2^3}.$$

Если ввести толщину поверхностного слоя  $2r_2$  и размер частиц дисперсной фазы  $D = 2r_1$ , то можно вычислить доли молекул в поверхностном слое  $N$ .

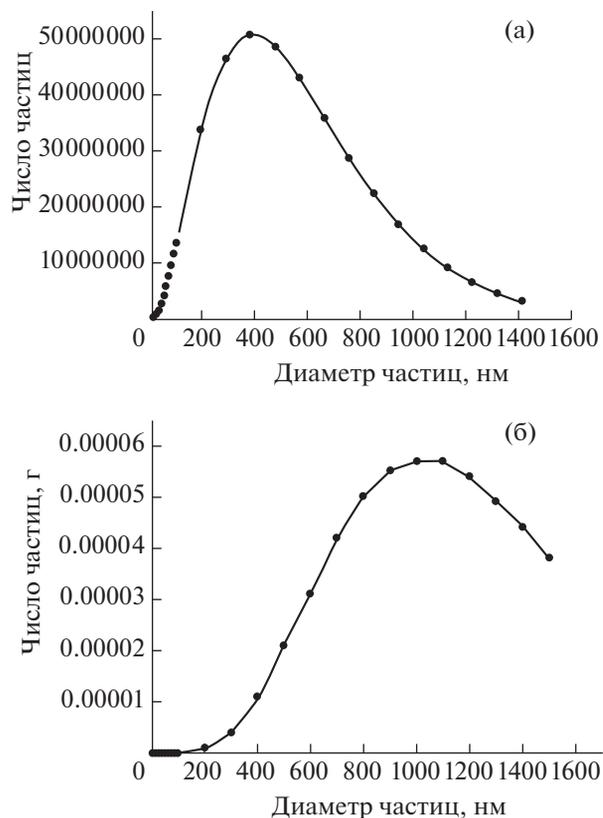


Рис. 4. Распределение по размерам дисперсной фазы числа частиц (а) и массы частиц (б);  $H_2O = 0.94\%$ .

Полученные результаты показывают, что предложенный способ построения аналитической функции распределения частиц дисперсной

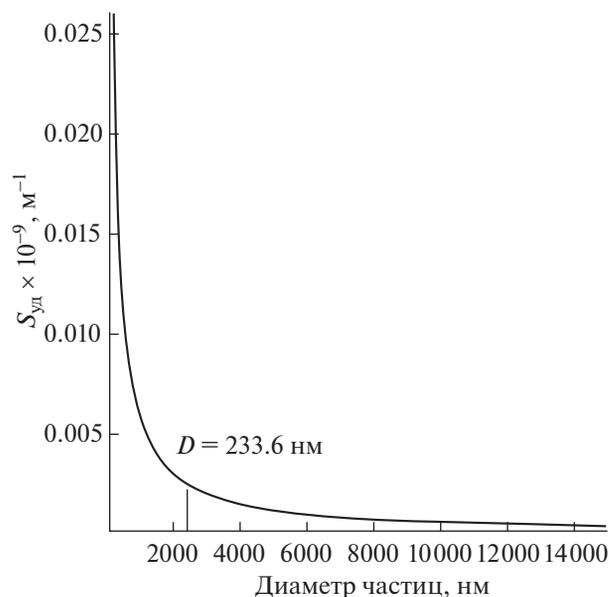


Рис. 5. Удельная поверхность (поверхность единицы объема),  $S_{уд}, м^{-1}$ , частиц по размерам.

**Таблица 2.** Общие характеристики частиц дисперсной фазы при  $\text{H}_2\text{O} = 0.94\%$  ( $A = 2.224 \cdot 10^3$ ,  $B = 0.004878$ ,  $C_0 = 0.06706$  г  $\text{MoO}_2/100$  г эмульсии,  $N_\Sigma = 3.8321 \cdot 10^{10}$ )

