

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Захарян Е. М., Максимов А. Л.</i> Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор)	1226
<i>Уфлянд И. Е., Наумкина В. Н., Жинжило В. А.</i> Нанокompозиты оксида графена и металлоорганических каркасных структур (обзор)	1265

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Пермякова И. А.</i> Синтез струвита в водно-солевых системах в условиях возможности образования конкурирующих фаз кристаллогидратов фосфатов магния разного состава.	1283
--	------

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Семенча А. В., Стрекаловская Д. А., Батунова Л. П.</i> Особенности анодного поведения сплавов Ti-Nb в кислых средах	1297
---	------

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Сербиновский М. Ю., Попова О. В., Шкуракова О. Э., Финоченко Т. А.</i> Исследование водопоглощения полиамидными композитами, наполненными графитовыми материалами из лигнина	1303
<i>Кондратенко Ю. А., Голубева Н. К., Иванова А. Г., Уголков В. Л., Кочина Т. А., Шилова О. А.</i> Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы	1309
<i>Шинкарева Е. В.</i> Устойчивость и структурно-реологические свойства эпоксидных эмульсий. Стабилизация эмульсий микрочастицами полимеров	1320

Специфические технологические процессы

<i>Цодиков М. В., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Николаев С. А., Борисов Р. С., Левин И. С., Максимов Ю. В., Гехман А. Е.</i> Стимулированное микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме	1336
<i>Яблокова М. А., Иваненко А. Ю., Пономаренко Е. А.</i> Новая технология и оборудование для переработки отходов производства нефтяного кокса	1349

ПИРОЛИЗ ШИН. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ (обзор)

© Е. М. Захарян¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 29

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинский горы, д. 1
E-mail: Zakharyan@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 28 августа 2021 г.
После доработки 12 октября 2021 г.
Принята к публикации 23 ноября 2021 г.

Увеличение мощностей производства и потребления автомобильных, грузовых и велосипедных шин приводит к необходимости их переработки и утилизации. Сжигание изношенных шин приводит к выбросу токсичных газов (H_2S , CO , CH_3SH , SO_2 , NO_x), тяжелых металлов и твердых частиц с дымовыми газами, а также к образованию канцерогенных полициклических ароматических и гетероциклических соединений. Захоронение отработанных шин наносит значительный ущерб окружающей среде путем загрязнения атмосферы, почвы и грунтовых вод. Основная доля процессов переработки изношенных шин приходится на пиролиз, в результате которого образуются пиролизные масла, газообразные продукты и полукоксы, очистка и модификация которых позволяет получать ценное нефтехимическое сырье и активированный уголь. Образование серосодержащих соединений, обусловленное наличием серы в исходном сырье, значительно снижает качество получаемых продуктов пиролиза, что влияет на дальнейшее их использование. В обзоре рассмотрено влияние скорости проведения пиролиза, вида сырья, вида реактора в процессе, а также влияние условий переработки, таких как температура, количество сырья, давление и присутствие катализатора, на количественный и качественный состав образующихся в газовой фракции, пиролизном масле и полукоксе серосодержащих соединений. Описаны принципы и механизмы разложения вулканизированного сырья.

Ключевые слова: автомобильные шины; грузовые шины; велосипедные шины; отходы шин; переработка шин; изношенные шины; мгновенный пиролиз; быстрый пиролиз; медленный пиролиз; каталитический пиролиз; сера; сераорганические соединения; сульфиды металлов; азот; азоторганические соединения

DOI: 10.31857/S0044461821100017

Введение

Материал, из которого изготовлена шина, состоит из вулканизированного натурального и синтетического (бутадиенового и бутадиен-стирольного) каучука (55–65%) с добавками до 30–40 мас% технического

углерода и различных уплотнителей, отвердителей и т. д. [1–4]. Доля серы в шинах варьируется в пределах 0.92–4.3%, азота — 0.23–3.71%.

Шина представляет собой конструкцию (рис. 1) из металлического каркаса, слоев из различных материалов (резины, нейлона, армированного металлом),

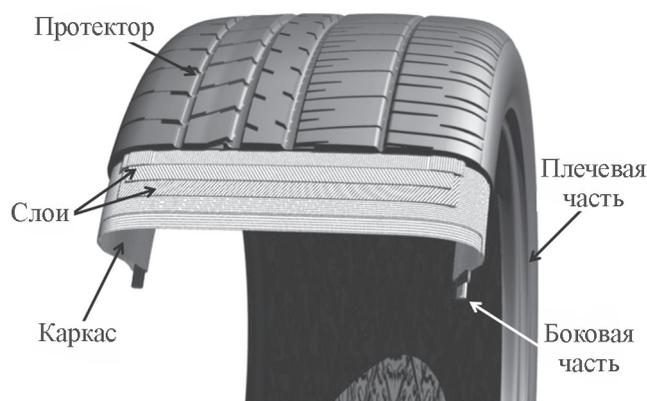


Рис. 1. Конструкция автомобильной шины — поперечный срез [4].*

боковой и плечевой части и протектора, находящегося в прямом контакте с землей. Добавка технического углерода придает армирующие свойства резине и улучшает ее устойчивость к истиранию и разрушению. Вулканизация каучуков с использованием молекулярной серы необходима для образования полимерной структуры с поперечно-сшитыми связями между каучуковыми волокнами, значительно повышающими прочность, твердость и долговечность резины. Для образования полимерной структуры используют такие ускорители процесса вулканизации и отвердители, как стеариновая кислота и оксид цинка.

Значительное увеличение количества транспортных средств во всем мире, а также отсутствие экономически эффективных процессов утилизации изношенных шин являются серьезной проблемой загрязнения окружающей природы с точки зрения уничтожения отходов. Ежегодный глобальный прирост изношенных шин составляет около 17 млн т [5]. К концу 2030-х годов их количество будет достигать 1.2 млрд т [6]. Как и в случае полимерных отходов, например отработанных изделий из поливинилхлорида [7, 8], необходимы повторное использование, переработка, регенерация энергии и захоронение. Захоронение, как и сжигание, не являются экологичными способами утилизации: полигоны захоронения отработанных шин, занимающие значительные площади территории, могут являться источником инфекционных заболеваний из-за скопления колоний грызунов и насекомых, а при сжигании в атмосферу выделяются такие токсичные газы, как H_2S , COS , CH_3SH , SO_2 , NO_x , тяжелые металлы и образуются канцерогенные полициклические ароматические и гетероциклические соединения. Повторное использова-

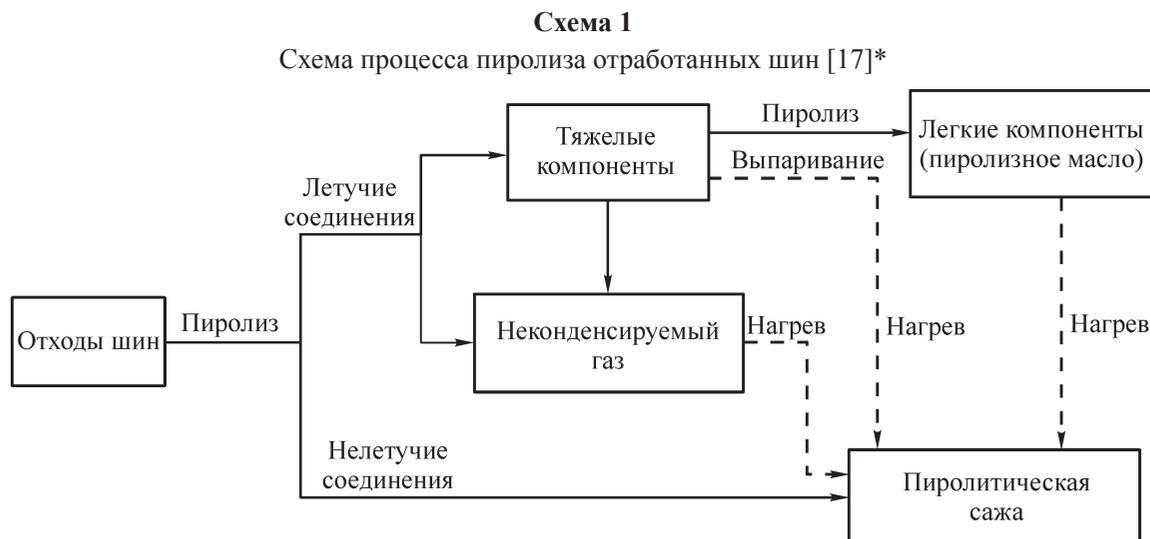
ние подразумевает сортировку изношенных шин, их измельчение и восстановление с целью превращения в новые резиновые изделия (например, конструкционная деталь гусеничного транспорта, кровельный материал, резиновые плиты для полов промышленных зданий и сельскохозяйственных помещений и др.), в покрытие рекреационных зон. Резиновую крошку материала шин также используют в качестве добавок при производстве строительных материалов и в кожевенной промышленности [9].

В последнее время все большее количество исследований [10–14], посвященных вторичной переработке отработанных шин, проводится в области их пиролиза, поскольку данный метод предполагает образование продуктов, в том числе ценного нефтехимического сырья и газообразных углеводородов, использование которых целесообразно в дальнейшем. Условия процесса (скорость нагрева реактора [11], наличие/отсутствие катализатора [12], температура процесса, давление, псевдоожижающий газ [13, 14]) и типы реакторов [15–18] значительно влияют на количественный и качественный состав продуктов переработки сырья — газообразных углеводородов, пиролизного масла и полукочка (схема 1).

Термическое разложение материала шин происходит в интервале 200–500°C с четырьмя этапами деструкции [19]. Первая потеря массы, связанная с выделением и разложением присадок (стеариновая кислота), наблюдается при $T < 320^\circ\text{C}$. Вторая массопотеря (320–400°C) возникает за счет деградации натурального каучука, третья (400–520°C) — за счет разложения стирол-бутадиенового каучука, являющихся основными компонентами шинной резины. Протекание вторичных процессов, включая ароматизацию и коксование, происходит при $T > 520^\circ\text{C}$.

В ходе процесса пиролиза получают пиролизное масло (35–60%), пирогаз (5–20%) и твердый полукочка до 33–40%, представляющий собой углеродную сажу (технический углерод), неорганические наполнители, сульфиды металлов, а также коксовый материал, образующийся в результате процесса коксования, вызванного вторичными реакциями. Общая теплотворная способность пирогаза, состоящего из неконденсируемых газов (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6), достигает 30–40 МДж·м⁻³, что позволяет его использовать в процессе пиролиза в качестве топлива [17]. Помимо ценных газообразных продуктов образуются и токсичные соединения H_2S , COS , NH_3 , NO , вызывающие вторичное загрязнение и коррозию установок пиролиза. Углерод, содержащийся в составе пирогаза, путем модификации и активации можно преобразовать в высокопористый активированный

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.



уголь и использовать в качестве адсорбента вредных газов, а также в качестве накопителей энергии, таких как Na-, K- и Li-ионные аккумуляторы [20].

Пиролизное масло, образующееся при термообработке отработанных шин, содержит до 100 органических соединений [10, 15] (схема 2), среди которых важное значение имеет DL-лимонен (дипентен), как ценное нефтехимическое сырье [21], значительна доля полициклических ароматических углеводородов [22], азот- и серосодержащих компонентов, что осложняет его использование в качестве топлива.

Образование в пиролизном масле полярных соединений, гетероциклов, содержащих серу и (или) азот, обусловлено наличием элементных добавок в шинах, таких как бензотиазолы, сульфенамид, тиурам и гуанидин (ускорители вулканизации) [22], что сказывается на качестве жидкого продукта.

Цель работы — анализ данных литературы, касающейся пиролиза отработанных автомобильных, грузовых и велосипедных шин, для выявления основных механизмов образования серо- и азотсодержащих соединений в продуктах процесса, анализ механизма разложения вулканизированных каучуков в различных процессах термообработки и количественная оценка образующихся соединений серы и азота. В обзоре поставлена задача анализа современных процессов переработки изношенных шин: пиролиз в отсутствие катализатора и каталитический пиролиз.

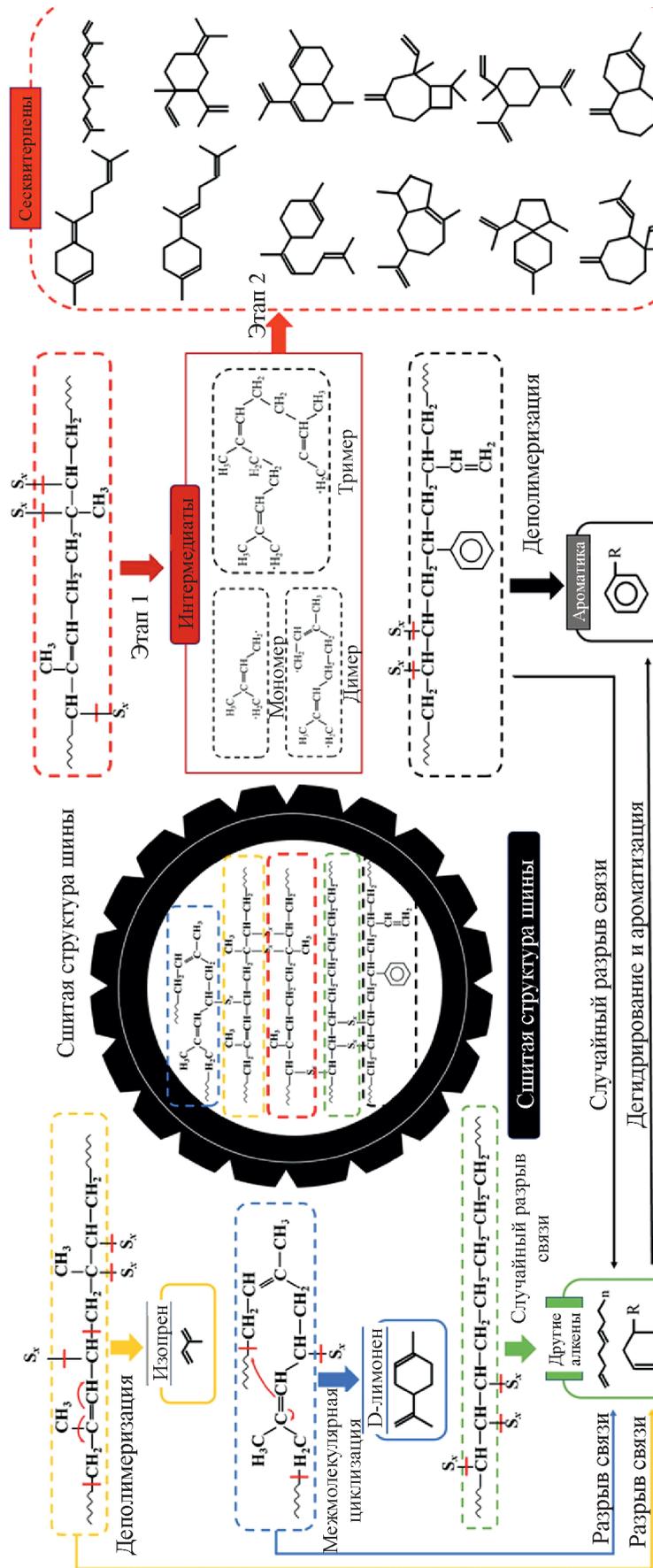
Процесс разложения вулканизированного каучука. Превращение серо- и азотсодержащих соединений при термообработке изношенных шин

Образование серо- и азотсодержащих соединений в продуктах пиролиза отработанных шин, ухудшающих их топливные качества, объясняется наличием добавок, входящих в состав материала шин, — вулканизирующего агента (S-продукты), антиоксиданта (N-продукты) и ускорителя вулканизации (S,N-продукты) (схема 3) [22]. Процесс разложения вулканизированного каучука с образованием полярных соединений подразделяют на несколько этапов, протекающих при разных температурах: <math><200^{\circ}\text{C}</math>, $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$, $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ и $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Разложение источников гетероатомных соединений протекает по свободнорадикальному механизму, сопровождающемуся случайным разрывом S—S-связи, характеризующейся наименьшей энергией диссоциации ($429\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) по сравнению с C—S ($699\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и C—C ($607\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), с образованием дисульфидов, дифениламина, анилинов, хинолинов и бензотиазола [23].

Образование H_2S объясняется взаимодействием радикалов HS^* и водорода, часть радикалов HS^* связывается с алкенами и радикалом стирола с образованием тиофенов [22], бензотиофенов и дибензотиофенов (схема 4) [23] через интермедиат (ненасыщенный тиол) посредством реакции Дильса–Альдера с последующей циклизацией и дегидрированием. Другой путь образования тиофенов — разложение звеньев до тиолов, подвергающихся в дальнейшем реакциям циклизации и ароматизации [22], и расщепление связей с последующей стабилизацией свободных

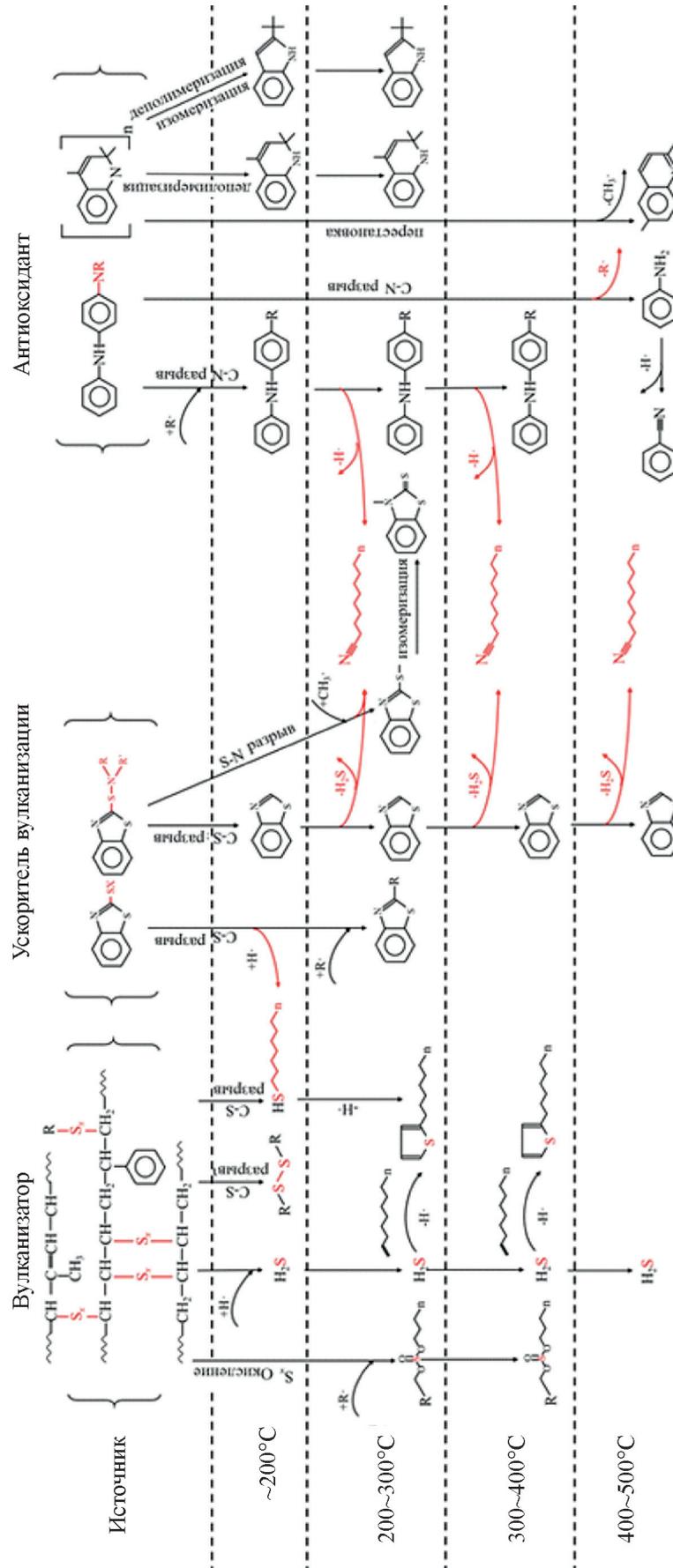
* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Схема 2
Образование преобладающих углеводородов в ходе пиролиза шин [22]*



* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

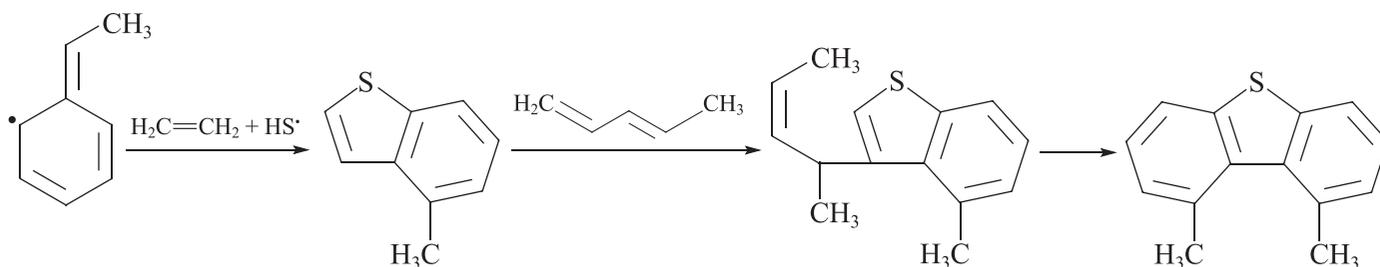
Схема 3
Эволюция S- и N-содержащих соединений при пиролизе вулканизированного каучука [22]*



* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Схема 4

Схема образования тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов [22]



радикалов и реакцией циклизации цепи до алкилтиофенов либо путем переноса водорода в процессе крекинга.

Выделяемый продукт, ненасыщенный меркаптан, в процессе одновременного крекинга серосодержащего фрагмента звеньев полимерной структуры и стабилизации водородом при последующем крекинге преобразуется в H_2S и легкие олефины, такие как этилен и пропилен (схема 5) [23].

Бензотиофен образуется в процессе присоединения олефинов к тиофену (схема 6) с последующими циклизацией и дегидрированием. Полициклические тиофены формируются аналогичным образом [23].

Помимо сульфидов и тиофенов в процессе пиролиза были обнаружены сульфиты, образовавшиеся в результате окисления дисульфидных и полисульфидных связей [22].

В результате изомеризации мономера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина образуются индолы. При высоких температурах ($>400^\circ C$) анилины подвергаются дегидрированию с образованием бензонитрила. Выделение нитрилов, являющихся побочными продуктами в реакции образования дифениламина и бензотиазола, происходит двумя путями: разложением аминов с последующим дегидрированием и отщеплением H_2S из источников в процессе образования бензотиазола и его производных [22].

Процесс термообработки изношенных шин легковых автомобилей в микропиролизере [22] при различных температурах ($200-800^\circ C$) сопровождается образованием определенного количества серо- и азотсодержащих компонентов: дисульфиды, тиолы, тиофены и сульфиты и хинолины, индолы, дифениламин, нитрил, анилин и бензонитрил (рис. 2).

Схема 5

Схема образования алкенов и H_2S из ненасыщенного меркаптана [23]

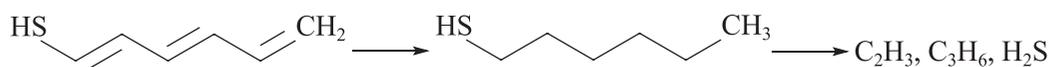
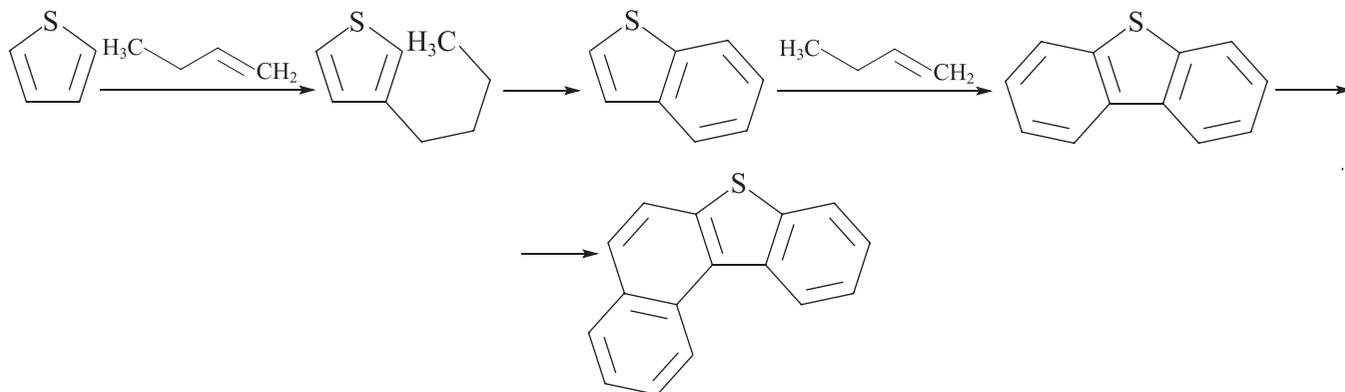


Схема 6

Схема образования тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов [23]



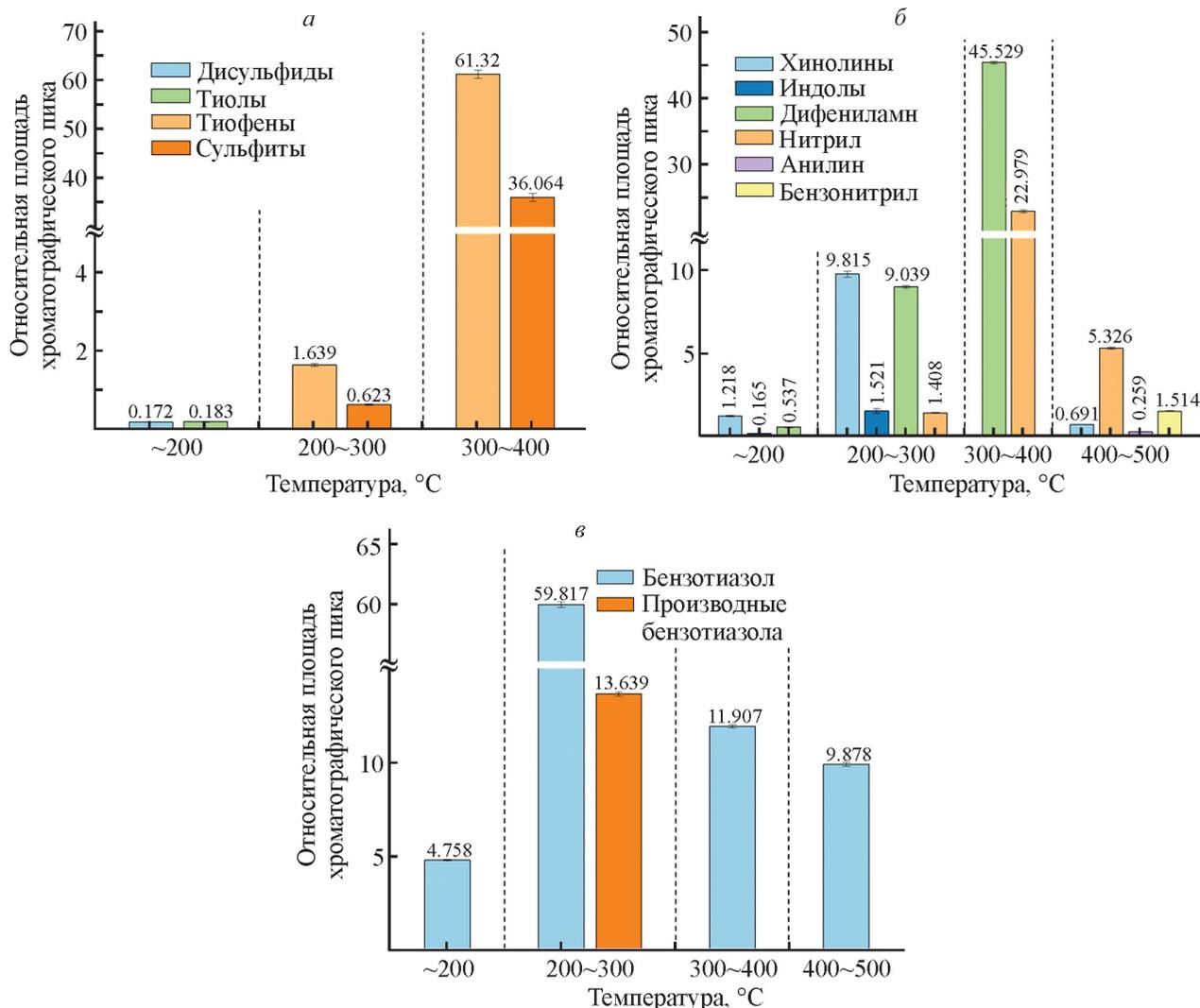


Рис. 2. Характеристики хроматографических пиков S- и N-содержащих соединений в масле на разных температурных стадиях разложения вулканизированного каучука.

а — сернистые соединения; *б* — азотистые соединения; *в* — соединения, содержащие S и N [22].*

В пиролизном масле, полученном при 200°C, были обнаружены дициклогексилдисульфид, 1-ундекамтиол, 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин, 2-(1,1-диметилэтил)-1H-индол, дифениламин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензодиамин и бензотиазол; при 300°C — тиофен, 2-гептилтиофен, 2-н-гептилтиофен, циклогексилметилгептиловый эфир сульфоновой кислоты, 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин, 2-(1,1-диметилэтил)-1H-индол, 3-метилбензидин, гексадекан- и гептадеканнитрил, N-(1-метилэтил)-N'-фенил- и N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензодиамин, бензотиазол, 2-(метилмеркапто)- и 2-фенилбензотиазол, 3-метил-2(3H)-

бензотиазолтион; при 400°C — тиофен, 2-гептилтиофен, 2-н-гептилтиофен, циклогексилметилгептиловый эфир сульфоновой кислоты, гексадеканнитрил, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензодиамин и бензотиазол; при 500°C — анилин, бензонитрил, 2,6-диметилхинолин, гексадекан- и гептадеканнитрил и бензотиазол [22].

При 300–400°C основными серосодержащими соединениями являлись тиофены (61.32%) и сульфиты (36.06%), а среди азотистых преобладали дифениламин (45.53%) и нитрилы (22.98%), тогда как в сырье сера содержалась в виде алифатических соединений (97.91%) и сульфидов (1.44%). Доля бензотиазола (рис. 2, в), добавки в шинный материал, с повышением температуры процесса снижалась до 9.88%, что обусловлено его разложением [22].

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Увеличение доли сульфидов (46.86%) в процессе пиролиза в твердом остатке обусловлено их образованием в результате взаимодействия оксида цинка с выделяющимся сероводородом. Таким образом, содержание серы в газах, масле и полукоксе составляло 7.64, 29.52 и 60.98% соответственно (табл. 1). Сульфиды и тиофен преобладали в твердых остатках, а тиофен и сульфит — в пиролизном масле [22].

Влияние скорости пиролиза (5, 10, 20, 30 и 40 град·мин⁻¹) на превращение и распределение серо- и азотсодержащих соединений в продуктах пиролиза шин Pirelli в реакторе с горизонтальной печью при 600°C было изучено в работе [24]. Как и в исследовании [22], основная доля азота (60.32–67.78%) и серы (56.73–62.38%) была обнаружена в пиролитическом угле [24] благодаря большей стабильности образуемых соединений.

Изменение скорости нагрева сырья оказало значительное влияние на распределение серы и азота в продуктах (табл. 1). Наибольшее содержание серы в полукоксе было получено в процессе со скоростью нагрева 40 град·мин⁻¹ (1.73 мас%), наименьшее — при 10 град·мин⁻¹ (1.58 мас%), а в масле — при 30 (0.76 мас%) и при 20 град·мин⁻¹ (0.72 мас%) соответственно.

В составе материала шины Pirelli содержатся три типа азотсодержащих групп (неорганический, пиrolловый и пиридиновый) и три типа серосодержащих групп (тиофены, алифатическая и сульфидная сера) [24] (табл. 2). Превращения неорганических и гетероциклических азотсодержащих соединений в процессе разложения приводят к образованию компонентов с четвертичным азотом, имеющих более стабильную структуру, в полукоксе. Самое высокое содержание четвертичного азота наблюдалось при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹. Термообработка шин приводит к окислению сульфидов до сульфатов (CaSO₄, MgSO₄) за счет имеющихся в составе кислородсодержащих добавок и оксидов металлов и превращению алифатических серосодержащих соединений в тиофены. Максимальное количество сульфатов было образовано при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹ (11.55%), тиофенов — при 10 град·мин⁻¹ (50.58%).

В пиролизном масле сера была обнаружена в виде дисульфида и сложного эфира серной кислоты, хинолина и пиримидиндиамина (табл. 3), образование которых зависело от скорости нагрева.

Основными компонентами пирогаза являлись серосодержащие H₂S, COS, CS₂, SO₂, CH₃SH и C₆H₅SH и азотсодержащие NH₃ и NO, HCN и HNCO соединения (рис. 3). Выделение аммиака начинается на начальной стадии пиролиза (<200°C), что

связано с разложением неорганического аммония в материале отработанной шины, и продолжается до 800°C. Гидрирование групп —N, —NH, —NH₂, образующихся при крекинге N-гетероциклических соединений, диапазон разложения которых составлял 340–490°C, вносит свой вклад в образование NH₃. Выделение газов NO, HCN и HNCO также наблюдалось при 300–600°C, образование максимального количества которых сдвигалось в сторону более высокой температуры с увеличением скорости нагрева. Образование синильной кислоты обусловлено разложением N-пиридина в углях и масле, NO — взаимодействием HCN, HNCO и NH₃ и радикалов *OH, сформированных при разрыве связей C—OH [51].

Выделение H₂S, CH₃SH и C₆H₅SH в процессе пиролиза обусловлено взаимодействием радикала *SH с *H, *CH₃ и C₆H₅, образующимися в результате разложения бутадиен-стирольного каучука. Образование H₂S и CH₃SH начинается при 210°C и достигает пиковых значений при ~420 и ~440°C при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹ соответственно, а C₆H₅SH — при 320°C с пиком при 440°C при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹. Разложение циклических и ароматических сульфидов, тиофенов и сульфоксидов приводит к образованию COS и CS₂, максимальное выделение которых наблюдается при 410 и 490°C. В результате окисления радикала *SH радикалом *OH и вторичных реакций выделяется SO₂ [28].

Пиролиз отработанных шин

Процесс термообработки изношенных шин может проводиться в различных реакторах с неподвижным слоем [19, 24, 29–38], псевдоожиженным слоем [39–41], подвижным слоем [42], вертикальной печью [28], горизонтальной печью [24, 44, 52, 53], коническим носиком [26, 27, 43], вращающейся печью [30, 38], в шнековом реакторе [48], плазменном реакторе [55–58], двустадийный процесс с использованием шнекового реактора и реактора с псевдоожиженным слоем [40] и неподвижным слоем [54] в отсутствие катализаторов (рис. 4). В присутствии различных катализаторов авторы исследовали пиролиз шин в работах [23, 59–71], а под действием микроволнового излучения — в работах [72–77].

Некаталитический пиролиз

Мгновенный пиролиз. Исследование мгновенного пиролиза отработанных шин грузовых автомобилей [26, 27], особенностями которого являются высоко-

Таблица 1
Некаталитический пиролиз отработанных шин

Тип сырья	Содержание гетероатомов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомов в продуктах процесса, мас.%						Литературный источник
	мас.% S	мас.% N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке		
Велосипедные шины	1.63	0.95	Реактор с неподвижным слоем	750 г сырья, 475°C, 5 с, N ₂ , 50 мин	0	1.36	0.37	н/д	н/д	н/д	[3]
Шины легковых автомобилей	1.02	0.66	Пиролизер. Мгновенный пиролиз	1 мг сырья, 200–800°C, 1 мин на каждой стадии, He	0.45	0.7	н/д	1.57	н/д	н/д	[22]
Шины легковых автомобилей	1.06	0.37	Реактор с горизонтальной пещью	10 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.73	0.21	1.68	0.65	0.65	[24]
Pirelli				10 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.74	0.24	1.58	0.62	0.62	
				10 г сырья, 20 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.72	0.23	1.72	0.64	0.64	
				10 г сырья, 30 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.76	0.27	1.62	0.59	0.59	
				10 г сырья, 40 град·мин ⁻¹ , 600°C, 300 мл·мин ⁻¹ Ar, 1 ч	н/д	0.74	0.24	1.73	0.63	0.63	
				2 кг сырья, 350–600°C, 10–25 г·мин ⁻¹ N ₂	н/д	0.54–1.2	н/д	н/д	н/д	н/д	[25]
	Шины легковых автомобилей	н/д	н/д	Реактор с псевдоожиженным слоем, Мгновенный пиролиз							
Шины грузовых автомобилей	2.5	0.8	Реактор с коническим носиком. Мгновенный пиролиз	1 кг сырья, 425°C, 1.3 г·мин ⁻¹ , 8 л·мин ⁻¹ N ₂ , 30 мин	н/д	1.1	0.1	2.96	0.65	0.65	[26, 27]
				1 кг сырья, 475°C, 1.3 г·мин ⁻¹ , 8 л·мин ⁻¹ N ₂ , 30 мин	н/д	1.2	0.2	3.28	0.67	0.67	
			1 кг сырья, 575°C, 1.3 г·мин ⁻¹ , 8 л·мин ⁻¹ N ₂ , 30 мин	н/д	1.3	0.3	3.63	0.69	0.69		

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатомов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник		
	мас.% S	мас.% N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке			
Шины легковых автомобилей	2.1	0.9	Вертикальная печь. Быстрый пиролиз	1 г сырья, 400°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 500°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 600°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 700°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂ 1 г сырья, 800°C, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.86	н/д	н/д	н/д	н/д	[28]	
					н/д	1.58	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	
					н/д	1.29	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
					н/д	0.78	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
					н/д	1.25	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Шины легковых автомобилей	2.6	0.5	Реактор с неподвижным слоем	Медленный пиролиз 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 500°C, N ₂ 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, N ₂ 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 700°C, N ₂ 50 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 800°C, N ₂	н/д	0.85	0.29	4.03	0.44	[19]		
					н/д	0.96	0.2	4.52	0.4			
					н/д	0.93	0.18	1.72	0.18			
					н/д	0.87	0.22	2.04	0.18			
					н/д	1.07	2.05	н/д	н/д	[29]		
Крошка шин	1.7	0.47	Реактор с неподвижным слоем	10 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 400°C, N ₂ 10 г сырья, 35 град·мин ⁻¹ , 400°C, N ₂	н/д	0.11	0.94	н/д	н/д			
					н/д	0.96	0.5	2.54	0.4	[30]		
					н/д	0.55	1	1.74	1			
Шины легковых автомобилей	1.7	0.5	Периодический реактор с неподвижным слоем	3 кг сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 450°C, время пребывания 2 мин, N ₂ 3 кг сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 500°C, время пребывания 2 мин, N ₂ 3 кг сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 600°C, время пребывания 2 мин, N ₂	н/д	1.4	0.5	н/д	н/д	[31]		
					н/д	1.3	0.5	н/д	н/д			
					н/д	1.3	0.5	н/д	н/д			

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник
	мас.% S	мас.% N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Шины легковых автомобилей Michelin X	1.6	0.4	Периодический реактор с неподвижным слоем	300 г сырья, 12 град·мин ⁻¹ , 400°C, время 1–1.5 мин, 2 ч, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.4	1.17	н/д	1.97	н/д	[32]
					0.5	0.93	н/д	2.59	н/д	
					0.5	1.03	н/д	2.74	н/д	
Шины легковых автомобилей	н/д	н/д	Периодический реактор с неподвижным слоем	500 г сырья, 13 град·мин ⁻¹ , 350°C, 4 ч, N ₂	н/д	0.38	0.87	н/д	н/д	[33]
				500 г сырья, 13 град·мин ⁻¹ , 400°C, 4 ч, N ₂	н/д	0.41	0.95	н/д	н/д	
				500 г сырья, 13 град·мин ⁻¹ , 450°C, 4 ч, N ₂	н/д	0.49	1.82	н/д	н/д	
Шины легковых автомобилей	2.13	2.01	Периодический реактор с неподвижным слоем	30 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 45 с, Ar	н/д	0.97	0.57	н/д	н/д	[34, 35]
				30 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 45 с, 30% CO ₂	н/д	0.95	0.46	н/д	н/д	
				30 г сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 600°C, 45 с, 30% CO ₂ + 15% пара	н/д	0.69	0.44	н/д	н/д	
Шины легковых автомобилей	3.26	0.17	Реактор с неподвижным слоем с трехзонным нагревательным элементом	30 г сырья, 110 град·мин ⁻¹ , 600°C, 6.3 с, без газа-носителя	н/д	1.18	0.82	н/д	н/д	
				200 г сырья, 120 г глинозема, 5 град·мин ⁻¹ , 550°C, 20 мл·мин ⁻¹ N ₂	14.87	0.56	0.63	2.94	0.37	[36]
				12 кг сырья, 500°C, 4 ч, N ₂	0.8	0.9	0.3	2.4	0.3	[37]
Шины легковых автомобилей	1.8	0.3	Полупериодическая пилотная установка с параллельными реакторами с неподвижным слоем (процесс GRAUTHERMIC-Tyres)	12 кг сырья, 650°C, 4 ч, N ₂	0.8	1	0.6	2.4	0.2	
				12 кг сырья, 700°C, 4 ч, N ₂	0.9	0.7	0.4	3.1	0.3	

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатомов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник
	мас% S	мас% N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Шины легковых автомобилей	1.9	0.3	Периодический реактор с неподвижным слоем	50 г сырья, 5–60 град·мин ⁻¹ , 500–600°С, 200 мл·мин ⁻¹ He, 15 мин	н/д	н/д	н/д	3.3	0.2	[38]
	2.3	0.4			0.38	0.54	0.52	н/д	н/д	н/д
Шины легковых автомобилей			Реактор с псевдоожиженным слоем на 0.5–3 кг·ч ⁻¹	5 кг сырья, 600°С, время пребывания 2.6 с, N ₂	0.13	0.7	0.55	н/д	н/д	
				5 кг сырья, 600°С, время пребывания 2.5 с, пирогаз	0.6	0.77	0.34	н/д	н/д	
				5 кг сырья, 600°С, время пребывания 2.7 с, 2.7 кг·ч ⁻¹ пар	0.6	0.57	0.42	н/д	н/д	
				6 кг сырья, 600°С, время пребывания 1.9 с, 3.9 кг·ч ⁻¹ пар	0.5	0.9	0.42	н/д	н/д	
				3.1 кг сырья, 650°С, время пребывания 3.3 с, 1.9 кг·ч ⁻¹ пар	0.6	0.32	0.16	н/д	н/д	
				4 кг сырья, 700°С, время пребывания 2.9 с, 3.2 кг·ч ⁻¹ пар	н/д	0.9	0.43	2.88	0.11	[40]
Шины легковых автомобилей	2.5	0.4	Реактор с псевдоожиженным слоем	400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 497°С, 29 нл·мин ⁻¹ продуктового газа, 80 мин	н/д	0.92	0.4	1.97	0.12	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 614°С, 26 нл·мин ⁻¹ продуктового газа	н/д	0.75	0.33	1.92	0.11	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 516°С, 29 нл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	0.81	0.42	1.84	0.06	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , 617°С, 26 нл·мин ⁻¹ N ₂	4	0.84	0.42	2.55	0.28	[41]
Шины легковых автомобилей	1.43	0.43	Песчаная ванна с псевдоожиженным слоем. Скорость перемешивания 120 об·мин ⁻¹	400°С, 30 мин, 10 атм N ₂	н/д	0.83	0.41	2.63	0.2	
				400°С, 30 мин, 1 атм N ₂	н/д	0.76	0.38	2.33	0.28	

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатов в продуктах процесса, мас.%					Литературный источник
	мас.% S	мас.% N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Смесь шин грузовиков, тракторов, легковых автомобилей	1.87	0.55	Реактор непрерывного действия с подвижным слоем с винтовым транспортером до 15 кг·ч ⁻¹	3.5 кг·ч ⁻¹ сырья, 600°C, время пребывания 3.7 мин, 11.4 нл·мин ⁻¹ N ₂	1.3	1.05	1.43	н/д	н/д	[42]
					0.9	1.12	1.39	н/д	н/д	
					0.9	0.93	1.28	н/д	н/д	
					0.95	0.98	4.61	н/д	н/д	
					0.8	0.91	0.9	н/д	н/д	
Шины легковых автомобилей	0.89	н/д	Непрерывный реактор с коническим носиком	100 г сырья, 3 г·мин ⁻¹ , 35 г песка, 425°C, 9.5 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.6	0.3	[43]
					н/д	н/д	н/д	3.3	0.5	
					н/д	н/д	н/д	2.1	0.4	
					2.9	н/д	н/д	н/д	н/д	[44]
Крошки смеси шин	2.01	0.3	Реактор с горизонтальной печью	6-8 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 550°C	0.1	н/д	н/д	2.68	н/д	
					2.5	н/д	н/д	н/д	н/д	
					0	н/д	н/д	2.34	н/д	
Волокна смеси шин	1.75	0.3	Вращающаяся печь	40 г сырья, 5 град·мин ⁻¹ , 900°C	н/д	1.13	0.6	2.28	0.4	[30]
					н/д	0.85	3.4	1.72	1.2	
Крошка шин	2.13	1.3			н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	
Армирующее волокно	1.03	1.1			н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	
Шины легковых автомобилей	1.2	н/д	Вращающаяся печь	60 град·мин ⁻¹ , 450°C, 2 об·мин ⁻¹	н/д	н/д	н/д	2.24	0.37	[45]

Таблица 1 (продолжение)

Тип сырья	Содержание гетероатомов в сырье		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомов в продуктах процесса, мас%					Литературный источник
	мас% S	мас% N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в твердом остатке	
Шины легковых автомобилей	2.4	0.7	Реактор с вращающейся печью (пилотная установка)	20 кг сырья, 550°C, 30 мин, N ₂	н/д	н/д	н/д	3.8	0.3	[38]
Шины легковых автомобилей	н/д	н/д	Реактор с вращающейся печью, степень наклона 7, 3 об·мин ⁻¹	19.2 кг сырья, 4.8 кг·ч ⁻¹ , 1.4 м ³ ·ч ⁻¹ , 550°C, 4 ч	н/д	н/д	2.4	2.3	0.34	[46]
				19.2 кг сырья, 4.8 кг·ч ⁻¹ , 1.4 м ³ ·ч ⁻¹ , 600°C, 4 ч	2.46	2.21	0.55	2.32	0.28	
				19.2 кг сырья, 4.8 кг·ч ⁻¹ , 1.4 м ³ ·ч ⁻¹ , 680°C, 4 ч	1.97	1.99	0.65	2.57	0.22	
Смесь шин грузовых и легковых автомобилей	н/д	н/д	Вращающийся автоклав-реактор (промышленный масштаб)	8 т сырья, 10 град·мин ⁻¹ , 400°C, 0.2 бар, 4 об·мин ⁻¹ , 5 ч	н/д	1.06	2.12	н/д	н/д	[47]
Смесь шин грузовых и легковых автомобилей	1.1	0.3	Шнековый реактор непрерывного действия с подвижным слоем, 560 кг, 100 ч	3.5 кг·ч ⁻¹ , 600°C, 3.7 мин	0.5	0.9	0.8	2.5	0.5	[48]
				3.5 кг·ч ⁻¹ , 800°C, 3.7 мин	0.5	0.8	0.9	2.6	0.7	
				3.5 кг·ч ⁻¹ , 600°C, 1.9 мин	0.6	0.8	0.8	2.3	0.5	
Шины легковых автомобилей	2.5	0.4	Двустадийный: шнековый и реактор с псевдоожженным слоем	400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , шнек 229°C, 4 мин, реактор 506°C	н/д	0.72	0.29	1.91	0.09	[40]
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , шнек 334°C, 4 мин, реактор 511°C	н/д	0.55	0.3	2.55	0.09	
				400 г сырья, 5 г·мин ⁻¹ , шнек 454°C, 4 мин, реактор 516°C	н/д	0.68	0.28	2.7	0.17	
Шины легковых автомобилей	1.6	0.3	Пиролизер с двухшнековым экструдером, 5.5–14.5 кг·ч ⁻¹ , 7–8 ч	1. 320–350°C 2. 500°C	0	0.97	0.42	2.5	0.1	[49]
Шины легковых автомобилей	1.4	0.5	Лабораторный реактор на 1 кг сырья. Вакуумный пиролиз	415°C, N ₂ , ниже 3 кПа	0	0.8	0.2	2.8	н/д	[50]

Примечание. н/д — нет данных.