Диаметр частиц $D$ , нм	Число частиц, $N_D$ (формула 8)	Масса одной частицы $N_D$ , г (формула 5)	Число молекул $\text{MoO}_2$ в одной частице, $n$ (формула 9)	Масса всех частиц $m_\Sigma$ , г
0.397	349.844000	$2.119700 \cdot 10^{-22}$	1.000000	$7.415640 \cdot 10^{-20}$
1	2213.18000	$3.387680 \cdot 10^{-21}$	15.981900	$7.497550 \cdot 10^{-18}$
10	$2.118120 \cdot 10^5$	$3.387680 \cdot 10^{-18}$	15981.900	$7.175510 \cdot 10^{-13}$
20	$8.069100 \cdot 10^5$	$2.710150 \cdot 10^{-17}$	$1.278550 \cdot 10^5$	$2.186850 \cdot 10^{-11}$
30	$1.729110 \cdot 10^6$	$9.146750 \cdot 10^{-17}$	$4.315110 \cdot 10^5$	$1.581570 \cdot 10^{-10}$
40	$2.927620 \cdot 10^6$	$2.168120 \cdot 10^{-16}$	$1.022840 \cdot 10^6$	$6.347430 \cdot 10^{-10}$
50	$4.356630 \cdot 10^6$	$4.234600 \cdot 10^{-16}$	$1.997740 \cdot 10^6$	$1.844860 \cdot 10^{-9}$
60	$5.974860 \cdot 10^6$	$7.317400 \cdot 10^{-16}$	$3.452090 \cdot 10^6$	$4.372040 \cdot 10^{-9}$
70	$7.745270 \cdot 10^6$	$1.161980 \cdot 10^{-15}$	$5.481790 \cdot 10^6$	$8.999850 \cdot 10^{-9}$
80	$9.634640 \cdot 10^6$	$1.734500 \cdot 10^{-15}$	$8.182730 \cdot 10^6$	$1.671130 \cdot 10^{-8}$
90	$1.161330 \cdot 10^7$	$2.469620 \cdot 10^{-15}$	$1.165080 \cdot 10^7$	$2.868040 \cdot 10^{-8}$
100	$1.365480 \cdot 10^7$	$3.387680 \cdot 10^{-15}$	$1.598190 \cdot 10^7$	$4.625810 \cdot 10^{-8}$
200	$3.353490 \cdot 10^7$	$2.710150 \cdot 10^{-14}$	$1.278550 \cdot 10^8$	$9.088460 \cdot 10^{-7}$
300	$4.632660 \cdot 10^7$	$9.146750 \cdot 10^{-14}$	$4.315110 \cdot 10^8$	0.000004
400	$5.056590 \cdot 10^7$	$2.168120 \cdot 10^{-13}$	$1.022840 \cdot 10^9$	0.000011
500	$4.850990 \cdot 10^7$	$4.234600 \cdot 10^{-13}$	$1.997740 \cdot 10^9$	0.000021
600	$4.288880 \cdot 10^7$	$7.317400 \cdot 10^{-13}$	$3.452090 \cdot 10^9$	0.000031
700	$3.584180 \cdot 10^7$	$1.161980 \cdot 10^{-12}$	$5.481790 \cdot 10^9$	0.000042
800	$2.874250 \cdot 10^7$	$1.734500 \cdot 10^{-12}$	$8.182730 \cdot 10^9$	0.000050
900	$2.233460 \cdot 10^7$	$2.469620 \cdot 10^{-12}$	$1.165080 \cdot 10^{10}$	0.000055
1000	$1.692960 \cdot 10^7$	$3.387680 \cdot 10^{-12}$	$1.598190 \cdot 10^{10}$	0.000057
1100	$1.257720 \cdot 10^7$	$4.509000 \cdot 10^{-12}$	$2.127190 \cdot 10^{10}$	0.000057
1200	$9.189910 \cdot 10^6$	$5.853920 \cdot 10^{-12}$	$2.761670 \cdot 10^{10}$	0.000054
1300	$6.621940 \cdot 10^6$	$7.442730 \cdot 10^{-12}$	$3.511220 \cdot 10^{10}$	0.000049
1400	$4.715260 \cdot 10^6$	$9.295800 \cdot 10^{-12}$	$4.385430 \cdot 10^{10}$	0.000044
1500	$3.323420 \cdot 10^6$	$1.143340 \cdot 10^{-11}$	$5.393890 \cdot 10^{10}$	0.000038

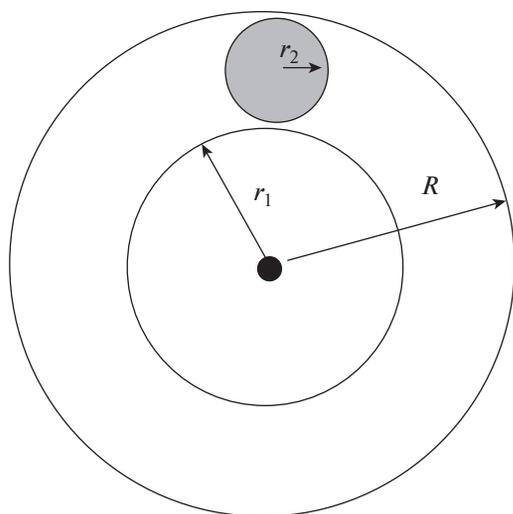


Рис. 6. Доля адсорбированных молекул в поверхностном слое.

фазы по размерам может быть успешно применен для моделирования их физико-химических характеристик.

В заключение отметим, что предложенный метод определения зависимости числа частиц от диаметра частиц дисперсной фазы, достоверность которой контролируется расчетом распределения по массам, может быть использован как дополнительный параметр, характеризующий физико-химические свойства дисперсной системы. Он применим для анализа и других аналогичных спектров, полученных по методу динамического светорассеяния (*DLS*). Результаты математиче-

ского моделирования могут быть использованы для исследования других свойств частиц дисперсной фазы, например для оценки динамической устойчивости дисперсной системы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bunin V.* Experimental measurement of the average size and the axial ratio of suspended particles by electrooptical technique. Abstracts ELOPTO 2010, Mainz, Germany, 2010. 79 p.
2. *Zakharov P., Scheffold F.* Light Scattering Reviews 4. Springer Praxis Books, 2009. 433 p.
3. *Redouane Borsali, Robert Pecora.* Soft Matter Characterization Springer, 2008. 1445 p.
4. *Chu B., Liu T.* // J. Nanoparticle Res. 2000. V. 2. P. 29.
5. *Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х.* Производство и использование водородного топлива. М.: Академия горных наук, 2001. 172 с.
6. *Хаджиев С.Н.* // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3.
7. *Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Яковенко Т.В.* Закономерности формирования наноразмерных частиц катализатора в жидких средах // Тез. III Рос. конф. "Актуальные проблемы нефтехимии". 2009. С. 161.
8. *Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Гольмалиев А.М., Яковенко Т.В.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 1.

УДК 544.452.1, 520.843.054

## ЗАЖИГАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В РЕЖИМЕ МОДУЛЯЦИИ ДОБРОТНОСТИ

© 2021 г. Б. П. Адуев<sup>1,\*</sup>, Д. Р. Нурмухаметов<sup>1</sup>, Г. М. Белокуров<sup>1</sup>, Я. В. Крафт<sup>1</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

\*e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.06.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Измерены пороги зажигания и кинетические характеристики свечения пламени при воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности ( $\tau_i = 14$  нс) YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 1064$  нм) на каменные угли Кузнецкого бассейна марок ДГ (длиннопламенный газовый), Г (газовый), Ж (жирный), К (кокосовый). Выделены стадии, связанные с испарением микровыступов на поверхности частиц и развитием электронной лавины. Порог  $H_{cr}^{(1)}$  не зависит от марки угля. Амплитуда свечения нелинейно зависит от  $H$ , кинетика свечения содержит два компонента с  $\tau_1 \sim 20$  нс и  $\tau_2 \sim 1$  мкс. При достижении плотности энергии  $H_{cr}^{(2)}$  наблюдается свечение в микросекундном временном интервале, связанное с воспламенением коксового остатка. Порог воспламенения  $H_{cr}^{(2)}$  уменьшается при возрастании степени углефикации и уменьшении содержания летучих веществ.