Таблица 2

Типы азот- и серосодержащих групп (%) в пиролитической саже при различных скоростях нагрева [24]*

Элемент	Тип групп	Шина	Полукок				
			5 град·мин ⁻¹	10 град·мин ⁻¹	20 град·мин ⁻¹	30 град·мин ⁻¹	40 град·мин ⁻¹
N	Нитридная	4.08	—	—	—	—	—
	Пиррольная	60.61	7.83	52.19	50.49	19.95	55.28
	Пиридиновая	35.31	58.42	22.27	11.09	48.49	12.17
	Четвертичная	—	33.75	25.56	38.42	31.57	32.55
S	Сульфатная	—	7.91	6.70	11.55	9.22	9.68
	Тиофеновая	19.08	24.74	50.58	37.58	29.94	26.96
	Алифатические серо- содержащие соеди- нения	23.07	14.44	13.63	12.42	16.21	13.77
	Сульфиды металлов	57.85	52.91	29.09	38.45	44.63	49.59

кая скорость нагрева и короткое время пребывания частиц, в реакторе непрерывного действия с коническим желобом показало, что с повышением температуры с 425 до 575°C в продуктах увеличивается доля азот- и серосодержащих соединений (табл. 1). В масле количество серы росло с 1.15 до 1.27 мас%, а в полукоксе — с 2.96 до 3.63 мас%. Основным гетероатомным компонентом пиролизного масла являлся бензотиазол, тогда как в газовой фазе был обнаружен только сероводород.

Распределение серосодержащих соединений в продуктах пиролиза свидетельствует о том, что основная часть серы содержится в твердом остатке, доля которой растет с 60 до 63% с повышением температуры (рис. 5). Высокое содержание серы в полукоксе связано с термической стабильностью органических и неорганических серосодержащих соединений. Максимальное количество сероводорода, выделяющегося в результате пиролиза изношенных шин, наблюдалось при 475°C (7.4%).

Таблица 3

Основные гетероатомные компоненты (%), образовавшиеся в пиролизном масле при различных скоростях нагрева [24]**

Компонент	Масло				
	5 град·мин ⁻¹	10 град·мин ⁻¹	20 град·мин ⁻¹	30 град·мин ⁻¹	40 град·мин ⁻¹
Циклогексилметил пентадециловый эфир серной кислоты	12.71	5.62	1.40	11.00	4.70
Циклогексилметил тридециловый эфир серной кислоты	—	—	3.21	6.36	3.70
Дициклогексилметиловый эфир серной кислоты	—	—	3.26	—	2.27
Бис(1,1,3,3-тетраметилбутил)дисульфид	3.16	1.93	1.75	1.46	1.36
1,2-Дигидро-2,2,4-триметил-хинолин	2.64	—	—	1.55	—
2,4-Диметил-хинолин	—	—	—	—	4.16
2,7-Диметил-хинолин	—	—	3.55	1.29	—
5-Фенил-2,4-пиридиндиамин	—	2.12	1.17	0.89	—

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

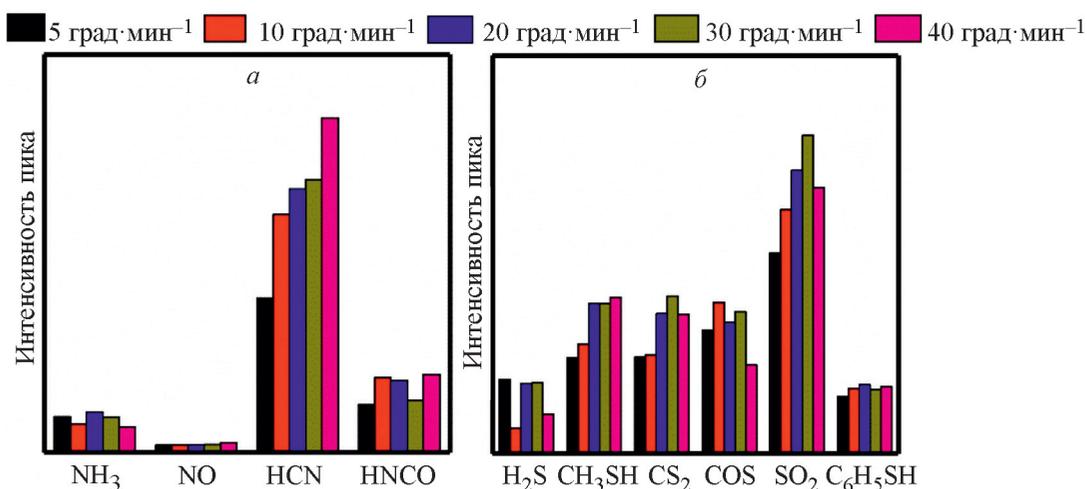


Рис. 3. Интенсивности хроматографических пиков N- и S-содержащих соединений, образующихся в газовой фракции при различных скоростях нагрева. а — азотистые, б — сернистые соединения [24].*

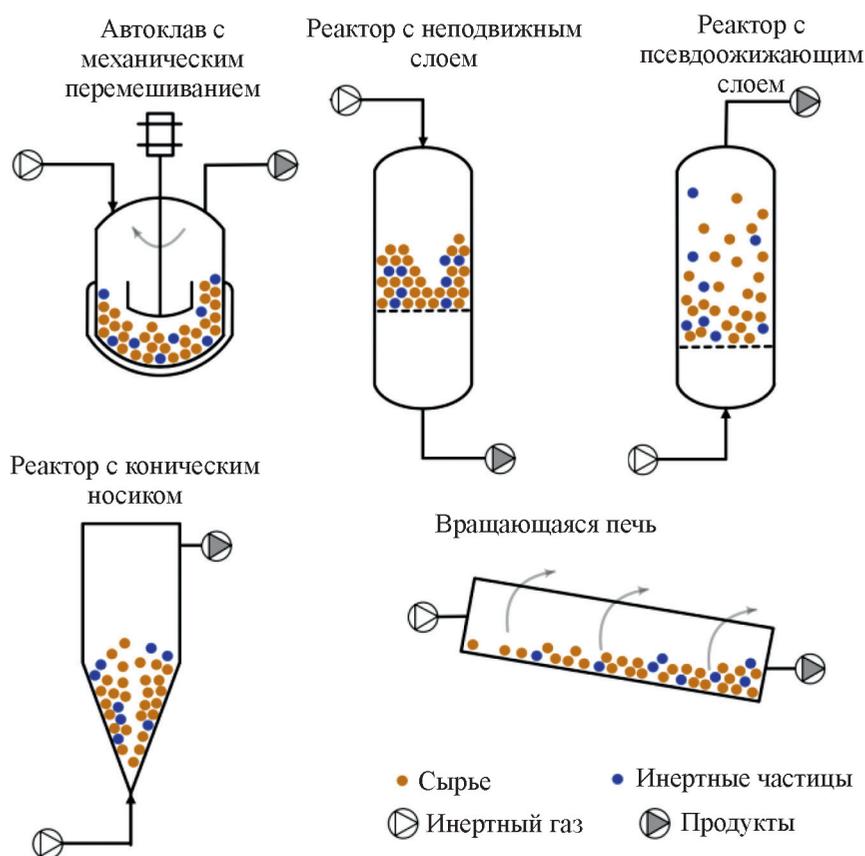


Рис. 4. Схемы реакторов [4].**

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

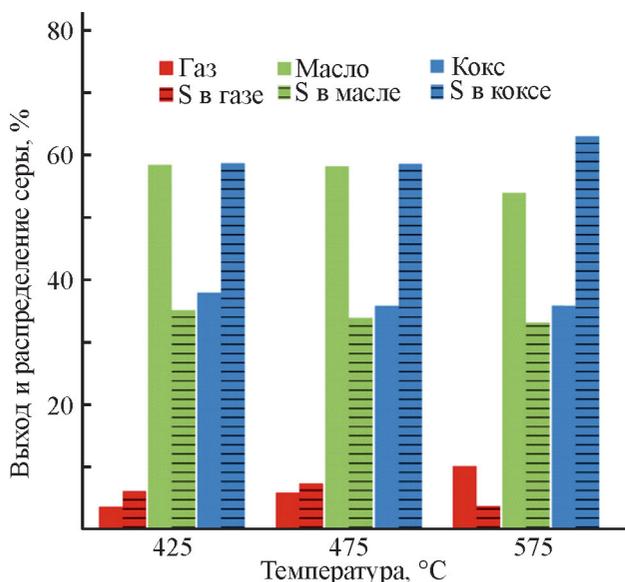


Рис. 5. Распределение серы в продуктах мгновенного пиролиза изношенных грузовых шин [27].*

Скорость нагрева в мгновенном пиролизе шин легковых автомобилей в реакторе с псевдоожиженным слоем [25] составляла 700–1100 град·мин⁻¹, что позволяло получать пиролизное масло, содержание серы в котором варьировалось в диапазоне 0.54–1.2 мас% в зависимости от температуры процесса (350–600°C).

Быстрый пиролиз. Образование серосодержащих соединений в газовой, жидкой и твердой фазах продуктов быстрого пиролиза изношенных шин легковых автомобилей в вертикальной печи исследовано в [28] при температурах 400–800°C (табл. 1). При низкой температуре процесса (400°C) основная часть серы содержалась в твердом остатке (61%), тогда как при 500°C это значение снижалось до 43%, а доля серы в газовой фазе достигала 40%; максимальное количество серы в виде газообразных серосодержащих компонентов было получено в ходе пиролиза шин при 700°C — 23%.

В материале шин для легковых автомобилей сера, как правило, представлена в форме тиофенов (69.9%) и сульфидов (30.1%). Обработка изношенных шин при низких температурах (400°C) приводит к разложению и превращению тиофенов в сульфиды металлов (37.2%) и алифатические серосодержащие соединения (31.1%), доля тиофенов снижается до 31.7%. Повышение температуры процесса до 500°C приводит к увеличению количества сульфидов и снижению количества алифатических серосодержащих

соединений (6%) и производных тиофенов (26.7%): при проведении процесса пиролиза при 600°C в образующемся твердом остатке обнаруживают сульфаты металлов, доля которых колеблется в пределах 5.3–15.3%, а при 800°C — сульфоны (11.2%).

При быстром пиролизе в газовой фазе возможно образование помимо сероводорода SO₂, COS и CH₃SH. Выделение метилсульфида и сероводорода обусловлено взаимодействием формирующихся при разрыве связей вдоль C=C радикалов *CH₃ и *H с серой [54]:



Выделение H₂S и COS увеличивается с повышением температуры до 700°C и резко снижается при 800°C (рис. 6), тогда как максимальное образование метилсульфида и сернистого газа достигается при 500°C. Более высокая температура подавляет образование данных газов.

Повышение температуры способствует разложению каучука и соответственно большему выходу метана, водорода и H₂S в газовой фракции. Особенностью процесса разложения является то, что метильный радикал быстрее реагирует с радикалом водорода, но не серы, таким образом ингибируя образование метилсульфида при повышенных температурах. Выделение сернистого газа обусловлено окислением *OH сульфидного радикала. Добавление оксидов металлов в таком процессе способствует уве-

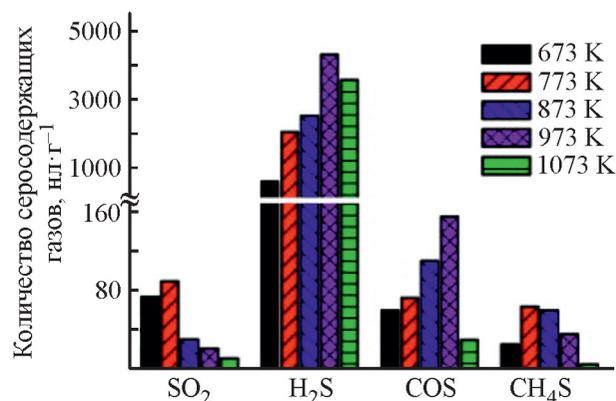
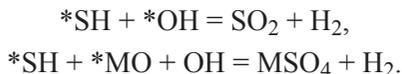


Рис. 6. Состав серосодержащих соединений в пиролизных газах в зависимости от температуры быстрого пиролиза отработанных шин легковых автомобилей (400–800°C) [28].**

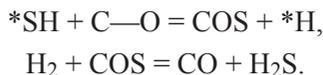
* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

личению выхода сульфата металла и газообразного водорода:



В результате вторичных реакций серы образуется токсичный COS [54], выход которого снижается за счет его взаимодействия с водородом и образованным в процессе пиролиза полукоксом:



В исследовании [53] основное внимание уделялось влиянию скорости нагрева (60–6000 град·мин⁻¹) и температуры (425–575°C) в быстром пиролизе отработанных шин легковых автомобилей в фототермическом реакторе на распределение серы в продуктах. Высокая температура способствовала улетучиванию сернистых соединений из образуемого полукокса и обогащению серой смолы (38% серы при 575°C и 60 град·мин⁻¹). Доля серы падает с 67 до 59% при повышении температуры с 425 до 575°C при скорости нагрева 60 град·мин⁻¹. Увеличение скорости нагрева до 600 град·мин⁻¹ также приводит к значительному снижению количества серы в твердом продукте (с 60 до 52% при температурах 425–525°C). Дальнейшее повышение скорости нагрева до 6000 град·мин⁻¹ практически не влияло на содержание серы в полукоксе, но при таких скоростях смолистая сера быстрее преобразовывалась в газообразную.

Изучение состава газовой фазы показало, что более 80% серосодержащего газа составлял H₂S, помимо которого были зарегистрированы COS, CH₃S и CH₄S₄ (рис. 7, а).

При низкой скорости нагрева (60 град·мин⁻¹) с повышением температуры до 500°C наблюдается тенденция разложения более стабильных серосодержащих соединений до полисульфида CH₄S₄. При более высоких скоростях нагрева образуется большое количество радикалов *SH и *H, взаимодействие которых приводит к выделению сероводорода (рис. 7, б), что свидетельствует о большой зависимости выхода H₂S от скорости нагрева, а не от температуры.

Аналогично работе [24], в которой изучалось преобразование сернистых функциональных групп при повышении скорости нагрева с 5 до 40 град·мин⁻¹ при 600°C медленного пиролиза отработанных шин легковых автомобилей, авторы [53] изучали влияние высокой скорости быстрого пиролиза шин на образование сераорганических соединений в твердом продукте (табл. 4) [53]. В результате разложения материала шин происходит деструкция и преобразование сульфонов RR'SO₂, сульфатов MSO₄ и тиофенов в сульфиды металлов, преобладающих в твердом продукте, доля которых составила до 61.65% при 575°C.



Увеличение скорости нагрева приводит к снижению выхода сульфидов металлов.

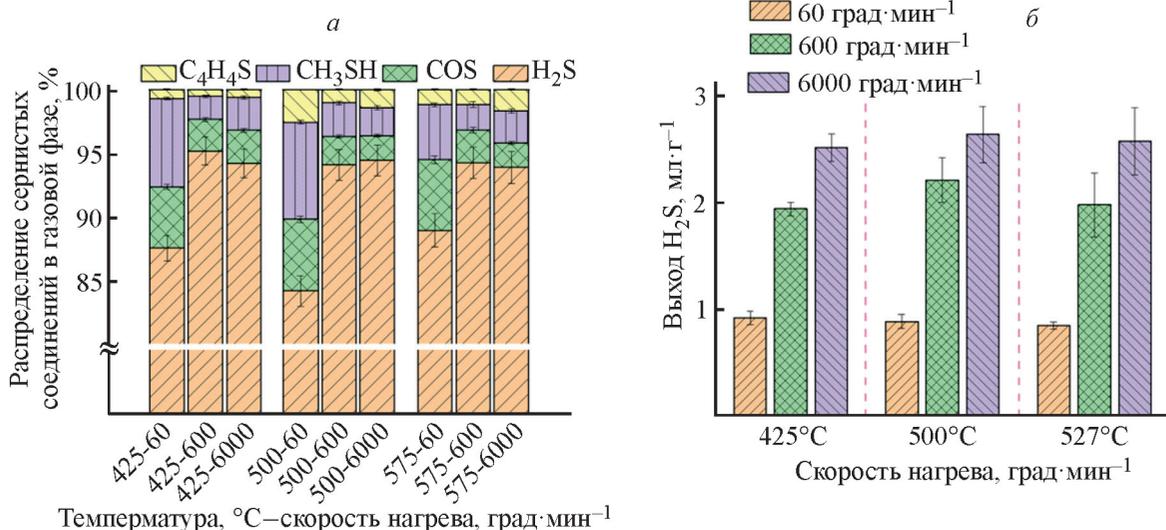


Рис. 7. Состав серосодержащих соединений в пиролизных газах в зависимости от температуры быстрого пиролиза отработанных шин (425–575°C) и скоростей нагрева (60–6000 град·мин⁻¹) [53].*

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Таблица 4

Типы серосодержащих соединений (%) в пиролитической саже при различных температурах и скоростях нагрева (из данных [53])

Тип серосодержащих соединений в материале шин	Исходное сырье	425°C		500°C		575°C	
		60 град·мин ⁻¹	600 град·мин ⁻¹	60 град·мин ⁻¹	600 град·мин ⁻¹	60 град·мин ⁻¹	600 град·мин ⁻¹
Сульфиды металлов	35.01	60.11	56.86	60.26	57.5	61.65	55.44
Алифатические серосодержащие соединения	25.98	24.34	24.84	27.27	25.72	27.09	23.78
Тиофены	15.49	5.12	9.96	3.51	9.07	5.78	2.11
Сульфоны	12.12	1.86	0.15	1.43	1.33	0.79	3.98
Сульфаты металлов	11.4	8.57	8.19	7.53	6.38	4.69	14.7

Медленный пиролиз.

— Реактор с неподвижным слоем. Реактор с неподвижным слоем обеспечивает проведение пиролиза в течение длительного времени пребывания выделяющихся продуктов в реакторе. Повышение температуры с 500 до 800°C в [19] приводило к разложению гетероатомных соединений, образуемых в процессе деструкции вулканизированных добавок в шинах: доля серо- и азотсодержащих соединений снижается с 10.45 до 6.23% (табл. 5), среди которых были идентифицированы 2-метил-2-аминопропан, бензотиазол, фталимид, 2,4-диметилхинолин, 2,7-диметилбензотиофен, *n*-фенилендиамин и тиофен. Наименьшее количество серы в пиролизном масле и полукоксе было получено при 500 (0.85 мас%) и 700°C (1.72 мас%) соответственно (в исходном сырье ее доля составляла 2.6 мас%) [19].

Увеличение скорости нагрева с 5 до 35 град·мин⁻¹ в процессе термообработки шин легковых автомобилей при 400°C позволило авторам [29] снизить количество серы с 1.7 (шины) до 0.11 мас% в пиролизном

масле. Термообработка крошки шин и армирующего волокна в [30] при повышенной температуре 850°C и низкой скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ приводила к двукратному снижению количества серы в жидком продукте по сравнению с ее количеством в исходном сырье (табл. 1).

Пиролиз в периодических реакторах с неподвижным слоем изучали в работах [31–38]. Так, в процессе пиролиза шин легковых автомобилей при 450–600°C в реакторе промышленного масштаба (3 кг сырья) с низкой скоростью нагрева 5 град·мин⁻¹ было получено пиролизное масло, практически не очищенное от серы: в исходном сырье ее доля составляла 1.7 мас%, тогда как в масле — 1.3–1.4 мас% в зависимости от температуры [31]. Снижение количества исходного сырья до 300 г в пиролизе в [32] при 400–700°C и увеличение скорости нагрева до 12 град·мин⁻¹ позволило получить масло, содержащее 0.93–1.17 мас% серы, вместо 1.6 мас% (в исходном сырье). Проведение пиролиза сырья при более низких температурах (350–450°C) и в течение длительного времени (до 4 ч) [33]

Таблица 5

Полярные компоненты пиролизного масла [19]*

Гетероатомсодержащие соединения (сумма, %)	10.45	8.35	6.27	6.23
2-Метил-2-аминопропан	0.11	0.02	0.01	—
Бензотиазол	4.77	3.05	2.55	2.65
Фталимид	—	0.19	0.28	0.26
2,4-Диметилхинолин	4.63	3.5	2.19	2.2
2,7-Диметилбензотиофен	—	0.43	—	—
<i>n</i> -Фенилендиамин	0.11	—	—	—
Тиофен	—	0.81	0.58	0.58

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

способствовало выходу масла лучшего качества — количество сернистых компонентов в нем составляло всего 0.38–0.49 мас%, что более близко к показателям дизельного топлива (0.29 мас% S).

В качестве газа-носителя в пиролизе отработанных шин легковых автомобилей, как правило, используют азот как инертную оживающую среду, минимизирующую протекание вторичных процессов при разложении каучуков в шинах [3, 9–77]. В работах [34, 35] авторы исследовали влияние таких газов, как Ar, CO₂, CO₂ + водяной пар (табл. 1), на образование серо- и азотсодержащих соединений в продуктах пиролиза шин. При низкой скорости нагрева (10 град·мин⁻¹) сырья, содержащего 2.13 мас% S, использование смеси газов (30% CO₂ + 15% водяной пар) позволило получить пиролизное масло, доля серы в котором не превышала 0.69 мас%, что обусловлено каталитическими свойствами пара в процессе риформинга тяжелых соединений. В присутствии 30% CO₂ в результате пиролиза шин легковых автомобилей был получен жидкий продукт, содержащий 0.95 мас% серы, а в присутствии аргона — 0.97 мас%. Повышение скорости нагрева до 110 град·мин⁻¹ и уменьшение времени пребывания газообразных частиц в реакторе до 6.3 с в отсутствие газа-носителя привело к образованию значительного количества серы в пиролизном масле — 1.18 мас%.

С целью обеспечения равномерного распределения тепла в периодическом реакторе с неподвижным слоем авторы [36] использовали в установке пиролиза шин легковых автомобилей три нагревательных элемента. Реактор с трехзонным нагревателем и двухфазным разделением газожидкой фазы в процессе пиролиза позволил получить пиролизное масло лучшего качества по сравнению с маслами, полученными в других исследованиях [29–32]. Концентрация сернистых соединений в нем не превышала 0.58 мас% при 550°C. В газовой фракции, полученной при 550°C, был обнаружен гексатиан и 4-метил-3Н-1,2-дитиол-3-тион, а при повышенных 600 и 700°C — только гексатиан. Пиролизные масла содержали такие гетероциклы, как циклогексилметилгептиловый эфир серной кислоты, пик концентрации которой приходился на 650°C, циклогексилметилбутиловый эфир серной кислоты (пик концентрации при 600°C), циклогексилпентадециловый эфир серной кислоты (пик концентрации при 500°C) и 1,4-бензолдиамин (пик концентрации при 600°C).

В [37] разработали полупериодическую пилотную установку с 6 параллельными реакторами с неподвижным слоем (процесс GRAUTHERMIC-Tyres), позволяющую перерабатывать до 12 кг сырья в те-

чение 4 ч при достаточно высоких температурах (500–700°C). Повышение температуры в данном процессе приводило к снижению доли жидких сернистых компонентов (до 0.7 мас%) благодаря большому выделению H₂S (до 0.9 мас%) и образованию сульфидной фазы в твердом остатке (до 3.1 мас%). Концентрация бензотиазола практически не изменялась при повышении температуры (1.9–2.1%), тогда как при высоких температурах (700°C) снижалась доля бензотиофена, 2,3-диметилбензотиофена и диметилтиофена до <1% и исключалось образование 1,4-диметилхинолина.

— Реактор с псевдоожижающим слоем. Энергичное циркуляционное перемешивание твердой фазы приводит к выравниванию температуры по всему объему псевдоожиженного слоя, что является значительным преимуществом перед пиролизом в неподвижном слое такого же дисперсного материала.

В [39] кварцевый песок в качестве такого слоя псевдоожижали нагретым азотом либо паром из парогенератора. Авторы проводили пиролиз отработанных грузовых шин, исследуя влияние температуры, природы псевдоожижающего газа и времени пребывания газовых продуктов в реакторе (табл. 1). Использование инертного азота по сравнению с пирогазом и паром при 600°C способствовало образованию меньшего количества сернистых соединений (0.54 мас% S) в жидком продукте (табл. 6). Тиофен был обнаружен в следовых количествах при пиролизе в N₂, пирогазе и при малом времени пребывания газовых частиц в реакторе (1.9 с), в то время как следы диметилтиофена — в процессе при 700°C. Пиролизное масло наилучшего качества с минимальной концентрацией серосодержащих компонентов получено при 700°C и в присутствии водяного пара — 0.32 мас%.

Аналогичное исследование [40] проводили на примере пиролиза шин легковых автомобилей, содержащих те же количества серы и азота, что и грузовые шины [39]. Более высокие температуры процесса (614–617°C) приводили к увеличению содержания серы в пиролизном масле (табл. 1), а N₂, применяемый в качестве псевдоожижающего газа, оказался более эффективным, чем продуктовый газ, — 0.75 и 0.9 мас% S. По сравнению с маслами, полученными при пиролизе грузовых шин [39], в маслах из шин легковых автомобилей [40] не было обнаружено анилина, но были идентифицированы нитрилы и производные бензотиофена (табл. 7). Высокая температура реакции способствовала снижению содержания серы в полукоксовом продукте в отличие от ее влияния на состав пиролизного масла.

Таблица 6

Рабочие условия пиролиза грузовых шин и массовая доля серо- и азотсодержащих соединений (%) в газовой фракции и пиролизном масле [39]*

Температура реактора, °С	600	600	600	600	650	700
Псевдоожижающий газ	N ₂	Пирогаз	Пар	Пар	Пар	Пар
Сырье, г	5120	5040	5000	6000	3100	3920
Производительность пара, г·ч ⁻¹			2660	3920	1860	2000
Время пребывания газа, с	2.6	2.5	2.7	1.9	3.3	2.9
H ₂ S	0.38	0.13	0.6	0.6	0.5	0.6
Тиофен	+	+	0.13	+	0.12	0.07
Метилтиофен	0.11	0.21	0.17	0.16	0.25	0.13
Диметилтиофен	0.1	0.13	0.18	0.1	0.14	0.04
Бензотиазол	0.28	0.30	0.24	0.25	0.28	0.08
Анилин	0.14	0.15	+	0.09	+	0.03
2,3-Диметилхинолин	0.1	0.1	0.1	0.08	0.14	0.05

Таблица 7

Массовая доля (%) гетероатомных соединений в пиролизном масле [40]**

Температура реактора, °С	497	614	516	617
Псевдоожижающий газ	Пирогаз	Пирогаз	N ₂	N ₂
2,4-Диметилбензотиофен	1.5	1.3	1.6	1.3
Диметилбензотиофен	—	0.6	—	0.9
2-Этил-5,7-диметилбензотиофен	0.3	0.3	0.2	0.5
Бензотиазол	1.9	1.6	2.8	1.9
2,4-Диметилхинолин	0.8	0.5	0.8	0.5
Гексадеканнитрил	0.2	—	0.2	—
Гептадеканнитрил	0.3	0.1	0.3	0.1

Другая вариация пиролизной установки представлена в [41]. Авторы проводили пиролиз изношенных шин легковых автомобилей в песчаной бане с псевдоожиженным слоем с механическим перемешиванием (120 об·мин⁻¹), что сводило к минимуму возможные проблемы с массо- и теплопередачей. В качестве псевдоожижающего газа был использован водород. При переработке сырья при 400°С снижение времени процесса с 60 до 2 мин приводило к ингибированию выделения сероводорода с 5 до 0 мас%. С уменьшением первоначального давления водорода с 10 до 1 атм концентрация сернистых и азотистых соединений в пиролизном масле падала с 0.84 и 0.42 мас% до 0.76

и 0.38 мас% соответственно (табл. 1). Наибольшее количество серы в виде сульфидов и элементарной серы в твердом остатке было образовано при гидроконверсии шин при 5 атм H₂.

— Реактор с подвижным слоем. В [42] значительное влияние на образование гетероатомных продуктов оказали температура и скорость подачи сырья (табл. 1). Термическую обработку сырья, состоящего из смеси шин грузовиков, тракторов и легковых автомобилей, авторы проводили в непрерывном реакторе с подвижным слоем и винтовым транспортером промышленного масштаба, позволяющим перерабатывать до 15 кг сырья в час. Повышение температуры с 600 до 800°С, как и скорости подачи сырья с 3.5 до 8 кг·ч⁻¹, способствовало снижению выделения газообразного сероводорода, а также уменьшению концентрации сераорганических соединений в жид-

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

** Там же.

ком продукте. Наилучший результат был достигнут при температуре 600°C и скорости подачи сырья 8 кг·ч⁻¹ — 0.91 мас% S и 0.8 мас% N.

— Реактор с коническим носиком и фонтанирующим слоем. Высокая производительность реактора с коническим носиком в процессе пиролиза изношенных шин обусловлена циклическим движением, хорошим межфазовым контактом, высокой скоростью нагрева и уменьшенным временем пребывания летучих продуктов. Непрерывная работа в коническом реакторе с фонтанирующим слоем позволяет избежать накопления остаточного технического углерода благодаря его непрерывному удалению. Содержание серы в полукоксе, полученном при температурах 425–600°C, в реакторе с коническим носиком [43] достаточно велико — до 3.6 мас%, при этом с повышением температуры до 600°C ее доля падает до 2.1 мас%. Аналогичные результаты были получены в исследованиях мгновенного пиролиза грузовых шин в пиролизере с коническим носиком при 425–525°C [26, 27], пиролиза шин легковых автомобилей при 500–600°C в He в периодическом реакторе с неподвижным слоем [38] и в процессе GRAUTHERMIC-Tyres при 700°C [37] (табл. 1).

— Реактор с горизонтальной печью. Изучение пиролиза изношенных шин легковых автомобилей при различных температурах 550–900°C в горизонтальной печи [44] показало, что в пиролизных маслах, полученных при переработке сырья, образуются гетерогенные соединения, содержащие алифатические сульфидные связи —CH₂—S—CH₂— и алифатическую аминогруппу NH₂—CH₂—, а в масле из волокон шин — еще и нитрильную (насыщенные нитрилы). Доля выделяемого сероводорода при 550°C достигала 2.5–2.9 мас% в зависимости от пиролизированного сырья, тогда как с увеличением температуры процесса до 900°C снижалась до 0 мас%. Это говорит о том, что весь вулканизированный каучук разлагается при 500–600°C с выделением большего количества H₂S.

— Реактор с вращающейся печью. Ротационные печи располагаются под наклоном от 1° до 10°, что облегчает переработку сырья. За счет более длительного пребывания частиц в горячей зоне вращающегося реактора получаемые масла содержат ароматические соединения в более высокой концентрации и меньшее количество кислородсодержащих компонентов [30]. Но количества сернистых соединений в пиролизном масле, полученном в таком реакторе, превышают их же количества в маслах, образованных путем пиролиза отработанных шин легковых автомобилей в реакторе с неподвижным слоем, в аналогичных условиях. Авторы

провели сравнение пиролиза двух типов шин легковых автомобилей при 850°C [30]: 0.96 и 1.13 мас% S в маслах из крошки шин и 0.55 и 0.85 мас% S в маслах из волокна, полученных в реакторе с неподвижным слоем и в реакторе с вращающейся печью соответственно. Доля азотсодержащих компонентов также больше в масле, полученном в установке с вращающейся печью. Количества серо- и азотсодержащих соединений в полукоксе были сопоставимы.

Сравнительное исследование пиролиза шин легковых автомобилей в лабораторном реакторе (масса сырья 50 г) с неподвижным слоем и в пилотной установке (масса сырья 20 кг) с реактором с вращающейся печью при 550°C [38] показало, что во втором случае доля серы в твердом продукте выше (3.6 мас%), чем в первом (3.3 мас%).

Как при пиролизе отработанных шин легковых автомобилей в горизонтальной печи [44], так и при термической обработке шин легковых автомобилей в пилотной установке с вращающимся печным реактором с внешним обогревом (масса сырья 19.2 кг) [46] при повышении температуры с 550 до 680°C снижается доля серосодержащих соединений в газовой фракции — с 3.29 до 1.97 мас%, тогда как доля выделяющегося сероводорода росла с 0.08 до 0.22 мас% на 1 кг сырья и в жидких продуктах, переходя в сульфиды в твердом продукте (табл. 1).

Некаталитическая обработка смеси изношенных шин грузовых и легковых автомобилей во вращающемся автоклаве промышленного масштаба авторами [47] при 400°C позволила получить из 8 т сырья 3.5 т жидкого продукта, доля серы и азота в котором не превышала 1.06 и 2.12 мас% соответственно, что являлось хорошим результатом для столь масштабной переработки. Сера в пиролизном масле содержалась в виде меркаптанов, бензотиазола и дибензотиофенов, помимо которых были обнаружены *трет*-гексадекантиолы (0.33% площади пика хроматографического спектра). Масса полученной пиролизной сажи составляла 2.08 т.

— Шнековый реактор непрерывного действия. Преимущество шнекового реактора заключается в более равномерном распределении температуры в слое материала и более строгом температурном контроле процесса пиролиза. Применение шнекового реактора позволяет создавать любое число температурных зон реакции. При вращении шнека твердый сыпучий материал перемешивается и транспортируется.

Авторы [48] проводили пиролиз смеси отработанных шин легковых и грузовых автомобилей с использованием экспериментальной установки мощностью 150 кВт, позволившей переработать 560 кг сырья в

течение 100 ч непрерывной работы. Шнековый реактор непрерывного действия способен перебатывать до $15 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$. Повышение температуры процесса с 600 до 800°C , как и снижение времени пребывания частиц в реакторе с 3.6 до 1.9 мин, приводило к незначительному снижению доли серы с 0.9 до $0.8 \text{ мас}\%$, тогда как в исходном сырье количество серы не превышало $1.1 \text{ мас}\%$, а доля азота, наоборот, возрастала с 0.3 до $0.8\text{--}0.9 \text{ мас}\%$. Количество серосодержащих соединений, обнаруженных в твердом остатке, свидетельствует о том, что в этой фракции удерживается около 85.5% серы, тогда как в большинстве экспериментов с использованием других реакторов это значение не превышало $60\text{--}63\%$. По сравнению с результатами, полученными при пиролизе изношенных шин в реакторе с подвижным слоем [42], песчаной баней с псевдооживленным слоем [41] и реактором с горизонтальной печью [44] и вращающейся печью [46], сероводород в процессе пиролиза в шнековом реакторе [48] выделяется в достаточно низких концентрациях.

Изучение влияния расхода сырья на течение разложения шин легковых автомобилей в пиролизере с двухшнековым экструдером [49] ($320\text{--}350$ и 500°C) показало, что наиболее оптимальным оказался расход измельченного сырья $10 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$. Полученный кокс в процессе пиролиза содержал $2.5 \text{ мас}\% \text{ S}$ при содержании ее в исходном сырье $1.6 \text{ мас}\%$. Это говорит о том, что около 77% исходного количества серы переходит в твердый продукт в виде сульфидов металлов, образованных в результате взаимодействия их оксидов с выделяющимся сероводородом. В жидком продукте, содержащем $0.97 \text{ мас}\%$ серы, помимо основного вулканизатора бензотиазола были обнаружены 2-меркаптобензотиазол и дисульфид.

— Двустадийный пиролиз. Благодаря двустадийной обработке сырья, в которой на первой стадии происходит разложение каучуковой полимерной структуры при низких температурах, а на второй — крекинг образующихся тяжелых углеводородов и полярных гетероатомных соединений при более высокой, получают пиролизное масло лучшего качества, чем в одноступенчатом процессе. Пиролиз изношенных шин легковых автомобилей в двухступенчатом пиролизере, состоящем из шнекового реактора ($230\text{--}450^\circ\text{C}$) и реактора с псевдооживленным слоем (510°C) [40], приводил к образованию масла со сниженным количеством серы ($0.55\text{--}0.72 \text{ мас}\%$), тогда как в реакторе с псевдооживленным слоем было получено масло с концентрацией сераорганических компонентов $0.75\text{--}0.92 \text{ мас}\%$. Доля азота в пиролизном масле двухступенчатого пиролиза отработанных

шин также была ниже, чем в одностадийном процессе. Масла, образованные в шнековом реакторе, содержали гетероатомные соединения с низкой молекулярной массой, тогда как в маслах, получаемых в реакторе с псевдооживленным слоем, были обнаружены высокомолекулярные полярные компоненты. При повышении температуры не наблюдалось прямой зависимости образования сераорганических соединений в пиролизном масле: наименьшее содержание серы в нем достигалось при температуре 334°C — $0.55 \text{ мас}\% \text{ S}$.

По сравнению с пиролизным маслом, полученным в одностадийном процессе пиролиза (табл. 7), в маслах из шнекового реактора содержалось определенное количество анилина и триметиламинометана (табл. 8), которые на втором этапе подвергались разложению при 510°C .

— Вакуумный пиролиз. Низкое давление при пиролизе каучуковых изделий сводит к минимуму протекание вторичных реакций, таких как термический и каталитический крекинг, реакции реполимеризации, повторной конденсации, восстановления и окисления, что позволяет получать ценное нефтехимическое сырье лучшего качества. Так, в [50] пиролизное масло, теплотворная способность которого достигала $43 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, было богато бензолом, массовая доля серы в нем составляла всего $0.8 \text{ мас}\%$. Газообразные продукты ($37 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$), получаемые при 415°C и давлении ниже 2 кПа , содержали H_2 , CO , CO_2 , метан, этилен, этан, пропилен и пропан, H_2S не обнаруживался в газовой фазе. Частичный массовый баланс серы составляет 70.4% для твердого остатка и 27.4% для пиролизного масла, что свидетельствует о потерях серы в 2.2% .

Плазменный пиролиз шин. По сравнению с обычным пиролизом плазменный пиролиз [55–58] имеет ряд уникальных преимуществ: благодаря нагреванию за счет высокочастотного разряда достигается высокая температура в реакторе и соответственно быстрый нагрев образца, как следствие, высокая скорость процесса разложения с минимальным количеством вторичных и побочных процессов. За счет высокого удельного электрического сопротивления выделяется значительное количество тепла, способствующего повышению температур до достаточно высоких, которые приводят к образованию потока ионизированного газа или плазмы. Плазменный разряд способствует образованию большого количества высокореактивных частиц, включая ионы, свободные радикалы, активированные атомы и молекулы. Тяжелые углеводородные соединения, выделяемые из летучих компонентов материала отработанной шины,

Таблица 8
Массовая доля гетероатомных соединений в пиролизном масле [40]*

Соединение	Температура реактора, °С					
	шнековый реактор			реактор с псевдоожиженным слоем		
	229°С	334°С	454°С	510°С	510°С	510°С
Триметиламинометан	—	2	0.8	—	—	—
Анилин	—	1.1	0.8	—	—	—
2,4-Диметилбензотиофен	—	0.3	0.6	1.2	1.4	1.6
2-Этил-5,7-диметилбензотиофен	—	—	—	0.2	0.3	0.3
Бензотиазол	—	1.8	2	1.9	1.5	2.1
2,4-Диметилхинолин	—	—	—	0.6	0.6	0.7
Гексадеканнитрил	—	—	—	0.2	0.5	—
Гептадеканнитрил	—	—	—	0.4	0.6	0.8

могут быстро разлагаться с образованием водорода и легких углеводородных соединений. Основными продуктами такого типа пиролиза отработанных шин являются пирогаз и пиролитический уголь (табл. 9).