Ключевые слова: лазерное зажигание, каменные угли, кинетика свечения, летучие вещества, коксовый остаток, свечение пламени, нелинейная ионизация

DOI: 10.31857/S0023117721030026

### ВВЕДЕНИЕ

Физические методы зажигания пылевидного угольного топлива пока не получили широкого применения, что связано с решением ряда технических проблем и фундаментальных исследований. Лазерное излучение в перспективе может быть использовано для разработки технологии лазерного инициирования термохимических процессов переработки углей, в том числе зажигания пылеугольного топлива в котельных установках и создания новых эффективных камер сгорания. Детальное изучение механизма зажигания пылевидного топлива представляет также интерес для разработки методов предотвращения взрывов угольной пыли в шахтах или методов стабилизации пламени при сжигании пылеугольного топлива [1–3]. Такие исследования удобно вести с использованием импульсного лазерного излучения в сочетании регистрации свечения пламен с использованием времяразрешающих методик регистрации. Работы по лазерному зажиганию ведутся давно с использованием лазерных импульсов длительностью  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с [4–9].

В работах [10, 11] при воздействии YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера, работающего в режиме свободной генерации ( $\tau_i = 120$  мкс), исследовали зажигание углей

марок ДГ и 2Б. Установлено три характерных порога воспламенения в различных временных интервалах. Во время импульса происходит нагрев частиц до  $T \sim 3000$  К и зажигание микровыступов при плотностях энергии  $H_{cr}^{(1)} \sim 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. При  $H_{cr}^{(2)} \sim 1$  Дж/см<sup>2</sup> в микросекундном временном интервале происходит выход и зажигание летучих веществ. При  $H_{cr}^{(3)} \sim 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>, через 10 мс происходит воспламенение и горение во временном интервале 50–150 мкс коксового остатка.

Представляет интерес проведение таких экспериментов с использованием лазера с наносекундной длительностью импульса. Такого рода работы по зажиганию угольных частиц практически отсутствуют, что, по-видимому, связано с определенными экспериментальными трудностями. Однако такие эксперименты с использованием времяразрешающих методов регистрации позволят получить информацию о первичных физико-химических процессах в частицах угля.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Использовались образцы каменных углей Кузбасса марок ДГ, Г, Ж и К. Для получения экспе-

**Таблица 1.** Результаты технического анализа углей, %

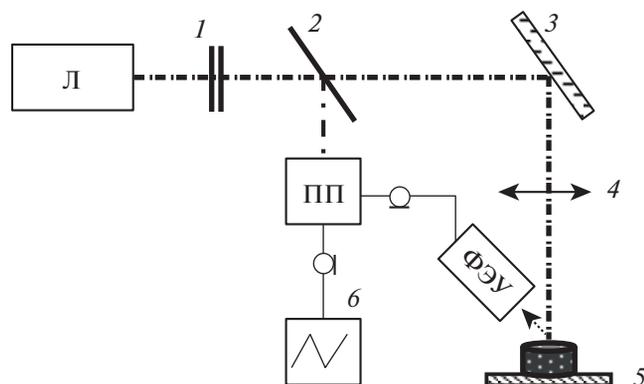
Марка угля	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$
ДГ	4.0	4.6	40.2	79
Г	2.8	28.6	42.7	81
Ж	1.2	4.8	34.1	88
К	1.0	4.9	21.2	90

риментальных образцов проводился помол углей всех исследуемых марок на щековой мельнице, затем – просеивание через сито с ячейкой 63 мкм. Просеянные порошки собирались в специальной посуде, закрытой для доступа воздуха. Был проведен технический анализ образцов на содержание влаги  $W^a$ , зольности  $A^d$ , летучих веществ  $V^{daf}$  и углерода  $C^{daf}$  согласно ГОСТ-Р53357-2013. Результаты представлены в табл. 1.

В экспериментах использовались прессованные образцы в виде таблеток с плотностью  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ , диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Схема эксперимента приведена на рис. 1.

Зажигание углей осуществлялось при помощи единичных импульсов излучения первой гармоники ( $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ) YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера (Л), работающего в режиме модуляции добротности с длительностью импульса  $\tau_i = 14 \text{ нс}$  и энергией в импульсе до 1 Дж.

Регулирование энергии излучения осуществлялось с помощью стеклянных нейтральных светофильтров (1) с известным коэффициентом ослабления. Для контроля энергии часть излучения (8%) отводилась прозрачной стеклянной пластиной (2) на пироэлектрический приемник *Ophir Photonics PE50BF-C* (ПП). При помощи фокусирующей линзы (4) с фокусным расстоянием  $F = 25 \text{ см}$  и поворотного зеркала (3) излучение на-



**Рис. 1.** Схема эксперимента: 1 – нейтральные светофильтры; 2 – светоделительная пластинка; 3 – поворотное зеркало; 4 – линза; 5 – образец; 6 – осциллограф. Л – лазер; ПП – пироэлектрический приемник; ФЭУ – фотозумножитель.

правлялось на образец (5), находящийся на массивном основании. Диаметр лазерного пятна на образце составлял  $d = 2.5 \text{ мм}$ . Свечение образца регистрировалось при помощи фотозумножителя *Hamamatsu H 10707-09* (ФЭУ) и осциллографа *LeCroy WY332A* (6).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе проведены исследования порогов воспламенения всех указанных марок углей и кинетических характеристик их свечения в зависимости от плотности энергии лазерного импульса.

Для определения пороговых характеристик последовательно облучались 10 образцов единичным импульсом лазера определенной энергии и регистрировались кинетики свечения с помощью фотоумножителя. Вероятность воспламенения определялась как  $p = n/10$ , где  $n$  – число зарегистрированных вспышек. Далее плотность энергии увеличивалась, и эксперимент повторялся. Таким образом, измерялась вероятность появления вспышки от плотности энергии лазерного импульса. За порог воспламенения принимали плотность энергии, соответствующую 50%-ной вероятности появления вспышки.

Для примера на рис. 2 представлены осциллограммы свечения угля марки Ж при двух плотностях лазерного воздействия, из которых видна возможность выделения пороговых характеристик. За первый порог  $H_{cr}^{(1)}$  в дальнейшем принимали плотность энергии излучения, при которой вероятность появления осциллограмм равнялась 50% (рис. 2,а). За второй порог  $H_{cr}^{(2)}$  принимали плотность энергии, при которой вероятность появления осциллограмм равнялась 50% (рис. 2,б).

При достижении плотности энергии  $H_{cr}^{(1)}$  (рис. 2,а) кинетика свечения состоит из двух компонентов. Интенсивность первого компонента возрастает за время лазерного импульса и далее спадает за время  $\sim 20 \text{ нс}$  (рис. 2,а). Амплитуда второго компонента свечения возрастает за время  $\sim 50\text{--}100 \text{ нс}$  от начала импульса, далее следует релаксация интенсивности свечения в микросекундном временном интервале. Над образцом наблюдается вспышка пламени высотой  $\sim 2\text{--}3 \text{ мм}$ . При плотностях энергии, соответствующих  $H_{cr}^{(2)}$ , помимо описанных компонентов появляется компонент свечения во временном интервале  $\sim 150\text{--}1000 \text{ мкс}$ . При этом над образцами наблюдается вспышка пламени высотой до 3–4 см. Аналогичного типа осциллограммы свечения наблюдаются для всех исследованных марок углей. При определении  $H_{cr}$  проводились измерения на 10 образцах, вычислялись среднее значение  $H_{cr}$  и погрешность измерений по методу Стьюдента. Пороги зажигания

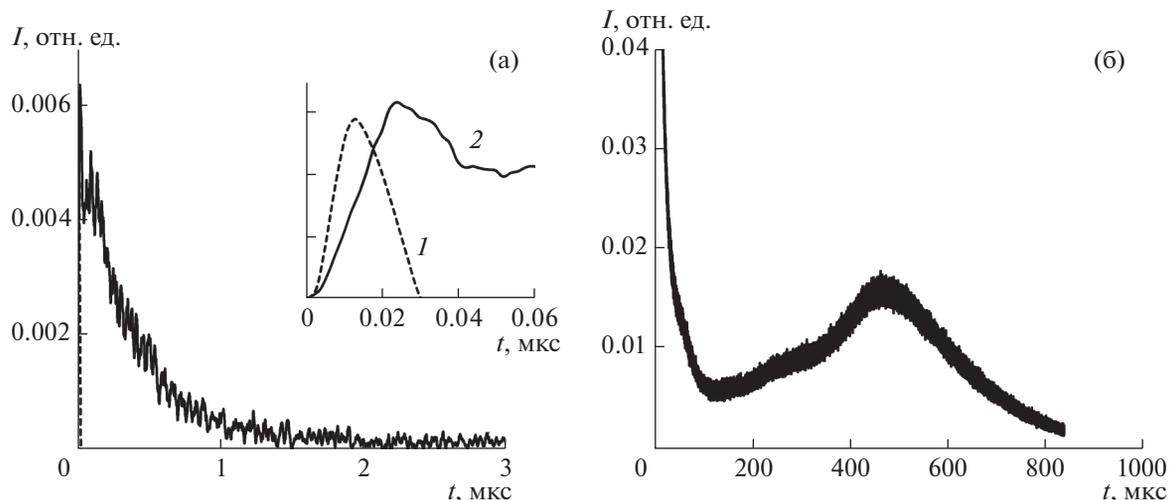


Рис. 2. Типичные кривые свечения образцов угля марки “Ж” при воздействии лазерных импульсов: 0.2 Дж/см<sup>2</sup>(а); 2.3 Дж/см<sup>2</sup> (б). На врезке: 1 – лазерный импульс, 2 – свечение образца.

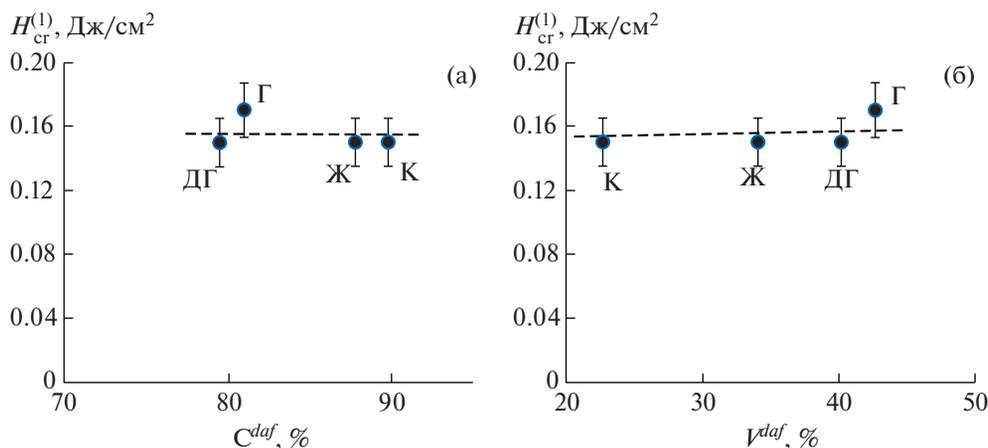


Рис. 3. Зависимости порога  $H_{cr}^{(1)}$  от степени углефикации (а) и содержания летучих веществ в образцах углей (б).