Использование высокочастотной мощности 1.6–2 кВт и пониженного давления в реакторе (3–8 кПа) в лабораторном автоклаве позволяет достигать за короткое время температуры реакционной среды 900–1500°С [55]. Образующийся в процессе пиролиза изношенных шин пирогаз содержит только H₂, CO, CH₄ и CO₂, а полукок — до 85% углерода и 2.04 мас% серы исключительно в виде сульфидов металлов (более 90%). Получаемый таким образом твердый продукт можно применять в качестве полуармирующей сажи.

Исследование пиролиза отработанных шин с использованием дугового плазменного реактора постоянного тока [56] показало, что в газовой фазе образуются C₂H₂, CH₄, C₂H₄, H₂, CO. Доля токсичных газов SO₂ и NO_x не превышала 80–300 и 100–300 ppm соответственно.

В работах [57–58] авторы изучали превращение и распределение серы в продуктах плазменного пиролиза изношенных шин легковых автомобилей. Значительное влияние на общее содержание серы в газообразных продуктах оказали температуры, достигаемые при повышении потребляемой мощности, и скорость подачи сырья, повышение которых приводило к снижению доли общей серы: до 4.35 мас% в случае мощности 48.4 кВт·А и 2.5 мас% в случае скорости подачи сырья 122.5 г·мин⁻¹ (табл. 9). Использование доломита в качестве адсорбента выделяемого се-

роводорода и (или) водяного пара также позволяет уменьшить количество серы в продуктах, но наилучший результат достигается при одновременном применении доломита и водяного пара — 0.52 мас% серы в газовой фракции. В отличие от результатов [56] в газообразном продукте, выделяемом при плазменном пиролизе [57–58], сера была идентифицирована только в виде H₂S, SO₂ обнаружен не был. Увеличение подводимой мощности способствует снижению концентрации H₂S, обратная зависимость наблюдается при снижении скорости подачи сырья. В твердом остатке сера содержится в виде сульфидов FeS₂ и ZnS и элементарной S.

Каталитический пиролиз шин

— Одностадийный пиролиз. В результате проведения вакуумного пиролиза изношенных шин легковых автомобилей в [59] было получено пиролизное масло, не содержащее основное соединение, образующееся в процессе разложения шины, — бензотиазол. Это связано с тем, что в условиях вакуума (3.5–10 кПа) во всех серосодержащих соединениях подвергаются разрыву связи S—C, имеющие наименьшую энергию связи (276 кДж·моль⁻¹), с образованием радикала R—S*, который в свою очередь, связывая атом водорода, преобразуется в меркаптан вида R—SH, дальнейшее расщепление связи S—C в котором приводит к образованию радикала HS* и соответственно сероводорода. Помимо сероводорода, выделение которого наблюдается при 400°С (2.68 мг·м⁻³) и растет до максимального количества при 480°С (33.48 мг·м⁻³), в пиролизных газах были обнаружены следовые количества COS и CS₂. Присутствие же щелочной добавки (3 г Na₂CO₃ на 100 г сырья) ухудшало качество

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

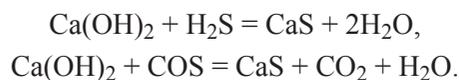
Таблица 9

Характеристики плазменного пиролиза и содержание серы в продуктах термообработки изношенных шин легковых автомобилей

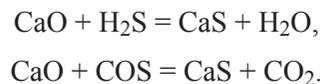
Содержание S, мас%	Содержание N, мас%	Скорость подачи, расход N ₂ , мощность, время, давление	Распределение S в продуктах, %		Содержание S в газе	Содержание S в полукоксе, мас%	Литературный источник
			газовая фракция	полукокс			
1.89	0.3	25–66.67 г·мин ⁻¹ сырья, 0.4 кПа, N ₂ , 4–5 мин	н/д	н/д	80–100 ppm	н/д	[56]
1.57	0.33	44.04 г·мин ⁻¹ сырья, 7.92 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	3.18	79.5	239 мг·м ⁻³	5.8	[58]
		89.1 г·мин ⁻¹ сырья, 7.92 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	2.51	92.2	329 мг·м ⁻³	4.4	
		96.4 г·мин ⁻¹ сырья, 8.1 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	2.66	97.2	223 мг·м ⁻³	2.96	
		122.5 г·мин ⁻¹ сырья, 7.92 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт	2.2	97.5	244 мг·м ⁻³	2.5	
		78.06 г·мин ⁻¹ сырья, 8.28 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 30.8 кВт	2.55	97.7	330 мг·м ⁻³	5.1	
		75.36 г·мин ⁻¹ сырья, 7.8 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 39.6 кВт	2.78	92.8	311 мг·м ⁻³	4.6	
		86.6 г·мин ⁻¹ сырья, 7.86 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 44 кВт	н/д	н/д	283 мг·м ⁻³	3.98	
		80.04 г·мин ⁻¹ сырья, 7.98 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 48.4 кВт	2.7	94.3	304 мг·м ⁻³	4.35	
		75 г·мин ⁻¹ сырья, 8.04 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт, пар 80 мл·мин ⁻¹	н/д	н/д	50 мг·м ⁻³	0.9	
		76 г·мин ⁻¹ сырья, 8.1 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт, 10% доломита	н/д	н/д	120 мг·м ⁻³	1.96	
77 г·мин ⁻¹ сырья, 8.04 м ³ ·ч ⁻¹ N ₂ , 35.2 кВт, 80 мл·мин ⁻¹ пара + 10% доломита	н/д	н/д	36.5 мг·м ⁻³	0.52			

масла, поскольку доля бензотиазола в нем достигала 0.23 мас%.

Высокая эффективность обессеривания CaCO₃ [60] и Ca(OH)₂ [61] пиролизных продуктов отработанных шин (табл. 10) обусловлена взаимодействием данных добавок с выделяющимся в процессе разложения вулканизированной шины сероводородом:



Пиролиз при температуре свыше 450°C приводит к разложению CaCO₃ и Ca(OH)₂ с образованием более реакционноспособного CaO, воды и углекислого газа:



Добавка CaCO₃ [60] в реакционную систему позволяет снижать содержание серы в масле до 1.42 мас%, тогда как в сырье ее доля составляла 4.85 мас%, а добавка 5 мас% Ca(OH)₂ [61] по сравнению с некаталитическим процессом (в масле 1.39 мас%) — 0.84%. Дальнейшее повышение доли добавки в смеси до 10–15 мас% не способствует уменьшению количества сераорганических компонентов масла.

Влияние добавки катализатора MgCl₂ на образование серо- и азотсодержащих соединений в пиролизном масле, полученном при одностадийной

обработке, исследовали в [62]. Некаталитический пиролиз сырья в реакторе периодического действия при 407.3°C в потоке Ar позволял снизить содержание серы в масле до 1.41 мас%, азота — до 0.31 мас%, в то время как в исходном сырье их доля достигала 2.2 и 0.6 мас% соответственно (табл. 10). Наличие кислотных центров Льюиса в $MgCl_2$ способствовало расщеплению длинных цепей алкилтиофенов посредством крекинга в более короткие, такие как метилтиофены, в которых в свою очередь подвергались разрыву связи C—S. Добавление соли $MgCl_2$ и увеличение ее количества в реакционной системе до 10–20% приводило к снижению доли серы в жидком продукте с 1.41 до 0.58 мас%. Наилучший результат, 0.38 мас% S в масле, был достигнут при повышенной температуре (475°C) и в более длительном процессе (80 мин).

Трехкратный рецикл $MgCl_2$ приводил к повышению доли серы в масле с 0.38 до 0.89 мас%, пятикратный — до 1.02 мас%, что ниже, чем в масле, полученном при пиролизе в отсутствие катализатора. Серосодержащие соединения сорбируются кислотными центрами катализатора до тех пор, пока этому не препятствует наличие стерических затруднений за счет объемных заместителей в соединениях и пока не происходит дезактивация кислотных центров $MgCl_2$.

Добавление в систему пиролиза изношенных шин легковых автомобилей 5–25% вспученного перлита, в состав которого входят 78.92% SiO_2 , 13.39% Al_2O_3 , 3.88% K_2O , 3.75% Na_2O , 0.51% CaO , 0.85% Fe_2O_3 и 0.14% MgO , при 425°C [63] и 0.05% катализатора ZSM-5 при 430°C [64] приводило к повышению количества серо- (3-метилтиофен, 0.62 мас%) и азотсодержащих (3-метил-3-фенилазетидин, 0.67 мас%) соединений в пиролизном масле по сравнению с теми же количествами при некаталитическом процессе в тех же условиях (табл. 10), что свидетельствует об отсутствии эффективности такого количества цеолита и перлита при данной температуре. Повышение температуры до 500°C и увеличение массы используемого катализатора ZSM-5 до 0.1% [65] способствует значительному повышению качества полученного масла по сравнению с маслом некаталитического пиролиза (табл. 10) при пиролизе изношенных шин легковых автомобилей в реакторе в полупромышленном масштабе.

Каталитический пиролиз включает [65] два этапа: на первом этапе при низких температурах отработанные шины подвергаются разложению в основном на смесь жидких углеводородов и полукокса, по мере постепенного повышения температуры реакции за

счет взаимодействия жидких углеводородов с активными участками катализатора на втором этапе сокращается общее время процесса пиролиза. Так, например, в отсутствие катализаторов пиролизное масло содержало 0.6 мас% серы и 0.83 мас% азота, а в присутствии добавок цеолитов ZSM-22, β -цеолита, USY и SAPO-11 доли серы и азота варьировались в пределах 0.3–0.57 и 0.7–1.0 мас% соответственно, среди которых наилучший результат был достигнут при использовании ZSM-5: доля S составляла 0.341 мас%, доля N — 0.786 мас%.

Результаты можно отнести к каталитической реакции первичных пиролизных продуктов изношенных шин благодаря ускорению расщепления C—S-, C—N- и C—O-связей на поверхности кислотных участков катализаторов. Оксид цинка действует как ускоритель, который может контролировать процесс вулканизации и реакции десульфуризации, улучшить физические свойства резины, а также способствует гидрогенизации тиофеновых колец для генерации сероводорода и сульфида цинка, тем самым снижая содержание сераорганических соединений в масле [65].

— Двустадийный пиролиз. Двухступенчатый пиролиз проводят последовательно в двух реакторах: в первом (шнековый реактор) происходит разложение сырья при низких температурах 300–400°C, образующиеся продукты под действием продувочного (инертного либо продуктового) газа проходят через слой катализатора во втором реакторе, температура которого достигает 500–600°C [66, 67]. Также возможна и одноступенчатая двустадийная схема пиролиза: в нижней зоне реактора при высоких температурах (500–600°C) сырье подвергают обработке с последующим переносом продуктов в верхнюю каталитическую зону с низкими температурами (300–400°C) [23, 69–71].

В качестве катализаторов могут быть использованы различные добавки — щелочные сорбенты сероводорода ($NaOH$, Na_2CO_3 , природные и кальцинированные оливины и доломиты [66]), цеолиты [69] и их промотированные металлами производные (Pt [23], Ru [69], Fe [70]).

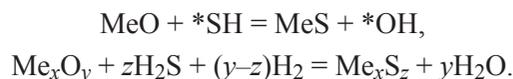
Влияние времени пребывания отработанных шин легковых автомобилей в реакторе в процессе двухступенчатого пиролиза, а также присутствие натуральных доломита $CaMg(CO_3)_2$ (~29% CaO , ~20% MgO , ~48% CO_2) и оливина $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (~39.6% SiO_2 , ~26.5% Fe_2O_3 и ~27.9% MgO) и их кальцинированных производных (кальцинированный оливин и доломит получают прокаливанием природных материалов в присутствии CaO и MgO при 900°C) вместо квар-

цевого песка в качестве неподвижного слоя изучали в [66].

В отсутствие добавок доля серы в пиролизном масле, полученном в ходе пиролиза на первой стадии в шнековом реакторе при 340°C, на второй — в реакторе с неподвижным слоем при 520°C, составляла 0.53–0.63 мас%, что значительно меньше количества серы в жидком продукте, образуемом при некаталитическом одностадийном пиролизе (~1 мас%). Столь низкое количество серы в масле обусловлено большим удалением выделяемого H₂S при повышенных температурах за счет его реакции с оксидами металлов.

Низкая эффективность использования натурального доломита и оливина (табл. 10) обусловлена ингибированием водородом, образующимся в пиролизном газе, реакции CaCO₃ и H₂S. В то же время в присутствии кальцинированных добавок, площадь поверхности, объем и диаметр пор которых значительно выше, чем у природных добавок, благодаря которым облегчается высвобождение CO₂ из пор при разложении CaCO₃ и MgCO₃, доля серы в масле снижается до 0.46 (доломит) и 0.45 мас% (оливин), а в твердом остатке — с 3.2 до 2.46 мас% (доломит) и 2.34 мас% (оливин), что свидетельствует о большей эффективности данных подложек за счет взаимодействия CaO и MgO с H₂S с образованием соответствующих сульфидов металлов. Содержание бензотиазола и 2,4-диметилхинолина, как основных гетероатомных соединений в жидком продукте, достигало минимальных значений 0.1 и 0.5 мас% соответственно при использовании кальцинированного оливина.

В [67] проводили сравнение каталитических свойств различных сорбентов сероводорода (CaO, Fe, FeO и кальцинированный оливин) и изучение влияния псевдоожижающего газа (N₂ и продуктовый газ) на обессеривание масла, полученного при пиролизе шин легковых автомобилей в тех же условиях, что и в работе [66]. Единственными гетероатомными соединениями, обнаруженными в пиролизном масле, являлись бензотиазол (0.3–0.8 мас%) и 2,4-диметилхинолин (0.3–0.7 мас%). Эффективность обессеривания полученного продукта в присутствии псевдоожижающего продуктового газа падала в ряду FeO > кальцинированный оливин > Fe > CaO с 0.42 до 0.62 мас%. Наименьшее количество серы в жидком продукте, полученном в ходе пиролиза в присутствии FeO, обусловлено большей сорбционной способностью оксида железа и, как следствие, большим подавлением образования бензотиазола. Взаимодействию оксидов металлов с радикалами *SH и H₂S, образуемыми в парах пиролиза изношенных шин, протекает по следующим реакциям:



Меньшая активность CaO по сравнению с FeO объясняется низкой реакционной способностью при температуре шнекового реактора (340°C): взаимодействие CaO и H₂S термодинамически выгодно при температурах 650–1300°C [68]. Замена продуктового газа на азот в качестве псевдоожижающего газа позволила дополнительно снизить долю серы в масле с 0.42 до 0.39 мас% в присутствии FeO, что объясняется эффектом разбавления N₂ продуктового газа с целью исключения протекания вторичных реакций.

Другой тип двустадийного пиролиза отработанных шин легковых автомобилей был исследован в работах [23, 69–71] в присутствии промотированных цеолитов: сырье подвергается пиролизу в нижней зоне реактора при 500°C с образованием продуктов, которые переносятся продувочным газом в верхнюю каталитическую зону, температура которой не превышала 350°C (схема 7).

Исследование каталитических свойств кислотных цеолитов HMOR и Hβ и катализаторов 0.94 мас% Pt/HMOR и 1.01 мас% Pt/Hβ [23] в пиролизе отработанного сырья показало, что доля полярно-ароматических соединений, в основном серосодержащих ароматических, в жидком продукте снижается в ряду некаталитический процесс (11%) > HMOR (8.1%) > Hβ (5.8%) > 0.94 мас% Pt/HMOR (4.1%) > 1.01 мас% Pt/Hβ (3.9%). Большая активность Hβ по сравнению с HMOR связана с наличием более сильных кислотных центров, большей их плотностью, меньшим размером частиц и трехмерной структурой цеолита. Большой диаметр пор цеолита Hβ способствует диффузии более крупных молекул во внутренние поры, таким образом, большее число молекул (тиофен, бензотиофен, алкилированные производные) может быть расщеплено до более мелких соединений (H₂S, легкие газообразные углеводороды). Pt, нанесенная на кислотные цеолиты, показывает большую активность в обессеривании сырья при пиролизе, наибольшая активность наблюдается у 1.01 мас% Pt/Hβ, что связано с большей площадью поверхности катализатора, приводящей к повышению дисперсии металла и соответственно гидрогенизационной активности (схема 8).

Использование пористого носителя MCM-48 с трехмерной структурой и нанесенного 0.7 мас% Ru/MCM-480 при пиролизе шин легковых автомобилей в верхней зоне реактора при 350°C приводило к незначительному снижению количества серосодер-

Схема 7

Схема одноступенчатого двустадийного пиролиза [71]*

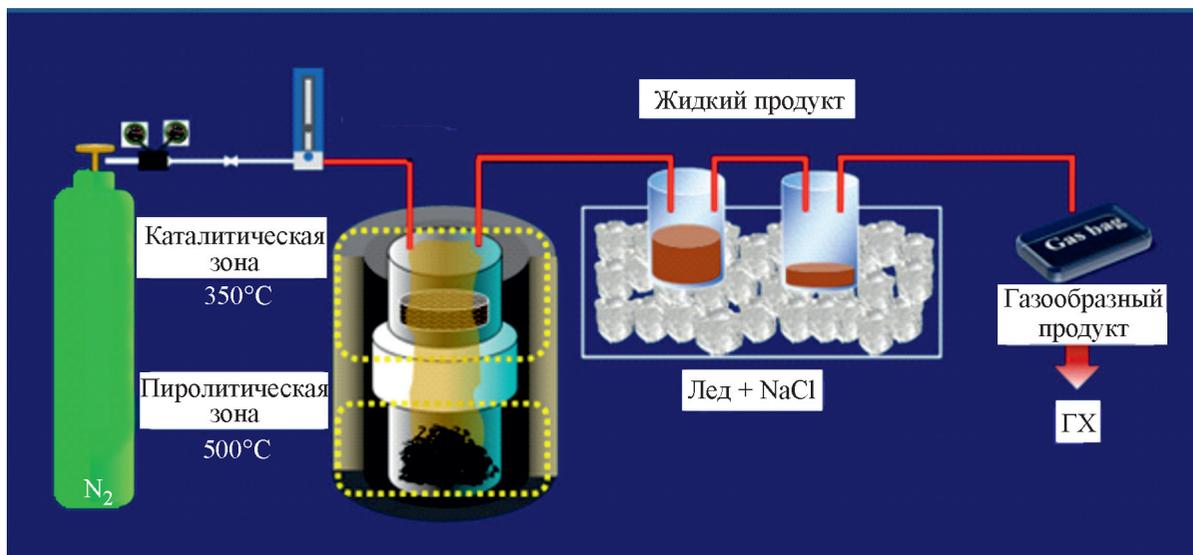
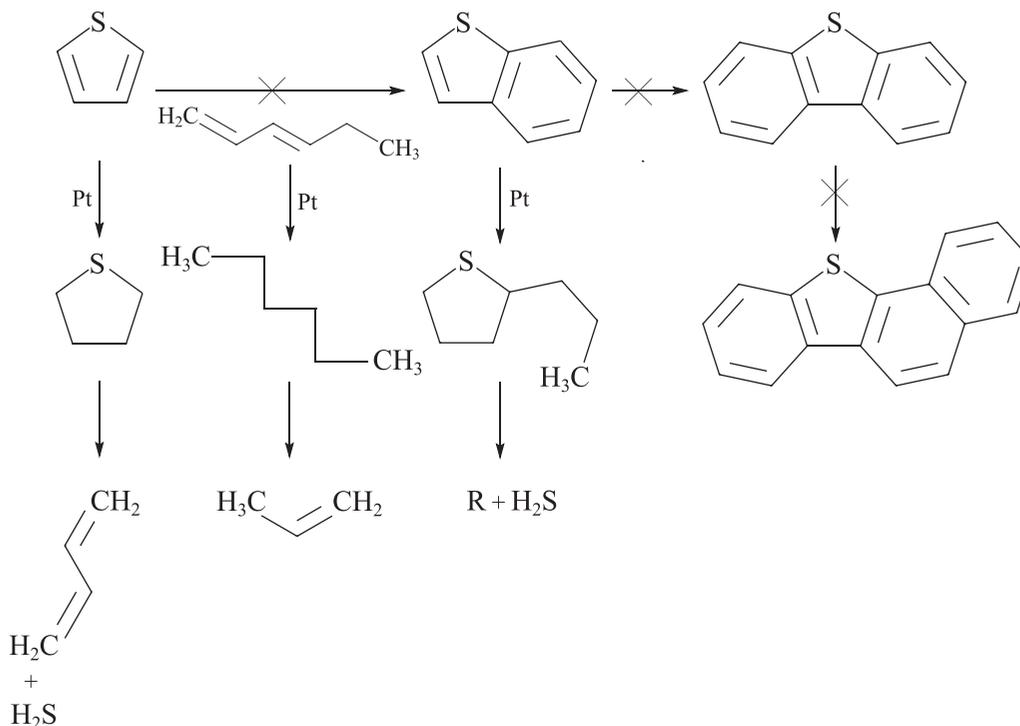


Схема 8

Примеры предотвращаемых и катализируемых реакций бифункциональным катализатором [23]



жащих соединений в масле пиролиза [69] по сравнению с результатами некаталитического пиролиза (табл. 10), что свидетельствует об умеренной крекирующей активности MCM-48 и низкой активности

Ru в разрыве связей C—S соединений в пиролизном масле.

Использование цеолитов, содержащих 5 мас% Fe [70], позволяет значительно снижать количество сераорганических соединений в жидком продукте пиролиза изношенных шин легковых автомобилей по сравнению с их количеством в маслах, получен-

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

ных в некаталитическом процессе и в присутствии цеолитов. Эффективность удаления серы в пиролизных маслах растет в ряду некаталитический пиролиз (1.17 мас%) < 5 мас% Fe/Hβ (0.99 мас%) < 5 мас% Fe/KL (0.92 мас%) < 5 мас% Fe/HMOR (0.91 мас%) < 5 мас% Fe/HZSM-5 (0.73 мас%). Наличие металлического железа в цеолитах способствует разрыву связей C—S, что приводит к уменьшению доли образования бензотиофена и дибензотиофена, тогда как Fe, промотированный на HZSM-5, может частично закупоривать поры цеолита HZSM-5, тем самым снижая активность по отношению к бензотиофену и дибензотиофену (рис. 8). Возможное увеличение количества бензотиазолов в процессе каталитического пиролиза отходов шин обуславливается тем, что находящиеся на поверхности бензотиофены частично подвергаются взаимодействию с азотсодержащими соединениями. Основная часть серы содержится в полукоксе (42–46%), в маслах ее количество варьируется в пределах 13–24%, а в газообразных продуктах — 25–36%, частично сера осаждается на поверхности катализаторов (до 13% в случае 5 мас% Fe/HZSM-5).

Авторы [71] в качестве катализатора пиролиза отработанных шин легковых автомобилей в двустадийном процессе использовали необработанный и обработанный 5 М HNO₃ древесный уголь для изучения его каталитических свойств в образовании серо- и азотсодержащих соединений в пиролизном масле и твердом остатке. Необработанный уголь демонстрирует эффективность в снижении содержания азота в масле с 0.4 в некаталитическом пиролизе до 0.38 мас% за счет большего образования газообразных азотсодержащих соединений, нитрилов (рис. 9). Обработанный азотной кислотой уголь, напротив, повышает долю азота в жидком продукте (0.54 мас%), поскольку преобразует азосоединения, изотиоциана-

ты и нитрилы в амины, диазабициклопептены и нитросоединения. По отношению к сераорганическим компонентам масла оба катализатора проявили высокую эффективность: доля серы снизилась с 1.27 в отсутствие добавок до 0.92–0.93 мас% (табл. 10). Различие поведения угольных добавок в пиролизе изношенных шин обусловлено их различными удельными площадями поверхности, размерами пор и общей кислотностью. Основная группа соединений серы в случае необработанного угля — бензотиазолы, тогда как группа обработанного угля — тиофены. Необработанный уголь в большей степени удаляет бензотиофены, в то время обработанный уголь снижает содержание бензотиазолов и изотиоцианата.

Пиролиз шин под воздействием микроволнового излучения. Микроволновой пиролиз изношенных шин привлекает внимание многих исследователей [72–77], поскольку отработанное сырье содержит значительное количество технического углерода (до 30 мас%) и оксидов металлов, способных быстро поглощать микроволновое излучение и преобразовывать его в тепло, тем самым ускоряя процесс нагревания и соответственно процесс разложения сырья по сравнению с обычным пиролизом. Микроволновое излучение вызывает равномерное изменение объемной температуры, приводящее к дипольному вращению молекулы, за счет чего внутри образцов уменьшается температурный градиент, препятствуя возникновению вторичных реакций, что является основным недостатком обычного пиролиза помимо энергозатрат.

Основная часть серы содержится в твердом остатке (полукоксе) [72], до 94% (2.96 мас%), поскольку взаимодействие оксидов металлов, содержащихся в отработанном сырье, с выделяющимся сероводородом приводит к образованию сульфидов, основным из которых является ZnS в виде кристаллических

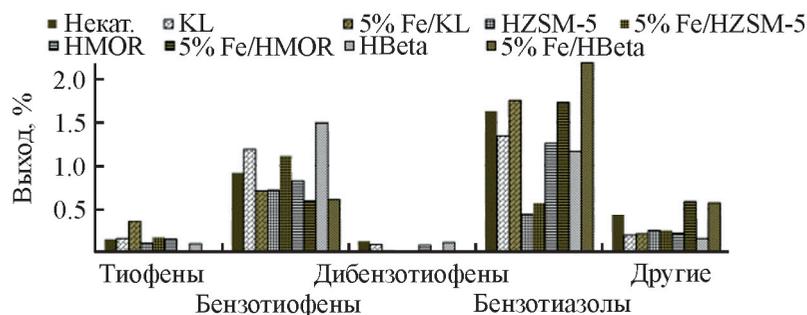


Рис. 8. Выход различных серосодержащих соединений в пиролизном масле, полученном при использовании исходных цеолитов и катализаторов, содержащих 5 мас% Fe [70].*

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

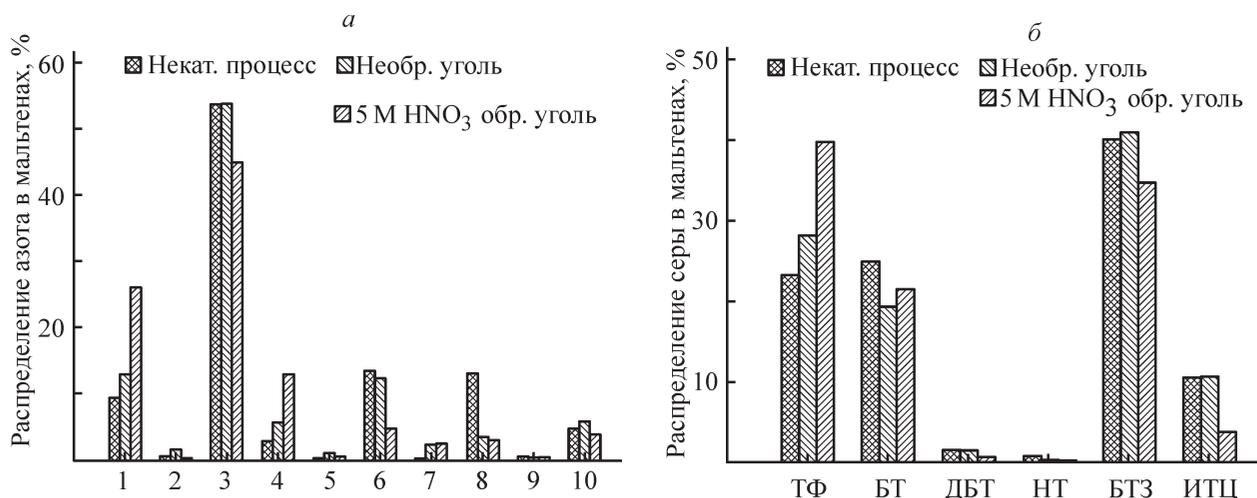


Рис. 9. Распределение азот- и серосодержащих соединений, полученных в результате пиролиза отработанных шин легковых автомобилей в присутствии необработанного и обработанного 5 М HNO_3 древесного угля [71].

Обозначения: амины (1), амиды (2), азосоединения (3), диазабициклопептены (4), индолы (5), изотиоцианаты (6), нитросоединения (7), нитрилы (8), пиридины (9) и хинолины (10) (рис. 10, а); серосодержащие — тиофены (ТФ), бензотиофены (БТ), дибензотиофены (ДБТ), нафтадиофены (НТ), бензотиазолы (БТЗ) и изотиоцианаты (ИТЦ).*

фаз сфалерита ($\beta\text{-ZnS}$) и вюрцита ($\alpha\text{-ZnS}$) [74–76]. Большее содержание серы в полукоксе по сравнению с газообразным и жидким продуктами пиролиза при низкой мощности микроволнового излучения 270 Вт обусловлено, вероятно, низкой температурой процесса и соответственно меньшим разложением сырья (табл. 11) [72]. Повышение мощности до 450 Вт благодаря расщеплению большего количества связей C—S и S—S в вулканизированном каучуке приводило к увеличению доли серосодержащих компонентов в газовой (H_2S) и жидкой фазах. Объемная доля сероводорода при повышении мощности до 450 Вт увеличивается с 0.09 до 0.11 об%, что говорит о полном процессе пиролиза, и затем снижается до 0.07 об% при 720 Вт. Аналогичное распределение наблюдается и для азотсодержащих продуктов: основная часть азота, содержащегося в сырье, преобразуется в газообразные продукты (аммиак >50%) и в нитриды и азоторганические соединения в полукоксе (30–45%). В пиролизных маслах, полученных под воздействием микроволнового излучения, сера и азот существуют в основном в форме бензотиазола и диметилхинолина [72], тогда как в результате обычного пиролиза в маслах сера идентифицируется в виде меркаптанов, сульфида, алкилированных производных тиофена и бензотиофена, а азот — в виде алкилированного 2-(метилтио)-бензотиазола [37]. Содержание 1,2-бензотиазола и 2,4-диметилхинолина в маслах составля-

ло 0.65 и 1.06 мас%, 1.1 и 1.01 мас%, 0.63 и 0.87 мас% при 270, 450 и 720 Вт соответственно.

Влияние длительности микроволнового пиролиза отработанных шин легковых автомобилей на распределение серо- и азотсодержащих продуктов при мощности 450 Вт, оказавшейся оптимальной по результатам [72], изучалось в [73]. Исследование процесса пиролиза показало, что выделение сероводорода в результате разрыва связей протекает на ранней стадии процесса (0–10 мин), а образование гетероциклов, содержащих азот, в маслах происходит в течение всего пиролиза. Поскольку энергия разрыва связи S—S меньше ($270 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), чем энергия разрыва связи C—S ($310 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и C—C ($370 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), связь легче разорвать, таким образом часть серы легко удаляется перед деполимеризацией, образуя газообразный H_2S . Увеличение времени процесса приводило к росту суммарного содержания гетероциклов: доли 1,2-бензотиазола и 2,4-диметилхинолина составляли 1.21 и 0.4 мас% (10 мин), 1.03 и 0.49 мас% (20 мин) и 1.06 и 0.63 мас% (30 мин). Обратная зависимость содержания серы и азота от времени процесса наблюдалась в полукоксе (табл. 11): доля серы росла с повышением длительности пиролиза с 3.01 до 3.23 мас%, доля азота снижалась с 0.41 до 0.36 мас%.

Проведение микроволнового пиролиза изношенных шин легковых автомобилей в лабораторных масштабах (200–1500 г) в [74–76] при больших мощностях 1.5–6 кВт приводило к лучшим результатам, чем в работах [72–73] с меньшей массой сырья

* Разрешение на публикацию получено 20.10.2021, © Elsevier.

Таблица 10
Характеристики каталитического пиролиза отработанных шин легковых автомобилей

Содержание гетероатомов в сырье, мас%		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомных (S, N) соединений в продуктах пиролиза, мас%					Литературный источник
S	N			S в газе	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке	
0.92	0.78	Вакуумный пиролиз в статическом реакторе (автоклав)	100 г сырья, 3 г Na ₂ CO ₃ , скорость нагрева 20 град·мин ⁻¹ , 480°C	33.48 мг·м ⁻³			2.03	0.64	[59]
4.85	0.96	Статический реактор периодического действия с непрерывным механическим перемешиванием (150 об·мин ⁻¹)	10% CaCO ₃ , скорость нагрева 15 град·мин ⁻¹ , 450°C, 30 мин	н/д	1.42	0.38	1.89	0.39	[60]
2.47	н/д	Лабораторный автоклав	500°C, 1 ч 20 мин, N ₂ + 5 мас% Ca(OH) ₂	н/д	1.39	н/д	н/д	н/д	[61]
2.2	0.6	Реактор периодического действия с неподвижным слоем	10 г сырья, скорость нагрева 20 град·мин ⁻¹ до 407.3°C, 133 мл·мин ⁻¹ Ag, 30 мин + 5 мас% MgCl ₂	н/д	0.84	н/д	н/д	н/д	[62]
2.05	0.17	Реактор с неподвижным слоем	475°C, 11.5 мас% MgCl ₂ , 250 мл·мин ⁻¹ Ag, 80 мин	н/д	0.78	—	н/д	н/д	[63]
1.5	0.5	Реактор периодического действия с неподвижным слоем	10 г сырья, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 100 мл·мин ⁻¹ N ₂ , 1 ч + 5–25 мас% перлита	н/д	0.58	—	н/д	н/д	[64]
			10 г сырья, 30 мл·мин ⁻¹ N ₂ , 5 град·мин ⁻¹ до 120°C, 1 ч, 10 град·мин ⁻¹ до 430°C + 0.005 г ZSM-5	н/д	0.38	—	н/д	н/д	
				н/д	1.37	0.39	н/д	н/д	
				н/д	1.46	0.36	н/д	н/д	
				н/д	0.8	0.5	н/д	н/д	
				н/д	1	0.6	н/д	н/д	

Таблица 10 (продолжение)

Содержание гетероатомов в сырье, мас.%		Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомных (S, N) соединений в продуктах пиролиза, мас.%						Литературный источник
S	N			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке		
1.33	0.79	Статический реактор периодического действия с непрерывным перемешиванием	150 г сырья, скорость нагрева 15 град·мин ⁻¹ , 500°C, 30 мин, 400 мл·мин ⁻¹ H ₂ + 1.5 г ZSM-5 + 1.5 г USY + 1.5 г Hβ + 1.5 г SAPO-11 + 1.5 г ZSM-22	н/д	0.602	0.83	н/д	н/д	н/д	[65]
2.6	0.4	Двустадийный пиролизер (Оже-реактор и реактор с подвижным слоем)	1. 400 г сырья, скорость подачи 5 г·мин ⁻¹ , 340°C, 3–5 мин; 2. 520°C, 25–30 мл·мин ⁻¹ , пещок, 80 мин, продуктовый газ + натуральный доломит + кальцинированный доломит + натуральный оливин + кальцинированный оливин	н/д	0.7	н/д	2.98	н/д	н/д	[66]
2.6	0.4	Непрерывный двухступенчатый пиролиз [шнековый (340°C) и реактор с псевдоожиженным слоем (510°C)]. 80 мин на цикл	1. 400 г сырья, скорость подачи 5 г·мин ⁻¹ , 340°C, 3–5 мин 2. 520°C, 25–30 мл·мин ⁻¹ , 80 мин, продуктовый газ + CaO + Fe, продуктовый газ + FeO, продуктовый газ + кальцинированный оливин, продуктовый газ + FeO, N ₂	н/д	0.46	н/д	2.46	н/д	н/д	[67]
				н/д	0.54	н/д	3.2	н/д	н/д	
				н/д	0.45	н/д	2.34	н/д	н/д	
				н/д	0.62	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.44	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.42	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.43	н/д	н/д	н/д	н/д	
				н/д	0.39	н/д	н/д	н/д	н/д	

Таблица 10 (продолжение)

Содержание гетероатомов в сырье, мас%	Тип реактора	Условия пиролиза	Содержание гетероатомных (S, N) соединений в продуктах пиролиза, мас%						Литературный источник
			S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке		
1.7	Двустадийный пиролиз — нижняя зона пиролиза (500°C), верхняя — каталитическая (350°C)	10 г сырья, N ₂ 10 г сырья, 2.5 г МСМ-48, N ₂ 10 г сырья, 2.5 г 0.7% Ru/МСМ-48, N ₂ Зона пиролиза — 30 г шины, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Кат. зона — 7.5 г угля + + 5% Fe/HZSM-5, 350°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 302 мл·мин ⁻¹ N ₂ + 5% Fe/HMOR-5 + 5% Fe/KL-5 + 5% Fe/Hβ-5	н/д н/д н/д н/д	0.73 0.69 0.69 0.73	н/д н/д н/д н/д	н/д н/д н/д н/д	н/д н/д н/д н/д	[69]	
2.07	Двустадийный пиролиз — нижняя зона пиролиза (500°C), верхняя — каталитическая (350°C)	Зона пиролиза — 30 г шины, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Кат. зона — 7.5 г угля + + 5% Fe/HZSM-5, 350°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 302 мл·мин ⁻¹ N ₂ + 5% Fe/HMOR-5 + 5% Fe/KL-5 + 5% Fe/Hβ-5	н/д	0.73	н/д	н/д	н/д	[70]	
2.05	Двустадийный пиролиз — нижняя зона пиролиза (500°C), верхняя — каталитическая (350°C)	Зона пиролиза — 30 г шины, скорость нагрева 500°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Кат. зона — 7.5 г угля, 350°C, скорость нагрева 10 град·мин ⁻¹ , 2 ч, 25 мл·мин ⁻¹ N ₂ Необработанный уголь из шин Уголь из шин, обработанный 5 М HNO ₃	н/д н/д н/д н/д	0.91 0.92 0.99 1.27	н/д н/д н/д 0.4	н/д н/д н/д н/д	н/д н/д н/д н/д	[71]	
			н/д	0.93	0.38	2.46	0.49		
			н/д	0.92	0.54	1.52	0.8		

Примечание. н/д — нет данных.

Таблица 11

Распределение серы в продуктах быстрого пиролиза под воздействием микроволнового излучения

Сырье	Содержание гетероатомов в сырье, мас%		Условия пиролиза	Содержание гетероатомов (S, N) в продуктах пиролиза, мас%					Литературный источник
	S	N		S в газах	S в масле	N в масле	S в остатке	N в остатке	
Шины легковых автомобилей	1.53	0.51	30 г сырья, 270 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.09 (1.26*)	— (4.33*)	н/д	2.96 (94.41*)	0.45 (43.06*)	[72]
			30 г сырья, 450 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.11 (1.46*)	— (15.91*)	н/д	2.94 (82.63*)	0.36 (30.35*)	
			30 г сырья, 720 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	0.07 (1.22*)	— (14.9*)	н/д	3.13 (83.88*)	0.4 (32.16*)	
			30 г сырья, 450 Вт, 10 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.01**	0.41**	[73]
			30 г сырья, 450 Вт, 20 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.16**	0.36**	
			30 г сырья, 450 Вт, 30 мин, 0.4 л·мин ⁻¹ N ₂	н/д	н/д	н/д	3.13***	0.45***	
Шины легковых автомобилей	1.8	0.23	208.8 г сырья, 6 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.7	0.23	2.3	0.15	[74–76]
			212.8 г сырья, 4.8 кВт, 446°C, N ₂	н/д	1	0.29	1.8	0	
			233.3 г сырья, 3 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.9	0.66	2	0.48	
			252.1 г сырья, 1.5 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.8	0.02	1.3	0.33	
			1501.1 г сырья, 3 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.8	0.39	1.6	0.42	
			502.8 г сырья, 3 кВт, 446°C, N ₂	н/д	0.8	0.15	1.5	0.78	
Шины грузовых автомобилей	2.13	0.63	10 г сырья, 500°C, 400 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.31	0.23	3.35	0.68	[77]
			10 г сырья, 500°C, 480 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.31	0.3	3.47	0.54	
			10 г сырья, 500°C, 560 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.16	0.33	3.74	0.53	
			10 г сырья, 500°C, 640 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.12	0.35	3.81	0.31	
			10 г сырья, 500°C, 720 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.18	0.37	3.39	0.35	
			10 г сырья, 500°C, 800 Вт, 50 мл·мин ⁻¹ N ₂	н/д	1.22	0.38	3.96	0.27	

Примечание. н/д – нет данных.

* Массовое распределение серы в продуктах пиролиза.

** Центральная часть реактора.

*** Периферийная часть.

и меньшими мощностями. Повышение мощности микроволнового излучения с 1500 до 6000 Вт, т. е. удельной мощности на 1 г ($2\text{--}30\text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$), приводило к незначительному снижению доли органической серы в маслах, пик которой (1 мас%) наблюдался в результате пиролиза при 4500 Вт, с 0.8 до 0.7 мас% и росту доли серы в полукоксе с 1.6 до 2.3 мас%. Большая мощность излучения способствует более быстрому нагреву сырья до необходимой температуры и соответственно ускорению процесса его разложения с образованием сульфидов в полукоксе, что объясняет увеличение концентрации серы в нем.

Исследование влияния массы сырья при микроволновом пиролизе и удельной мощности ($2\text{--}15\text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$) на образование серосодержащих соединений в продуктах пиролиза не выявило четкой зависимости содержания серы в масле и полукоксе от удельной мощности, но лучшие результаты были достигнуты при мощности 3000 Вт в пиролизе сырья массой 500 г: доля серы в масле составила 0.8 мас%, а в полукоксе — 1.5 мас%.

В результате микроволнового пиролиза шин грузовых автомобилей [77], содержание серы и азота в которых больше, чем в шинах легковых автомобилей, в зависимости от удельной мощности микроволнового излучения на 1 г сырья ($4\text{--}8\text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$) доля серы в масле и полукоксе варьировалась в пределах 1.12–1.31 и 3.35–3.96 мас%, что превышает аналогичные значения в продуктах пиролиза шин легковых автомобилей [72–76]. В отличие от обычного пиролиза шин грузовых автомобилей, в результате которого объемная доля сероводорода в газообразных продуктах достигала 4 об%, при микроволновом пиролизе сероводород в газовой фазе не обнаруживался.

Закключение

Повышение температуры пиролиза, а также скорости нагрева сырья в пиролитической установке при быстром пиролизе приводит к увеличению содержания серосодержащих соединений в жидком продукте. Среди используемых реакторов при медленном пиролизе лучшие результаты достигаются при применении реактора с псевдооживленным слоем — 0.54 мас% серосодержащих соединений, тогда как при двустадийной переработке со шнековым реактором и реактором с псевдооживленным слоем — 0.55 мас% в пиролизном масле. Основными образующимися соединениями в жидком продукте пиролиза являются тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, а также бензотиазол, использующийся в качестве добавки при вулканизации каучуков, и замещенные хинолины.

Каталитический пиролиз изношенных шин грузовых и легковых автомобилей позволяет получать пиролизные масла с меньшим содержанием серы и азота, до 0.34–0.5 мас%. Среди используемых катализаторов наилучшие результаты достигались при пиролизе отработанных шин в присутствии Fe, FeO, MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и различных цеолитов.

При пиролизе отработанного сырья в плазменном реакторе, температура процесса в котором превышает 1000°C , в присутствии добавок доломита и водяного пара доля сероводорода в газовой фазе не превышала 0.52 мас%, тогда как основная масса сернистых соединений была обнаружена в твердом остатке. Высокие температуры процесса не позволяют получать жидкий продукт при пиролизе отработанных шин.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. У Е. М. Захарян конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

Информация об авторах

Захарян Елена Михайловна, к.х.н., м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8850-2141>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН, директор ИНХС РАН, профессор химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Shulman V. L.* Chapter 21-Tyre Recycling // *Waste A Handbook for Management*. 2011. P. 297–320. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10021-X>
- [2] *Shulman V. L.* Chapter 26-Tyre Recycling // *Waste A Handbook for Management*. 2011. P. 489–515. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815060-3.00026-8>
- [3] *Islam M. R., Tushar M. S. H. K., Haniu H.* Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. V. 82. N 1. P. 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005>
- [4] *Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J. V., Castaño P.* Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of

- scrap tires // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 56. P. 745–759.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>
- [5] *Czajczynska D., Krzyzynska R., Jouhara H., Spences N.* Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review // *Energy*. 2017. V. 134. P. 1121–1131.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05/042>
- [6] *Liu L., Cai G., Zhang J., Liu X., Liu K.* Evaluation of engineering properties and environmental effect of recycled waste tire-sand/soil in geotechnical engineering: A compressive review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2020. V. 126. P. 109831.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109831>
- [7] *Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Максимов А. Л.* Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1 // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1219–1263.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820090017>
[*Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Maksimov A. L.* Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // *Russ. J. Chem.* 2020. V. 93. P. 1271–1313.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220090013>].
- [8] *Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Джабаров Э. Г., Максимов А. Л.* Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 2 // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 10. С. 1370–1417.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820100011>
[*Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Dzhabarov E. G., Maksimov A. L.* Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 2 // *Russ. J. Chem.* 2020. V. 93. P. 1445–1490.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220100018>].
- [9] *Sathiskumar C., Karthikeyan S.* Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products — A review // *Sustain. Mat. Technol.* 2019. V. 22. e00125.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125>
- [10] *Zhang G., Chen F., Zhang Y., Zhao L., Chen J., Cao L., Gao J., Xu Ch.* Properties and utilization of waste tire pyrolysis oil: A mini review // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 211. ID 106582.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106582>
- [11] *Martínez J. D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M. V., Mastral A. M.* Waste tyre pyrolysis — A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 23. P. 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
- [12] *Antoniou N., Zabaniotou A.* Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 20. P. 539–558.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.005>
- [13] *Mikulski M., Ambrosewicz-Walacik M., Hunicz J., Nitkiewicz S.* Combustion engine applications of waste tyre pyrolytic oil // *Progr. Energy Combusti. Sci.* 2021. V. 85. ID 100915.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100915>
- [14] *Li D., Lei Sh., Lin F., Zhong L., Ma W., Chen G.* Study of scrap tires pyrolysis – Products distribution and mechanism // *Energy*. 2020. V. 213. ID 119038.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119038>
- [15] *Williams P. T.* Pyrolysis of waste tyres: A review // *Waste Manage.* 2013. V. 33. N 8. P. 1714–1728.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
- [16] *Quek A., Balasubramanian R.* Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals — A review // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 101. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
- [17] *Xu J., Yu J., Xu J., Sun Ch., He W., Huang J., Li G.* High-value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 742. ID 140235.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140235>
- [18] *Kumaravel S.T., Murugesan A., Kumaravel A.* Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines — A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 60. P. 1678–1685.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.035>
- [19] *Choi G.-G., Jung S.-H., Oh S.-J., Kim J.-S.* Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 123. P. 57–64.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.007>
- [20] *Gnanaraj J. S., Lee R. J., Levine A. M., Wistron J. L., Wistrom S. L., Li Y., Akato K., Naskar A. K., Paranthaman M. P.* Sustainable waste tire derived carbon material as a potential anode for lithium-ion batteries // *Sustainability*. 2018. V. 10. N 8. P. 2840.
<https://doi.org/10.3390/su10082840>
- [21] *Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C. E., Görgens J. F.* A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
- [22] *Pan Y., Yang D., Sun K., Wang X., Zhou Y., Huang Q.* Pyrolytic transformation behavior of hydrocarbons and heteroatom compounds of scrap tire volatiles // *Fuel*. 2020. V. 276. ID 118095.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118095>
- [23] *Düng N. A., Wongkasemjit S., Jitkarnka S.* Effects of pyrolysis temperature and Pt-loaded catalysts on polar-aromatic content in tire-derived oil // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2009. V. 91. N 1–2. P. 300–307.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.038>
- [24] *Cheng Z., Li M., Li J., Lin F., Ma W., Yan B., Chen G.* Transformation of nitrogen, sulfur and chlorine during waste tire pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2021. V. 153. ID 104987.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104987>
- [25] *Raj R. E., Kennedy Z. R., Pillai B. C.* Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed

- reactor // *Energy Convers. Manage.* 2013. V. 67. P. 145–151.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.012>
- [26] *Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Mkhize N. M., Danon B., Van der Gryp P., Görgens J. F., Bilbao J., Olazar M.* Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor // *Energy*. 2017. V. 128. P. 463–474.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>
- [27] *Lopez G., Alvarez J., Amutio M., Mkhize N. M., Danon B., Van der Gryp P., Görgens J. F., Bilbao J., Olazar M.* Waste truck-tire processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Energy Convers. Manage.* 2017. V. 142. P. 523–532.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.051>
- [28] *Hu H., Fang Y., Liu H., Luo G., Liu W., Li A., Yao H.* The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires // *Chemosphere*. 2014. V. 97. P. 102–107.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.037>
- [29] *Banar M., Akyildiz V., Özkan A., Çokaygil Z., Onay O.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel) // *Energy Convers. Manage.* 2012. V. 62. P. 22–30.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.019>
- [30] *Acevedo B., Barriocanal C., Alvarez R.* Pyrolysis of blends of coal and tyre wastes in a fixed bed reactor and a rotary oven // *Fuel*. 2013. V. 113. P. 817–825.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.077>
- [31] *Cunliffe A. M., Williams P. T.* Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1998. V. 44. N 2. P. 131–152.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00085-5)
- [32] *Berrueco C., Esperanza E., Mastral F. J., Ceamanos J., García-Bacaicoa P.* Pyrolysis of waste tires in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005. V. 74. N 1–2. P. 245–253.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.007>
- [33] *Wang W.-Ch., Bai Ch.-J., Lin Ch.-T., Prakash S.* Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 93. P. 330–338.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.056>
- [34] *Tan V., De Girolamo A., Hosseini T., Alhesan J. A., Zhou Q. Q., Zhang L.* Secondary reactions of volatiles upon the influences of particle temperature discrepancy and gas environment during the pyrolysis of scrap tyre chips // *Fuel*. 2020. V. 259. ID 116291.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116291>
- [35] *Tan V., De Girolamo A., Hosseini T., Alhesan J. A., Zhang L.* Scrap tyre pyrolysis: Modified chemical percolation devolatilization (M-CPD) to describe the influence of pyrolysis conditions on product yields // *Waste Manage.* 2018. V. 76. P. 516–527.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.013>
- [36] *Al-Salem S. M.* Valorisation of end of life tyres (ELTs) in a newly developed pyrolysis fixed-bed batch process // *Process Saf. Environ. Protect.* 2020. V. 138. P. 167–175.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.020>
- [37] *López F. A., Centeno T. A., Alguacil F. J., Lobato B., Urien A.* The GRAUTHERMIC-Tyres process for the recycling of granulated scrap tyres // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 103. P. 207–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.007>
- [38] *Díez C., Sánchez M. E., Haxaire P., Martínez O., Morán A.* Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor) // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005. V. 74. N 1–2. P. 254–258.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.024>
- [39] *Kaminsky W., Mennerich C., Zhang Z.* Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2009. V. 85. N 1–2. P. 334–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.012>
- [40] *Choi G.-G., Oh S.-G., Kim J.-S.* Non-catalytic pyrolysis of scrap tires using a newly developed two-stage pyrolyzer for the production of a pyrolysis oil with a low sulfur content // *Appl. Energy*. 2016. V. 170. P. 140–147.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.119>
- [41] *Mastral A. M., Murillo R., Callen M. S., Garcia T.* Optimization of scrap automotive tyres recycling into valuable liquid fuels // *Res. Conserv. Recycl.* 2000. V. 29. N 4. P. 263–272.
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00051-3)
- [42] *Aylón E., Fernández-Colino A., Murillo R., Navarro M. V., García T., Mastral A. M.* Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor // *Waste Manage.* 2010. V. 30. N 7. P. 1220–1224.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001>
- [43] *López G., Olazar M., Aguado R., Bilbao J.* Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor // *Fuel*. 2010. V. 89. N 8. P. 1946–1952.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.029>
- [44] *Fernández A. M., Barriocanal C., Alvarez R.* Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 203–204. P. 236–243.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.014>
- [45] *Tian X., Zhuang Q., Han Sh., Li Sh., Liu H., Li L., Zhang J., Wang Ch., Bian H.* A novel approach of reapplication of carbon black recovered from waste tyre pyrolysis to rubber composites // *J. Clean. Product.* 2021. V. 280. N 2. ID 124460.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124460>
- [46] *Galvagno S., Casu S., Casabianca T., Calabrese A., Cornacchia G.* Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: Preliminary experimental results // *Waste Manage.* 2002. V. 22. N 8. P. 917–923.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00083-1)

- [47] Mohan A., Dutta S., Madav V. Characterization and upgradation of crude tire pyrolysis oil (CTPO) obtained from a rotating autoclave reactor // *Fuel*. 2019. V. 250. P. 339–351. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.139>
- [48] Martínez J.D., Murillo R., García T., Veses A. Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 261. P. 637–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.077>
- [49] Frigo S., Seggiani M., Puccini M., Vitolo S. Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine // *Fuel*. 2014. V. 116. P. 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.044>
- [50] Roy Ch., Labrecque B., Caumia B. Recycling of scrap tires to oil and carbon black by vacuum pyrolysis // *Res. Conserv. Recycl.* 1990. V. 4. N 3. P. 203–213. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(90\)90002-L](https://doi.org/10.1016/0921-3449(90)90002-L)
- [51] Zhu X., Yang Sh., Wang L., Liu Yu., Qian F., Yao W., Zhang Sh., Chen J. Tracking the conversion of nitrogen during pyrolysis of antibiotic mycelial fermentation residues using XPS and TG-FTIR-MS technology // *Environ. Pollution*. 2016. V. 211. P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.032>
- [52] Czajczyńska D., Czajka K., Krzyżyńska R., Jouhara H. Waste tyre pyrolysis — Impact of the process and its products on the environment // *Therm. Sci. Eng. Progress*. 2020. V. 20. ID 100690. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100690>
- [53] Wang H., Hu H., Yang Yu., Liu H., Tang H., Xu S., Li A., Yao H. Effect of high heating rates on products distribution and sulfur transformation during the pyrolysis of waste tires // *Waste Manage.* 2020. V. 118. P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.015>
- [54] Zhang Y., Wang M., Qin Zh., Yang Y., Fu Ch., Feng L., Chang L. Effect of the interactions between volatiles and char on sulfur transformation during brown coal upgrade by pyrolysis // *Fuel*. 2013. V. 103. P. 915–922. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.061>
- [55] Huang H., Tang L. Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor // *Energy Convers. Manage.* 2009. V. 50. I. 3. P. 611–617. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.10.023>
- [56] Chang J. S., Gu B. W., Looy P. C., Chu F. Y., Simpson C. J. Thermal plasma pyrolysis of used old tires for production of syngas // *J. Environ. Sci. Health. Part A: Environ. Sci. Eng. Toxic.* 1995. V. 31. N 7. P. 1781–1799. <https://doi.org/10.1080/10934529609376456>
- [57] Huang H., Tang L., Wu C. Z. Characterization of gaseous and solid product from thermal plasma pyrolysis of waste rubber // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. N 19. P. 4463–4467. <https://doi.org/doi:10.1021/es034193c>
- [58] Huang H., Tang L. An investigation of sulfur distribution during thermal plasma pyrolysis of used tires // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2004. V. 72. N 1. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.02.001>
- [59] Zhang X., Wang T., Ma L., Chang J. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives // *Waste Manage.* 2008. V. 28. N 11. P. 2301–2310. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>
- [60] Ayanoglu A., Yumrutaş R. Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis // *Energy*. 2016. V. 103. P. 456–468. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.155>
- [61] İlkılıç C., Aydın H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. N 5. P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
- [62] Ahoor A.H., Zandi-Atashbar N. Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model // *Energy Convers. Manage.* 2014. V. 87. P. 653–669. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.033>
- [63] Kar Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite // *Waste Manage.* 2011. V. 31. N 8. P. 1772–1782. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.005>
- [64] Qu W., Zhou Q., Wang Y.-Zh., Zhang J., Lan W.-W., Wu Y.-H., Yang J.-W., Wang D.-Xh. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. N 10. P. 2389–2395. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2006.03.014>
- [65] Li W., Huang Ch., Li D., Huo P., Wang M., Han L., Chen G., Li H., Li X., Wang J., Wang M. Derived oil production by catalytic pyrolysis of scrap tires // *Chin. J. Catal.* 2016. V. 37. N 4. P. 526–532. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60998-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60998-6)
- [66] Choi G.-G., Oh S.-J., Kim J.-S. Scrap tire pyrolysis using a new type two-stage pyrolyzer: Effects of dolomite and olivine on producing a low-sulfur pyrolysis oil // *Energy*. 2016. V. 114. P. 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.020>
- [67] Choi G.-G., Oh S.-J., Kim J.-S. Clean pyrolysis oil from a continuous two-stage pyrolysis of scrap tires using in-situ and ex-situ desulfurization // *Energy*. 2017. V. 141. P. 2234–2241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.015>
- [68] Lindren E. R., Pershing D. W., Kirchgessner D. A., Drehmel D. C. Fuel rich sulfur capture in a combustion environment // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. P. 1427–1433. <https://doi.org/10.1021/es00031a022>
- [69] Witpathomwong Ch., Longloilert R., Wongkasemjit S., Jitkarnka S. Improving light olefins and light oil production using Ru/MCM-48 in catalytic pyrolysis of waste tire // *Energy Proced.* 2011. V. 9. P. 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.026>
- [70] Muenpol S., Jitkarnka S. Effects of Fe supported on zeolites on structures of hydrocarbon compounds and

- petrochemicals in waste tire-derived pyrolysis oils // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 117. P. 147–156.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.003>
- [71] *Seng-eiad S., Jitkarnka S.* Untreated and HNO₃-treated pyrolysis char as catalysts for pyrolysis of waste tire: In-depth analysis of tire-derived products and char characterization // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 122. P. 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.004>
- [72] *Song Zh., Yang Y., Sun J., Zhao X., Wang W., Mao Y., Ma Ch.* Effect of power level on the microwave pyrolysis of tire powder // *Energy.* 2017. V. 127. P. 571–580.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.150>
- [73] *Song Zh., Yang Y., Zhao X., Sun J., Wang W., Mao Y., Ma Ch.* Microwave pyrolysis of tire powders: Evolution of yields and composition of products // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2017. V. 123. P. 152–159.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.012>
- [74] *Undri A., Meini S., Rosi L., Frediani M., Frediani P.* Microwave pyrolysis of polymeric materials: waste tires treatment and characterization of the value-added products // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 103. P. 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.011>
- [75] *Undri A., Sacchi B., Cantisani E., Toccafondi N., Rosi L., Frediani M., Frediani P.* Carbon from microwave assisted pyrolysis of waste tires // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 104. P. 396–404.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.006>
- [76] *Undri A., Rosi L., Frediani L., Frediani P.* Upgraded fuel from microwave assisted pyrolysis of waste tire // *Fuel.* 2014. V. 115. P. 600–608.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.058>
- [77] *Wang B., Zheng H., Zeng D., Fu Y., Qiu Y., Xiao R.* Microwave fast pyrolysis of waste tires: Effect of microwave power on product composition and quality // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2021. V. 155. ID 104979.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104979>
-

НАНОКОМПОЗИТЫ ОКСИДА ГРАФЕНА И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР (обзор)*

© И. Е. Уфлянд, В. Н. Наумкина, В. А. Жинжило

Южный федеральный университет,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42
E-mail: ieuflyand@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 29 июля 2021 г.
После доработки 22 ноября 2021 г.
Принята к публикации 2 декабря 2021 г.

*В обзоре обсуждено современное состояние исследований в области синтеза, изучения строения и свойств наноконкомпозитов оксида графена и металлоорганических каркасных структур. Наиболее эффективным методом получения таких наноконкомпозитов является синтез *in situ* путем взаимодействия оксида графена и прекурсоров металлоорганических каркасных структур. Для получения наноконкомпозитов были разработаны также электрохимические, механохимические и сонохимические методы синтеза. Менее распространен пост-синтетический подход, согласно которому синтез осуществляется путем взаимодействия предварительно полученных оксида графена и металлоорганических каркасных структур. Композиты характеризуются сэндвич-подобной архитектурой, в которой сохраняется кристаллическое строение исходной металлоорганической каркасной структуры. Полученные композиты перспективны из-за возможности достижения синергических эффектов между пористым твердым телом (контролируемая пористость, селективность, каталитическая активность и т. д.) и оксидом графена (проводимость, светопоглощение, механическая стабильность и т. д.).*

Ключевые слова: оксид графена; металлоорганическая каркасная структура; наноконкомпозит; синтез *in situ*; пост-синтетический подход

DOI: 10.31857/S0044461821100029

Введение

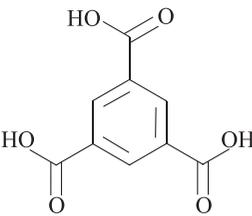
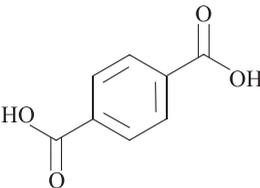
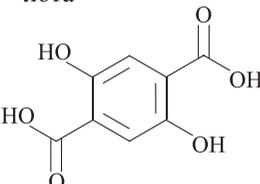
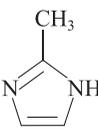
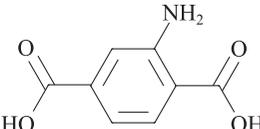
Металлоорганические каркасные структуры, получаемые самосборкой органических полициклических лигандов и ионов (кластеров) металлов (табл. 1) [1], представляют собой новый класс пористых материалов. Они характеризуются уникальными свойствами — плотностью, высокой прочностью, большой площадью поверхности, значительным объемом пор с возможностью варьирования их размеров; кроме того, эти структуры можно легко модифицировать введени-

ем различных функциональных групп. Благодаря перечисленным выше свойствам металлоорганические каркасные структуры перспективны при создании катализаторов, адсорбентов, прекурсоров, материалов триботехнического назначения, наноструктурированных материалов и т. д.

Среди наиболее существенных недостатков металлоорганических каркасных структур, ограничивающих области их использования, следует отметить деструкцию при воздействии высокого давления и температуры, недостаточную светостойкость, низкую

* Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.

Таблица 1
Примеры металлоорганических каркасных структур

Обозначение каркасных структур	Металл	Лиганд	Литературный источник
HKUST-1 (HKUST — Hong Kong University of Science and Technology)	Cu	1,3,5-Бензолтрикарбоновая кислота	[2–5]
MIL-100 (Fe) (MIL — Materials of Institut Lavoisier)	Fe		[6]
NENU (Northeast Normal University)	Nd	Фосфорновольфрамовая кислота $H_3PW_{12}O_{40}$ и 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота	[7]
UiO-66 (UiO — Universitetet i Oslo)	Zr	1,4-Бензолдикарбоновая кислота	[8–10]
MOF-5 (MOF — Metal-Organic Framework)	Zn		[11]
MIL-101 (Fe), MOF-53 (Fe), MIL-88B (Fe)	Fe		[10, 12–14]
MIL-53 (Cr)	Cr		[15]
Ni-MOF-74	Ni	1,4-Дигидрокси-2,5-бензолдикарбоновая кислота	[16]
MIL-88A (Fe)	Fe		[17–19]
AlFu	Al	Фумаровая кислота	[20]
ZIF-8 (ZIF — Zeolite Imidazolate Framework)	Zn	2-Метилимидазол	[21–24]
ZIF-67	Co		[25]
MIL-LIC-1(Eu)	Eu	2-Амино-1,4-бензолдикарбоновая кислота	[26]
			

влажностойкость и плохую электропроводность. Одним из перспективных направлений улучшения качества металлоорганических каркасных структур является их интеграция с наночастицами, полиоксометалла-

тами, диоксидом кремния, полимерами, ферментами, квантовыми точками.

Помимо сочетания преимуществ металлоорганических каркасных структур (пористость, химиче-

ская универсальность, структурная адаптируемость) и функциональных материалов различных типов (с особыми каталитическими, оптическими, электрическими, магнитными свойствами и механической прочностью) возможно появление синергического эффекта, позволяющего получать композиты с новыми физико-химическими свойствами. Надо отметить, что обеспечение совместимости между металлоорганическими каркасными структурами и функциональными материалами — достаточно сложная задача, решение которой будет способствовать целенаправленному синтезу композитов с определенными свойствами.

Эффективный подход к созданию металлоорганических каркасных структур с отличительными свойствами состоит в получении их композитов с материалами на основе углерода (включая активированный уголь, однослойные или многослойные углеродные нанотрубки, фуллерены, графит и т. д.) в различных формах, микротекстурах и степенях графитизации. Интеграция металлоорганических каркасных структур и материалов на основе углерода позволяет получать материалы с заданными свойствами, например повышенной стабильностью, высокой электропроводностью, высокими механической, химической и термической стойкостью. Улучшение свойств металлоорганических каркасных структур в случае их интеграции с различными наночастицами в значительной степени обусловлено изменением морфологии и структуры самих каркасных структур, зачастую приводящим к увеличению площади их поверхности. В работе [27] показано, что введение углеродистых материалов позволяет сохранить ненасыщенные металлические центры внутри металлоорганических каркасных структур. Кроме того, наличие углеродных материалов в этих структурах способствует существенному снижению эффекта отравления и затрудняет взаимодействие органических лигандов с металлическими участками исходного каркаса [28]. В результате образуется большое количество ненасыщенных металлических центров, эффективно взаимодействующих с гостевыми молекулами.

Оксид графена вызвал значительный интерес из-за его большой теоретической площади поверхности ($2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), легкой диспергируемости в воде, высокой электропроводности и электрохимической стабильности, оптической прозрачности, способности к модификации (введению различных функциональных групп), высокой сенсорной чувствительности. Он стал первым двумерным материалом, использование которого достигло стадии коммерческой реализации. Однако термин «оксид графена» пока еще не имеет четкого международного номенклатурного опреде-

ления из-за неоднозначности его характеристик (однослойный, двухслойный и т. д.). Его получают путем расслоения и последующего окисления графита. Оксид графена является разновидностью материалов, которые на базисных плоскостях углеродных листов содержат многочисленные кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильную, карбонильную и эпоксидную группы), а на периферии — карбоксильные группы (рис. 1) [29–32]. Структура

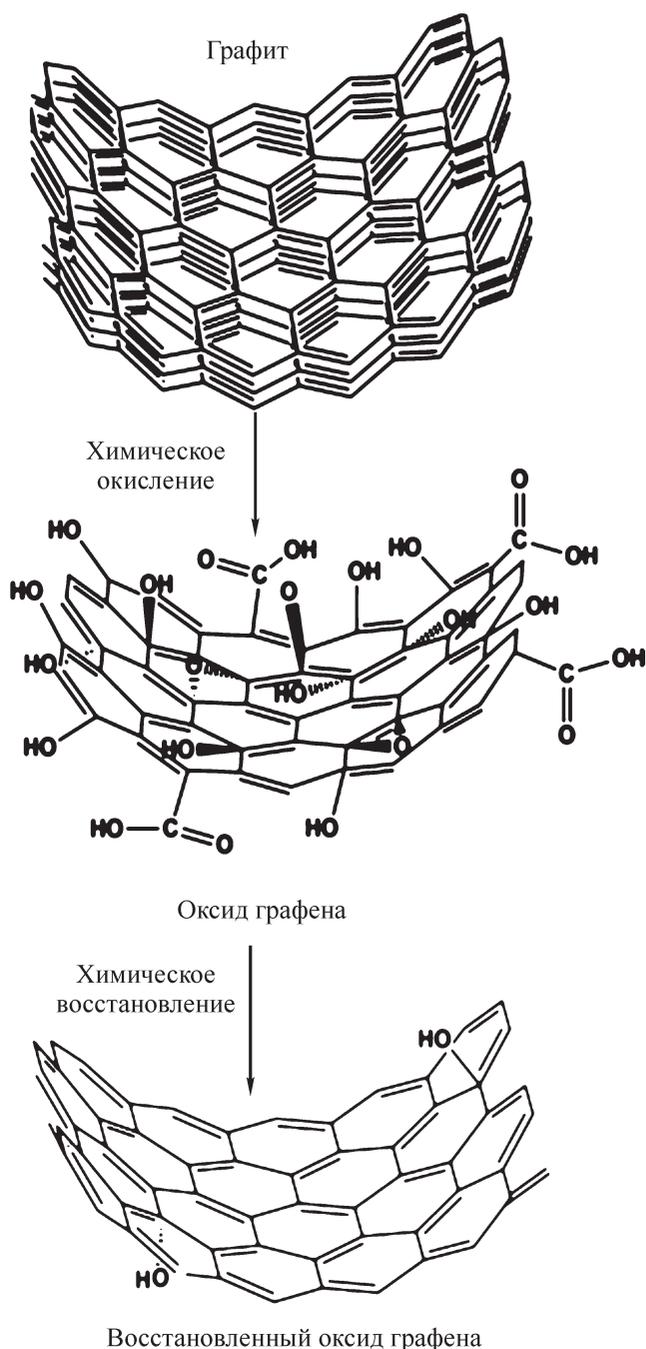


Рис. 1. Схема получения оксида графена и восстановленного оксида графена из графита.

и свойства оксида графена зависят от конкретного метода синтеза, количества и степени окисленности графеновых плоскостей. По сравнению с графитом в оксиде графена расстояние между слоями увеличивается примерно в 2 раза (~0.7 нм). Восстановление оксида графена приводит к образованию так называемого восстановленного оксида графена (рис. 1) [33], в котором кислородные функциональные группы и поверхностные дефекты являются активными центрами адсорбции различных целевых аналитов, включая газы [34].

Надо отметить, что явления агрегации и перепакровки слоев оксида графена, вызванные сильным π - π -взаимодействием между ними, приводят к большой потере доступной удельной площади поверхности и соответствующему изменению свойств оксида графена. Из-за особой слоистой структуры sp^2 -гибридизованных атомов углерода и характеристик поверхности оксид графена и его восстановленный продукт являются идеальными подложками для изготовления композитов, вследствие чего их сочетание с другими материалами приводит к улучшению характеристик последних [35–37]. Взаимодействие оксида графена и других материалов для создания композита считается эффективным подходом к решению проблемы агрегации, так как введение металлоорганических каркасных структур между отдельными слоями оксида графена приводит к их разделению (рис. 2).

С помощью сборки металлоорганических каркасных структур и оксида графена можно сохранить преимущества двух исходных компонентов, а также устранить их недостатки, что способствует улучшению общих характеристик. Например, ультратонкие графеновые нанолиты стабилизируются в присутствии металлоорганических каркасных структур, что обеспечивает экспонирование большой доступной поверхности и множества активных центров. Кроме того, низкая электрическая проводимость металлоорганических каркасных структур повышается при соединении с оксидом графена благодаря улучшенному переносу электронов во всем композите [38]. Важно, что расположение металлоорганических каркасных структур внутри оксида графена придает им значительно большую структурную стабильность, что приводит к увеличению срока службы нанокомпозитов. В процессе получения композитов на основе металлоорганических каркасных структур и оксида графена имеют место синергические эффекты. В частности, на оксиде графена выращены сверхмалые металлоорганические каркасные структуры со средним размером менее 10 нм путем регулирования их роста за счет электростатических и координа-

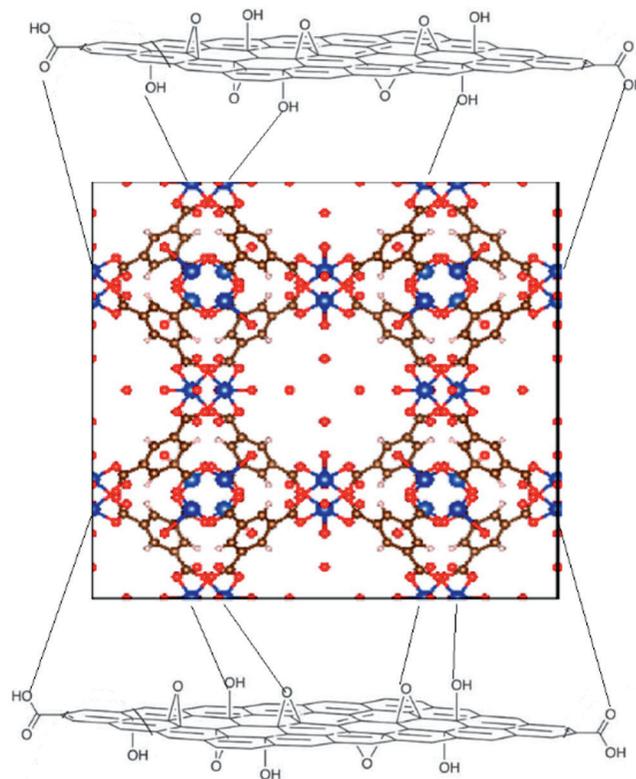


Рис. 2. Схематичное представление расположения металлоорганической каркасной структуры между слоями оксида графена в композите НКУСТ-1/оксид графена: атомы Cu обозначены синим цветом, O — красным, C — коричневым, H — розовым.

онных взаимодействий избыточных ионов металлов [39]. Взаимодействие металлоорганических каркасных структур с оксидом графена изменяет электронную и пространственную структуру адсорбционных центров в композитах, что позволяет значительно повысить энергию связывания их с гостевыми молекулами. Важно, что нанокомпозиты металлоорганических каркасных структур и оксида графена могут быть целенаправленно преобразованы в наноматериалы с заданной структурой, это демонстрирует их уникальные преимущества и большой потенциал практического применения.

Цель обзора — обобщение данных о методах получения, свойствах и строении нанокомпозитов оксида графена и металлоорганических каркасных структур.

Методы синтеза нанокомпозитов *in situ*

Поскольку условия синтеза оказывают значительное влияние на характеристики и свойства композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена, были разработаны различные стра-

тегии синтеза таких композитов [40]. Наибольшее распространение получила процедура синтеза *in situ*, в соответствии с которой металлоорганические каркасные структуры получают непосредственно в присутствии оксида графена. В этой процедуре прекурсоры металлоорганических каркасных структур и оксида графена смешивают при комнатной температуре перед нагреванием раствора в сольвотермальных (гидротермальных) условиях или условиях кипения, необходимых для синтеза металлоорганических каркасных структур. Несомненное преимущество этой стратегии синтеза — простота и быстрота [12, 16, 18, 21, 22]. Окисленные функциональные группы оксида графена действуют как центры роста металлоорганических каркасных структур. Путем варьирования содержания оксида графена в композите можно регулировать площадь поверхности, пористость, морфологию и технологические характеристики металлоорганических каркасных структур, а также достичь более высоких выходов конечных композитов.

Среди типичных примеров отметим получение композита терефталат никеля/оксид графена путем химического осаждения каркасной структуры на оксиде графена [41]. В другом примере метод *in situ* синтеза композитов HKUST-1/оксид графена, используемых в качестве адсорбентов для адсорбции и разделения CO_2 и N_2 , модифицируют применением смешанных растворителей при 323 К (рис. 3) [2]. Синтез проводится смешением раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ в воде с раствором лиганда в смеси этанола и диметилформаида. Добавление диметилформаида позволяет осуществить низкотемпературную кристаллизацию HKUST-1 за счет ускорения процесса зародышеобразования.

Композиты MIL-100 (Fe)/оксид графена с размером частиц около 0.1 мкм получены гидротермальным методом с использованием порошка Fe и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты [6]. Нанокмозиты NENU/оксид графена с различным количеством оксида графена синтезированы в этаноле при комнатной температуре [7]. Композит Ni-MOF-74/оксид графена также успешно получен методом *in situ* [17]; он характеризуется трехмерной архитектурой, в которой нанокристаллы Ni-MOF-74 размером 30 нм с однородным распределением по размерам располагаются между листами оксида графена. Использование микропористых наночастиц Ni-MOF-74 привело к образованию дополнительных пор в нанокмозитах. Включение оксида графена уменьшает эффект агрегации композита и создает дополнительные пористые пространства для хранения гостевых молекул; последнее способствует увеличению адсорбционной емкости металлоорганической каркасной структуры.

Взаимодействием высокопористого фумарата алюминия AlF с оксидом графена и восстановленным оксидом графена синтезированы нанокмозиты AlF/оксид графена (восстановленный оксид графена) [20]. Площадь поверхности исходного фумарата ($973.39 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) снижается после образования композитов на основе оксида графена ($917.79 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и восстановленного оксида графена ($951.88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Композиты оксида графена с другим фумаратным каркасом MIL-88A (Fe) получены гидротермальным синтезом с контролем массовых соотношений компонентов [18]. Оптимальное содержание оксида графена в композите MIL-88A (Fe)/оксид графена составляет 9.0 мас%; при этом композиты имеют максимальную площадь поверхности $408.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ благодаря образующимся микропорам. Для сравнения: площади

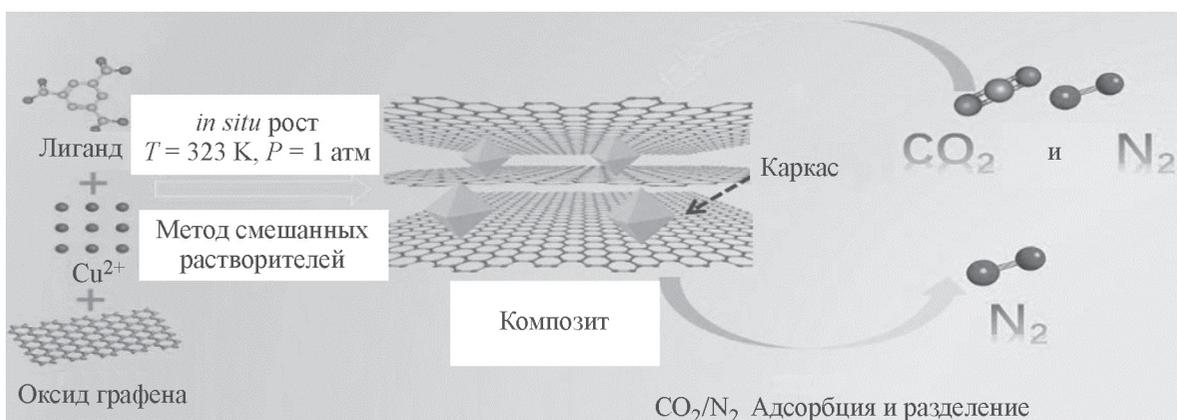


Рис. 3. Схема синтеза композитов HKUST-1/оксид графена [2] методом смешанных растворителей.*

* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2020 Elsevier.

поверхности оксида графена, MIL-88A (Fe) и композитов с содержанием 1, 5 и 11 мас% оксида графена составляют 12.8, 15.9, 80.6, 239.9 и 240.5 м²·г⁻¹ соответственно.

Оксид графена оказывает существенное влияние на направление роста металлоорганических каркасных структур. Так, Cu-содержащий HKUST-1 и Zn-содержащий MOF-5 с кубической структурой растут как в параллельном, так и в перпендикулярном направлениях относительно ориентации листов оксида графена. В случае Fe(III)-содержащего MIL-100 на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты с более сложным химическим строением (по сравнению с HKUST-1 и MOF-5) композит с бездефектной кристаллической структурой не был получен из-за ограничения его роста листами оксида графена.

В работе [13] металлоорганическая каркасная структура MIL-88B (Fe) на основе 1,4-бензолдикарбоновой кислоты была успешно закреплена на оксиде графена с использованием синтеза *in situ*, что, вероятно, связано с большей скоростью образования композита по сравнению с чистым MIL-100 (Fe). На основе структурного анализа образующегося композита предложен возможный механизм роста MIL-88B (Fe), покрытого восстановленным оксидом графена. На первом этапе металлические центры MIL-88B связываются с атомами кислорода эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп оксида графена, что приводит к росту кристаллов на слоях графена. Водородная связь между OH-группой оксида графена и атомами кислорода октаэдров Fe₃O MIL-88B (Fe) может усиливать взаимодействие слоев оксида графена с кристаллом MIL-88B (Fe). Использование триэтиламина позволяет уменьшить время синтеза MIL-88B (Fe) и способствует более быстрой кристаллизации с сохранением кристаллической структуры металлоорганического каркаса в присутствии небольшого количества расслоенного оксида графена (5%).

Высококристаллические наноразмерные металлоорганические каркасные структуры (терефталат никеля) были связаны с оксидом графена с использованием метода сольвотермального синтеза, который проводится в специальных автоклавах, способных выдерживать высокие давления и температуры [42]. Аналогичным образом синтезирован нанокompозит терефталат меди@оксид графена [43].

Композиты MOF-53 (Fe)/восстановленный оксид графена и оксид графена@MIL-53 (Cr) получены *in situ* из оксида графена, 1,4-бензолдикарбоновой кислоты и FeCl₃ или Cr(NO₃)₃ соответственно [12, 16]. Композит UiO-66-(OH)₂/оксид графена синтезирован

гидротермальным методом с использованием функционализированных металлоорганических каркасных структур на основе циркония и оксида графена [44]. Композит UiO-66-(COOH)₂/оксид графена получен *in situ* выращиванием UiO-66-(COOH)₂ на нанолитах оксида графена [45].

На примере нанокompозитов ZIF-8 и оксида графена, синтезированных простым смешением исходных реагентов при комнатной температуре, показана важная роль подложек оксида графена для выращивания наноразмерных металлоорганических каркасных структур, обусловленная увеличением дисперсионных сил [23]. Селективный рост наночастиц ZIF-8 на кислородных функциональных группах поверхности оксида графена достигнут и в случае супергидрофобных/суперолеофильных композитов высокофторированного оксида графена@ZIF-8 (рис. 4) [22]. Результатом такого роста является локальное зародышеобразование и получение нанокристаллов ZIF-8, интеркалированных между слоями высокофторированного оксида графена, с контролируемым размером. В итоге это приводит к самосборке уникальной микро-мезопористой архитектуры, в которой микропоры создаются нанокристаллами ZIF-8, а функционализированные мезопоры возникают из случайно организованных слоев высокофторированного оксида графена, разделенных наностолбиками ZIF-8.

Нанокompозиты ZIF-8/оксид графена с двумерной структурой получены взаимодействием оксида графена с Zn(NO₃)₂·6H₂O и 2-метилимидазолом при комнатной температуре. Полученные композиты использованы в качестве заправки для роста ультратонкой мембраны ZIF-8 на пористой подложке из анодного оксида алюминия [21]. Нанокompозит —

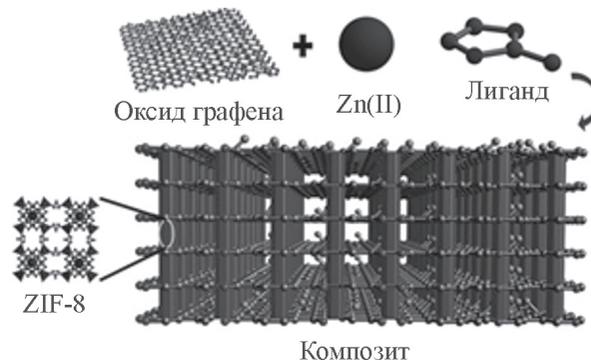


Рис. 4. Схема образования и структура высокофторированного оксида графена@ZIF-8 [22].*

* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2015 John Wiley and Sons.

восстановленный оксид графена/ZIF-8 с иерархической архитектурой — успешно изготовлен с использованием восстановленного оксида графена в качестве темплата для роста ZIF-8 *in situ* [24].

Путем иммобилизации композитного материала в виде тонкой пленки на стеклоуглеродном электроде получены сенсоры для электрохимического зондирования на основе композита оксид графена/терефталат меди [46]. Аналогичным образом композит ZIF-67 и восстановленный оксид графена, синтезированный простым гидротермальным методом, наносился в виде тонкой пленки на встречно-штыревые золотые электроды [25].

Эффективной стратегией формирования композитов *in situ* является выполнение стадии ковалентного или нековалентного предварительного присоединения политопного лиганда к оксиду графена. Такая стратегия позволяет добиться сильных взаимодействий двух материалов и способствует предпочтительной ориентации роста кристаллов. Направленный рост кристаллов позволяет получать нанокompозиты с заранее заданной морфологией и новыми свойствами, что может расширить их области применения [47–49].

Разработан метод получения композитов NH₂-MIL-53/восстановленный оксид графена с использованием сфер из полистирола [50]. Сущность метода заключается в предварительном связывании сфер полистирола листами оксида графена за счет

электростатических взаимодействий с последующим восстановлением оксида графена гидразином и его взаимодействием с производным бензойной кислоты. Обработка полученного продукта диметилформамидом для удаления полистирола позволяет получать нанокompозиты, содержащие полые сферы.

Композиты — Mn-содержащие металлоорганические каркасные структуры/восстановленный оксид графена — успешно синтезированы путем нековалентных взаимодействий 1,4-бензолдикарбоновой кислоты с листами оксида графена, содержащими функциональные группы. Они служили эффективными центрами зародышеобразования и играли роль структурно-направляющих темплатов при синтезе и формировании металлоорганических каркасных структур [51].

Легирование металлом металлоорганических каркасных структур улучшает адсорбционные свойства последних по отношению к органическим красителям за счет увеличения площади поверхности и количества адсорбционных центров композитов. Примером может служить композитный адсорбент — легированный марганцем UiO-66/аминированный оксид графена, синтезированный сольвотермальным методом (рис. 5) [9].

Композиты ZIF-8/оксид графена были легко модифицированы введением аминогрупп с использованием раствора гидроксида аммония [52]. Затем модифицированный образец вводили в матрицу из

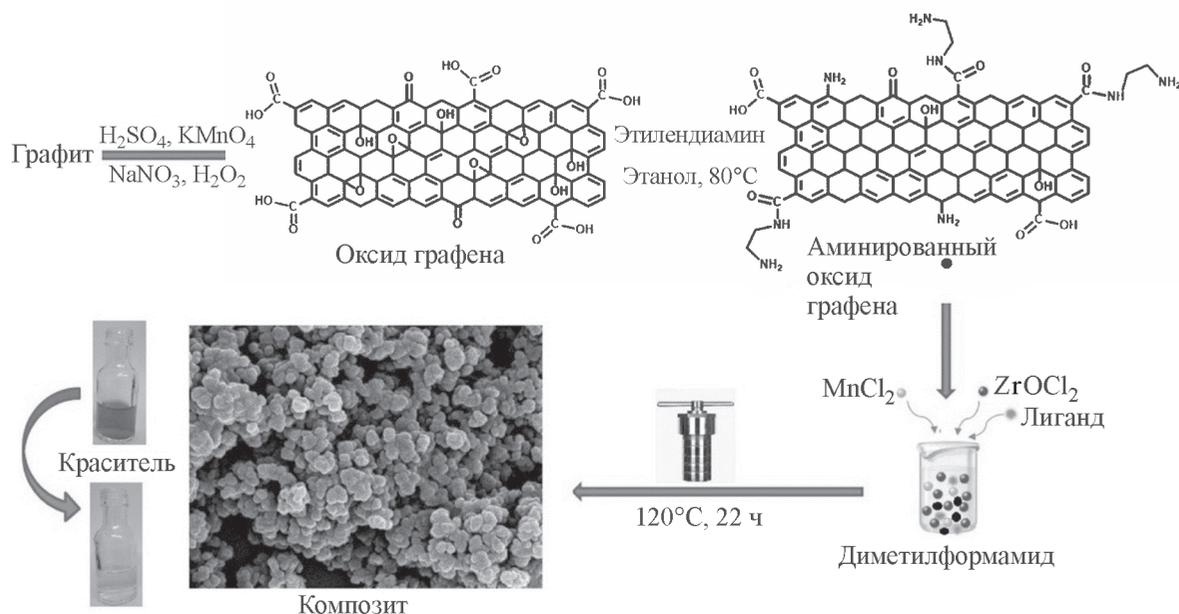


Рис. 5. Схема синтеза композита — легированный марганцем UiO-66/аминированный оксид графена [9].*

* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2021 Elsevier.

полиэфирсульфона при различном соотношении используемых компонентов для получения мембран из полых волокон, используемых для ультрафильтрации методом инверсии фаз.