углей на различных стадиях представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлены пороги  $H_{cr}^{(1)}$  в графическом виде в зависимости от их степени углефикации и содержания летучих веществ в образцах каменных углей. Аналогичные результаты представлены на рис. 4 для порогов  $H_{cr}^{(2)}$  для всех исследованных марок углей. На рис. 5 представлены амплитуды свечения всех марок углей в зависимости от плотности энергии лазерного излучения.

Отметим еще одну особенность воздействия наносекундных лазерных импульсов на таблетки углей. Если таблетка не закреплена, то после импульса происходит ее смещение из зоны облучения. Визуально на поверхности таблетки наблюдается кратер, свидетельствующий о выбросе части вещества. При воздействии лазерными им-

пульсами на образцы насыпной плотности ( $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$ ) наблюдается разлет частиц из зоны облучения, что свидетельствует о возникновении импульса отдачи при воздействии лазерного импульса.

Было проведено измерение акустического импульса, возникающего в угольной таблетке при

Таблица 2. Пороги зажигания углей на различных стадиях

Марка угля	$H_{cr}^{(1)}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$H_{cr}^{(2)}$ , Дж/см <sup>2</sup>
ДГ	$0.15 \pm 0.02$	$3.2 \pm 0.3$
Г	$0.17 \pm 0.02$	$3.5 \pm 0.3$
Ж	$0.15 \pm 0.02$	$2.3 \pm 0.2$
К	$0.15 \pm 0.02$	$1.6 \pm 0.2$

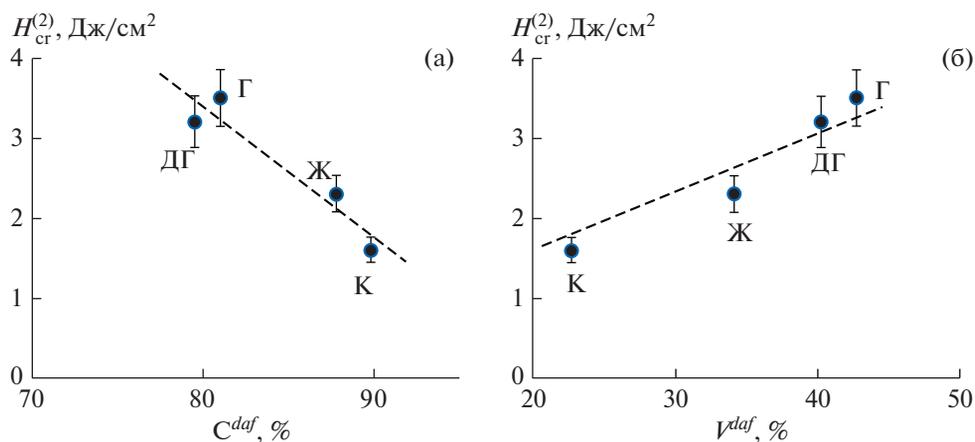


Рис. 4. Зависимости порога  $H_{cr}^{(2)}$  от степени углефикации (а) и содержания летучих веществ в образцах углей (б).