Морщинистые трехмерные микросферические композиты — металлоорганические каркасные структуры@восстановленный оксид графена с супергидрофобными и суперолеофильными свойствами — получены предварительным введением наночастиц металлоорганических каркасных структур между нанолитами оксида графена с последующей самосборкой во время высокотемпературного восстановления (рис. 6) [53]. Микросферические композиты характеризуются уникальной микро/нано-пространственной структурой, состоящей из нанолитов восстановленного оксида графена, интеркалированных хорошо диспергированными наночастицами металлоорганических каркасных структур.

Пост-синтетический метод в синтезе нанокompозитов

Пост-синтетический метод синтеза композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена заключается в непосредственном смешивании оксида графена с предварительно полученной металлоорганической каркасной структурой при комнатной температуре [26]. Электростатические взаимодействия поверхности оксида графена с металлоорганическими каркасными структурами с разными зарядами приводят к процессу самосборки [54]. Когда оба реагента имеют одинаковый поверхностный заряд, возникает электростатическое отталкивание; однако и в этом случае наблюдается адсорбция оксида графена на металлоорганических каркасных структурах благодаря преодолению электростатического

отталкивания за счет других типов взаимодействий, таких как π - π - и кислотно-основные взаимодействия. Изучение адсорбции оксида графена на различных металлоорганических каркасных структурах показало, что процесс частично необратим, возможно, из-за перестройки листов оксида графена внутри композитов.

Нанокompозиты — оксид графена/Ag-содержащая металлоорганическая каркасная структура — получены путем декорирования оксида графена Ag-содержащей металлоорганической каркасной структурой [55]. Наночастицы Ag-содержащей металлоорганической каркасной структуры равномерно диспергировались на поверхности нанолитов оксида графена без какой-либо агломерации. Композит MIL-LIC-1 (Eu)/оксид графена получен путем добавления дисперсии оксид графена/H₂O в различных пропорциях к хорошо диспергированной смеси MIL-LIC-1 (Eu)/H₂O [26].

Также заслуживают внимания бинарные металлоорганические каркасные структуры UiO-66/MIL-101 (Fe) [10] и Ni/HKUST-1 [56], полученные по сольвотермальной технологии. Они были модифицированы карбоксилированным оксидом графена (оксид графена-COOH) или различными количествами оксида графена (0, 0.5, 1.75 и 5%) соответственно. Подобные модификации привели к улучшению термостойкости композитов. Так, было обнаружено, что композит UiO-66/MIL-101 (Fe)-оксид графена-COOH имеет общую потерю массы 52.7%, показывая более высокую термическую стабильность, чем бинарный каркас UiO-66/MIL-101 (Fe), общая потеря масса которого составила 56.5%.

Электрохимическое восстановление предварительно полученного композита — Se-допированной металлоорганической каркасной структуры и оксида графена — позволило получить материал на осно-

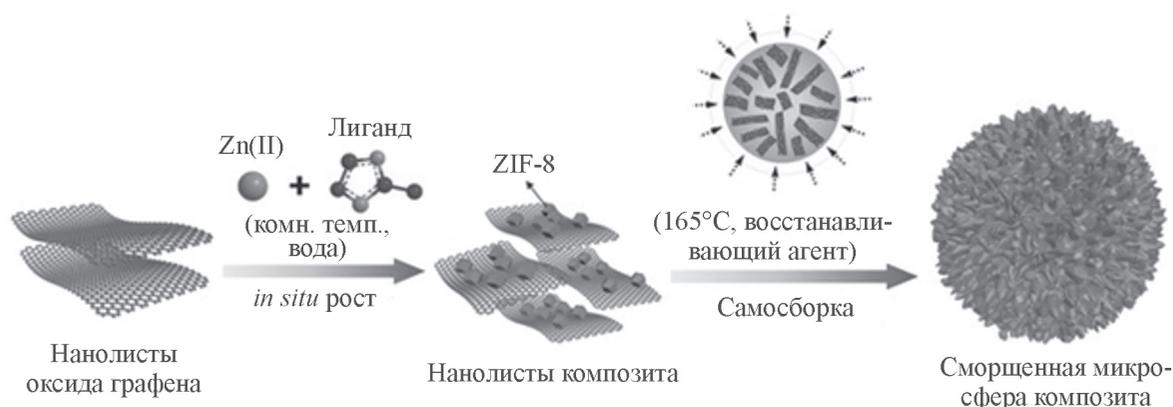


Рис. 6. Формирование и структура морщинистых микросфер ZIF-8@восстановленный оксид графена [53].*

* Разрешение на публикацию получено 19.10.2021, © 2019 John Wiley and Sons.

ве восстановленного оксида графена, который был использован в качестве чувствительного электрохимического сенсора для быстрого определения бисфенола А [57].

Пост-синтетический метод редко используется для получения композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена из-за слабых взаимодействий двух компонентов. В то же время смешивание уже подготовленных частиц металлоорганических каркасных структур с листами оксида графена, по-видимому, приводит к различным типам относительного расположения этих двух компонентов. К сожалению, полученные к настоящему времени экспериментальные данные не позволяют провести сравнительный анализ методов синтеза *in situ* и пост-синтеза и, следовательно, требуют дальнейшего изучения.

Альтернативные методы синтеза

Сольвотермальный синтез является основным методом получения металлоорганических каркасных структур. Однако использование прямого нагрева требует затраты большого количества энергии и продолжительного времени реакции, что препятствует промышленному применению металлоорганических каркасных структур [58]. Поэтому для промышленного внедрения композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена важен их быстрый синтез, протекающий при пониженных температурах. Чтобы сократить время и потребление энергии для промышленных приложений, были предложены альтернативные подходы, включая непрерывную микрожидкостную технологию, сонохимические, электрохимические и механохимические методы.

Примером использования *микрожидкостной технологии* получения нанокomпозитов является быстрый и непрерывный микроволновой синтез композита терефталат меди@восстановленный оксид графена [59]. Влияние условий синтеза (концентрация оксида графена, молярное соотношение металл/линкер и время микроволнового облучения) на свойства композитного материала можно контролировать с помощью метода поверхности отклика (дизайн Бокса–Бенкена).

Сонохимический метод основан на проведении химической реакции под действием ультразвука, увеличивающего локальное давление и температуру в сотни раз. Такой прием приводит к разрушению частиц исходных реагентов, освобождению их поверхности от адсорбционных и сольватных оболочек и образованию там нескомпенсированных физических и химических связей.

Так, ультразвуковая обработка была использована для получения композитов терефталата никеля и оксида графена при низкой температуре ($\leq 100^\circ\text{C}$) в шаровой мельнице при проведении реакции твердое тело–жидкость [60, 61]. Композит терефталат никеля@оксид графена был получен под воздействием низкочастотных мощных ультразвуковых (20 кГц) волн для уменьшения времени реакции и увеличения выхода продукта [62]. Композиционные материалы — оксид графена/In-содержащая металлоорганическая каркасная структура — приготовлены из 1,4-бензолдикарбоновой (или 2-амино-1,4-бензолдикарбоновой кислоты), оксида графена и тетрагидрата хлорида индия путем измельчения в шаровой мельнице с помощью микроволн [63]. Ультразвуковой обработкой реагентов получен также НКУСТ-1, иммобилизованный на оксиде графена [64]. Композиты UiO-66-NH_2 /оксид графена на основе циркония получены путем ультразвукового диспергирования различных количеств оксида графена в растворенной смеси ZrCl_4 /2-амино-1,4-бензолдикарбоновая кислота [65]. Для синтеза композитов НКУСТ-1@оксид графена предложен метод ультразвуковой гидротермальной и этанольной активации [66]. Нанокomпозит — восстановленный оксид графена/ZIF-8 — успешно синтезирован путем многократного рециклинга с повторным использованием непрореагировавших реагентов в маточном растворе [67]. Такой экологичный подход снижает стоимость синтеза.

Основные преимущества сонохимического метода — высокая производительность, обеспечение хорошей однородности реакционной смеси через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, возможность контроля стехиометрии в синтезируемых композитах, а также отсутствие необходимости высокой температуры для реализации процесса.

Отметим также использование *эмульсионного метода* для получения композитов терефталат циркония/оксид графена [68]. Суть метода заключается в том, что твердые частицы Zr-содержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графена, собирающиеся на границе раздела масло|вода, эффективно стабилизируют капли масла, диспергированного в водной фазе. После удаления воды и масла с помощью сублимационной сушки из эмульсий Пикеринга были получены целевые нанокomпозиты. В другом примере 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид был использован для образования амидных связей между группами карбоновых кислот оксида графена и аминогруппами лиганда металлоорганических каркасных структур

[69]. Добавление предварительно сформированных MIL-88B-NH₂ и MIL-101-NH₂ происходит после смешивания листов оксида графена со связывающим агентом. В эмульсионном методе оксид графена действовал не только как стабилизатор для эмульсии Пикеринга, способствуя образованию композитов, но заметно изменял морфологию и поверхностную пористость композитов, а также повышал их водостойкость.

Свойства и структура нанокомпозитов

При формировании композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена кислородсодержащие функциональные группы в оксиде графена могут вступать во взаимодействие с ионами металлов в металлоорганических каркасных структурах [70]. Обычно считается, что новое поровое пространство будет создано на границе раздела между компонентами композита за счет увеличения дисперсионных сил, подавления агрегации и контроля структуры, морфологии и размера металлоорганической каркасной структуры [71–74]. Приведенные выше исследования подтвердили важную роль добавки оксида графена в повышении пористости, стабильности и регенерируемости металлоорганической каркасной структуры. В частности, комбинация оксида графена с металлоорганической каркасной структурой может улучшить стабильность композита в воде за счет связывания кислородсодержащих функциональных групп (—ОН, —СООН, —СОС и —С=О) оксида графена с металлическими центрами в структуре металлоорганической каркасной структуры через координационные связи, которые предотвращают адсорбцию воды за счет создания гидрофобного барьера с углеродными кольцами [75].

Важным фактором, влияющим на свойства образующихся нанокомпозитов, является синергический эффект [27, 59, 70, 76, 77]. Конкуренция связыва-

ния катионов металла оксигенированными группами оксида графена и атомами кислорода лиганда металлоорганической каркасной структуры приводит к снижению величины этого эффекта. Объем пор композита UiO-66-(COOH)₂/оксид графена ниже, чем у UiO-66-(COOH)₂, из-за закрытия части порового объема UiO-66-(COOH)₂ молекулами оксида графена (табл. 2) [45]. Хотя площадь поверхности композита UiO-66-(COOH)₂/оксид графена значительно уменьшена по сравнению с UiO-66, это значение может оставаться на относительно высоком уровне, достаточном для диффузии целевого сорбата, что еще более важно, введение карбоксильных групп и оксида графена в UiO-66 позволяет получить дополнительные активные центры адсорбции.

Композит MIL-100 (Fe)/оксид графена образует сэндвич-подобную структуру, в которой сохраняется кристаллическая структура MIL-100 (Fe) [6]. Присоединение слоев оксида графена к MIL-100 (Fe) приводит к уменьшению площади поверхности с 1690 до 1602 м²·г⁻¹ и объема пор с 0.996 до 0.770 см³·г⁻¹ с добавлением 5% (мас./мас.) оксида графена, как показано в табл. 3, из-за покрытия MIL-100 (Fe) листами оксида графена. Микропоры занимали 72% от общего объема пор, и средний диаметр пор 2.36 нм, рассчитанный методом Баррета–Джойнера–Халенды, соответствовал двум типам ячеек (25 и 29 Å). Значения характеристик поверхности и пор, рассчитанные в предположении физической смеси оксида графена и MIL-100 (Fe), показали, что с увеличением содержания оксида графена площадь поверхности и объем пор будут уменьшаться во всех трех композитах. Последующее увеличение содержания оксида графена до 15 и 25% приводит к еще большему уменьшению площади поверхности и объема пор. По сравнению с MIL-100 (Fe) средний диаметр пор композита с 5% оксида графена уменьшился на 18.4%, а количество микропор увеличилось с 72 до 88%. Композиты показали также лучшую термическую стабильность,

Таблица 2

Структурные характеристики UiO-66, композита UiO-66/оксид графена, UiO-66-(COOH)₂ и композита UiO-66-(COOH)₂/оксид графена [45]*

Материал	Площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Средний размер пор, нм	Общий объем пор, см ³ ·г ⁻¹
UiO-66	834.8	1.76	0.366
UiO-66/оксид графена	788.1	1.82	0.359
UiO-66-(COOH) ₂	422.9	4.00	0.529
UiO-66-(COOH) ₂ /оксид графена	369.6	5.04	0.312

* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2021 Elsevier.

Таблица 3
Экспериментальные и рассчитанные значения параметров пористых структур [6]*

Образец	Площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Общий объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Объем микропор, см ³ ·г ⁻¹	Средний диаметр пор, нм	Рассчитанная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Рассчитанный общий объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Рассчитанный объем микропор, см ³ ·г ⁻¹
MIL-100(Fe)	1690	0.99	0.72	2.36	—	—	—
5% оксид графена/MIL-100 (Fe)	1602	0.77	0.68	1.92	1605	0.95	0.69
15% оксид графена/MIL-100 (Fe)	1221	0.73	0.56	2.38	1436	0.85	0.61
25% оксид графена/MIL-100 (Fe)	1021	0.66	0.43	2.56	1267	0.75	0.54

чем MIL-100 (Fe), в частности, температура разложения увеличилась с 280 до 350°C.

Изображения поверхности металлоорганической каркасной структуры композитов UiO-66-(COOH)₂/оксид графена, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показали характерную ламинарную структуру с небольшими складками оксида графена (рис. 7) [45]. Зарождение и рост кристаллов металлоорганической каркасной структуры на нанолитах оксида графена протекает благодаря сильной координационной способности фенольных

и карбоксильных групп на листах оксида графена к ионам Zr⁴⁺. Как и ожидалось, однородные кристаллы UiO-66 и UiO-66-(COOH)₂ были выращены *in situ* на поверхности слоев оксида графена, что свидетельствует об успешном синтезе композитов UiO-66/оксид графена и UiO-66-(COOH)₂/оксид графена. Кристаллические зерна композита UiO-66/аминированный оксид графена, легированного марганцем (Mn-UiO-66@аминированный оксид графена), имеют неправильную октаэдрическую форму и завернуты в аминированный оксид графена, что свидетельствует

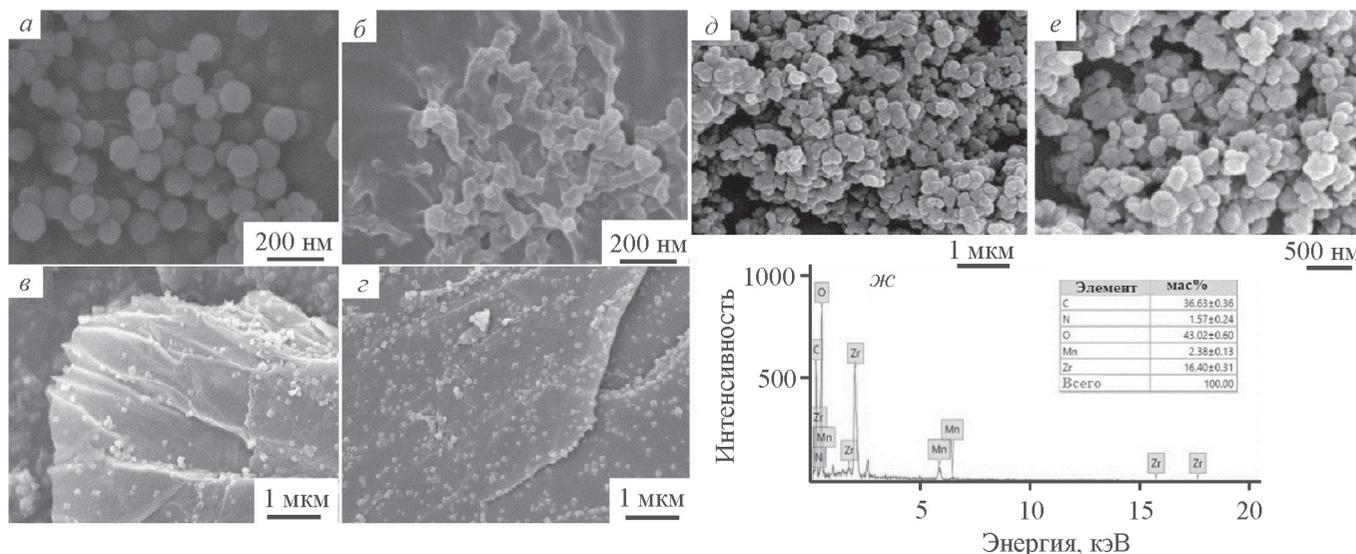


Рис. 7. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а — UiO-66; б — UiO-66-(COOH)₂; в — UiO-66/оксид графена; г — UiO-66-(COOH)₂/оксид графена [45];** д, е — Mn-UiO-66@аминированный оксид графена; ж — данные энергодисперсионной спектроскопии Mn-UiO-66@аминированный оксид графена [9].***

* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2017 Springer Nature.

** Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2020 Elsevier.

*** Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2021 Elsevier.

о хорошем диспергировании аминированного оксида графена [9]. Энергодисперсионная спектроскопия показала низкое содержание Mn, подтверждая, что легирование иона металла в каркас затруднено.

Морфология частиц композита UiO-66-(OH)_2 /оксид графена значительно отличается от типичной морфологии агломерационного куба UiO-66 (рис. 8) [44]. Эти частицы становятся меньше, что позволяет увидеть расслоение. Присутствие оксида графена и гидроксильных групп увеличивает неоднородность материала, что приводит к другому микросостоянию и размеру частиц композита UiO-66-(OH)_2 /оксид графена.

Частицы $\text{UiO-66/MIL-101 (Fe)}$ характеризуются неоднородной формой, а частицы композита $\text{UiO-66/MIL-101 (Fe)/оксид графена-COOH}$ агломерированы и имеют преимущественно сферическую форму [10].

Показано [21], что наночастицы ZIF-8 растут по обеим сторонам от поверхности наноллистов оксида графена, в результате чего образуются наноллисты ZIF-8/оксид графена/ZIF-8 с сэндвич-подобной структурой. Такая же структура установлена в композитах $\text{MIL-100 (Fe)/оксид графена}$, где тонкие слои оксида графена являются разделителями, а частицы MIL-100 (Fe) — наполнителями, прикрепленными к листам оксида графена [6]. Увеличение содержания оксида графена от 5 до 25% мешает росту кристаллов MIL-100 (Fe) . Эти изменения более заметны для MIL-100 (Fe)/25\% оксида графена, где частицы MIL-100 (Fe) частично покрыты листами оксида графена. Рост нанокристаллов ZIF-8 в композитах начинается от края листов оксида графена, и форма металлоорганической каркасной структуры

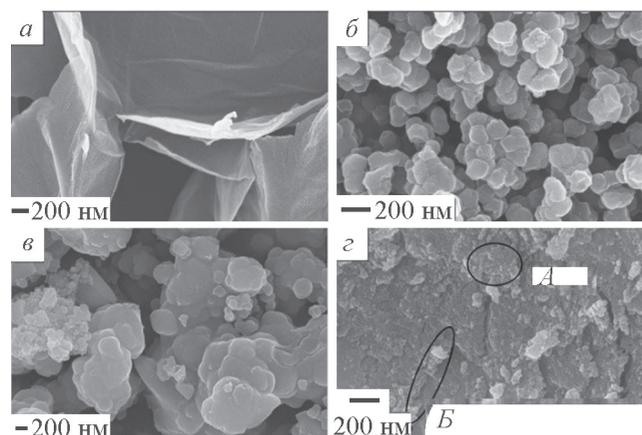


Рис. 8. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: *a* — оксид графена, *б* — UiO-66 , *в* — UiO-66-(OH)_2 , *г* — композит UiO-66-(OH)_2 /оксид графена.

Области *A* и *B* — металлоорганическая каркасная структура и пластинчатый оксид графена соответственно [44].*

не изменяется при введении оксида графена [23]. Количество центров зарождения кристаллов ZIF-8 увеличивается в композитах с увеличением содержания металлоорганической каркасной структуры, что приводит к покрытию поверхности и особенно краев плоскости оксида графена. Между подложкой и металлоорганической каркасной структурой образуются новые поры, участвующие в процессе адсорбции небольших молекул. Накопление металлоорганических каркасных структур на оксиде графена можно объяснить многослойным ростом нанокристаллов ZIF-8.

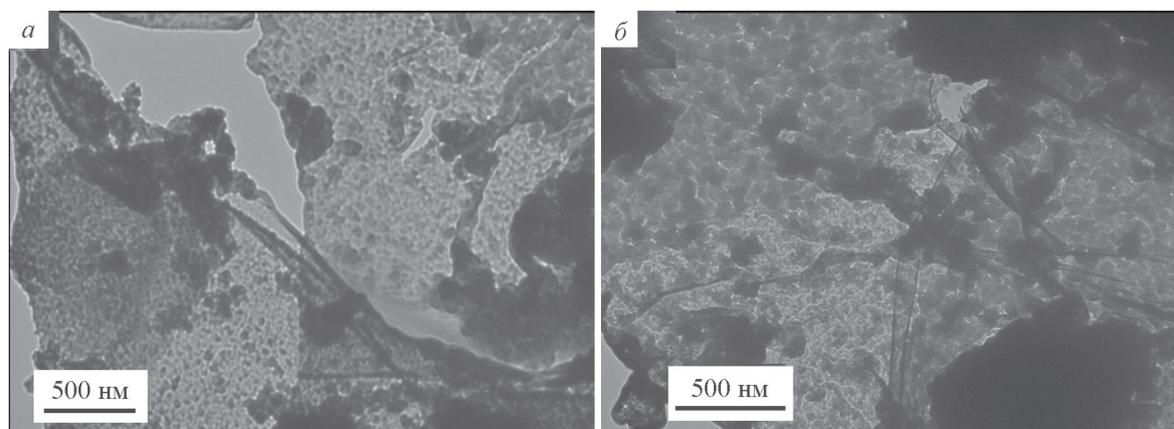


Рис. 9. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, нанокompозитов, синтезированных при различных соотношениях масс терефталата никеля и оксида графена: *a* — 1:1; *б* — 3:1 [42].**

* Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2020 Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 19.10.2020, © 2021 Elsevier.

Октаэдрические наночастицы фумарата алюминия равномерно распределены по поверхности хлопьев оксида графена или восстановленного оксида графена в нанокomпозитах и характеризуются почти таким же распределением по размерам, как и чистый фумарат алюминия [20].

Присутствие оксида графена в композитах терефталат никеля/оксид графена приводит к образованию хорошо диспергированных наноструктурированных частиц терефталата никеля, которые декорируются поверх слоев оксида графена (рис. 9) [42].

Показано также успешное связывание наноразмерного терефталата меди с графеновыми слоями оксида графена в композитах терефталат меди/оксид графена [43]. Размеры частиц терефталата меди составляют несколько микрометров, в то время как присутствие графеновых слоев в платформе оксида графена приводит к появлению в композите хорошо диспергированных и наноразмерных частиц терефталата меди с большей площадью поверхности. Образование множества пор между металлоорганической каркасной структурой и подложками способствует адсорбции небольших молекул.

Заключение

Интеграция металлоорганических каркасных структур и оксида графена может быть реализована с помощью различных стратегий получения нанокomпозитов металлоорганических каркасных структур. Оксид графена действует как каркас для направления роста частиц металлоорганических каркасных структур, что позволяет целенаправленно получать материалы на основе металлоорганических каркасных структур для конкретных приложений.

Среди реальных и потенциальных направлений применения композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена следует отметить такие как катализаторы [78], смазочные материалы [79], суперконденсаторы [12, 49, 80, 81], материалы для фотодинамической терапии [69] и т. д. Такие композиты перспективны благодаря достижению синергических эффектов, приводящих к принципиально новым свойствам и позволяющим значительно расширить возможности применения композитов с высокими технологическими показателями. Более того, композиты металлоорганическая каркасная структура/оксид графена могут быть использованы в качестве полифункциональных материалов. Несмотря на значительные успехи в исследовании компози-

тов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена, их развитие все еще находится в зачаточном состоянии и многие проблемы еще предстоит решить.

В частности, для промышленного использования исследованных композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена должна быть решена проблема их стабильности. Химическая и термическая стабильность имеет важное значение для получения возможности повторного использования композитов; механическая стабильность требуется для придания определенной формы композитам при их целенаправленном применении.

Требуется также масштабирование методик получения композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена. До сих пор такие композиты производились только в лабораторных условиях с использованием малопродуктивных и трудоемких процедур. Так, разработка однореакторного синтеза может упростить процесс получения композитов и сократить энергоемкие этапы, такие как разделение и очистка промежуточных продуктов, и может открыть новые возможности их промышленного применения.

Более глубокое понимание взаимодействия металлоорганических каркасных структур с оксидом графена необходимо для успешной сборки и улучшения свойств получаемых нанокomпозитов. Природа межфазной границы не только влияет на процесс сборки (включая зарождение, рост и ориентацию), но также играет важную роль в характеристиках композита. Можно ожидать, что углубленные исследования этих межфазных взаимодействий позволят установить взаимосвязь между структурой и свойствами и, таким образом, разработать следующее поколение высокоэффективных композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена.

В основе синтеза большинства композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена лежат обычные сольво- или гидротермальные методы, которые требуют высоких температуры и давления в автоклавах с тефлоновым покрытием. Для крупномасштабного производства композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена требуются значительно более мягкие условия с целью обеспечения безопасности и низкого энергопотребления.

Хотя многие проблемы все еще существуют, быстрое развитие химии композитов металлоорганическая каркасная структура/оксид графена в последние годы свидетельствует о перспективности этого типа материалов с функциональными свойствами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

И. Е. Уфлянд — сбор и анализ результатов исследований синтеза нанокompозитов методами *in situ* и пост-синтеза; В. Н. Наумкина — обобщение литературных данных об альтернативных методах синтеза нанокompозитов; В. А. Жинжило — сбор и анализ результатов исследований строения и свойств нанокompозитов.

Информация об авторах

Уфлянд Игорь Ефимович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>
Наумкина Виктория Николаевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4103-9388>
Жинжило Владимир Анатольевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

Список литературы

- [1] *Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E.* Design and synthesis of coordination polymers with chelated units and their application in nanomaterials science // *RSC Adv.* 2017. V. 7. N 67. P. 42242–42288. <https://doi.org/10.1039/c7ra05302a>
- [2] *Shang S., Tao Z., Yang C., Hanif A., Li L., Tsang D. C. W., Gu Q., Shang J.* Facile synthesis of CuBTC and its graphene oxide composites as efficient adsorbents for CO₂ capture // *Chem. Eng. J.* 2020. N 393. ID 124666. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124666>
- [3] *Жинжило В. А., Лебединцева Е. А., Наумкина В. Н., Уфлянд И. Е.* Изучение свойств композиционного материала на основе медьсодержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графена // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 8. С. 1009–1015. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080065> [*Zhinzhiilo V. A., Lebedintseva E. A., Naumkina V. N., Uflyand I. E.* Properties of a composite material based on a copper-containing metal-organic framework and graphene oxide // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 8. P. 1059–1065. <https://doi.org/10.1134/S107042722108005X>].
- [4] *Dzhardimalieva G. I., Baimuratova R. K., Knerelman E. I., Davydova G. I., Kudaibergenov S. E., Kharissova O. V., Zhinzhiilo V. A., Uflyand I. E.* Synthesis of Copper(II) Trimesinate coordination polymer and its use as a sorbent for organic dyes and a precursor for nanostructured material // *Polymers.* 2020. V. 12. N 5. ID 1024. <https://doi.org/10.3390/polym12051024>
- [5] *Moisés Cedeño Morales E., Méndez-Rojas M. A., Torres-Martínez L. M., Garay-Rodríguez L. F., López I., Uflyand I. E., Kharisov B. I.* Ultrafast synthesis of HKUST-1 nanoparticles by solvothermal method: Properties and possible applications // *Polyhedron.* 2021. N 210. ID 115517. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115517>
- [6] *Luo S., Wang J.* MOF/graphene oxide composite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solution // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. N 6. P. 5521–5528. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0932-z>
- [7] *Mahmoodi N. M., Oveisi M., Asadi E.* Synthesis of NENU metal-organic framework-graphene oxide nanocomposites and their pollutant removal ability from water using ultrasound // *J. Clean. Prod.* 2019. N 211. P. 198–212. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.136>
- [8] *Taima-Mancera I., Rocío-Bautista P., Pasán J., Ayala J., Ruiz-Pérez C., Afonso A., Lago A., Pino V.* Influence of ligand functionalization of UiO-66-based metal-organic frameworks when used as sorbents in dispersive solid-phase analytical microextraction for different aqueous organic pollutants // *Molecules.* 2018. V. 23. ID 2869. <https://doi.org/10.3390/molecules23112869>
- [9] *Eltaweil A. S., Elshishini H. M., Ghatass Z. F., Elsubruiti G. M.* Ultra-high adsorption capacity and selective removal of Congo red over aminated graphene oxide modified Mn-doped UiO-66 MOF // *Powder Technol.* 2021. N 379. P. 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.084>
- [10] *Eltaweil A. S., Abd El-Monaem E. M., El-Subruiti G. M., Abd El-Latif M. M., Omer A. M.* Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions // *RSC Adv.* 2020. V. 10. N 32. P. 19008–19019. <https://doi.org/10.1039/D0RA02424D>
- [11] *Chen G., Luo J., Cai M., Qin L., Wang Y., Gao L., Huang P., Yu Y., Ding Y., Dong X., Yin X., Ni J.* Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier // *Molecules.* 2019. V. 24. N 18. ID 3369. <https://doi.org/10.3390/molecules24183369>
- [12] *Wang Y., Zhang W., Wu X., Luo C., Liang T., Yan G.* Metal-organic framework nanoparticles decorated with graphene: A high-performance electromagnetic wave absorber // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. N 416. P. 226–230. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.093>
- [13] *Islam D. A., Barman K., Jasimuddin S., Acharya H.* Ag-Nanoparticle-anchored rGO-coated MIL-88B(Fe) hybrids as robust electrocatalysts for the highly efficient oxygen evolution reaction at neutral pH // *ChemElectroChem.* 2017. V. 4. N 12. P. 3110–3118. <https://doi.org/10.1002/celec.201700883>

- [14] Govarathanan M., Mythili R., Kim W., Alfarraj S., Alharbi S. A. Facile fabrication of (2D/2D) MoS₂@MIL-88(Fe) interface-driven catalyst for efficient degradation of organic pollutants under visible light irradiation // *J. Hazard. Mater.* 2021. N 414. ID 125522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125522>
- [15] Zhou X., Huang W., Liu J., Wang H., Li Z. Quenched breathing effect, enhanced CO₂ uptake and improved CO₂/CH₄ selectivity of MIL-53(Cr)/graphene oxide composites // *Chem. Eng. Sci.* 2017. N 167. P. 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.050>
- [16] Li W., Chuah C. Y., Yang Y., Bae T.-H. Nanocomposites formed by in situ growth of NiDOBDC nanoparticles on graphene oxide sheets for enhanced CO₂ and H₂ storage // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. N 265. P. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.036>
- [17] Xu W.-T., Ma L., Ke F., Peng F.-M., Xu G.-S., Shen Y.-H., Zhu J.-F., Qiu L.-G., Yuan Y.-P. Metal-organic frameworks MIL-88A hexagonal microrods as a new photocatalyst for efficient decolorization of methylene blue dye // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 3792–3798. <https://doi.org/10.1039/C3DT52574K>
- [18] Liu N., Huang W., Zhang X., Tang L., Wang L., Wang Y., Wu M. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A (Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB // *Appl. Catal. B.* 2018. N 221. P. 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020>
- [19] Cai X., Lin J., Pang M. Facile Synthesis of Highly Uniform Fe-MIL-88B Particles // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. N 7. P. 3565–3568. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00313>
- [20] Azhdari R., Mojtaba S., Alireza S., Bahrani S. Decorated graphene with aluminum fumarate metal organic framework as a superior non-toxic agent for efficient removal of Congo Red dye from wastewater // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 6. ID 103437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103437>
- [21] Hu Y., Wei J., Liang Y., Zhang H., Zhang X., Shen W., Wang H. Zeolitic imidazolate framework/graphene oxide hybrid nanosheets as seeds for the growth of ultrathin molecular sieving membranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 6. P. 2048–2052. <https://doi.org/10.1002/anie.201509213>
- [22] Jayaramulu K., Datta K. K., Rösler C., Petr M., Otyepka M., Zboril R., Fischer R. A. Biomimetic superhydrophobic/superoleophilic highly fluorinated graphene oxide and ZIF-8 composites for oil–water separation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 3. P. 1178–1182. <https://doi.org/10.1002/anie.201507692>
- [23] Abdi J., Vossoughi M., Mahmoodi N. M., Alemzadeh I. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal // *Chem. Eng. J.* 2017. N 326. P. 1145–1158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.054>
- [24] Yu G., Xia J., Zhang F., Wang Z. Hierarchical and hybrid RGO/ZIF-8 nanocomposite as electrochemical sensor for ultrasensitive determination of dopamine // *J. Electroanal. Chem.* 2017. N 801. P. 496–502. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.038>
- [25] Garg N., Kumar M., Kumari N., Deep A., Sharma A. L. Chemoresistive room-temperature sensing of ammonia using zeolite imidazole framework and reduced graphene oxide (ZIF-67/RGO) composite // *ACS Omega*. 2020. V. 5. N 42. P. 27492–27501. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03981>
- [26] Cai J., Lu J.-Y., Chen Q.-Y., Qu L.-L., Lu Y.-Q., Gao G.-F. Eu-Based MOF/graphene oxide composite: A novel photocatalyst for the oxidation of benzyl alcohol using water as oxygen source // *New J. Chem.* 2017. V. 41. N 10. P. 3882–3886. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00501F>
- [27] Liu X., Sun T., Hu J., Wang S. Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: Preparations, functionalities and applications // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. N 10. P. 3584–3616. <https://doi.org/10.1039/C5TA09924B>
- [28] Somayajulu Rallapalli P. B., Raj M. C., Patil D. V., Prasanth K. P., Somani R. S., Bajaj H. C. Activated carbon@MIL-101(Cr): A potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage // *Int. J. Energy Res.* 2013. V. 37. N 7. P. 746–753. <https://doi.org/10.1002/er.1933>
- [29] Robati D., Mirza B., Rajabi M., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V. K. Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase // *Chem. Eng. J.* 2016. N 284. P. 687–697. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.131>
- [30] Strzelczyk R., Giusca C. E., Perrozzi F., Fioravanti G., Ottaviano L., Kazakova O. Role of substrate on interaction of water molecules with graphene oxide and reduced graphene oxide // *Carbon*. 2017. N 122. P. 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.035>
- [31] Ha H., Ellison C. Polymer/graphene oxide (GO) thermoset composites with GO as a crosslinker // *J. Korean. J. Chem. Eng.* 2018. V. 35. N 2. P. 303–317. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0250-7>
- [32] Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H. M., Ren W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // *Nat. Commun.* 2018. N 9. ID 145. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
- [33] Liu W., Speranza G. Tuning the oxygen content of reduced graphene oxide and effects on its properties // *ACS Omega* 2021. V. 6. N 9. P. 6195–6205. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05578>

- [34] *Krishnan S. K., Singh E., Singh P., Meyyappan M., Nalwa H. S.* A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors // *RSC Adv.* 2019. V. 9. N 16. P. 8778–8881. <https://doi.org/10.1039/C8RA09577A>
- [35] *Wan Y., Xu W., Ren X., Wang Y., Dong B., Wang L.* Microporous frameworks as promising platforms for antibacterial strategies against oral diseases // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020. N 8. ID 628. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00628>
- [36] *Wan Y., Wang J., Huang F., Xue Y., Cai N., Liu J., Chen W., Yu F.* Synergistic effect of adsorption coupled with catalysis based on graphene-supported MOF hybrid aerogel for promoted removal of dyes // *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 60. P. 34552–34559. <https://doi.org/10.1039/C8RA05873C>
- [37] *Eris S., Daşdelen Z., Yildiz Y., Sen F.* Nanostructured polyaniline-rGO decorated platinum catalyst with enhanced activity and durability for methanol oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018. V. 43. N 3. P. 1337–1343. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.051>
- [38] *Bu F., Feng X., Jiang T., Shakir I., Xu Y.* One versatile route to three-dimensional graphene wrapped metal cyanide aerogels for enhanced sodium ion storage // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. N 35. P. 8358–8363. <https://doi.org/10.1002/chem.201700742>
- [39] *Fan M., Liao D., Aly Aboud M. F., Shakir I., Xu Y.* A Universal strategy toward ultrasmall hollow nanostructures with remarkable electrochemical performance // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. N 21. P. 8247–8254. <https://doi.org/10.1002/anie.202000352>
- [40] *Muschi M., Serre C.* Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites // *Coord. Chem. Rev.* 2019. N 387. P. 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.017>
- [41] *Gao J., He P., Yang T., Wang X., Zhou L., He Q., Jia L., Deng H., Zhang H., Jia B., He X.* Short rod-like Ni-MOF anchored on graphene oxide nanosheets: A promising voltammetric platform for highly sensitive determination of p-chloronitrobenzene // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 861. ID 113954. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113954>
- [42] *Ahsan M. A., Jabbari V., Islam M. T., Castro E., Kim H., Curry M. L., Valles-Rosales D. J., Noveron J. C.* Nanoscale nickel metal organic framework decorated over graphene oxide and carbon nanotubes for water remediation // *Sci. Total Environ.* 2020. N 698. ID 134214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134214>
- [43] *Ahsan M. A., Jabbari V., Islam M. T., Turley R. S., Dominguez N., Kim H., Castro E., Hernandez-Viezcas J. A., Curry M. L., Lopez J., Gardea-Torresdey J. L., Noveron J. C.* Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of Bisphenol A from water // *Sci. Total Environ.* 2019. N 673. ID 306–317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.219>
- [44] *Sun Y., Chen M., Liu H., Zhu Y., Wang D., Yan M.* Adsorptive removal of dye and antibiotic from water with functionalized zirconium-based metal organic framework and graphene oxide composite nanomaterial UiO-66-(OH)₂/GO // *Appl. Surf. Sci.* 2020. N 525. ID 146614. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146614>
- [45] *Wang K., Wu J., Zhu M., Zheng Y., Tao X.* Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH)₂/GO metal-organic framework composites // *J. Solid State Chem.* 2020. N 284. ID 121200. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121200>
- [46] *Suma B. P., Pandurangappa M.* Graphene oxide/copper terephthalate composite as a sensing platform for nitrite quantification and its application to environmental samples // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. N 1. P. 69–79. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04454-8>
- [47] *Benzaqui M., Pillai R. S., Sabetghadam A., Benoit V., Normand P., Marrot J., Menguy N., Montero D., Shepard W., Tissot A., Martineau-Corcus C., Sicard C., Mihaylov M., Carn F., Beurroies I., Llewellyn P. L., De Weireld G., Hadjiivanov K., Gascon J., Kapteijn F., Maurin G., Steunou N., Serre C.* Revisiting the aluminum trimesate-based MOF (MIL-96): From structure determination to the processing of mixed matrix membranes for CO₂ capture // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. N 24. P. 10326–10338. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03203>
- [48] *Seoane B., Castellanos S., Dikhtiarenko A., Kapteijn F., Gascon J.* Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* 2016. N 307. Part 2. P. 147–187. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.008>
- [49] *Kumar P., Vellingiri K., Kim K. H., Brown R. J. C., Manos M. J.* Modern progress in metal-organic frameworks and their composites for diverse applications // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. N 253. P. 251–265. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.003>
- [50] *Yang Y., Wang W., Li H., Jin X., Wang H., Zhang L., Zhang Y.* NH₂-MIL-53(Al) nanocrystals anchored on the surface of RGO hollow spheres and its visible light degradation of methylene blue // *Mater. Lett.* 2017. N 197. P. 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.041>
- [51] *He S., Li Z., Ma L., Wang J., Yang S.* Graphene oxide-templated growth of MOFs with enhanced lithium-storage properties // *New J. Chem.* 2017. V. 41. N 23. P. 14209–14216. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02846F>
- [52] *Ahmad N., Samavati A., Nordin N. A. H. M., Jaafar J., Ismail A. F., Malek N. A. N. N.* Enhanced performance and antibacterial properties of amine-functionalized

- ZIF-8-decorated GO for ultrafiltration membrane // *Separ. Purif. Technol.* 2020. N 239. ID 116554. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116554>
- [53] Gu J., Fan H., Li C., Caro J., Meng H. Robust superhydrophobic/superoleophilic wrinkled microspherical MOF@rGO composites for efficient oil–water separation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. N 16. P. 5297–5301. <https://doi.org/10.1002/anie.201814487>
- [54] Li J., Wu Q., Wang X., Chai Z., Shi W., Hou J., Hayat T., Alsaedi A., Wang X. Heteroaggregation behavior of graphene oxide on Zr-based metal–organic frameworks in aqueous solutions: A combined experimental and theoretical study // *J. Mater. Chem. A* 2017. V. 5. N 38. P. 20398–20406. <https://doi.org/10.1039/C7TA06462D>
- [55] Firouzjaei M. D., Shamsabadi A. A., Sharifian Gh. M., Rahimpour A., Soroush M. A Novel nanocomposite with superior antibacterial activity: a silver-based metal organic framework embellished with graphene oxide // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. N 11. ID 1701365. <https://doi.org/10.1002/admi.201701365>
- [56] Chen M., Chen J., Liu Y., Liu J., Li L., Yang B., Ma L. Enhanced adsorption of thiophene with the GO-modified bimetallic organic framework Ni-MOF-199 // *Colloids Surf. A.* 2019. N 578. ID 123553. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.019>
- [57] Wang X., Shi Y., Shan J., Zhou H., Li M. Electrochemical sensor for determination of bisphenol A based on MOF-reduced graphene oxide composites coupled with cetyltrimethylammonium bromide signal amplification // *Ionics.* 2020. V. 26. N 6. P. 3135–3146. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03260-6>
- [58] Khan N. A., Hasan Z., Jhung S. H. Beyond pristine metal-organic frameworks: Preparation and application of nanostructured, nanosized, and analogous MOFs // *Coord. Chem. Rev.* 2018. N 376. P. 20–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.07.016>
- [59] Dastbaz A., Karimi-Sabet J., Moosavian M. A. Intensification of hydrogen adsorption by novel Cu-BDC@rGO composite material synthesized in a microwave-assisted circular micro-channel // *Chem. Eng. Process. Process. Intensification.* 2019. N 135. P. 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.004>
- [60] Zhao S., Chen D., Wei F., Chen N., Liang Z., Luo Y. Removal of Congo red dye from aqueous solution with nickel-based metal-organic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling // *Ultrason. Sonochem.* 2017. N 39. P. 845–852. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.06.013>
- [61] Zhao S., Chen D., Wei F., Chen N., Liang Z., Luo Y. Synthesis of graphene oxide/metal-organic frameworks hybrid materials for enhanced removal of Methylene blue in acidic and alkaline solutions // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018. V. 93. N 3. P. 698–709. <https://doi.org/10.1002/jctb.5419>
- [62] Dastbaz A., Karimi-Sabet J., Moosavian M. A. Sonochemical synthesis of novel decorated graphene nanosheets with amine functional Cu-terephthalate MOF for hydrogen adsorption: Effect of ultrasound and graphene content // *Int. J. Hydrogen Energy* 2019. V. 44. N 48. P. 26444–26458. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.116>
- [63] Wei F., Ren Q., Liang Z., Chen D. Synthesis of graphene oxide/metal-organic frameworks composite materials for removal of congo red from wastewater // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. N 19. P. 5755–5762. <https://doi.org/10.1002/slct.201900363>
- [64] Firouzjaei M. D., Afkhami F. A., Esfahani M. R., Turner C. H., Nejati S. Experimental and molecular dynamics study on dye removal from water by a graphene oxide-copper-metal organic framework nanocomposite // *J. Water Process Eng.* 2020. N 34. ID 101180. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101180>
- [65] Bu J., Yuan L., Ren Y., Lv Y., Meng Y., Peng X. Enhanced removal of eriochrome black T in wastewater by zirconium-based MOF/graphene oxide // *Canad. J. Chem.* 2020. V. 98. N 2. P. 90–97. <https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0368>
- [66] Yexin D., Meng L., Fang L., Ming X., Yongqiang W., Chaocheng Z. Graphene oxide wrapped copper-benzene-1,3,5-tricarboxylate metal organic framework as efficient absorbent for gaseous toluene under ambient conditions // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2019. V. 26. N 3. P. 2477–2491. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3657-8>
- [67] Jamil N., Othman N. H., Mohd Zaini M. H., Alias N. H., Shahrudin M. Z., Lau W. J., Ismail A. F., Md Nordin N. A. H. Green one-pot synthesis and characterisation of hybrid reduced graphene oxide/zeolitic imidazole framework-8 (rGO/ZIF-8) // *J. Iran. Chem. Soc.* 2021. V. 18. N 2. P. 363–373. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02032-8>
- [68] Zhang F., Liu L., Tan X., Sang X., Zhang J., Liu C., Zhang B., Han B., Yang G. Pickering emulsions stabilized by a metal-organic framework (MOF) and graphene oxide (GO) for producing MOF/GO composites // *Soft Matter.* 2017. V. 13. N 40. P. 7365–7370. <https://doi.org/10.1039/C7SM01567D>
- [69] Meng J., Chen X., Tian Y., Li Z., Zheng Q. Nanoscale metal–organic frameworks decorated with graphene oxide for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. N 69. P. 17521–17530. <https://doi.org/10.1002/chem.201702573>
- [70] Zheng Y., Zheng S., Xue H., Pang H. Metal-organic frameworks/graphene-based materials: preparations and applications // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. N 47. ID 1804950. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804950>

- [71] Anastasiou S., Bhoria N., Pokhrel J., Reddy K. S. K., Srinivasakannan C., Wang K., Karanikolos G. N. Metal-organic framework/graphene oxide composite fillers in mixed-matrix membranes for CO₂ separation // *Mater. Chem. Phys.* 2018. N 212. P. 513–522.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.064>
- [72] Pokhrel J., Bhoria N., Anastasiou S., Tsoufis T., Gournis D., Romanos G., Karanikolos G. N. CO₂ adsorption behavior of amine-functionalized ZIF-8, graphene oxide, and ZIF-8/graphene oxide composites under dry and wet conditions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. N 267. P. 53–67.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.012>
- [73] Jabbari V., Veleta J. M., Zarei-Chaleshtori M., Gardea-Torresdey J., Villagrán D. Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants // *Chem. Eng. J.* 2016. N 304. P. 774–783.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.034>
- [74] Cheng G., Wang Z. G., Denagamage S., Zheng S. Y. Graphene-templated synthesis of magnetic metal organic framework nanocomposites for selective enrichment of biomolecules // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. N 16. P. 10234–10242.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b02209>
- [75] Szczeńniak B., Choma J., Jaroniec M. Gas adsorption properties of hybrid graphene-MOF materials // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. N 514. P. 801–813.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.049>
- [76] Zhou H., Zhang J., Ji D., Yuan A., Shen X. Effect of catalyst loading on hydrogen storage capacity of ZIF-8/graphene oxide doped with Pt or Pd via spillover // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. N 229. P. 68–75.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.007>
- [77] Wang Q., Yang Y., Gao F., Ni J., Zhang Y., Lin Z. Graphene oxide directed one-step synthesis of flowerlike graphene@HKUST-1 for enzyme-free detection of hydrogen peroxide in biological samples // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. N 47. P. 32477–32487.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b11965>
- [78] Huang K., Xu Y. Enhancing the catalytic behaviour of HKUST-1 by graphene oxide for phenol oxidation // *Environ. Technol.* 2021. V. 42. N 5. P. 694–704.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1643410>
- [79] Mu L., Cao D., Zhuang W., Yu Q., Cai M., Shi Y. Stable dispersed zeolitic imidazolate framework/graphene oxide nanocomposites in ionic liquids resulting in high lubricating performance // *Adv. Mater. Interfaces.* 2020. V. 7. N 9. ID 1902194.
<https://doi.org/10.1002/admi.201902194>
- [80] Fleker O., Borenstein A., Lavi R., Benisvy L., Ruthstein S., Aurbach D. Preparation and properties of metal organic framework/activated carbon composite materials // *Langmuir.* 2016. V. 32. N 19. P. 4935–4944.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00528>
- [81] Xu X., Shi W., Li P., Ye S., Ye C., Ye H., Lu T., Zheng A., Zhu J., Xu L., Zhong M., Cao X. Facile fabrication of three-dimensional graphene and metal-organic framework composites and their derivatives for flexible all-solid-state supercapacitors // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. N 14. P. 6058–6065.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01947>
-

СИНТЕЗ СТРУВИТА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОНКУРИРУЮЩИХ ФАЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ФОСФАТОВ МАГНИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

© Ю. В. Кузнецова, В. В. Вольхин, И. А. Пермякова*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29
* E-mail: permyakova-i88@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2021 г.
После доработки 27 октября 2021 г.
Принята к публикации 28 ноября 2021 г.

При исследовании фазообразования в водно-солевых системах, удовлетворяющих по составу образованию кристаллогидратов разного состава, осуществлено сочетание термодинамического, кинетического и структурного подходов к выявлению доминирующих факторов, определяющих результаты фазообразования. С помощью моделирования химических равновесий вычислены значения индекса пересыщения растворов по отношению к кристаллогидратам фосфатов магния разного состава и на основании этих данных уточнена термодинамическая вероятность образования их твердых фаз в водно-солевых системах, имеющих разный состав. Дано обоснование первичного осаждения метастабильного струвита в условиях возможной конкуренции по отношению к нему других более стабильных фаз. Объяснена причина снижения содержания ионов аммония в составе струвита за счет изоморфного замещения в твердой фазе ионов NH_4^+ группой $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$ без изменения структуры струвита и показана возможность обратного насыщения струвита ионами аммония путем ионообменного процесса.

Ключевые слова: кристаллогидраты; струвит; фосфаты магния; фазообразование; метастабильность

DOI: 10.31857/S0044461821100030

При переходе на экономику замкнутого цикла [1] все большее значение приобретает освоение рецикла фосфора и азота [2], которые являются важнейшими биогенными элементами. Невозобновляемые природные запасы фосфора сокращаются, по прогнозам [3], дефицит фосфора на мировом рынке будет замечен в период после 2033 г. на фоне роста спроса на пищевые продукты и по причине неравномерного распределения запасов фосфорного сырья между странами может сказаться на пищевой обеспеченности в мире из-за недоступности фосфорных удобрений.

Природные ресурсы азота в атмосфере пока можно считать неограниченными, но производство связанного азота является энергоемким и имеет негативные последствия для окружающей среды, что также стимулирует поиск путей рецикла азота. Вместе с тем масштабы производства фосфор- и азотсодержащих продуктов можно сокращать и за счет уменьшения потерь NH_4^+ и PO_4^{3-} на стадии потребления, что касается в первую очередь NP-удобрений.

Сточные воды ряда промышленных производств и сельского хозяйства содержат NH_4^+ и PO_4^{3-} [4],

и при условии дополнительного введения в их состав Mg^{2+} из водной фазы выделен осадок струвита ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), являющийся комплексным удобрением пролонгированного действия [5]. Таким образом, сточная вода, являясь отходом производства, становится вторичным сырьем для получения NP-удобрения. Струвит, как удобрение пролонгированного действия, позволяет за счет более медленной отдачи питательных веществ в почвенных условиях свести к минимуму нерациональные потери N и P из состава удобрения, и по причине меньшего поступления NH_4^+ и PO_4^{3-} в стоки ослабляется негативное воздействие этих биогенных элементов на окружающую среду, а очищенная сточная вода получает вторичное применение, например, для проведения орошения [6].

Осаждение струвита является основной стадией рассматриваемой технологии. Несмотря на большое число работ, посвященных оптимизации условий осаждения струвита из сточных вод разного состава, еще не удается решить задачу одновременного и достаточного полного выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из сточных вод с помощью струвита [7], что можно объяснить рядом причин. Ионный состав водно-солевых систем, из которых проводится осаждение струвита, сильно осложняется за счет реакций гидролиза и комплексообразования [8], протекание которых зависит от многих факторов. При этом активности свободных ионов NH_4^+ , PO_4^{3-} и Mg^{2+} , необходимых для формирования струвита, оказываются значительно ниже по сравнению с их аналитическими концентрациями, к тому же соотношение молярных концентраций $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ по-разному изменяется в растворе, например, при повышении pH растворов. Струвит относится к группе кристаллогидратов фосфатов магния, которые близки по свойствам и взаимосвязаны общим генезисом [9], что может приводить к образованию нескольких фосфатсодержащих соединений и затруднять выделение осадка струвита без примеси других фаз. Но близость свойств разных по составу кристаллогидратов фосфатов магния облегчает их взаимные превращения, например, при решении задачи диверсификации продукции в условиях рециркуляции N и P. Управление процессом фазообразования на стадии осаждения струвита из растворов пока недостаточно эффективно, так как не учитывается, что на процессы растворения и осаждения струвита и конкурирующих с ним фаз влияют не только термодинамические, но и кинетические факторы, и порядок выделения разных по составу кристаллогидратов из водных сред не всегда удается спрогнозировать без учета структурного фактора, ко-

торый в доступных нам публикациях не учитывается при определении порядка осаждения кристаллогидратов фосфатов магния разного состава. Эти соединения различаются по своим структурам, и такое различие может повлиять на кинетику их осаждения из растворов, поэтому возникает необходимость исследования этой зависимости.

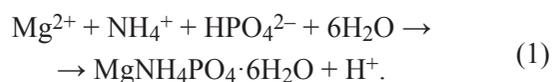
Среди задач, требующих решения, в опубликованной литературе называют необходимость повышать качество производимых удобрений на основе струвита, например, не допускать пониженное содержание в них фосфата [10]. Еще в большей мере по сравнению с потерей P NP-удобрения теряют из своего состава N, что приводит к понижению содержания в них NH_4^+ [11]. Формальное содержание азота, рассчитанное по молекулярной формуле соединения, составляет 9.5 мас%, но фактическое содержание его может понижаться в зависимости от условий синтеза до 5.4%. Струвит является единственным малорастворимым соединением, включающим в свой состав NH_4^+ и пригодным для использования при извлечении азота из сточных вод, поэтому особое внимание уделяют повышению его содержания в струвите как NP-удобрении [12].

Цель работы — исследование процессов фазообразования в водно-солевых системах, допускающих по своему составу образование кристаллогидратов фосфатов магния разного состава, и определение условий, которые позволяют преимущественно осаждать метастабильный струвит с минимальным содержанием посторонних фаз и сохранять его в метастабильном состоянии, не допуская перехода в другие фазы.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов для синтеза соединений использовали NH_4Cl (х.ч., ЗАО «Купавнареактив»), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч., ЗАО «Вектон»), $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), аммиак водный 25% (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), $NaOH$ (ч.д.а., ПО «УфаХимПроект»), $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), $(NH_4)_2HPO_4$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), H_3PO_4 (ч.д.а., ЗАО «Купавнареактив»), HCl 35% (х.ч., АО «База №1 Химреактивов»), уксусная кислота (х.ч., ЗАО «Вектон»).

Струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), как исходный материал, синтезировали по реакции



В зависимости от решаемых задач варьировали условия синтеза: значение pH — от 4.5 до 9.5, концентрацию растворов — от 0.00001 до 1 моль·л⁻¹, соотношение ионов Mg²⁺, NH₄⁺ и PO₄³⁻ в составе реагентов подбирали в расчете на стехиометрический состав струвита ([Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] = 1:1:1). Перемешивание растворов реагентов при осаждении струвита проводили при скорости вращения мешалки 120 об·мин⁻¹.

Содержание Mg и P в растворах (после растворения твердых образцов в 0.1 М HNO₃) и в фильтратах после отделения твердых фаз определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, измерения проводили с помощью спектрометра iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific) с программным обеспечением iTEVA. При выполнении анализов использовали стандартные образцы Mg — ГСО 7767–2000, P — ГСО 9А-1.

Анализ содержания NH₄⁺ в твердых образцах и фильтратах проводили с помощью метода капиллярного электрофореза с использованием системы Капель-205 (ООО «Люмэкс-маркетинг»). Навески твердых образцов предварительно растворяли в 0.1 М HCl. Проведенная статистическая обработка данных показала их воспроизводимость, относительная погрешность составляет не более 6.5%.

Идентификацию фазового состава твердых образцов кристаллогидратов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с программным обеспечением XRD 6000/7000 Ver.5.21 и базой данных JCPDSPDFI. Рентгеновская трубка — Cu, скорость сканирования 0.5 град·мин⁻¹.

Исследование кристаллогидратов проводили методом ИК-спектроскопии (ИКС). В данной работе его проводили с использованием Фурье-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific), образцы таблетировали с KBr. Для навесок использовали прецизионные весы Excellence Plus XP204S (Mettler Toledo), погрешность 0.2 мг. При исследовании одних и тех же образцов методами РФА и Фурье-ИКС получали возможность более надежного определения появления примеси дополнительных фаз при осаждении струвита. Для однофазных образцов со структурой типа струвита, но с переменным содержанием NH₄⁺ удалось установить корреляцию между интенсивностью соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах образцов и содержанием в них NH₄⁺, определенным с помощью метода капиллярного электрофореза. Уравнение регрессии для данной зависимости имеет линейный характер, коэффициент

корреляции равен $r = 0.991$. Полученная с помощью Фурье-ИК-спектров информация позволила провести предварительную оценку качества синтезированных образцов струвита по его фазовому составу.

В работе использовали программный продукт (Visual MINTEQ Version 3.1),* предназначенный для проведения расчетов химических равновесий в гетерогенных водно-солевых системах. За счет встроенной термодинамической базы данных программа позволяет расчетным путем определять условия, при которых происходит осаждение и растворение малорастворимых ионных соединений, равновесие между твердыми и растворенными фазами в водных растворах. При выполнении расчетов учитываются все реакции гидролиза и комплексообразования, сопутствующие образованию струвита в типичных водно-солевых системах. Программа допускает варьирование значений ряда условий водно-солевой системы, таких как pH, молярное соотношение Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻, концентрация реагентов, температура. Представляет интерес возможность применения моделирования для вычисления обобщенного параметра — индекса пересыщения растворов (SI), позволяющего одновременно учитывать вклад индивидуальных факторов в фазообразование кристаллогидратов и при этом отдельно для каждой i -той фазы, что подтверждается в работе применительно к осаждению кристаллогидратов фосфатов магния [11].

Индекс пересыщения раствора применительно к фазе струвита (SI_{St}) является функцией

$$SI_{St} = \lg(IAP_{St}) - \lg K_{SP,St}, \quad (2)$$

где IAP_{St} — произведение активностей свободных ионов, входящих в состав струвита, обычно в системе, в которой наряду с процессами осаждения или растворения твердых фаз протекают реакции комплексообразования и гидролиза компонентов; $K_{SP,St}$ — термодинамическое произведение растворимости струвита [6].

В результате гидролиза и комплексообразования ионов Mg²⁺, NH₄⁺ и PO₄³⁻ в растворе образуется ряд молекулярных и ионных форм, включающих элементы Mg, N и P, и общая растворимость осадка возрастает. Так, в растворе при образовании струвита существуют: Mg²⁺, MgOH⁺, Mg(OH)₂⁰, MgH₂PO₄⁺, MgHPO₄⁰, MgPO₄⁻, H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, NH₄OH [13]. Необходимые для расчета значения констант равновесия реакций комплексообразования

* <https://vminteq.lwr.kth.se/download/>

вания и гидролиза приводятся в цитируемой литературе.

Согласно работе [6], индекс пересыщения растворов по отношению к i -той фазе позволяет определять вероятность ее осаждения или растворения в заданных условиях: если $SI > 0$, то происходит осаждение, если $SI < 0$ — растворение, если $SI = 0$, наступает фазовое равновесие с образованием насыщенного раствора.

При выполнении расчетов используются также значения коэффициента пересыщения растворов по отношению к кристаллизующимся фазам. Применительно к струвиту он равен

$$S = \left(\frac{IAP_{St}}{K_{SPSt}} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

Моделирование фазовых равновесий позволяет определять исходные условия, при которых SI_i приобретают положительные значения ($SI_i > 0$) по

отношению к определенным фазам, что свидетельствует о возможности их осаждения из водного раствора. Соответствующие расчеты были выполнены для определения фазообразования в системе $MgCl_2-NH_4H_2PO_4-NaOH-H_2O$ при постоянном исходном молярном соотношении $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$, равном 1:1:1, и варьировании исходных концентраций фазообразующих ионов (c_i) и pH растворов (рис. 1). В заданных диапазонах варьирования значений pH и $p c_i$ в исследованной системе условие $SI > 0$ выполняется для фаз: $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ — кристаллогидрата ортофосфата магния (MP) с усредненным значением $K_{SP} = 10^{-24}$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ — струвита (St), $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ — ньюберита (Nt), $Mg(OH)_2$ — брусита (Bt).

Фазовые плоскости пересекают плоскость с нулевыми значениями SI_i , их участки при $SI > 0$ свидетельствуют о термодинамической вероятности образования соответствующей фазы, а участки ниже этой плоскости — о растворении твердой фазы. Общие тенденции изменения значений SI_i таковы, что при понижении pH и c_i термодинамическая вероятность образования твердых фаз уменьшается. При

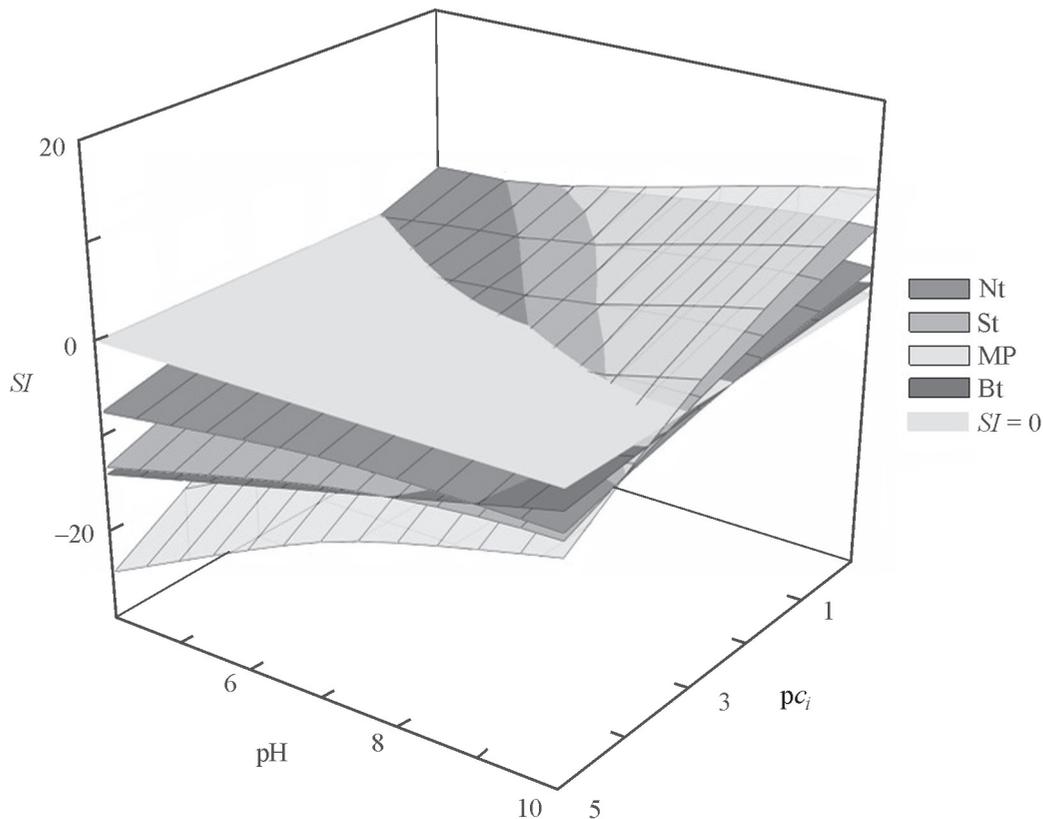


Рис. 1. Зависимость значений индекса пересыщения раствора по отношению к i -той фазе SI_i от pH раствора и концентрации фазообразующих ионов c_i , где $c_i = [Mg^{2+}] = [NH_4^+] = [PO_4^{3-}]$, при 25°C.

Обозначение фаз: Nt — ньюберит, St — струвит, MP — ортофосфат магния, Bt — брусит.

$\text{pH} \leq 4.0$ и концентрациях фазообразующих ионов менее $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в твердом виде не образуется ни одна из рассматриваемых фаз. При повышении pH и c_i значения SI_i для данных фаз возрастают.

Положительные значения SI_i по отношению к бруситу достигаются в очень узком диапазоне исходных условий: при pH в интервале 9.5–10.0 и концентрациях фазообразующих ионов $0.01\text{--}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, абсолютные значения SI_i по отношению к бруситу остаются ниже значений SI_i по отношению к другим фазам. Поэтому на практике в наиболее типичных для рассматриваемых систем условиях фаза брусита не образуется либо ее количество пренебрежимо мало.

Фазе кристаллогидрата фосфата магния соответствуют высокие положительные значения SI_i , достигающие максимальной величины в щелочной среде — вплоть до $SI = 10.99$, они значительно выше по сравнению с другими фазами. Но в области, соответствующей кислой среде, при pH от 4 до 6, значения SI_i по отношению к фосфату магния уменьшаются до уровня 0.29–3.99, что проявляется только при высоких значениях c_i (от 0.1 до $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), это ниже значений SI_i по отношению к струвиту и ньюбериту. В этих условиях термодинамическая вероятность образования ортофосфата магния сильно понижается. Таким образом, термодинамические расчеты показывают, что в наиболее часто встречающихся условиях очистки сточных вод образование фосфата магния весьма вероятно, но кинетические факторы минимизируют эту вероятность, однако появление при этом примеси фосфата магния в составе струвита не исключается [14], что требует постоянного контроля возможного содержания этой примеси.

Образование твердой фазы ньюберита при $SI_i > 0$ представлено на диаграмме плоскостью, близкой по площади к плоскости, характеризующей область образования фосфата магния, но по абсолютным значениям SI_i по отношению к данной фазе не превышает 2.99. Большая часть плоскости с положительными значениями SI_i по отношению к ньюбериту на диаграмме расположена ниже плоскостей других фаз, что свидетельствует о меньших значениях SI_i по отношению к ньюбериту по сравнению со значениями SI_i для других фаз, и это определяет более низкую вероятность его выделения в осадок. Однако в области кислых pH (от 4 до 4.5–5.5) SI_i по отношению ко всем другим фазам существенно снижаются и становятся отрицательными, в то время как для ньюберита SI_i сохраняет свои положительные значения, что свидетельствует в пользу возможности осаждать ньюберит при кислых pH и в растворах с концентрацией c_i от 0.01 до $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ как единственно возможную фазу.

Струвит, как целевой продукт технологии, на диаграмме представлен на первый взгляд весьма ограниченной областью с относительно высокими значениями SI_i и уступает по этому параметру $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Но из-за ограничения возможности образования фазы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ по кинетическим причинам первоочередной по образованию фазой становится струвит. Индекс пересыщения по отношению к струвиту растет как с увеличением pH системы, так и с увеличением концентрации фазообразующих ионов. По отношению к струвиту значения SI_i становятся положительными даже при невысоких концентрациях c_i ($>0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), что выполняется в достаточно широкой области нейтральных и слабощелочных значений pH . Термодинамический расчет показывает, что образование струвита возможно даже в кислой области, например, при pH 4.5–5 (при $c_i = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и при pH 5.5–6 (при c_i от 0.1 до $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Таким образом, моделирование позволяет определить интервалы условий, при которых $SI_i > 0$ по отношению к некоторым кристаллогидратам фосфатов магния разного состава, что свидетельствует о возможности их существования в твердом состоянии.

Несмотря на то что по величине положительных значений SI_i рассматриваемые фазы можно расположить в последовательности $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} < \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, фактически первым кристаллизуется струвит, что доказано в многочисленных работах [7, 11], но рассмотрение последовательности осаждения кристаллогидратов фосфатов магния разного состава при этом ограничивается детальным рассмотрением роли термодинамических факторов, что недостаточно для выявления доминирующих факторов процесса осаждения. Вместе с тем становится очевидным, что порядок осаждения не определяется термодинамическими факторами, а доминирующими при осаждении кристаллогидратов фосфатов магния являются кинетические и структурные факторы.

Таким образом, для определения порядка осаждения кристаллогидратов фосфатов магния разного состава и выявления при этом условий преимущественного осаждения метастабильного струвита необходимо учитывать особенности их структуры как кристаллогидратов. В то же время общие закономерности процессов зародышеобразования и роста кристаллов, выявленные для процессов кристаллизации в химической технологии [15], справедливы и для кристаллизации кристаллогидратов. Отнесение струвита как кристаллогидрата к метастабильным фазам осуществлено в одной из наших публикаций [16].

Первичное осаждение метастабильной фазы происходит в соответствии с правилом стадий Оствальда, т. е. первой в последовательности ступенчатой реакции осаждения образуется наименее стабильная фаза [9]. В соответствии с этим правилом пересыщение растворов при осаждении стабильных фаз может быть весьма высоким, в то время как зародышеобразование при кристаллизации метастабильных фаз начинается уже при низких значениях SI_i . При более детальном рассмотрении процесса зародышеобразования нужно принимать во внимание, что при менее прочных химических связях в метастабильном соединении у такого соединения соответственно ниже значение энергии образования новой поверхности раздела фаз жидкость–твердое тело (межфазная поверхностная энергия), а значит, и меньшая свободная энергия требуется для осуществления процесса зародышеобразования.

Согласно теоретическим основам химической технологии [15] важными факторами, характеризующими термодинамическую вероятность прохождения процесса кристаллизации, является предельное пересыщение растворов, межфазная поверхностная энергия (водная среда–образующаяся твердая фаза). Соответственно свободная энергия образования зародышей

$$\Delta G = \Delta G_V - \Delta G_S, \quad (4)$$

где ΔG_V — объемная энергия образования связей при образовании осадка, которая отрицательна в условиях пересыщения растворов; ΔG_S — энергия образования новой поверхности раздела фаз.

Для зародышей сферической формы уравнение (4) приобретает вид

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V} K T \ln S + 4\pi r^2 \sigma, \quad (5)$$

где V — «молекулярный» объем — выражен через число молекулярных единиц, типичное для зародышеобразования ионных соединений значение $V = 3 \cdot 10^{-23}$ см³; S — коэффициент пересыщения раствора; σ — межфазная поверхностная энергия, связанная с зародышеобразованием (мДж·м⁻²).

Зависимость ΔG от r выражается кривой с максимумом, который соответствует величине ΔG образования зародыша критического размера, $r_{кр}$. Если зародышеобразование происходит при низком пересыщении раствора, то и избыточная энергия необходима небольшая — достаточная для образования $r_{кр}$ малого размера. Такой вариант может реализоваться при низкой поверхностной энергии, свойственной

метастабильным соединениям, к которым относится струвит.

Скорость роста кристаллов также зависит от пересыщения растворов, что выражается уравнением [17]

$$r = ka(S^{1/3} - 1)^n, \quad (6)$$

где r — линейная скорость роста кристаллов, k — коэффициент скорости роста, a — удельная площадь поверхности, n — порядок реакции, S — коэффициент пересыщения растворов.

Скорость реакции кристаллизации возрастает с увеличением пересыщения раствора по отношению к кристаллизующейся фазе.

Кинетический подход к исследованию фазообразования приводит к пониманию причин первоочередного осаждения метастабильных соединений, но не дает ответа на вопрос о порядке осаждения фаз в ситуации, при которой конкурирующие фазы относятся к единой группе кристаллогидратов. Для решения этой задачи применен структурный подход, который при рассмотрении вопросов фазообразования практически не используется.

Наличие в составе кристаллогидратов молекул кристаллизационной воды неизбежно приводит к образованию межмолекулярных водородных связей, энергия которых почти на порядок ниже, чем химических, при этом оба типа связей могут быть представлены в кристаллогидратах, но доля тех и других в разных кристаллогидратах неодинакова. Структура струвита построена из регулярных тетраэдров PO_4^{3-} , частично искаженных октаэдров $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и групп NH_4^+ , соединенных вместе за счет трехмерной сетки только водородных связей [18]. Для такой метастабильной фазы можно ожидать наибольшее структурное соответствие между зародышами кристаллов и их прекурсорами в насыщенном растворе, что должно понижать активационный барьер и уменьшать размер $r_{кр}$ при зародышеобразовании.

Структура струвита является базовой для минерального вида струвита, к которому можно отнести и другие близкие по химическому составу фосфаты, кристаллические решетки которых соответствуют орторомбической сингонии и пространственная группа одна и та же — $Pmn2_1$, а именно: $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$. Возможность их образования связана преимущественно с разными вариантами изоморфных замещений: ионов Mg^{2+} на ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , ионов NH_4^+ на ионы K^+ . Изоморфно замещаются также анионы PO_4^{3-} на AsO_4^{3-} . Возможны и более сложные изоморфные замещения.

В публикации [14] представлены результаты исследования изоморфного замещения Mg^{2+} в составе струвита ионами Ni^{2+} , которое достаточно легко проходит за счет ионного обмена в статических условиях и сопровождается лишь изменением параметров кристаллической решетки струвита. В группу фосфатов магния со структурой типа струвита попадает фосфат $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$, который не имеет в своем составе ионов NH_4^+ или одновалентного металла. Исходя из состава этого соединения и допуская его аналогию с минералами, содержащими H_3O^+ , формулу гидрофосфата никеля можно было бы представить в виде $Ni(H_3O)PO_4 \cdot 6H_2O$, но ионы гидроксония в его структуре не обнаружены.

Кристаллогидраты фосфатов магния, состав которых выражается формулами $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, $CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$, отличаются от струвита тем, что не содержат в своем составе NH_4^+ . Несмотря на то что по структуре кристаллической решетки их относят к иной, нежели струвит, группе, различия структурных параметров небольшие, и их целесообразно рассматривать с учетом аналогии с другими кристаллогидратами фосфатов магния, отнесенными к минеральному виду струвита.

При рассмотрении структуры струвита в полиэдрическом приближении в ней обнаруживается слоистый мотив. Слои образуются за счет октаэдров $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и тетраэдров PO_4^{3-} , связанных между собой водородными связями через молекулы воды, а между слоями располагаются NH_4^+ , которые участвуют в образовании межслоевых водородных связей. За счет водородных связей координационное число $NH_4^+ \geq 4$ по причине образования бифуркированных водородных связей.

Рассмотрение структуры струвита на основе концепции плотнейшей упаковки шаров позволяет учесть влияние на параметры кристаллической решетки отношения радиусов ионов, участвующих в ее формировании. Кроме того, представление о пустотах в структуре позволяет объяснить природу образующихся открытых каналов, пронизывающих сформированные полиэдрами слои. В каналах накапливаются молекулы воды, которые способны быть как акцепторами, так и донорами в водородных связях. Каналы — местонахождение K^+ . При замене ионов NH_4^+ ионами K^+ последним свойственно более высокое координационное число, может происходить изменение числа молекул воды, приходящихся на формулу кристаллогидрата, с 6 до 8, что реализуется, например, в арсенате $CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$.

Среди фосфатов, не содержащих в структуре NH_4^+ , особый интерес представляют $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$,

$Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ и $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, которые включают в свой состав HPO_4^{2-} вместо типичных для струвита PO_4^{3-} . Слои в их структуре образуются за счет связанных водородными связями октаэдров $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = Mg, Ni$) и тетраэдров $[HPO_4]^{2-}$, а межслоевые водородные связи осуществляются за счет молекул воды, находящихся в пустотах структуры. Более детальные исследования структуры проведены для $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$. Они показали, что каждый комплексный катион в структуре окружен пятью анионами $[HPO_4]^{2-}$, двумя молекулами H_2O и одним катионным соседом, и каждый анион $[HPO_4]^{2-}$ имеет в ближайших соседях шесть комплексных катионов, выстраивающих вокруг него тригональную призму, на одной из граней которой расположена молекула H_2O , образующая с гидроксильной группой аниона водородную связь. Судя по данным, характеризующим структуру $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ (табл. 1), трудно сделать вывод о том, насколько сходство этого соединения с $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$, имеющим структуру струвита, позволяет делать прогноз о возможности выделения $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ в осадок в условиях осаждения струвита, что требует дополнительного исследования.

Гидрофосфат $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ неустойчив и обычно присутствует как промежуточное соединение в цепочке превращений кристаллогидратов фосфатов магния [25].

В группу кристаллогидратов фосфата магния входят также $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (нюбериит) и $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (бобьерит). Структуры этих кристаллогидратов нельзя отнести к структурам типа струвита. Они, так же как струвит, имеют слоистый мотив строения, но их главное отличие состоит в том, что за счет реакций конденсации появляются сильные связи между катионными октаэдрами и анионными тетраэдрами, и атом кислорода становится общим для смежных полиэдров. Общими у смежных полиэдров могут становиться не только вершины, но и ребра полиэдров. Однако между слоями обычно сохраняются водородные связи.

В структуре нюбериита различают слои фосфатных тетраэдров, между ними располагаются октаэдры магния, каждый из которых окружен шестью атомами кислорода в первой координационной сфере. Три атома O каждой группы PO_4 соединяются с атомами Mg, образуя сетку сильных связей. В дополнительных взаимодействиях с атомами кислорода участвуют молекулы воды, образуя водородные связи. Между слоями действуют только водородные связи, в образовании которых участвуют молекулы воды.

В результате реакции конденсации в структуре кристаллогидрата фосфата магния образуется более

Таблица 1
 Данные рентгеновской дифракции порошков кристаллогидратов фосфатов и арсенатов металлов, образование которых возможно при осаждении струвита

Кристаллогидрат, название минерала	Параметры кристаллической решетки				Кристаллическая система	Пространственная группа	Объем элементарной ячейки, Å^3	Число формульных единиц в элементарной ячейке Z	Литературный источник
	периоды решетки, Å			углы α, β, γ , град					
	a	b	c						
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, струвит	6.955(1)	6.142(1)	11.218(2)	90	Орторомбическая	$Rmn2_1$	479.2	2	[18]
$\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ni-струвит	6.9232(8)	6.0907(5)	11.1402(8)	90	»	$Rmn2_1$	468.39(7)	2	[19]
$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K-струвит	6.892(3)	6.166(3)	11.139(4)	90	»	$Rmn2_1$	473.4(3)	2	[20]
$\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.9160	6.1032	11.1679	90	»	$Rmn2_1$	471.4	2	[21]
$\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	6.390(2)	12.477(3)	6.659(2)	93.58(2) 88.71(2) 94.51(2)	Триклинная	$P1$		1	[22]
$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11.35	25.36	6.60	β 95	Моноклиная	$A2/a$		8	[23]
$\text{CaKAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7.146(1)	11.696(2)	7.100(3)	90	Орторомбическая	$Cm2m$	593.4	2	[23]
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ньоберит	10.203(3)	10.678(4)	10.015(3)	90	»	$Pbca$		8	[24]
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, фосфат магния (бобьерит)*	4.667(8)	27.926(8)	10.067(9)	β 105.01	Моноклиная	$C2/c$	1262.99	4	[25]

* Существуют полиморфные модификации октагидратов фосфата магния: бобьерит и вивианит.

одной связи у одного и того же магниевого полиэдра, и за счет этого $[\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ и спаренные по ребру группы $[\text{Mg}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ связываются при взаимодействии с PO_4^{3-} тетраэдрами в слои, а последние объединяются между собой за счет водородных связей, образованных молекулами воды.

Возникновение сильных связей в структурах ньюбериита и фосфата магния, даже при сохранении значительной доли водородных связей, повышает их стабильность. В то же время в их структуре значительную долю составляют водородные связи. Структура струвита построена только на водородных связях, и это становится основной причиной его преимущественного осаждения в исследованных водно-солевых системах. Более того, ньюбериит и ортофосфат магния, как термодинамически более стабильные фазы, могут становиться продуктами самопроизвольной трансформации метастабильного струвита, например, при выдержке в маточном растворе или длительном хранении в высушенном состоянии. Однако сохраняются условия и для взаимной трансформации фаз, например, в кислой среде для перехода струвита в ньюбериит, а в нейтральной среде в присутствии NH_4^+ — обратный переход ньюбериита в струвит.

Таким образом, структурный подход к рассмотрению фазообразования позволяет выделить из числа возможных конкурирующих со струвитом и не содержащих NH_4^+ фаз $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, что приводит к необходимости исследования возможности его выпадения в осадок при осаждении струвита. В нашей практике при осаждении струвита нередко в получаемом продукте содержание NH_4^+ было ниже его теоретического содержания в струвите. Для более детального исследования этого явления в данной работе были синтезированы образцы струвита с разным содержанием NH_4^+ , и по содержанию NH_4^+ для полученных образцов вычисляли долю в твердой фазе NH_4^+ от их теоретического содержания в струвите ($[\overline{\text{NH}_4^+}]$, %).

В образцах, полученных при осаждении струвита в условиях, близких к технологическим процессам очистки сточных вод от NH_4^+ и PO_4^{3-} , фаза $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с параметрами кристаллической решетки, представленными в публикации [23], не обнаружена. Более того, понижение содержания NH_4^+ в составе струвита, по крайней мере до 65–67% от максимального, не вызывает изменения структуры струвита. Но повышение содержания NH_4^+ в составе струвита в этой серии образцов приводит к изменению параметров кристаллической решетки. Аналогичное различие значений параметров a , b , c наблюдается при сравнении кристаллических структур $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2), что свидетельствует в пользу подобия структур соединений аналогичного состава, образованных Ni^{2+} или Mg^{2+} , и предполагает возможность проявления изоморфизма между струвитом и его модификацией с пониженным содержанием NH_4^+ без изменения структуры и элементного состава по Mg и P.

Исходя из необходимости сохранения материального баланса и электронейтральности продукта переменного состава, образующегося при переходе от $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к фосфату $\text{Mg}(\text{NH}_4)_{(1-x)}\text{H}_x\text{PO}_4 \cdot x(6+x')\text{H}_2\text{O}$, где $x' \geq x$, переход между ними можно объяснить изоморфным замещением NH_4^+ в твердой фазе группой $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$. Из сопоставления составов $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует, что число дополнительных молекул H_2O в расчете на формульную единицу $\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет одну молекулу ($x' = x = 1$) по сравнению с формулой Ni-струвита, однако для формульной единицы $\text{CaKAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ аналогичное различие с формульной единицей типичного струвита достигает уже двух молекул H_2O ($x' = 2$), т. е. избыток молекул кристаллизационной воды в расчете на формульную единицу кристаллогидратов фосфатов магния со структурой типа струвита может изменяться при изоморфном замещении в их составе Mg^{2+} и NH_4^+ другими ионами.

Таблица 2

Состав и параметры кристаллической решетки продуктов осаждения в форме струвита

Фазовый состав	Содержание $[\overline{\text{NH}_4^+}]$, %	Параметры кристаллической решетки			угол, град	$n\text{H}_2\text{O}$
		период решетки, Å				
		a	b	c		
Струвит	97.75	6.9550	6.1473	11.2348	90	6.0
	83.60	6.9563	6.1484	11.2364	90	6.1
	66.51	6.9558	6.1511	11.2358	90	8.1
Струвит + каттиит*	<65	6.9692	6.1453	11.2418	90	—

* Каттиит — $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Обнаружение возможности образования струвита с пониженным содержанием NH_4^+ и с сохранением при этом структуры струвита привело к необходимости экспериментального определения того, в каком интервале изменения состава струвита может происходить это явление. С целью получения нужной информации была приготовлена серия образцов струвита в системе $\text{MgCl}_2\text{--NaH}_2\text{PO}_4\text{--NaOH--NH}_4\text{OH}$. Молярное соотношение Mg/P составляло 1:1 при концентрации каждого из этих компонентов $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и температуре 25°C . Нейтрализацию H_2PO_4^- проводили с использованием NaOH, концентрацию NH_4OH варьировали от 0 до $0.17 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, что изменяло молярное отношение N/P в системе. С помощью моделирования химических равновесий в гетерогенных водно-солевых системах для каждого варианта исходных условий осаждения струвита вычисляли значения SI_i по отношению к конкурирующим фазам, устанавливали фазовый состав полученных осадков, измеряли значения pH фильтратов после отделения осадка, определяли содержание NH_4^+ в составе твердых фаз ($[\overline{\text{NH}}_4^+]$, %) и массу струвита (m , %) как долю от теоретического значения.

Последний из перечисленных показателей позволяет оценить выход монофазного продукта за вычетом его растворенной части. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Поскольку пересыщение раствора влияет на зависимости, определяющие фазовые равновесия, кинетику процессов зародышеобразования и роста кристаллов, со значениями SI_i связан интегральный эффект пересыщения растворов и его влияние на вышеуказанные характеристики жидкой и твердой фаз, что удалось проследить для всех исследуемых образцов.

Образцы 1 и 2 (рис. 2) синтезированы при недостатке NH_4^+ в системе против их стехиометрического содержания в составе струвита. Эти образцы двухфазны (MP/St) и включают $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ и струвит. Несмотря на благоприятное значение pH, содержание в них $[\overline{\text{NH}}_4^+]$ составляет 50% и ниже. Остальные образцы однофазны, их кристаллическая решетка соответствует струвиту. При синтезе образца 3 недостаток NH_4^+ составлял 11%, но образовался струвит с выходом по массе лишь 86.1%. Содержание в нем $[\overline{\text{NH}}_4^+]$ снижено до 67% от теоретически возможного. При переходе к избытку NH_4^+ в системе ($\text{N/P} > 1$)

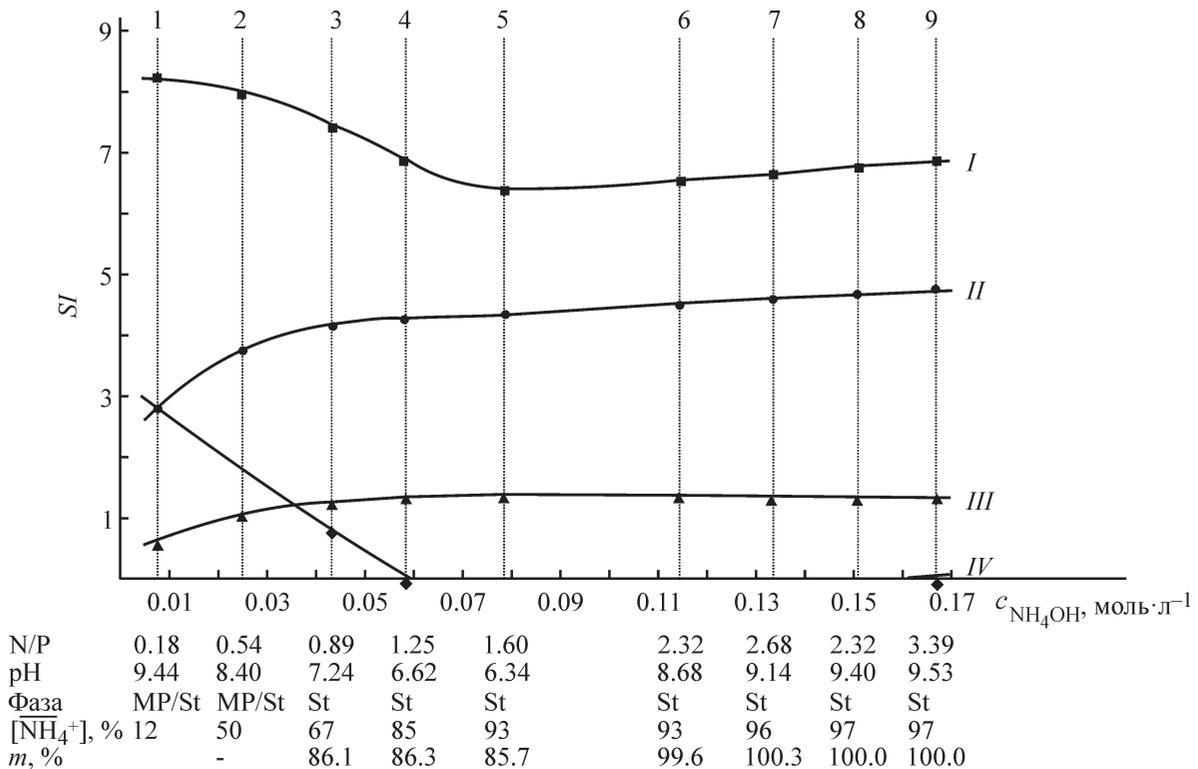


Рис. 2. Условия образования образцов струвита с пониженным содержанием ионов NH_4^+ .