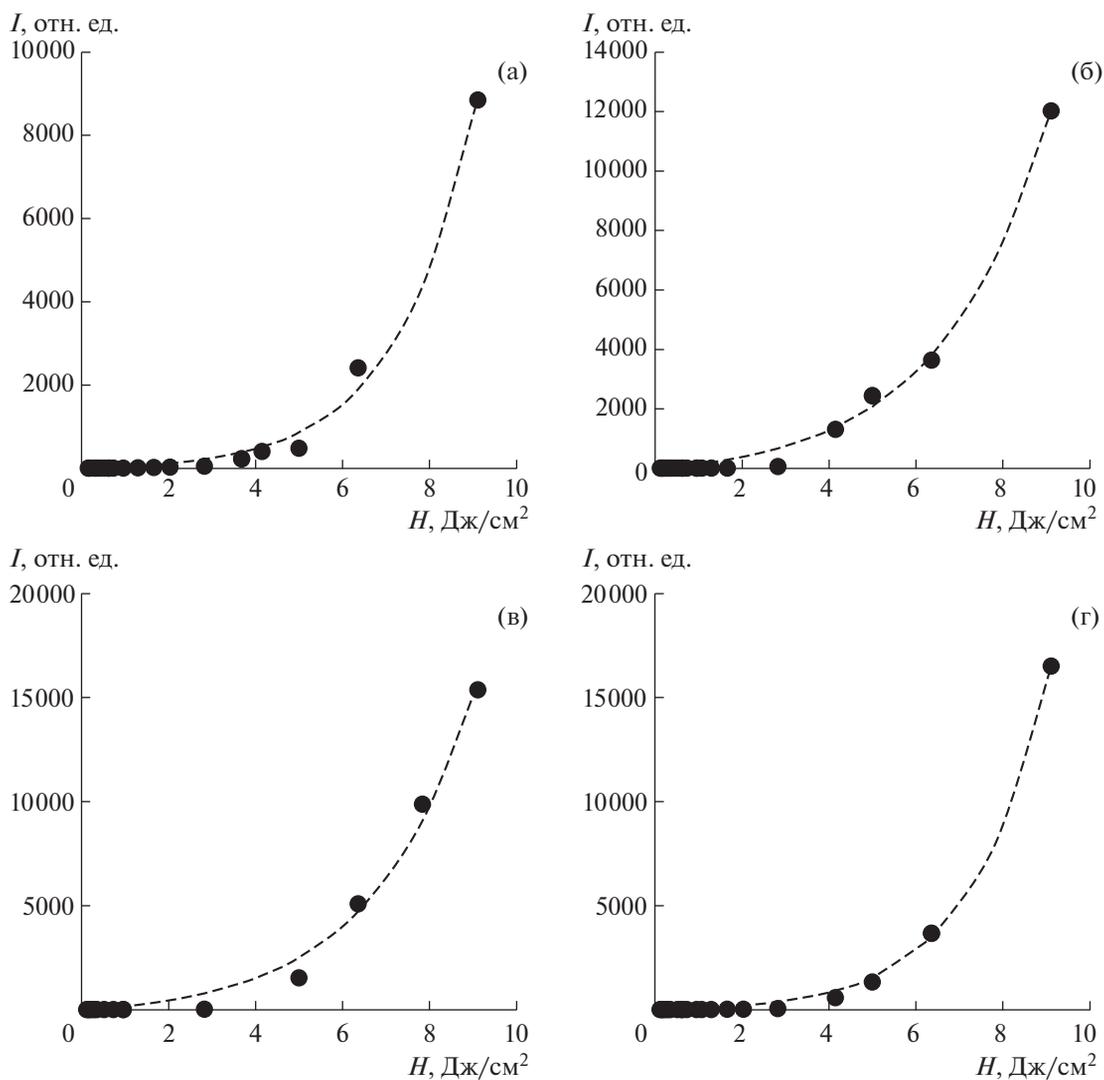


Рис. 5. Зависимости амплитуды свечения образцов от плотности энергии лазерных импульсов: уголь марки ДГ (а); уголь марки Г (б); уголь марки Ж (в); уголь марки К (г).

лазерном воздействии с использованием акустической методики, которую применили при исследовании таблеток взрывчатых образцов [12]. Результат представлен на рис. 6.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение экспериментальных результатов с литературными данными [10, 11], в которых воздействие на угли проводилось лазерными импульсами длительностью  $\sim 10^{-4}$  с, показывает, что кинетика процессов, протекающих в углях при воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности при близких значениях плотности энергии, значительно различается. Очевидно, что это различие связано с существенным различием мощности лазерных импульсов. В режиме свободной генерации диапазон использованных плотностей энергий составлял  $E \approx (0.4-4)$  Дж/см<sup>2</sup>, что при длительности импульса  $\tau = 120$  мкс соответствует диапазону плотности мощности  $W = (3-30) \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>, а в данной работе плотность мощности больше на пять порядков  $W = (0.15-9) \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. В этом диапазоне интенсивностей лазерных импульсов с длительностью  $10^{-8}$  с при воздействии на непрозрачные материалы (например, графит, металлы) происходят процессы нагрева и испарения вещества [13, 14].

В паре, образующемся над образцом, процессы лавинной ионизации и оптического пробоя облегчаются [13]. Считается также, что снижается порог пробоя воздуха в слоях, прилегающих к нагретому до высокой температуры веществу [13]. Наличие акустического импульса и кратера на поверхности образца также позволяет сделать вывод, что происходит испарение и выброс вещества во время воздействия лазерного импульса.

Второй компонент — нарастание свечения за время  $\sim 50-100$  нс и с последующей релаксацией в микросекундном временном интервале по кинетике второго порядка, что свидетельствует о рекомбинационном характере свечения.

Порог  $H_{cr}^{(1)}$  в пределах погрешности измерений не зависит от степени углефикации и содержания летучих веществ:  $H_{cr}^{(1)} = 0.15-0.17$  Дж/см<sup>2</sup>. В работе [3] показано, что на поверхности угольных частиц имеются микровыступы, в окрестности которых напряженность поля при воздействии лазерных импульсов длительностью  $> 10^{-4}$  с происходит нагрев и воспламенение этих выступов. При воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности, предположительно, во время импульса начинаются испарение вплоть до взрыва микровыступов и частичная ионизация пара в результате возникновения электронной лавины. Интенсивность этих процессов возрастает с увеличением  $H_{cr} > H_{cr}^{(1)}$ , о чем свидетельствует нели-

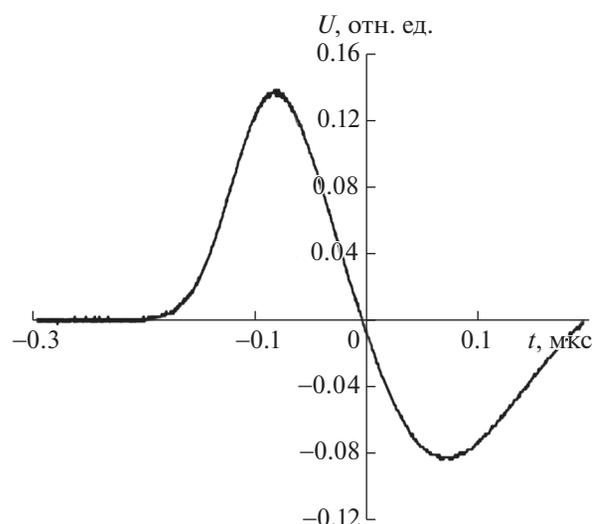


Рис. 6. Типичный оптико-акустический сигнал, возникающий в угольной таблетке при лазерном воздействии. Плотность энергии лазерного излучения  $0.5$  Дж/см<sup>2</sup>.

нейное возрастание амплитуды свечения (рис. 5), что характерно для лавинного процесса ионизации испаренного вещества.

При плотностях энергии  $H_{cr} > H_{cr}^{(1)}$  в результате нагрева угольных частиц до высоких температур, по-видимому, начинаются также выход и воспламенение летучих веществ. В результате образуется парогазопламенный факел высотой  $2-3$  мм, наблюдаемый визуально.

В случае выхода СО возможно его воспламенение по цепному механизму в присутствии паров воды [15], что также может объяснить наблюдаемую нелинейную зависимость амплитуды свечения. Вывод о происхождении парогазоплазменного факела, сделанный по результатам кинетических измерений, можно будет обосновать после проведения спектрально-кинетических измерений, аналогичных проведенным в работе [10].

Свечение, соответствующее  $H_{cr}^{(2)}$ , наблюдается во временном интервале  $\tau \sim 0.2-1$  мс (рис. 2,б) после лазерного импульса, т.е. возникает в результате протекания химических реакций в частицах углей. При этом, как указывалось выше, возникает пламя высотой  $3-4$  см, кроме того, наблюдается напыление сажи на поворотное зеркало (рис. 1, кривая 5). По аналогии с зажиганием углей микросекундными импульсами [10, 11] наблюдаемый эффект можно связать с зажиганием коксового остатка.

Уменьшение порога  $H_{cr}^{(2)}$  с ростом углефикации, по-видимому, связано с увеличением показателя поглощения излучения угольным веществом в ряду метаморфизма углей, что приводит к

увеличению скорости химических реакций и снижению  $H_{cr}^{(2)}$ .

При воздействии на таблетки углей марок ДГ, Г, Ж и К плотностью  $1 \text{ г/см}^3$  лазерными импульсами длительностью 14 нс, мощностью  $(0.15-9) \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$  получены следующие результаты.

1. Выделены стадии, связанные с испарением, ионизацией пара и зажиганием углей. Первая связана с образованием пароплазменного факела, выходом и зажиганием летучих веществ; вторая стадия включает первую и воспламенение коксового остатка в микросекундном временном интервале. Измерены пороги зажигания обеих стадий для всех марок углей.

2. Амплитуда свечения  $I$  всех марок углей нелинейно возрастает с увеличением плотности энергии лазерных импульсов при  $H_{cr} > H_{cr}^{(1)}$ , что свидетельствует о лавинном нарастании концентрации центров свечения во время лазерного импульса.

3. При плотностях излучения  $H_{cr} > H_{cr}^{(2)}$  в миллисекундном временном интервале в результате протекания химических реакций в частицах углей возникает пламя, соответствующее горению коксового остатка. Порог зажигания  $H_{cr}^{(2)}$  уменьшается при возрастании степени углефикации и уменьшении содержания летучих веществ.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей, Н.И. Федоровой — за проведение технического анализа образцов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910150-2, руководитель Б.П. Адуев) на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y.* // *Fuel*. 2009. V. 88. № 8. P. 1478.
2. *Yang Q., Peng Z.* // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. № 10. P. 4715.
3. *Pogodaev V.A.* // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1984. V. 20. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.1007/BF00749917>
4. *Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K.* // *Combustion and flame*. 1994. V. 97. № 1. P. 107. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)
5. *Воробьев А.Я., Либенсон М.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 16. № 19. С. 79. [*Vorobev A.Y., Libenson M.N.* // *JETP Letters*. 1990. V. 16. № 19. P. 79]
6. *Dodoo J.N.D., Ochran A.R.* // *Fuel*. 1994. V. 73. № 5. P. 773. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90023-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90023-X)
7. *Norman F., Berghmans J., Verplaetsen F.* // *Chem. Engng Trans*. 2013. V. 31. P. 739. <https://doi.org/10.3303/CET1331124>
8. *Кузиковский А.В., Погодаев В.А.* // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 5. С. 783. [*Kuzikovskii A.V., Pogodaev V.A.* // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1977. V. 13. № 5. P. 783].
9. *Qu M., Ishigaki M., Tokuda M.* // *Fuel*. 1996. V. 75. № 10. P. 1155. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00079-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00079-8)
10. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Ковалев Р.Ю., Крафт Я.В., Заостровский А.Н., Гудилин А.В., Исмагилов З.Р.* // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 2. С. 277. [*Aduев B. P., Nurmukhametov D.R., Kovalev R.Y., Kraft Y.V., Zaostrovskii A.N., Gudilin A.V., Ismagilov Z.R.* // *Optics and Spectroscopy*. 2018. V. 125. № 2. P. 293. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18080039> <https://doi.org/10.21883/OS.2018.08.46373.29>
11. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р.* // *Химическая физика*. 2016. Т. 35. № 12. С. 47. [*Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Kovalev R.Y., Zaostrovskii A.N., Ismagilov Z.R.* // *Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics*. 2016. V. 10. № 6. P. 963. <https://doi.org/10.1134/S1990793116060154> <https://doi.org/10.7868/S0207401X16120025>
12. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Нелюбина Н.В.* // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. № 3. С. 404. [*Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M., Nelyubina N.V., Tupitsyn A.V.* *Optics and Spectroscopy*. 2018. T. 124. № 3. P. 412. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18030049> <https://doi.org/10.21883/OS.2018.03.45661.255>
13. *Делоне Н.Б.* *Взаимодействие лазерного излучения с веществом*. М.: Наука, 1989. 280 с.
14. *Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю.* // *Вестн. БГУ. Сер. 1. Математика. Физика. Информатика*. 2016. № 1. С. 79. [*Goncharov V.K., Puzirev M.V., Stupakevich V.Ju.* // *Vestnik BGU. Series 1: Physics. Mathematics. Information Science*. 2016. № 1. P. 79.
15. *Graven W.M., Lion F.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 10. P. 2602.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы (РИС) издательства “*Pleiades Publishing*”: <https://publish.sciencejournals.ru> (по техническим вопросам можно обращаться по e-mail: [publishingsystem@sciencejournals.ru](mailto:publishingsystem@sciencejournals.ru)).