SI_i — индекс пересыщения растворов по отношению к фазам: I — $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (MP), II — $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (St), III — $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, IV — $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Цифрами 1–9 обозначены номера образцов, MP/St — в составе осадка две фазы, $[\overline{\text{NH}}_4^+]$ — доля NH_4^+ в составе твердой фазы, m — масса осадка, N/P — отношение содержания элементов в системе при осаждении струвита.

содержание $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ лишь постепенно приближается к стехиометрическому в составе струвита и практически у всех исследованных образцов остается ниже 100%. Масса образцов с пониженным содержанием (3–6) также остается ниже 100%, что связано в основном с растворимостью струвита, которая возрастает при переходе жидкой фазы в кислую область (по pH). Необходимо подчеркнуть, что все отмеченные изменения характеристик струвита происходят при почти одинаковых и высоких исходных значениях S/S_t (4.32–4.76). Широкая область проявления недостатка NH_4^+ в составе струвита при этом подтверждается. Повышению содержания NH_4^+ в составе полученных образцов струвита способствует возрастание значений отношения N/P и pH в жидкой фазе. Повышение pH жидкой фазы до 9.5 способствует насыщению струвита ионами NH_4^+ , но при этом начинают проявляться потери NH_4^+ из системы за счет улетучивания NH_3 .

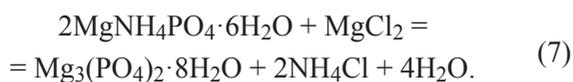
Изоморфное замещение в кристаллической решетке струвита NH_4^+ группой $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$ предполагает обратимость этого процесса, что подтверждено экспериментально с помощью ионного обмена в статических условиях. Чтобы избежать излишней конкуренции между NH_4^+ и H^+ и предотвратить повышенную растворимость струвита, использовали разбавленный раствор NH_4Cl (0.0093 М, объем 1 дм³), 1.000 г осадка, температура 25°C, продолжительность взаимодействия 3 сут. В эксперименте использовали образцы струвита с содержанием $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ 67 и 83% от максимального. В результате ионного обмена удалось повысить величину $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ в образцах соответственно до 93 и 97%. Процесс ионообменной сорбции NH_4^+ сопровождается выделением в раствор ионов H^+ , что вызывает понижение значения pH. Так, при насыщении NH_4^+ образца струвита с содержанием $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ 67% произошло понижение pH раствора с 7.73 до 6.69.

Результаты этого эксперимента не только подтверждают обратимость изоморфного замещения NH_4^+ и H^+ в пределах от 97 до 65% по содержанию NH_4^+ , протекающего на базе кристаллической решетки струвита, но и свидетельствуют в пользу возможности улучшения качества продуктов за счет повышения содержания в их составе NH_4^+ , что важно при производстве NP-удобрений.

За счет уникальности структуры, построенной на основе лишь трехмерной сетки водородных связей между полиэдрами, струвит отличается от других кристаллогидратов фосфатов магния наиболее выраженной метастабильностью. Метастабильность проявляется, например, в форме изменения состава твердой фазы при длительном хранении воздушно-сухого

струвита в контакте с атмосферой, когда теряется часть кристаллизационной воды и струвит превращается в дитмарит ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Возможен также переход струвита в ньюбериит, сопровождающийся потерей азота (в виде NH_3) и части воды, чему способствует примесь ньюбериита в составе струвита, которая может появляться на стадии синтеза струвита.

Для работы со струвитом как метастабильным соединением важна оценка уровня его неустойчивости в водной среде. Соответственно была поставлена задача провести ускоренное тестирование его образцов. Исходя из результатов расчетов и экспериментов ожидалось, что струвит будет переходить в термодинамически более стабильные фазы кристаллогидратов — ньюбериит и ортофосфат магния. Для сокращения времени тестирования струвита при оценке его способности к трансформации в другие фазы были применены две методики — выдержка в дистиллированной воде и в растворах MgCl_2 , в обоих вариантах — при комнатной и повышенных температурах. В первом случае возможен его гидролиз с потерей NH_4^+ , во втором предполагается переход в фазу $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ за счет реакции



Для эксперимента выбраны образцы струвита с высоким содержанием $[\overline{\text{NH}_4^+}] = 98.5$ (образец S-1) и 93.0% (образец S-2), что позволяло выявить их устойчивость как NP-удобрений к потере NH_4^+ . При этом важно было также проверить — скажется ли некоторое понижение величины $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ по сравнению с долей NH_4^+ в струвите стехиометрического состава на устойчивости этого соединения.

Выдержка образцов струвита в воде при температурах от 30 до 50°C приводит к росту pH растворов от 5.90–6.63 до 7.20–7.94, следовательно, идет поглощение струвитом H^+ , которое сопровождается понижением содержания в струвите $[\overline{\text{NH}_4^+}]$, например в образце S-2 вплоть до 75.64% в эксперименте при 50°C с выдержкой 6 ч. Струвит при этом сохраняет свою структуру. Однако при выдержке в течение 24 ч в образцах появляется примесь ньюбериита, причем с большей вероятностью в образце S-2, где меньше содержание $[\overline{\text{NH}_4^+}]$. В целом подтверждается неустойчивость струвита в водной среде, где увеличение продолжительности выдержки приводит к переходу струвита в ньюбериит.

Замена дистиллированной воды как используемой среды при тестировании на раствор MgCl_2 (0.0048 М) при 30°C, судя по сохранению массы осадка, не при-

Таблица 3
Тестирование струвита как метастабильного соединения

Образец струвита S-1 $[\overline{\text{NH}_4^+}] = 98.5\%$ S-2 $[\overline{\text{NH}_4^+}] = 93.0\%$	Условия обработки				Результаты обработки*			
	среда	$T, ^\circ\text{C}$	выдержка, ч	$m, \text{г}$	pH фильтрата до/после выдержки	содержание $[\overline{\text{NH}_4^+}]$, %	фазовый состав	
S-1	Дистиллированная вода	30	3	0.972	5.90/7.31	86.11	St	
S-2				0.963	5.90/7.20	78.12	St	
S-1		40	24	0.951	5.90/7.89	90.29	St/Nt	
S-2				0.945	5.90/7.88	(87.18)	St/Nt	
S-1		50	6	0.858	5.90/7.48	96.65	St	
S-2					5.90/7.51	78.65	St	
S-1		Раствор 0.0048 М MgCl_2	30	3	0.901	5.90/7.94	91.64	St
S-2					0.908	5.90/7.93	—	St/Nt
S-1			40	3	0.996	6.52/7.45	79.32	St
S-2						6.63/7.44	75.64	St
S-1			50	6	0.842	6.45/7.20	(77.55)	St/Nt
S-2						1.000	6.45/7.18	(83.15)
S-1	40		24	0.979	6.45/7.22	92.48	St	
S-2					0.981	6.45/7.28	80.66	St
S-1	50		6	0.919	6.45/7.24	78.64	St	
S-2					6.45/7.20	82.05	St	
S-1	40		24	0.935	6.45/7.34	96.09	St	
S-2					0.919	6.45/7.31	—	MP/St
S-1	50	6	0.832	6.45/7.14	—	St/MP		
S-2				6.45/7.14	—	MP		

* Фазовый состав: St — струвит, Nt — ньюберит, MP — фосфат магния; St/Nt, St/MP, MP/St и St/MP — две фазы с указанием первым для каждой пары фаз символа доминирующей фазы. Содержание $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ приведено для образцов с доминирующей фазой струвита; прочерк в таблице означает, что содержание $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ в образце не определялось, поскольку фаза струвита в нем не была доминирующей.

водит к увеличению общего выхода твердых фаз, и повторяются общие результаты по гидролизу струвита, полученные в эксперименте с выдержкой струвита в воде. Однако за счет повышения температуры до 40 и 50°C возникает вероятность трансформации струвита в ортофосфат магния. После выдержки при 50°C в течение 6 ч образца струвита с пониженным содержанием NH_4^+ основным продуктом в этом образце становится ортофосфат магния. Для всех образцов струвита после обработки отмечается снижение содержания NH_4^+ .

При использовании технологий, основанных на осаждении струвита, важно учитывать его метастабильность и не допускать длительной выдержки (в течение 1–3 ч и более) в воде или в маточном растворе, особенно если в нем содержится избыточное по отношению к необходимому для осаждения струвита количество Mg^{2+} , актуальность соблюдения этих

условий нарастает по мере повышения температуры водной среды до 30°C и выше.

Выводы

На основе результатов моделирования и экспериментального исследования фазообразования в водно-солевых системах, характеризующихся положительными значениями индекса пересыщения по отношению к кристаллогидратам фосфатов магния разного состава, показано, что для определения порядка осаждения кристаллогидратов недостаточно основываться только на величинах термодинамических факторов, но необходимо учитывать также кинетические факторы во взаимосвязи их с особенностями кристаллических структур кристаллогидратов и природой химических связей, участвующих в образовании кристаллов.

Доминирующим фактором, определяющим преимущественное осаждение из водных растворов струвита как метастабильной фазы, является низкая энергия химических связей между полиэдрами в его кристаллической решетке, построенной на основе трехмерной сетки водородных связей, что приводит к понижению энергии образования новой межфазной поверхности (вода–твёрдая фаза) при зародышеобразовании струвита.

В кристаллической решетке струвита может происходить изоморфное замещение NH_4^+ группой $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$ с сохранением структуры типа струвита в интервале изменения содержания NH_4^+ в его составе от 95–97 до 65–67% от теоретического. Данный процесс является обратимым.

Метастабильный струвит при выдержке в водной среде может переходить в более стабильные фазы — ньюберит и бобьерит, повышение температуры и присутствие в водной среде Mg^{2+} способствует этому фазовому превращению.

Результаты выполненного исследования позволяют определить условия проведения процесса осаждения струвита, способствующие наиболее полному извлечению NH_4^+ и PO_4^{3-} из растворов и с минимальной примесью посторонних фаз, что важно для решения проблемы рецикла N и P и получения качественных NP-удобрений.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90100.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кузнецова Юлия Вячеславовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-8531>
Вольхин Владимир Васильевич, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6401-6958>
Пермякова Ирина Александровна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0304-0692>

Список литературы

- [1] *Hidalgo D., Martín-Marroquín J. M., Corona F.* A multi-waste management concept as a basis towards a circular economy model // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 111. P. 481–489.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.048>
- [2] *Liu Z.-G., Min X.-B., Feng F., Tang X., Li W.-C., Peng C., Gao T.-Y., Chai X.-L., Tang C.-J.* Development and simulation of a struvite crystallization fluidized bed reactor with enhanced external recirculation for phosphorous and ammonium recovery // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 760. ID 144311.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144311>
- [3] *Mehta C. M., Khunjar W. O., Nguyen V., Batstone S. T. D. J.* Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review // *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 2015. V. 45. N 4. P. 385–427.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866621>
- [4] *Lam K. L., Zlatanović L., Hoek J. P.* Life cycle assessment of nutrient recycling from wastewater: A critical review // *Water Res.* 2020. V. 173. ID 115519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115519>
- [5] *Sena M., Seib M., Noguera D. R., Hicks A.* Environmental impacts of phosphorus recovery through struvite precipitation in wastewater treatment // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 280. ID 124222.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124222>
- [6] *Ye Z., Shen Y., Ye X., Zhang Z., Chen S., Shi J.* Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates // *J. Environ. Sci.* 2014. V. 26. N 5.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60536-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60536-7)
- [7] *Rahman M. M., Salleh M. A. M., Rashid U., Ahsan A., Hossain M. M., Ra C. S.* Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization — a review // *Arab. J. Chem.* 2014. V. 7. N 1. P. 139–155.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>
- [8] *Schneider P., Wallace J. W., Tickle J. C.* Modelling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine // *Water Sci. Technol.* 2013. V. 67 (12). P. 2724–2732.
<https://doi.org/10.2166/wst.2013.184>
- [9] *Majzlan J.* Processes of metastable-mineral formation in oxidation zones and mine waste // *Mineral Mag.* 2020. V. 84. N 3. P. 367–375.
<https://doi.org/10.1180/mgm.2020.19>
- [10] *Muys M., Phukan R., Brader G., Samad A., Moretti M., Haiden B., Pluchon S., Roest K., Vlaeminck S. E., Spiller M.* A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 756. ID 143726.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143726>
- [11] *Thapa S., Ha T. Y., Lee H., Adelodun A. A., Min J. Y.* Recovery of ammonium ion as struvite from flue gas scrubbing wastewater // *J. Mater. Cycles. Waste Manag.* 2018. V. 20. P. 293–301.
<https://doi.org/10.1007/s10163-016-0579-8>

- [12] Li B., Boiarkina I., Yu W., Huang H. M., Munir T., Wang G. Q., Young B. R. Phosphorous recovery through struvite crystallization: challenges for future design // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 648. P. 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.166>
- [13] Schneider P. A., Wallace J. W., Tickle J. C. Modelling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine // *Water Sci. Technol.* 2013. V. 67 (12). P. 2724–2732. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.184>
- [14] Вольхин В. В., Казаков Д. А., Леонтьева Г. В., Андреева Ю. В., Носенко Е. А., Силуянова М. Ю. Синтез струвита ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и его применение для сорбции ионов никеля // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 12. С. 1739–1750 [Vol'khin V. V., Kazakov D. A., Leont'eva G. V., Andreeva Y. V., Nosenko E. A., Siluyanov M. Y. Synthesis of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and its use for sorption of nickel ions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 12. P. 1986–1996. <https://doi.org/10.1134/S10704272150120149>].
- [15] Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Марков Е. П. Системный анализ процессов химической технологии: методы неравновесной термодинамики. М.: Юрайт, 2018. С. 216–220.
- [16] Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Казаков Д. А., Леонтьева Г. В., Носенко Е. А., Шутова А. В. Фазовые превращения, сопровождающие сорбционное поглощение ионов никеля(II) струвитом // *Бутлеров. сообщ.* 2016. Т. 47. № 9. С. 36–47.
- [17] Crutchik D., Garrido J. M. Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallization // *Chemosphere.* 2016. V. 54. P. 567–572. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.134>
- [18] Ferraris G., Fuess H., Joswing W. Neutron diffraction study of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvite) and survey of water molecules donating short hydrogen bonds // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1986. V. B. 42. P. 253–258. <https://doi.org/10.1107/S0108768186098269>
- [19] Goñi A., Pizarro Z. L., Lezama L. M., Barberis G. E., Arriortura M. I., Rojo T. // Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of the $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,6$) compounds; magnetic behaviour of the monohydrated phase // *J. Mater. Chem.* 1996. V. 6 (3). P. 421–427. <https://doi.org/10.1039/JM9960600421>
- [20] Graeser S., Postl W., Bojar H. P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite — a new mineral // *Eur. J. Mineral.* 2008. V. 20. P. 629–633. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1810>
- [21] Wang X.-W., Wang P., Zheng Y.-Q. Crystal structure of hexaaquanickel(II) hydrogenphosphate monohydrate, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HPO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Z. Krist.-New. Cryst. St.* 2005. V. 220. P. 629–633. <http://dx.doi.org/10.1524/ncrs.2005.220.14.341>
- [22] Takagi S., Mathew M., Brown W. E. Water-rich hydrates. The structures of dimagnesium potassium hydrogenbis(arsenate) 15-hydrate and dimagnesium potassium hydrogenbis(phosphate) 15-hydrate // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1982. V. B. 38. P. 44–55. <https://doi.org/10.1107/S0567740882002015>
- [23] Dickens B., Brown W. E. Crystal structure of $\text{CaKAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1972. V. B. 28. P. 3056–3065. <https://doi.org/10.1107/S0567740872007411>
- [24] Abbona F., Haser R. Hydrogen bonding in $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (newberyite) // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1979. V. B. 35. P. 2514–2518. <https://doi.org/10.1107/S0567740879009791>
- [25] Takagi S., Mathew M., Brown W. E. Crystal structures of bobierrite and synthetic $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Am. Mineral.* 1986. V. 71. P. 1229–1233.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ Ti–Nb В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© А. В. Семенча, Д. А. Стрекаловская, Л. П. Батунова*

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

* E-mail: lpbat@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 июня 2021 г.

После доработки 12 октября 2021 г.

Принята к публикации 17 ноября 2021 г.

Приведены результаты исследования анодного поведения сплавов Ti–Nb в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ и определено влияние предварительной катодной обработки на скорость их анодного растворения. Показано, что анодное растворение сплавов в исходном воздушно-окисленном состоянии без обработки практически не зависит от соотношения компонентов в сплаве. Предварительная катодная обработка приводит к активации сплавов Ti–Nb, содержащих до 25 ат% Nb, и появлению высокой склонности к избирательному растворению титановой компоненты из матрицы сплава, изменению состава их приповерхностного слоя. Анодное растворение сплавов Ti–Nb, содержащих 30 ат% Nb и более, после катодной обработки протекает подобно анодному растворению чистого ниобия. Оксидные слои, формирующиеся на поверхности сплавов данного состава, характеризуются высокими защитными свойствами, тормозящими проникновение водорода в поверхностный слой сплавов.

Ключевые слова: коррозионная стойкость; сплавы Ti–Nb; анодное растворение; потенциал пассивации; предварительная катодная обработка; внедрение водорода в поверхностный слой; избирательное растворение титановой компоненты

DOI: 10.31857/S0044461821100042

Титан, титановые сплавы, тонкопленочные материалы на основе диоксида титана характеризуются целым комплексом функциональных свойств, которые позволяют использовать их как перспективные материалы для различных технических приложений. Однако в процессе коррозии титана в кислых средах или катодной поляризации может протекать процесс внедрения водорода в поверхностный слой и приводить к изменению его коррозионно-электрохимических, механических свойств и снижению эксплуатационных характеристик [1–3]. Ранее [4] при исследовании особенностей коррозионного поведения бинарных сплавов Ti–Nb, представляющих

непрерывный ряд твердых растворов, в 40%-ном растворе H₂SO₄, в котором Ti и Nb проявляют различную реакционную способность, было установлено, что при содержании ниобия 30 ат% и более сплавы Ti–Nb находятся в пассивном состоянии и растворяются с весьма незначительной скоростью, соответствующей скорости растворения чистого ниобия (стойкие сплавы). При уменьшении содержания ниобия в сплавах (сплавы, содержащие менее 30 ат% Nb) появляется высокая склонность к избирательному растворению титановой компоненты, приводящая к «обеститаниванию» поверхности сплавов Ti–Nb и формированию наноструктурированных поверхностных слоев, обо-

гашенных оксидами стойкого компонента — ниобия. Так, при объемном содержании Nb в сплаве 5 ат% содержание его в поверхностном слое в процессе коррозии может достигать порядка 90 ат%. Однако обогащение поверхностного слоя сплавов Ti–Nb оксидами ниобия не приводит к резкому торможению их скорости растворения, которое наблюдается, согласно правилу Таммана, для бинарных сплавов, образующих твердые растворы [5–7]. Это может быть связано с тем, что формирование поверхностного слоя в процессе коррозии протекает в неравновесных условиях, и на поверхности сплавов Ti–Nb образуются дефектные микрослои с искаженной кристаллической решеткой, не тормозящие растворение менее стойкого компонента титана.

Цель работы — исследование анодного поведения сплавов Ti–Nb в кислых средах в широком диапазоне составов и установление влияния предварительной катодной обработки на их свойства.

Экспериментальная часть

Сплавы Ti–Nb были изготовлены* сплавлением технически чистого титана марки ВТ1-0 (Березняковский титано-магниевого комбинат) с содержанием примесей (мас%): Fe ≤ 0.25, C ≤ 0.07, Si ≤ 0.1, N ≤ 0.04, O ≤ 0.2, H ≤ 0.01, прочие — 0.3 — и ниобия марки НБ-0 (ООО ВМЗ «Северный ниобий»), содержащего (мас%): N, O, C, ΣW, Mo ≤ 0.01; H ≤ 0.001; Si, Fe, Ti ≤ 0.005; Ta ≤ 0.1. В работе были исследованы сплавы Ti–Nb следующих составов [ат(мас)% Ti]: 95.0 (86.6), 90 (82.25), 85 (77.68), 80.0 (67.3), 75.0 (63.09), 70.0 (54.6), 65.0 (50.7), 60.0 (43.7), 55.0 (40.05), 50.0 (34.0), 45.0 (30.6), 40.0 (25.6), 35.0 (22.4), 30.0 (18.1), 25.0 (15.08), 20.0 (11.4), 15.0 (8.55), 10.0 (5.4), 5.0 (2.7) (остальное Nb).

Электрохимические исследования анодного поведения сплавов Ti–Nb проводили в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ (ос.ч., АО «ЭКОС-1») при комнатной температуре с использованием потенциостата IPC-Pro M (Volta) с компьютерной системой регистрации и обработки данных в потенциостатическом режиме. Потенциалы выдерживали при каждом значении 30 мин. За это время ток успевал стабилизироваться во всех областях поляризации. Потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале. Для приготовления рабочих растворов H₂SO₄ использовали бидистиллированную воду, полученную путем

повторной дистилляции дистиллированной воды с использованием лабораторной установки двойной перегонки воды, изготовленной из кварца, имеющую удельную электрическую проводимость, не превышающую 0.2 мСм·м⁻¹. Удаление растворенного кислорода из растворов до начала и в процессе опыта осуществляли барботажем растворов аргоном ВЧ с содержанием аргона 99.998% (АО АПК БЕЛИФФ ГАЗ), прошедшим дополнительную очистку от следов кислорода с использованием специальной установки, состоящей из колонок, содержащих медный катализатор и молекулярные ситы, при температуре 450°C. Содержание кислорода на выходе не превышало 1 ppm.

В качестве основных параметров, характеризующих анодное поведение Ti, Nb и сплавов Ti–Nb, использовали установившиеся значения потенциалов образцов в отсутствие внешней поляризации (потенциалы коррозии $E_{кор}$) и характеристики анодной потенциостатической поляризационной кривой: величину плотности анодного тока в максимуме в области активного растворения и потенциалы начала $E_{н.п}$ и полной $E_{п.п}$ пассивации. Исследования анодного поведения титана, ниобия и их сплавов проводили на воздушно-окисленных образцах в исходном состоянии и подвергнутых предварительной катодной обработке. Образцы предварительно шлифовали наждачной бумагой с убывающим размером зерна от 180 до 1200 grit, обезжиривали в 95%-ном этиловом спирте Ферейн (ЗАО «Брынцалов А»), промывали проточной бидистиллированной водой и затем погружали в электролит для исследования. Предварительную катодную обработку осуществляли при потенциале на 0.75 В отрицательнее установившегося значения потенциала коррозии в течение 10 мин. Далее цепь размыкали и, не извлекая образец из раствора, определяли величину установившегося потенциала коррозии и (или) проводили последующие поляризационные измерения.

Обсуждение результатов

Измерение потенциалов коррозии Ti, Nb и сплавов Ti–Nb в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ в исходном воздушно-окисленном состоянии и после предварительной катодной обработки показало, что стабилизация потенциалов коррозии $E_{кор}$ для всех исследуемых образцов происходит примерно через 40 мин после их погружения в раствор или размыкания цепи после катодной поляризации. Установившиеся значения потенциалов коррозии $E_{кор}$ титана и ниобия в исходном состоянии достаточно

* Сплавы Ti–Nb были изготовлены и обработаны в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)».

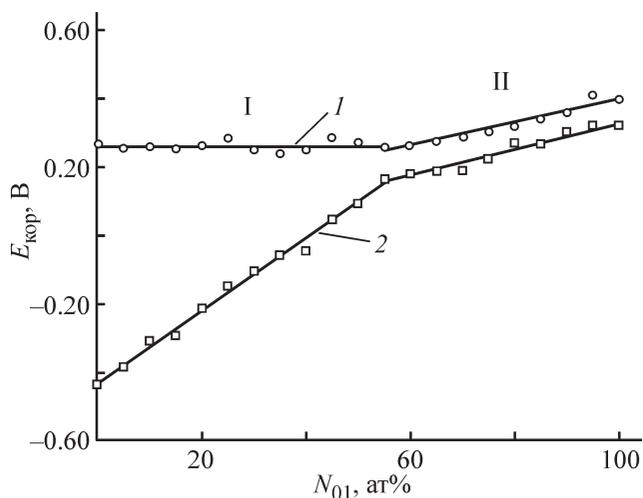


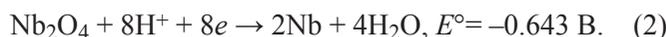
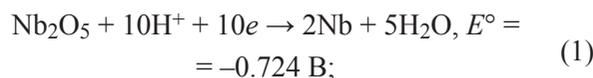
Рис. 1. Зависимость потенциалов коррозии $E_{\text{кор}}$ Ti, Nb и их сплавов в исходном воздушно-окисленном состоянии (1) и после предварительной катодной обработки (2) от содержания Nb в сплаве N_{01} в среде деаэрированного 1 М раствора H_2SO_4 .

близки (рис. 1, кривая 1), лежат в области положительных значений потенциалов и составляют 0.28 и 0.38 В соответственно.

В соответствии с диаграммой Пурбе* в данных условиях Ti и Nb находятся в устойчивом пассивном состоянии, которое обеспечивается за счет наличия на поверхности сплошных оксидных пленок с высокими защитными свойствами. Потенциалы $E_{\text{кор}}$ сплавов Ti–Nb в исходном состоянии определяются свойствами бинарных композиций оксидов титана и ниобия в поверхностном слое и лежат в узком интервале значений 0.28–0.38 В. Потенциалы $E_{\text{кор}}$ сплавов, содержащих до 55 ат% ниобия, практически совпадают с потенциалом коррозии $E_{\text{кор}}$ исходного титана (область I). Поведение данных сплавов в условиях самопроизвольной пассивации будет определяться титановой составляющей сплава. При дальнейшем повышении содержания Nb в сплавах наблюдается линейный рост потенциала $E_{\text{кор}}$ до значения, соответствующего потенциалу коррозии $E_{\text{кор}}$ исходного Nb (область II).

Предварительная катодная обработка титана, сопровождающаяся выделением водорода, приводит к нарушению его пассивного состояния и сдвигу потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$ в отрицательную сторону на 700 мВ до значения -0.43 В. Такое поведение Ti определяется характером процессов, протекающих

на поверхности титана при обработке. С одной стороны, полное восстановление оксидов титана возможно лишь при весьма отрицательных потенциалах, а с другой — водород может внедряться в поверхностный слой и образовывать гидридные фазы с прочносвязанными формами водорода различного нестехиометрического состава TiH_{2-x} (стандартный потенциал $E^\circ_{\text{TiH}_2} = -0.59$ В) [8]. Установившееся значение потенциала коррозии ниобия после предварительной катодной обработки примерно на 60 мВ отрицательнее, чем в исходном состоянии. Это свидетельствует о достаточно высокой стабильности в условиях предобработки оксидных пленок ниобия, формирующихся на воздухе, удалить которые также предварительной катодной обработкой в данных условиях не представляется возможным, поскольку потенциал катодной обработки положительнее равновесных потенциалов E_p образования оксидов ниобия(V, IV) (1) и (2) [9]:



В процессе катодной обработки может происходить частичное снижение валентности ниобия в его оксидных и гидроксидных соединениях. При этом тонкие пленки оксидов ниобия, присутствующие на поверхности, препятствуют проникновению водорода в объем металла к границе раздела Nb/Nb₂O₅(Nb₂O₄), способствуя удалению адсорбированных атомов водорода H_{ads} рекомбинацией или электрохимической десорбцией [10]. Таким образом, несмотря на то что ниобий и титан характеризуются близкими и достаточно высокими значениями энергии адсорбции атомов водорода M-H_{ads} и плотностью тока обмена реакции выделения водорода, на окисленной поверхности ниобия в отличие от титана водород адсорбируется с высокой степенью обратимости.

Потенциалы коррозии $E_{\text{кор}}$ сплавов Ti–Nb после предварительной катодной обработки по мере увеличения содержания ниобия в сплаве монотонно смещаются в положительную сторону, и при содержании ниобия в сплаве 55 ат% на зависимости $E_{\text{кор}} = f(c_{\text{Nb}})$ наблюдается перегиб, как и в случае сплавов, находящихся в исходном состоянии. Линейные участки (области I и II) могут быть аппроксимированы отрезками прямых, описываемых линейной функцией с коэффициентом $k = \Delta E_{\text{кор}} / \Delta c_{\text{Nb}}$. Коэффициент k для сплавов Ti–Nb, содержащих до 55 ат% Nb (область I) и более (область II), имеет значения 10.5 и

* Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (English Ed.). Pergamon press, Oxford, 1966. P. 436–442.

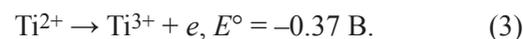
$5.0 \text{ мВ} \cdot (\text{ат}\%)^{-1}$ соответственно. Это свидетельствует о том, что в области I по мере увеличения содержания ниобия в сплавах Ti–Nb изменение $E_{\text{кор}}$ происходит интенсивнее, чем для сплавов на основе ниобия (область II), в которой данная зависимость выражена слабее ($\sim 50 \text{ мВ}$ смещения на $10 \text{ ат}\% \text{ Nb}$).

Механизм и последствия катодного внедрения водорода в поверхностный слой сплавов Ti–Nb можно оценить, исследуя особенности анодного растворения сплавов в широком интервале потенциалов. При потенциостатических исследованиях значения потенциалов не превышали $2\text{--}2.5 \text{ В}$. При более глубокой анодной поляризации на поверхности Ti могут формироваться интерференционно-окрашенные оксидные слои, которые по мере сдвига потенциала в анодную сторону могут изменять цвет от золотистого до голубого.

Анодные потенциостатические поляризационные кривые (рис. 2), полученные на титане и ниобии в деаэрированном 1 М растворе H_2SO_4 в исходном состоянии, по форме совпадают между собой, и на них отсутствует область активного растворения. При этом плотность тока пассивации титана несколько выше плотности тока пассивации ниобия ($j_{\text{пас}}^{\text{Ti}} > j_{\text{пас}}^{\text{Nb}}$). Это свидетельствует о том, что степень коррозионной устойчивости ниобия в средах, содержащих редокс-системы, несколько выше, чем титана.

Анодная потенциостатическая поляризационная кривая, полученная на титане после предварительной

катодной обработки (рис. 2, а, кривая 2), сдвигается в область более отрицательных значений потенциала по сравнению с поляризационной кривой, полученной на исходном титане, и появляется область активного растворения. Максимум анодного тока (потенциал начала пассивации $E_{\text{н.п}}$) наблюдается при потенциале -0.25 В , а потенциал полной пассивации $E_{\text{п.п}}$ практически совпадает с потенциалом коррозии $E_{\text{кор}}$ исходного титана. В области активного растворения титана, соответствующей интервалу потенциалов $-0.43 \div 0.25 \text{ В}$, все гидриды титана термодинамически неустойчивы [8], и становится возможным процесс их анодного растворения с переходом в раствор ионов Ti^{2+} , окисляющихся впоследствии до Ti^{3+} :



Анализ раствора после электрохимических измерений показал наличие в нем ионов Ti^{3+} . Торможение анодного растворения титана в области потенциалов, соответствующих переходу в пассивное состояние, связано с образованием на поверхности оксидных фаз титана. Согласно [8], единственным оксидом, способным существовать вблизи потенциала начала пассивации, является гидратированный оксид титана(III) $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В области более положительных значений потенциала в интервале $-0.1 \div 0.1 \text{ В}$ рост оксидной пленки связан с образованием гидратированного диоксида титана $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по реакции

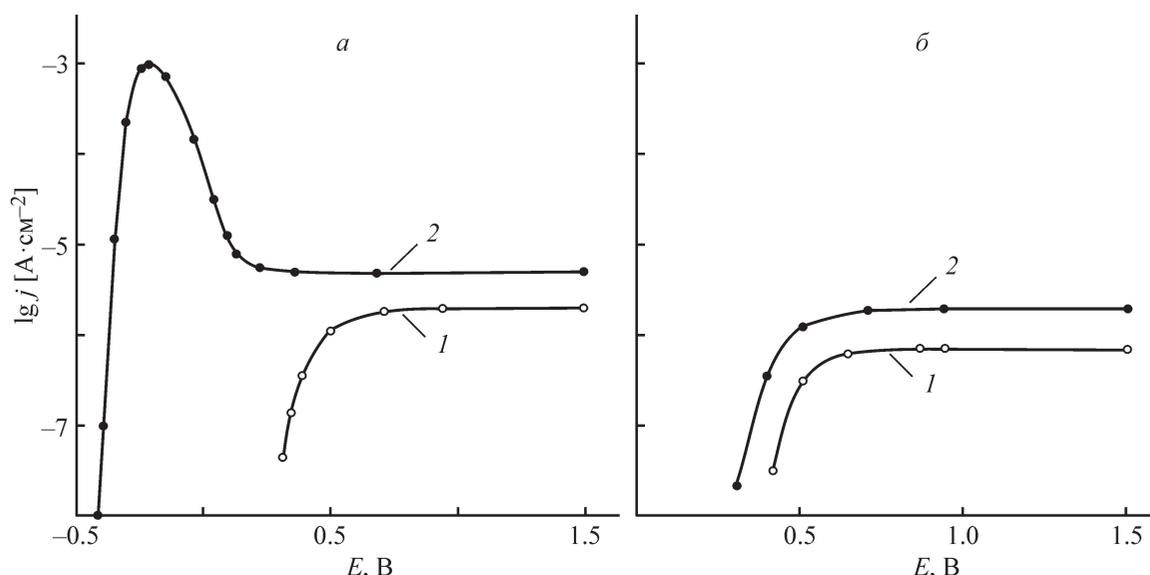
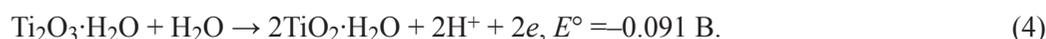


Рис. 2. Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на титане (а) и ниобии (б) в исходном состоянии (1) и после предварительной катодной обработки (2) в среде деаэрированного 1 М раствора H_2SO_4 .

Анодная потенциостатическая поляризационная кривая, полученная на ниобии в 1 М растворе H₂SO₄ после предварительной катодной обработки, практически полностью повторяет ход анодной поляризационной кривой ниобия в исходном воздушно-окисленном состоянии. Катодная обработка приводит лишь к некоторому увеличению плотности тока пассивации.

Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti–Nb в широком интервале составов в исходном состоянии в деаэрированном в 1 М растворе H₂SO₄, практически совпадают и не зависят от соотношения компонентов в сплаве (рис. 3). На поляризационных кривых отсутствует область активного растворения, и сплавы Ti–Nb в исходном воздушно-окисленном состоянии находятся в исследуемом растворе в пассивном состоянии. По мере увеличения содержания ниобия в сплаве плотность тока пассивации $j_{\text{пас}}$ монотонно снижается (вставка на рис. 3) до значений, соответствующих $j_{\text{пас}}$ ниобия.

Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti–Nb, содержащих 25 ат% Nb и менее после предварительной катодной обработки (рис. 4, кривые 2–4), совпадают по форме с кривой, полученной на чистом титане после предобработки (кривая 1). На них наблюдается область активного растворения. Тафелевские коэффициенты b

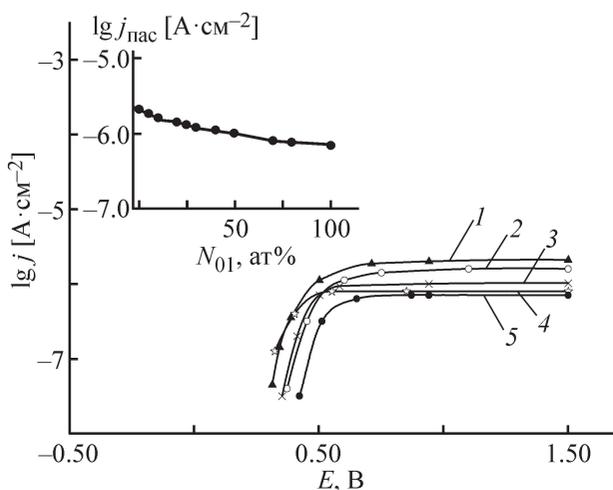


Рис. 3. Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti–Nb в исходном состоянии, содержащих Nb (ат%): 0 (1, Ti), 10 (2), 50 (3), 70 (4), 100 (5, Nb), — в среде деаэрированного 1 М раствора H₂SO₄.

На врезке — зависимость плотности тока пассивации $j_{\text{пас}}$ от содержания Nb в сплаве N_{01} в полулогарифмических координатах в среде деаэрированного 1 М раствора H₂SO₄.

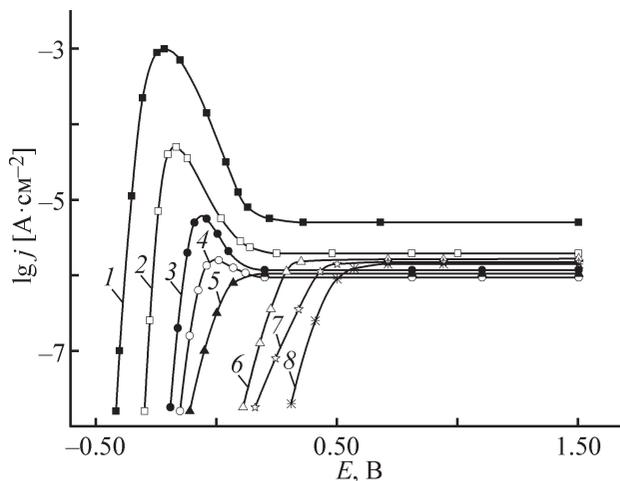


Рис. 4. Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti–Nb после предварительной катодной обработки, содержащих Nb (ат%): 0 (1, Ti), 10 (2), 20 (3), 25 (4), 30 (5), 50 (6), 70 (7), 100 (8, Nb), — в среде деаэрированного 1 М раствора H₂SO₄.

для начальных линейных участков поляризационных кривых составляют для сплавов Ti–10Nb и Ti–20Nb соответственно 0.023 и 0.021 В и практически совпадают в пределах экспериментальной погрешности с коэффициентом b для чистого титана (0.024 В). Это свидетельствует о том, что анодное растворение сплавов Ti–Nb определяется избирательным растворением титана из матрицы сплава, а ниобий в данном процессе не участвует и накапливается на поверхности. По мере увеличения содержания ниобия в сплавах наблюдается сужение области активно-пассивного перехода сплавов примерно на 0.3 В, сдвиг потенциала максимума тока в область более положительных значений и уменьшение плотности анодного тока в максимуме. Анодное растворение сплавов Ti–Nb, содержащих 30 ат% Nb и более (рис. 4, кривые 5–7), протекает подобно анодному растворению чистого ниобия. На поляризационных кривых отсутствует область активного растворения. Это свидетельствует о том, что на поверхности сплавов формируются слои оксидов ниобия с высокими защитными свойствами, тормозящими внедрение водорода в поверхностный слой сплавов в процессе предварительной катодной обработки.

Таким образом, сравнение электрохимической активности сплавов Ti–Nb после катодной обработки показало, что выделение водорода на поверхности сплавов, содержащих до 25 ат% Nb, сопровождается образованием гидридов титана и разрушением пассивной оксидной пленки. Их активное растворение

определяется избирательным растворением титановой компоненты из матрицы сплавов и формированием приповерхностных зон, обедненных титаном и обогащенных ниобием. При большем содержании Nb в сплавах оксидные слои тормозят проникновение водорода в объем сплавов, тем самым устраняют влияние катодной предобработки на их анодное поведение. Полученные результаты согласуются с данными коррозионного поведения сплавов Ti–Nb в 40%-ном растворе H₂SO₄ [4].

Выводы

Анодное поведение сплавов Ti–Nb в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ в исходном состоянии практически не зависит от соотношения компонентов в сплаве вследствие их пассивации. Предварительная катодная обработка (или коррозия с водородной деполяризацией) сплавов Ti–Nb, содержащих до 25 ат% Nb, нарушает их пассивное состояние и приводит к появлению высокой склонности к избирательному растворению титановой компоненты из матрицы сплава, изменению состава их приповерхностного слоя. Анодное растворение сплавов Ti–Nb, содержащих 30 ат% Nb и более, протекает подобно анодному растворению чистого ниобия. Оксидные слои, формирующиеся на поверхности сплавов данного состава, характеризуются высокими защитными свойствами, тормозящими проникновение водорода в поверхностный слой сплавов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Семенча Александр Вячеславович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2719-8726>

Стрекаловская Дарья Андреевна, инженер, НТК «Новые технологии и материалы», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-7966>

Батурова Людмила Петровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4740-8228>

Список литературы

- [1] Бурнышов И. Н., Калюжный Д. Г. О катодном наводороживании титана // Хим. физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 2. С. 250–256.
- [2] Кузнецов В. Н., Лидер А. М., Пушилина Н. С., Тимченко Н. А. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава VT1-0 электролитическим методом и из газовой среды // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 9. С. 117–121 [Kudiyarov V. N., Lider A. M., Pushilina N. S., Timchenko N. A. Hydrogen accumulation and distribution during the saturation of a VT1-0 titanium alloy by an electrolytic method and from a gas atmosphere // Technical Phys. 2014. V. 59. N 9. P. 1378–1382. <https://doi.org/10.1134/s1063784214090151>].
- [3] Alekseeva E. L., Belyaev A. K., Pasmanik L. A., Tretiakov D. A., Yakovlev Y. A. A study of hydrogen cracking in metals by the acoustoelasticity method // AIP Conf. Proceedings. AIP Publ. LLC, 2017. V. 1915. N 1. P. 030001. <https://doi.org/10.1063/1.5017321>
- [4] Борщевский А. М., Батурова Л. П., Елизарова Е. П. Коррозионное поведение сплавов Ti–Nb в серной кислоте // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 10. С. 1706–1709 [Borshchevskii A. M., Baturova L. P., Elizarova E. P. Corrosion behavior of Ti–Nb alloys in sulfuric acid // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 10. P. 1858–1861. <https://doi.org/10.1134/S1070427209100218>].
- [5] Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. С. 51–68.
- [6] Щербakov А. И. Теория растворения бинарных сплавов и правило Таммана // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 1. С. 34–39 [Shcherbakov A. I. Theory of dissolution of binary alloys and the Tamman rule // Protection Metals. 2005. V. 41. N 1. P. 30–35. <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0004-5>].
- [7] Лепешинская В. Н., Скорчеллетти В. В., Монастырев В. П. Исследование изменения поверхностного состава сплавов системы Cu–Ni под влиянием агрессивной среды методом измерения работы выхода электрона // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 7. С. 1556–1562.
- [8] Пассивность и коррозия металлов / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1971. С. 18–27.
- [9] Латимер В. Окислительное сосояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. С. 270–272.
- [10] Халдеев Г. В., Гогель В. К. Система ниобий–водород, ее физические и коррозионно-электрохимические свойства // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 7. С. 1057–1081 [Khaldeev G. V., Gogel V. K. Physical and corrosion-electrochemical properties of the niobium–hydrogen system // Russ. Chem. Rev. 1987. V. 56. N 7. P. 1057–1081. <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n07ABEH003293>].

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИАМИДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ, НАПОЛНЕННЫМИ ГРАФИТОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ЛИГНИНА

© М. Ю. Сербиновский¹, О. В. Попова^{1,*}, О. Э. Шкуракова², Т. А. Финоченко³

¹ Донской государственный технический университет,
344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д. 1

² Южно-Российский государственный политехнический университет
(Новочеркасский политехнический институт) им. М. И. Платова,
346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132

³ Ростовский государственный университет путей сообщения,
344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2

* E-mail: olvp2808@rambler.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2021 г.