В редакцию по e-mail: [glin-na@mail.ru](mailto:glin-na@mail.ru) отправляется папка с материалами:

1) папка с предоставляемыми файлами должна называться: фамилия первого автора статьи (с заглавной буквы);

2) файл, содержащий текст статьи, должен называться: фамилия первого автора статьи (с заглавной буквы), пробел, тире, пробел, название статьи (с заглавной буквы), точка, расширение файла;

3) файл, содержащий иллюстрации статьи, должен называться: фамилия первого автора (с заглавной буквы) на ЛАТИНИЦЕ, ниже подчеркивание, слово “Image”, ниже подчеркивание, порядковый номер иллюстрации в статье в двузначном виде, точка, расширение файла;

4) файл, содержащий лицензионный договор для переводных журналов, подписанный авторами статьи (имя, отчество писать полностью);

5) файл, содержащий договор о передаче авторского права, подписанный авторами статьи (Copyright Transfer Agreement).

Пример:

1) Антонов

2) Антонов – Разработка процесса гидрогенизации углей под невысоким давлением водорода.doc

3) Antonov\_Image\_01.tif

Antonov\_Image\_02.tif

Antonov\_Image\_03.tif

4) Антонов\_Лицензионный договор.doc

5) Antonov\_Copyright Transfer Agreement.doc

6) Антонов\_Акт экспертизы.doc

Направляя рукопись в журнал, автор гарантирует, что соответствующий материал (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) ранее не публиковался и не находится на рассмотрении для публикации в других изданиях. Переписка с редакцией ведется с одного адреса: с e-mail первого автора статьи.

Обязательными являются следующие элементы статьи:

Название (максимально конкретное и информативное).

Полный список авторов.

Место работы каждого автора (название организации, почтовый индекс город, страна).

Электронный адрес каждого автора.

Поступила в редакцию . . . г.

После доработки . . . г.

Принята к публикации . . . г.

Аннотация (должна быть информативной, описывать методы, главные результаты исследования и не дублировать выводы или заключение).

Ключевые слова: *уголь, сланец и т.д.*

Текст набирается кеглем 12 через два интервала. Таблицы (с номером и кратким тематическим заголовком, напечатанные на отдельных страницах) размещаются в статье по мере упоминания, список литературы (должен отражать современное состояние дел в исследуемой области, содержать ссылки на доступные источники) с полным составом авторов в ссылках (составленный по порядку цитирования), подрисуночные подписи (ко всем рисункам на одном листе) – в конце статьи. Принадлежность электронного адреса автору статьи указывается соответствующим количеством звездочек у адресов и фамилий, принадлежность организации автору статьи обозначается цифрами 1, 2, 3 и т.д. Если авторы работают в одной организации, то она обозначается цифрой 1, которая повторяется у фамилии каждого автора. Ссылки на электронные адреса всех авторов обязательны.

Рисунки, соответствующие подрисуночным подписям и тексту статьи (подписать: Рис. 1. Фамилия), принимаются со следующими качественными характеристиками: полутоновые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 300 dpi (точек на дюйм); штриховые или комбинированные полутоновые/штриховые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 600 dpi; толщина линий не должна быть меньше 0.4 pt (пункт).

Следует соблюдать единообразие в обозначениях, системах единиц измерения, номенклатуре. Все сокращения и аббревиатуры должны быть расшифрованы в тексте при их первом упоминании. Все латинские буквы (формулы, обозначения показателей, например  $V^{daf}$  и т.п., названия приборов, программ) набираются светлым курсивом, кроме: нулей, химических элементов и соединений (H,

О, H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> и т.п.), С (Цельсий), К (Кельвин), русских индексов (даются без точки), а также max, min (набираются прямым шрифтом); формулы включаются в текст как равноправные члены предложения с соблюдением всех правил грамматики и синтаксиса; нумеруются (арабскими цифрами) только те формулы, на которые есть ссылки; единицы измерения — по системе СИ; в десятичных дробях — точки.

Рукопись, направленная авторам на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде в течение месяца. По истечении этого срока она рассматривается как вновь поступившая.

После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и добавлений. После публикации автор получает копию статьи в формате PDF.

### Образец оформления списка литературы

#### Книга

*Ширяева А.С.* Экология человека. М.: Мир, 1984. Ч. 1. Гл. 2. 270 с. (количество страниц).

#### Журнал

(в случае цитирования статей в журналах, имеющих переводную версию, даются ссылки на обе версии; указываются DOI статей)

*Ширяева А.С.* // ХТТ. 2017. № 6. С. 15. DOI: .... [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 6, p. 349. DOI: ...]

*Sato Y.I.* // Fuel. 1979. V. 58. P. 318.

*Stein S.E., Golden D.H., Sato Y.I.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 2. P. 839.

#### Авторское свидетельство (Патент)

*Ширяева А.С.* Экология человека. А.с. 1650013 РФ // Б.И. 1986. № 13. С. 44.

#### Препринт

*Ширяева А.С.* Экология человека: Препринт № 154. М.: ИНИОН, 1984. 27 с.

#### Депонирование

*Ширяева А.С.* Экология человека. М., 1984. 24 с. — Деп. в ВИНТИ 27.09.84. № 18391.

#### Диссертация, автореферат

*Ширяева А.С.* Пиролиз бурого угля: Дис. ... канд. (д-ра) хим. наук. М.: ИГИ, 1988. 100 с.

**Редакция вправе не вступать в переписку с авторами относительно причин (оснований) отказа в публикации статьи.**

Редакция