После доработки 27 октября 2021 г.

Принята к публикации 17 ноября 2021 г.

Полиамиды широко применяются в качестве матричных полимеров композиционных и конструкционных материалов во многих промышленных технологиях. Одной из особенностей полиамидных полимеров является их заметная способность поглощать воду из окружающей среды в жидком или газообразном состоянии. В публикации представлены результаты исследования кинетики водопоглощения композитов с полиамидной матрицей, наполненных продуктами термического модифицирования гидролизного лигнина, в интервале температур 273–313 К. В качестве наполнителей композитов исследовали графит из гидролизного лигнина, бисульфата графита и терморасширенный графит. Пластификатором являлось вазелиновое масло. Максимальное водопоглощение после 650 ч выдержки установлено для композита, наполненного графитом из лигнина с 9% масла, — 1.1 и 2.2 мас% воды при температурах 293 и 313 К соответственно. Минимальные значения констант водопоглощения установлены для композита, наполненного терморасширенным графитом из лигнина с 20% масла. Применение в качестве наполнителя терморасширенного графита позволяет значительно увеличить содержание масла в шихте, так как его маслосодержание существенно больше по сравнению с другими графитовыми материалами. Рассчитаны константы скорости водопоглощения и получены уравнения, описывающие этот процесс для исследуемых композитов. Доказано, что способность полиамидов поглощать воду значительно снижается при увеличении содержания в них масляного пластификатора, т. е. масло блокирует полярные группы CONH макромолекул полиамида, что снижает вероятность образования водородных связей в структуре полиамидных композитов.

Ключевые слова: композиционный материал; полиамид; графит из лигнина; терморасширенный графит; масляный пластификатор; кинетика водопоглощения

DOI: 10.31857/S0044461821100054

Полиамиды представляют собой термопластичные полимеры, обладающие отличными технологиче-

скими и эксплуатационными свойствами [1], широко применяются в качестве композиционных и кон-

струкционных материалов во многих промышленных технологиях. Смешение полиамида с углеродными материалами позволяет создавать полимерные композиты с уникальными функциональными свойствами [2–4]. При добавлении в полиамидную матрицу коллоидного или мелкодисперсных графитов и масел различных марок получены антифрикционные самосмазывающиеся материалы, названные «маслянистами» [5]. В таких композитах графиты выполняют роль наполнителей, удерживающих масла, и твердых смазок. Мелкодисперсные графиты, полученные в результате термического и электрохимического модифицирования гидролизного лигнина без применения операции диспергирования, представляют значительный интерес в качестве функциональных компонентов для получения новых композиционных материалов [6].

Одной из особенностей полиамидных полимеров является их заметная способность поглощать воду из окружающей среды в жидком или газообразном состоянии, поскольку молекулы воды могут образовывать водородные связи с электроотрицательным атомом азота амидных групп [7]. Изучение процесса поглощения воды полиамидами различных марок и композитами с полиамидной матрицей проводится достаточно давно и не теряет актуальности [8–10].

Композиты с графитовыми наполнителями относятся к антифрикционным самосмазывающимся материалам [6] и предназначены для применения в водной среде, в связи с чем показатели их водопоглощения чрезвычайно важны.

Цель работы — исследование кинетики водопоглощения композитов с полиамидной матрицей, наполненных продуктами модифицирования гидролизного лигнина (графитом, бисульфатом графита, терморасширенным графитом из лигнина) и пластифицированных вазелиновым маслом.

Экспериментальная часть

Матричным материалом для разрабатываемых композитов являлись полиамиды 6 и 610 (ООО «Караон»). В качестве наполнителей исследовали графит из гидролизного лигнина (далее графит), бисульфат графита (соединение внедрения графита из гидролизного лигнина) и терморасширенный графит из гидролизного лигнина (далее терморасширенный графит). Графит получали в два этапа. Путем термоллиза гидролизного лигнина листовых пород древесины (ООО «Кировский биохимический завод») в графитовом контейнере при температуре 600°C без доступа воздуха получали углеродный материал

[11]. Затем углеродный материал графитировали при температуре 2800°C в течение 1 ч. Полученный графит диспергировали в 10 моль·л⁻¹ растворе H₂SO₄ (х.ч., АО «ЛенРеактив») и в процессе электрохимического синтеза в потенциостатическом режиме при потенциале ~1.5 В получали бисульфат графита [12]. В качестве электродов применяли нержавеющую сталь 12X18H10T (АО «Металлургический завод «Электросталь»). Соотношение графит:H₂SO₄ составляло 1:2. Далее бисульфат графита нагревали в течение 5–10 с при температуре 750–900°C и получали терморасширенный графит. Порошки графитовых материалов пропитывали медицинским вазелиновым маслом (АО «Медхим»).

Маслоемкость графитовых наполнителей при разных температурах определяли путем добавления масла в навеску порошкового материала при постоянном перемешивании до образования однородной массы в виде плотного шарика, не выделяющего масло. Количество адсорбированного масла определяли весовым способом.*

Для получения композита гранулы полиамида 6 или 610 смешивали с сухим графитовым материалом (5–10 мас%) и вазелиновым маслом. Массовое содержание компонентов выбирали на основании данных, полученных в работе [13]. Смесь помещали в пресс-контейнер и прессовали стержни диаметром 8 мм. Отношение площадей сечений пресс-контейнера и стержней составляло 10. При 250–260°C полиамид расплавляли и смесь гомогенизировали. Стержни нарезали на гранулы длиной 5 мм, которые сушили при температуре 80–90°C в течение 30–40 мин. Из полученных гранул в электрообогреваемых пресс-формах при температуре 255–265°C прессовали образцы. Прессование проводили в два этапа: шихту в пресс-форме частично расплавляли и при давлении 0.5–0.6 МПа удаляли из контейнера воздух, после чего материал выдерживали до полного расплавления и прессовали при давлении 6.87 МПа. Образцы охлаждали в пресс-форме до 40°C, затем извлекали и охлаждали на воздухе. Форма образцов — кольцо толщиной 10 мм с внешним и внутренним диаметрами 28 и 20 мм соответственно.

Водопоглощение образцов исследовали по методике ГОСТ 4650–73 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения». Образцы диаметром 50 мм и толщиной 3 мм сушили до постоянной массы над безводным CaCl₂ (ч., АО «ЛенРеактив»). Высушенные

* ГОСТ 21119.8–75 (ИСО 787-5-80). Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслоемкости.

образцы взвешивали на лабораторных аналитических весах CAUX-120 (CAS Corporation), переносили в емкости с водопроводной водой и выдерживали их при заданных температурах (278 ± 1 , 293 ± 1 , 313 ± 1 К). Через определенные промежутки времени образцы снова взвешивали, предварительно удалив с их поверхности влагу хлопчатобумажной салфеткой. Далее по известной формуле рассчитывали показатель водопоглощения.

Для исследования кинетики процесса поглощения воды композитами применили методику изучения кинетических закономерностей диффузионного процесса, описанную в публикации [14].

Обсуждение результатов

Молекулы воды, поглощенные полиамидом, увеличивают подвижность полимерной цепи, разрушая водородные связи между аморфными цепями [8, 15]. В то же время набухание, вызванное поглощением воды, приводит к появлению внутренних напряжений в структуре полимера, изменению размерных параметров полимерных изделий и ухудшению их физико-механических характеристик [16].

Максимальное водопоглощение после 650 ч выдержки наблюдается у композита полиамид 6 + графит + 9% вазелинового масла и составляет 1.1 и 2.2 мас% воды при температурах 293 и 313 К соответственно (рис. 1). Кинетика водопоглощения изученных композитов аналогична кинетике процессов, протекающих при водопоглощении композита типа «маслянит» [17].

В течение начального периода выдержки образцов композитов в воде (~40 ч) происходит их интенсивное насыщение, далее скорость поглощения воды снижается. Спустя 600 ч выдержки скорость водопоглощения уменьшается значительно. Во всех случаях водопоглощение растет с повышением температуры и существенно снижается при увеличении содержания масла в композите. Применение в качестве наполнителя терморасширенного графита из лигнина позволяет значительно увеличить содержание масла в шихте, так как маслосемкость терморасширенного графита существенно больше по сравнению с маслосемкостью других графитовых материалов [6, 13]. При применении терморасширенного графита из лигнина в качестве компонента шихты можно в широких пределах изменять содержание масляного пластификатора в материале, обеспечивая его высокую прочность и антифрикционные свойства.

Исследуемые композиты обладают более низким водопоглощением по сравнению с чистым полиами-

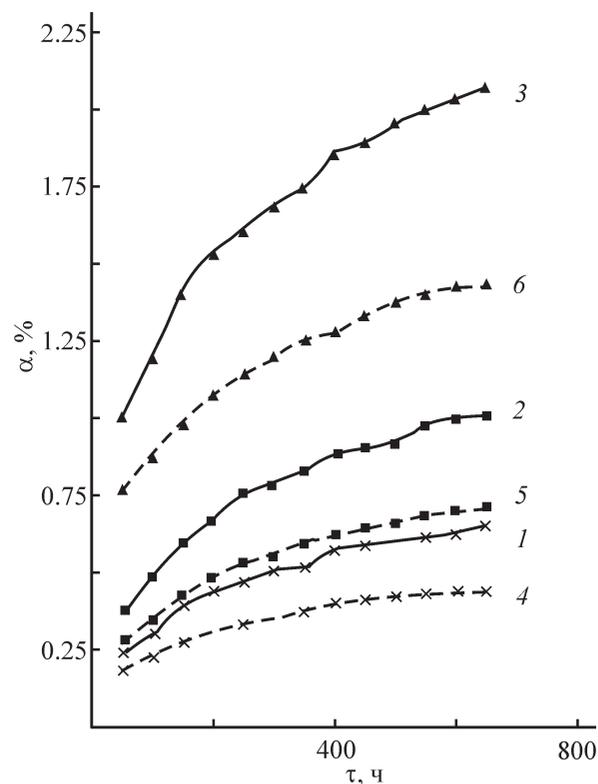


Рис. 1. Водопоглощение композитов в зависимости от времени выдержки при температурах 278 (1, 4), 293 (2, 5), 313 К (3, 6).

Композит: 1–3 — полиамид 6 + терморасширенный графит + 9% вазелинового масла, 4–6 — полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла.

дом 6. В соответствии с [18] водопоглощение образца полиамида 6 толщиной 4.1 мм через 1110 ч достигает 4.5 и 6% при температурах выдержки 293 и 313 К соответственно и продолжает расти до 10–11%.

Процесс поглощения воды полиамидами, согласно [7], имеет диффузионный характер. Линейные зависимости водопоглощения от времени выдержки образцов изучаемых композитов в воде (рис. 2) также свидетельствуют о лимитировании процесса водопоглощения диффузионной стадией.

Константы скорости водопоглощения всех исследованных композитов, наполненных графитовыми материалами из лигнина, имеют более низкие значения по сравнению с константами «маслянита» [17] (см. таблицу), что особенно проявляется при повышенных температурах. Минимальные значения констант скорости водопоглощения установлены для композита полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла.

Зависимости $\lg K$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ (рис. 3) линейны, поэтому можно считать энергию активации постоянной при выбранных температурах. Угол наклона

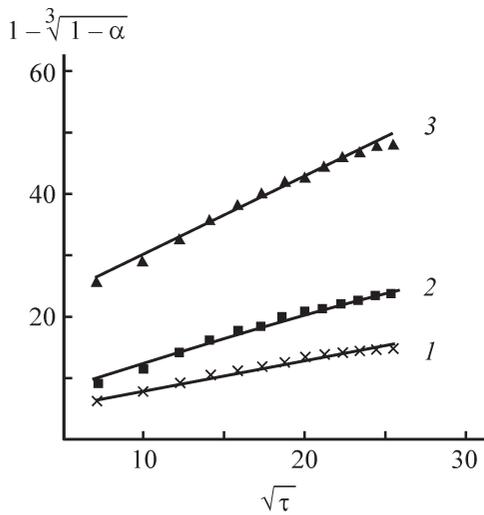


Рис. 2. Зависимость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$ от $\sqrt{\tau}$ [α — водопоглощение (мас. доля), τ — время выдержки в воде (ч)] при температурах 278 (1), 293 (2) и 313 К (3) для композита состава полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла.

полученных зависимостей практически одинаков, т. е. для всех исследованных композитов характерно идентичное влияние температуры на величину константы скорости водопоглощения. Этим объясняются близкие значения энергий активаций, рассчитанных для исследованных композитов (см. таблицу), несмотря на то что константы скорости водопоглощения у композита состава полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла более чем в 1.5 раза ниже, чем у других композитов (см. таблицу).

Величина энергии активации водопоглощения «маслянитом» составляет $6.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [17] и со-

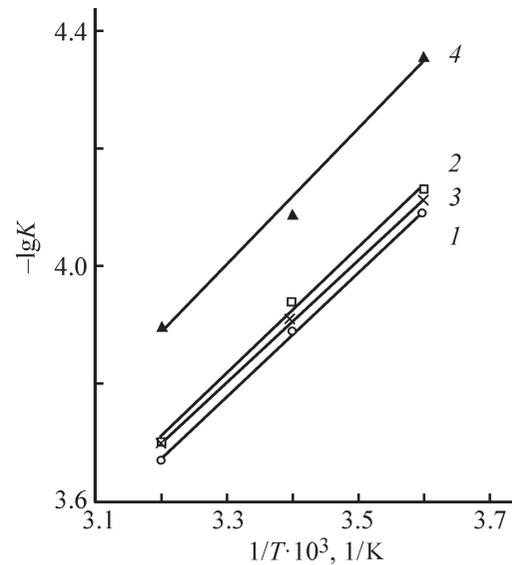


Рис. 3. Зависимость константы водопоглощения от температуры для композитов, наполненных графитом (1), бисульфатом графита (2), терморасширенным графитом (3, 4). Содержание вазелинового масла в композитах (%): 1–3 — 9, 4 — 20.

ответствует величине энергии водородной связи в полиамидах ($6.6\text{--}9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) [19]. Более низкие значения энергии активации водопоглощения композитами с графитовыми наполнителями, полученными из лигнина, могут быть связаны с адсорбционной активностью мелкодисперсных материалов. Однако, видимо, в большей степени механизм водопоглощения этими композитами определяется образованием водородных связей между группами CONH полиамида и полярными молекулами воды.

Параметры процесса водопоглощения композитами

Композиционный материал	$K \cdot 10^4$ при температуре, К			Энергия активации	
	278 ± 1	293 ± 1	313 ± 1	кДж·моль ⁻¹	ккал·моль ⁻¹
Полиамид 6 + графит + 9% вазелинового масла	$\lg K = -1043(1/T) - 0.34$			20.1	4.8
	0.81	1.28	2.13		
Полиамид 6 + бисульфат графита + 9% вазелинового масла	$\lg K = -1002(1/T) - 0.50$			19.4	4.6
	0.78	1.22	1.98		
Полиамид 6 + терморасширенный графит + 9% вазелинового масла	$\lg K = -1044(1/T) - 0.38$			20.2	4.8
	0.73	1.16	1.93		
Полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла	$\lg K = -1142(1/T) - 0.23$			20.1	4.8
	0.48	0.80	1.26		
Маслянит [17]	$\lg K = -1590(1/T) + 1.67$			28.8	6.9
	0.97	1.72	3.87		

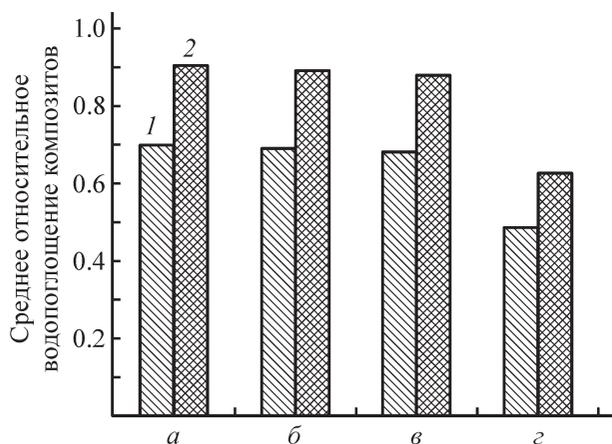


Рис. 4. Среднее относительное водопоглощение $\alpha_{\text{КМ}}/\alpha_{\text{П-610}}$ (1) и $\alpha_{\text{КМ}}/\alpha_{\text{Маслянит}}$ (2) композитов с добавками графита (а), бисульфата графита (б), терморасширенного графита (в, г) при температуре 293 К.

Содержание вазелинового масла (%): а–в — 9, г — 20. Водопоглощение полиамида $\alpha_{\text{П-610}}$ и маслянита $\alpha_{\text{Маслянит}}$ при 292 К — по данным работы [17].

Снижение водопоглощения у исследованных композитов объясняется присутствием в шихте масляного пластификатора, что подтверждает значительное уменьшение показателя водопоглощения композитов, содержащих терморасширенный графит, при повышении содержания вазелинового масла с 9 до 20%. Для всех композитов с предложенными углеродными наполнителями характерны меньшие показатели водопоглощения по сравнению с чистыми полиамидами 6 и 610 и маслянитом (рис. 4).

Выводы

Исследованные антифрикционные композиты с полиамидной матрицей, наполненные графитовыми материалами из гидролизного лигнина и пластифицированные вазелиновым маслом, отличаются низким водопоглощением: не более 1.1 и 2.2 мас% воды при температурах 293 и 313 К соответственно. Процессы водопоглощения в исследованных композитах являются диффузионными. Способность полиамидов поглощать воду значительно снижается при увеличении содержания в них масляного пластификатора. Композит, наполненный терморасширенным графитом из лигнина с 20% вазелинового масла, характеризуется в ряду исследованных композитов самыми низкими константами водопоглощения. Это подтверждает гипотезу о блокирующем действии масла на полярные группы CONH макромолекул полиамида и снижении вероятности образования водородных связей между группами CONH и молекулами воды.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Сербиновский Михаил Юрьевич, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5405-4632>

Попова Ольга Васильевна, д.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8130-6196>

Шкуракова Ольга Эдуардовна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1970-0202>

Финоченко Татьяна Анатольевна, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9229-5795>

Список литературы

- [1] Wang K., Xie X., Wang J., Zhao A., Peng Y., Rao Y. Effects of infill characteristics and strain rate on the deformation and failure properties of additively manufactured polyamide-based composite structures // Results Phys. 2020. V. 18. ID 103346. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103346>.
- [2] Ho Q. B., Osazuwa O., Modler R., Daymond M., Gallerneault M. T., Kontopoulou M. Exfoliation of graphite and expanded graphite by melt compounding to prepare reinforced, thermally and electrically conducting polyamide composites // Composites Sci. Technol. 2019. V. 176. P. 11–120. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.03.024>.
- [3] Minář J., Brožek J. ϵ -Caprolactone as a medium for improving dispersability of graphene oxide in polyamide based composites // Eur. Polym. J. 2017. V. 91. P. 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.058>.
- [4] Ma M., Zhu Z., Wu B., Chen S., Shi Y., Wang X. Preparation of highly conductive composites with segregated structure based on polyamide-6 and reduced graphene oxide // Mater. Lett. 2017. V. 190. P. 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.140>
- [5] Кутьков А. А. Износостойкие антифрикционные покрытия. М.: Машиностроение, 1976. С. 62–76.
- [6] Serbinovsky M. Yu., Popova O. V., Shkurakova O. E. Antifricition nanofiller composites for food processing and medical equipment // J. Frict. Wear. 2019. V. 40. P. 309–314. <https://doi.org/10.3103/S1068366619040123>
- [7] Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов / Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. М.: Химия, 1979. С. 78–86 [Nelson W. E. Nylon plastics technology. London; Boston: Published for the Plastics and Rubber Institute [by] Newnes-Butterworths, 1976. 230 p.].
- [8] Shinzawa H., Mizukado J. Water absorption by polyamide (PA) 6 studied with two-trace two-

- dimensional (2T2D) near-infrared (NIR) correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1217. 128389. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128389>
- [9] *Arhant M., Le Gac P.-Y., Le Gall M., Burtin C., Briançon C., Davies P.* Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6 // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 133. P. 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.001>
- [10] *Deshoules Q., Gall M. L., Dreanno C., Arhant M., Priour D., Le Gac P.-Y.* Modelling pure polyamide 6 hydrolysis: Influence of water content in the amorphous phase // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 183. 109435. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109435>
- [11] *Popova O. V., Serbinovskiy M. Yu., Abramova A. G.* Development of technology for production and application of graphite from hydrolytic lignin // *Eur. J. Wood Prod.* 2015. V. 73. N 3. P. 369–375. <https://doi.org/10.1007/s00107-015-0881-5>
- [12] *Апостолов С. П., Краснов В. В., Финаенов А. В.* Электрохимический синтез гидросульфата графита в потенциостатическом режиме // *ЖПХ.* 1997. Т. 70. № 4. С. 602–607 [*Apostolov S. P., Krasnov V. V., Finaenov A. I.* Electrochemical synthesis of graphite hydrosulfate in potentiostatic mode // *Russ. J. Appl. Chem.* 1997. V. 70. N 4. P. 577–582].
- [13] *Popova O. V., Serbinovskiy M. Y., Lutovac M.* Self-lubricating composites filled with thermolysis products of lignin // *Mater. Today: Proceedings.* 2019. V. 19. P. 2075–2079. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.098>
- [14] *Павлюченко М. М., Шелкановцева Н. А.* Кинетика и механизм восстановления окиси и закиси меди твердым углеродом // *Гетерогенные химические реакции* / Под ред. проф. М. М. Павлюченко. Минск: Изд-во МВССПО БССР, 1961. С. 212–225.
- [15] *Gonçalves E. S., Poulsen L., Ogilby P.* Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. N 11. P. 1977–1985. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.08.007>
- [16] *Huy Nguyen P., Spoljaric S., Seppälä J.* Redefining polyamide property profiles via renewable long-chain aliphatic segments: Towards impact resistance and low water absorption // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 109. P. 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.057>
- [17] *Данюшин Л. М., Косенко Е. С.* Кинетика водопоглощения антифрикционными композитами типа «маслянит» // *Антифрикционные материалы специального назначения: Сб. науч. тр. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. Новочеркасск: ЮРГТУ, 1999. С. 158–162.*
- [18] *Silva L., Tognana S., Salgueiro W.* Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide // *Polym. Test.* 2013. V. 32. N 1. P. 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.10.003>
- [19] *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Ю. С., Салазкин С. Н.* Об одном из возможных способов оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в полимерах // *Высокомолекуляр. соединения.* 1967. Т. 9А. № 8. С. 1706–1713 [*Slonimskii G. L., Askadskii A. A., Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Y. S., Salazkin S. N.* On method of estimating the intermolecular interaction energy in polymers // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1967. V. 9. N 8. P. 1921–1929. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(67\)90441-8](https://doi.org/10.1016/0032-3950(67)90441-8)].

УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

© Ю. А. Кондратенко¹, Н. К. Голубева^{1,2}, А. Г. Иванова¹, В. Л. Уголков¹,
Т. А. Кочина¹, О. А. Шилова¹

¹ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2021 г.

После доработки 29 ноября 2021 г.

Принята к публикации 29 ноября 2021 г.

Изучено влияние состава покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы на их физико-механические и электрохимические свойства с целью улучшения их защитного действия. В качестве объектов исследования были выбраны три состава покрытий — без наполнителей (состав I) и с высокодисперсными наполнителями (слюда-мусковит и диоксид титана) без (состав II) или с органическим модификатором (эпоксикаучук, состав III). Определены твердость, адгезия (метод решетчатых надрезов), краевой угол смачивания, прочность при ударе и при изгибе, термическая устойчивость полученных материалов, проведены электрохимические испытания покрытий с использованием метода потенциодинамической поляризации. По результатам исследований определен состав III, содержащий высокодисперсные наполнители и эпоксикаучук, для изучения его поведения в натуральных условиях влажного тропического климата.

Ключевые слова: эпоксидные покрытия; циклоалифатическая эпоксидная смола; антикоррозионные покрытия; атмосферная коррозия; термостойкость; эпоксикаучук

DOI: 10.31857/S0044461821100066

Нанесение полимерных покрытий является важным методом защиты стальных конструкций от коррозии. Эпоксидные смолы широко используются в качестве полимерной матрицы для покрытий благодаря превосходной стойкости, стабильным химическим и хорошим физико-механическим свойствам. Однако часто при отверждении эпоксидных смол по всему объему покрытия образуются различные дефекты (микропоры, микротрещины и др.), и, как следствие, существенно снижаются антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий [1, 2]. Наиболее часто используемые эпоксидные смолы на основе бисфенола А, как правило, характеризуются высокой хрупкостью, что ведет к быстрому формированию дефектов и ограничивает применение материалов на их основе в качестве антикоррозионных покрытий [3]. Введение

в состав эпоксидной матрицы различных добавок является одним из наиболее перспективных и эффективных подходов к повышению атмосферостойкости и антикоррозионных свойств покрытий [4, 5]. В настоящее время известен широкий ряд наполнителей (оксиды металлов, цинк- и фосфорсодержащие соединения, углеродные нанотрубки, SiO₂ и др.), введение которых в состав эпоксидного покрытия позволяет повысить его антикоррозионные характеристики и улучшить физико-механические свойства [6–10]. Другим широко используемым в мировой практике подходом к улучшению антикоррозионных и некоторых физико-механических свойств (ударная вязкость, термостойкость и др.) эпоксидных покрытий является модификация их состава различными соединениями с функциональными группами (например, реакционно-

способными жидкими каучуками, полисилоксанами, силесквиоксанами и др.) за счет большей плотности сшивки [11–13].

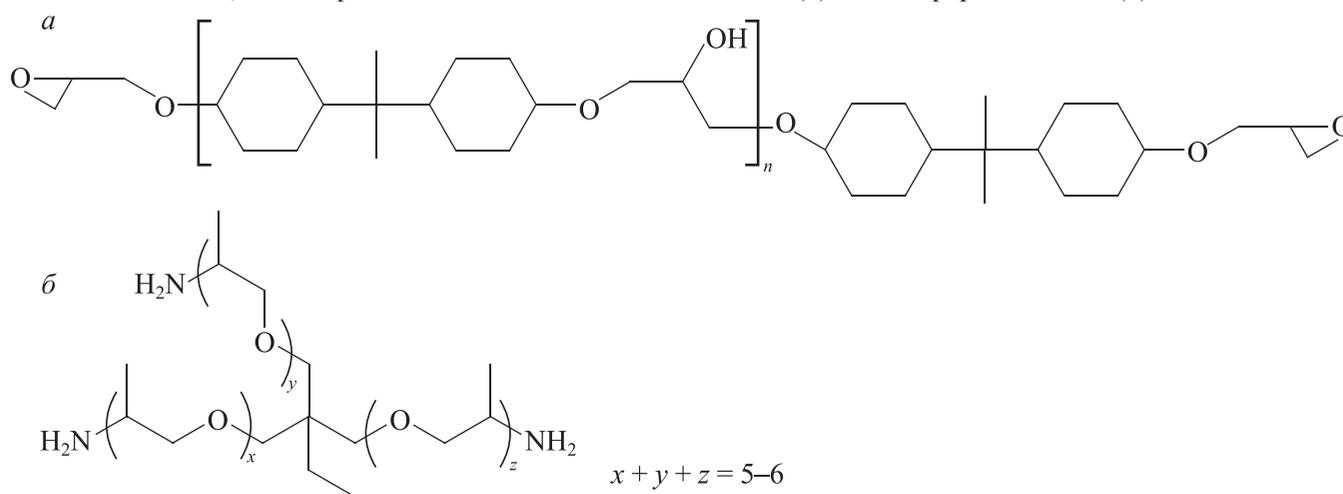
Среди многообразия эпоксидных смол, используемых в качестве связующих в лакокрасочных покрытиях, особо следует выделить циклоалифатические эпоксидные смолы. Материалы на их основе обладают хорошими изоляционными свойствами даже при высоких температурах, высокой химической стойкостью и низкой диэлектрической проницаемостью [14, 15]. Циклоалифатические эпоксидные смолы обладают более высокой атмосферостойкостью по сравнению с эпоксидными на основе диглицидилового эфира бисфенола А [15]. Это связано с отсутствием поглощающих УФ-излучение хромофорных групп, таких как ароматические кольца, которые содержат бисфенолсодержащие эпоксиды [16]. Однако, несмотря на преимущества покрытий на основе циклоалифатических эпоксидных смол, их основными недостатками являются хрупкость и замедленный процесс отверждения по сравнению с ароматическими эпоксидными смолами. В связи с этим с целью разработки защитных покрытий на основе циклоалифатических эпоксидных смол необходимо дополнительно модифицировать их состав.

Цель работы — изучить влияние наполнителей (оксид титана и слюда-мусковит) и эпоксикаучука на физико-механические и антикоррозионные свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы.

Предыдущие эксперименты [17] показали, что состав покрытия, содержащий 55 мас% ST-3000 (см. схему, *a*) и 5 мас% эпоксикаучука Экан-3, является оптимальным, поскольку увеличение содержания эпоксикаучукового компонента приводит к значительному снижению твердости и ухудшению прочностных характеристик покрытия. Выбор слюды-мусковита в качестве основного наполнителя обусловлен тем, что благодаря содержанию силанольных групп в структуре слоистого гидроксисиликата (мусковита) при отверждении композиций образуется единая пространственно сшитая структура [18]. Оксид титана способствует диспергированию силикатных компонентов и катализирует процесс сшивки цепей полимера с силанольными группами гидроксисиликата. В качестве отвердителя был использован полиэфирамин Т-403 (см. схему, *б*). Покрытия, отвержденные полиэфираминами, устойчивы к отслаиванию и выдерживают большие нагрузки [19].

Схема

Циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000 (*a*) и полиэфирамин Т-403 (*б*)



Экспериментальная часть

В работе использовали циклоалифатическую эпоксидную смолу ST-3000 с эпоксидным эквивалентом 227.8 г/экв (KUKDO Chemical Co., Ltd), полиэфирамин Т-403 с эквивалентной массой 81 г/экв (Huntsman Holland B.V.), эпоксикаучук Экан-3 [компонент 1 (ТУ АДИ 381–91), ООО НПК «СТЭП»], толуол

квалификации х.ч., 99.94% (АО «Вектон»), слюду-мусковит (дисперсность <160 мкм, АО «ЛенРеактив») и TiO_2 в кристаллической модификации рутила (дисперсность <200 мкм, АО «ЛенРеактив»).

Для получения покрытий состава I использовали раствор эпоксидной смолы ST-3000 в толуоле (60 мас%) с отвердителем полиэфирамином Т-403 (40 мас% в пересчете на ST-3000). Отверждение по-

крытий достигалось при комнатной температуре в течение не менее 168 ч.

Для получения покрытий составов II и III предварительно в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0.15–0.2 л) загружали следующие компоненты: ST-3000 [60 мас% (состав II) или 55 мас% (состав III)], эпоксикаучук Экан-3 (5 мас%, состав III), слюду-мусковит (35 мас%) и TiO_2 (5 мас%) в толуоле для получения однородной суспензии. После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали и определяли массовую долю нелетучих компонентов.* Массовая доля нелетучих компонентов для композиций II и III составила $60 \pm 0.1\%$. Покрытия II и III были получены добавлением отвердителя Т-403 в соответствующую композицию (40 мас% в пересчете на ST-3000). Время отверждения покрытий II и III составило 168 и 72 ч соответственно.

Электронные микрофотографии поверхности покрытий были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Краевой угол смачивания на поверхности покрытий I–III определен с помощью гониометра ЛК-1 (ООО «НПК Открытая наука»). Твердость покрытий определяли на маятниковом приборе типа ТМЛ с маятником Персоза.** Адгезия покрытия к металлу определялась методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетка «Константа АР» (ООО «К-М»).** Размер решетки составил 3×3 мм при толщине покрытий от 121 до 250 мкм. Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую пластину (толщина 1.5 мм), при ударе определяли с помощью прибора У-1А (ООО «К-М»).** Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую ленту размером $20 \times 150 \times 0.2$ мм, при изгибе вокруг цилиндрического стрежня определена согласно методике.**

Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии покрытий I–III получены на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 429 CD с ис-

* ГОСТ 31939–2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ.

** ГОСТ Р 52166–2003. Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника.

*** ГОСТ 31149–2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

**** ГОСТ 4765–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

***** ГОСТ 6806–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

пользованием платино-платинородиевого держателя для образцов. Для анализа продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C (Netzsch), позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц. Измерения проводили в интервале температур 40–600°C в динамической атмосфере воздуха (расход воздуха составлял $50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) со скоростью нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

ИК-спектры покрытий I–III регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2202 (ООО «Инфраспек») в спектральном диапазоне 4000–500 см^{-1} .

Для проверки коррозионной стойкости защитных покрытий I–III были проведены электрохимические испытания с использованием метода потенциодинамической поляризации. Потенциодинамические поляризационные кривые регистрировали в трехэлектродной электрохимической ячейке, подключенной к потенциостату Р-8S (Electrochemical Instruments). Электрохимическая ячейка изготовлялась следующим образом. Стеклообразная трубка цилиндрической формы с внутренним диаметром 3 см была наклеена торцевой стороной на поверхность покрытия, нанесенного на стальную пластину (сталь 08ПС, $50 \times 85 \times 2$ мм). Точно такие же стеклянные трубки были наклеены на специально поврежденную поверхность покрытия и на стальную пластину без покрытия. Повреждение представляло собой крестообразный надрез, сделанный согласно методике.***** Дно цилиндра являлось рабочим электродом, площадь которого составляла 7.07 см^2 . Вспомогательный электрод — платиновая сетка и электрод сравнения — серебряная проволока располагались в цилиндре, не соприкасаясь с его основанием. В качестве электролита использовался 3%-ный раствор NaCl (х.ч., АО «Ленреактив»). Измерение электрохимических параметров при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в диапазоне потенциалов $-1 \div 0 \text{ В}$ проводили 1 раз в неделю в течение 2 мес, если рабочий электрод — стальная пластина с неповрежденным покрытием, 1 раз в неделю в течение 3 недель, если рабочий электрод — стальная пластина с поврежденным покрытием, и каждый день в течение 3 сут, если рабочий электрод — пластина без покрытия. Перед началом всех измерений в потенциодинамическом режиме проводили измерение потенциала разомкнутой электрической цепи в течение 200 с.

***** ГОСТ 9.401–2018. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.

Для определения тока коррозии (I_k) и потенциала коррозии (E_k) экстраполировали линейные участки катодной и анодной поляризационных кривых до пересечения их друг с другом. Поляризационные кривые были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I-E$). Координаты точки пересечения линейных участков поляризационных кривых соответствуют на оси абсцисс — потенциалу коррозии, а на оси ординат — плотности тока коррозии.**,** Эффективность ингибиторной защиты покрытий (θ) была рассчитана по формуле**

$$\theta = (I_0 - I/I_0) \cdot 100\%,$$

где I_0 — ток коррозии стальной пластины с покрытием без добавок — ингибиторов коррозии (состав I); I — ток коррозии стальной пластины с покрытием, в состав которого входят добавки — ингибиторы коррозии (составы II и III).

Для изучения антикоррозионных свойств покрытий в натуральных условиях влажного тропического климата покрытия состава III (три образца), нанесенные на стальные пластины (сталь 08ПС) размером $70 \times 150 \times 0,9$ мм, и стальные пластины без покрытия помещали на стенды, расположенные на открытой площадке, в головном отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (г. Ханой, СР Вьетнам). Период экспозиции образцов составил 6 мес. Каждые две недели внешнее состояние образцов контролировали с помощью фотосъемки.

Обсуждение результатов

Во всех ИК-спектрах (рис. 1) покрытий I–III присутствуют уширенные полосы в области 3400 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям ОН-групп. Полосы с максимумами при 2930 и 2860 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям С—Н-связей функциональных групп (CH , CH_2 и CH_3), присутствующих в эпоксидной матрице. Полосы в спектральной области 1460 – 1250 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями групп С—Н, С—О, С— $(\text{CH}_3)_2$. Во всех случаях также присутствуют интенсивные полосы, соответствующие эфирной связи С—О—С, в спектральном интервале 1100 – 1000 см^{-1} .

* Mattsson E. Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers. Ellis Horwood, 1989. P. 25.

** Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой. М.: Физматлит, 2002. С. 298.

ИК-спектры покрытий различались в спектральной области ниже 1100 см^{-1} . Наблюдалось существенное уширение полосы при 1100 см^{-1} в случае составов II и III. В случае состава II появляются два заметных пика с максимумами при 1110 и 1020 см^{-1} . Уширение полосы, вероятно, связано с валентными колебаниями Si—О-связей слюды-мусковита, которая является наполнителем в составах II и III. Кроме того, в ИК-спектрах II и III появляются полосы с максимумами в области 529 – 527 и 484 – 475 см^{-1} , которые также являются характеристичными для слюды-мусковита и связаны с деформационными колебаниями связей Si—О—Si и Si—О—Al [20]. Полоса с низкой интенсивностью при 1510 см^{-1} в ИК-спектре состава III, вероятно, связана с валентными колебаниями ароматического кольца эпоксилаучукового компонента.

Все исследуемые составы I–III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы характеризуются хорошими физико-механическими свойствами, такими как адгезия к металлу, твердость и прочность при ударе (табл. 1). Все составы покрытий показали высокую адгезию к металлической подложке без следов отслаивания и сколов. Было обнаружено, что некоторые параметры, такие как угол смачивания, твердость, прочность при ударе и адгезия, практически не зависят от состава покрытия (табл. 1). Однако при переходе от составов I и II к составу III наблюдалось значительное повышение прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня, что, безусловно, связано с введением в состав высоко-

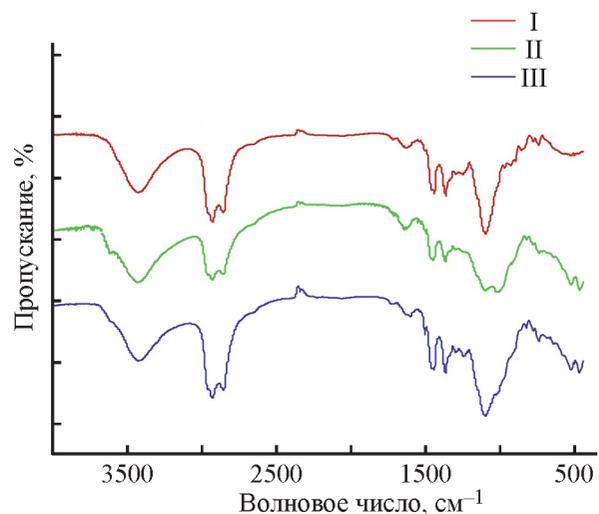


Рис. 1. ИК-спектры покрытий составов I–III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000.

I — ST-3000, II — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO_2), III — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO_2) и эпоксилаучуком Экан-3.

Таблица 1

Физико-механические свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000

Параметр	Покрытие		
	I (ST-3000)	II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂)]	III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂) и эпоксилаучуком]
Время отверждения, ч	168	168	72
Твердость, усл. ед.	0.58	0.53	0.59
Толщина, мкм	240	240	220
Краевой угол смачивания, град	68	70	71
Прочность при ударе, см	40	50	40
Прочность при изгибе, мм	10	10	< 1
Адгезия (метод решетчатых надрезов), балл	1	1	1

эластичного эпоксилаучука. Кроме того, введение эпоксилаучукового компонента в состав III значительно сократило время отверждения покрытия со 168 (в случае составов I и II) до 72 ч. Сокращение времени отверждения является существенным преимуществом разработанной композиции III, поскольку, как уже отмечалось ранее, циклоалифатические эпоксидные смолы характеризуются низкой скоростью отверждения.

Было обнаружено, что состав покрытия существенно влияет на термическое поведение покрытий. В частности, при переходе от состава I к составу III наблюдалось возрастание температуры начала деструкции от 175 (состав I) до 194°C (состав III). Термическая деструкция всех составов является многоступенчатым процессом (рис. 2, а). Нагревание состава I до 569°C приводит к практически полной потере массы (97.3%), что, очевидно, связано с полной деструкцией эпоксидного связующего. В случае покрытий II и III изменение массы при аналогичной температуре составило –64.0 и –73.1% соответственно (табл. 2), что связано с наличием термически устойчивых наполнителей в их составах. Кривые ДСК составов II и III схожи между собой, за исключением более интенсивных экзотермических пиков в области 290–340°C в случае состава II (рис. 2, б). В обоих случаях на кривых ДСК наблюдается интенсивный пик с максимумом при 456°C, связанный с экзотермическим эффектом. В случае состава I на кривой ДСК наблюдалось увеличение интенсивности и смещение максимумов экзотермических эффектов в более высокотемпературную область по сравнению с составами II и III, содержащими наполнители. Скорость потери массы в случае состава I значительно превышает скорость деструкции составов II и III.

На первой стадии образец теряет 75.6% массы (потери при 412°C). Выраженные экзотермические эффекты на кривой ДСК с тремя максимумами при 240, 283 и 335°C сопровождаются интенсивными пиками на кривых ионного тока, связанными с выделением воды и углекислого газа. На второй стадии деструкции после 412°C скорость выделения воды и углекислого газа существенно снижается. Изменение массы на второй стадии составило –21.7% в интервале температур 412–569°C. В этом интервале температур на кривой ДСК наблюдался сильный экзотермический эффект при 497°C (табл. 2).

Микрофотографии образцов I–III до и после термического анализа (рис. 3) подтверждают описанные выше заключения о характере термической деструкции. В случае состава I на дне тигля практически ничего не остается. В случае составов II и III после термического анализа остаются белые порошкообразные вещества, состав которых, вероятно, соответствует использованным наполнителям (слюда-мусковит и TiO₂).

Состав III, как наиболее термостойкий, был выдержан при температуре 200°C в течение 5 ч. После термовыдержки покрытие существенно изменяет свой цвет со светло-бежевого на темно-коричневый. На микрофотографиях наблюдались небольшие вкрапления (точечного характера) по всей поверхности образца, которые при эксплуатации покрытия после термического воздействия могут вызвать развитие коррозии. Таким образом, 200°C является предельно допустимой температурой эксплуатации покрытия III. Электронные микрофотографии поверхности покрытия III подтверждают изменение морфологии поверхности после термической обработки (рис. 4). Исследования физико-механических свойств покры-

Таблица 2

Результаты термического анализа покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000

Состав покрытия	T_d , °C (температура соответствует начальной температуре деструкции)	$T_{1\%}$, °C (температура соответствует потере 1% массы)	$T_{5\%}$, °C (температура соответствует потере 5% массы)	Общая потеря массы, %, при 569°C	Пики на кривой ДСК, °C (интенсивность пиков: с — сильный, ср — средний, сл — слабый)
I (ST-3000)	175	215	236	-97.3	240 (↓, с), 283 (↓, ср), 335 (↓, ср), 497 (↓, с)
II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂)]	185	216	246	-64.0	177 (↓, сл), 291 (↓, ср), 338 (↓, ср), 456 (↓, с)
III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂) и эпоксикаучуком]	194	221	253	-73.1	207 (↓, сл), 292 (↓, сл), 324 (↓, сл), 456 (↓, с)

тия после термовыдержки показали, что адгезия (метод решетчатых надрезов) не изменяется (1 балл). Однако наблюдалось увеличение твердости покрытия от 0.59 до 0.71 усл. ед. и уменьшение краевого угла смачивания до 59°, что, вероятно, можно связать с увеличением пористости покрытия.

Электрохимические коррозионные испытания стальных пластин с покрытиями I–III в 3%-ном растворе NaCl показали отсутствие тока коррозии. Ток не удалось зафиксировать в течение 2 мес испытаний. В связи с этим были проведены ускоренные электрохимические испытания. Покрытия I–III были повреждены нанесением крестообразного надреза и

затем подвержены воздействию 3%-ного раствора NaCl в течение 3 недель.

В случае пластины без покрытия и пластины с составом I (без наполнителей) был зафиксирован наибольший ток коррозии (рис. 5, табл. 3). Наименьший ток коррозии показала пластина с покрытием III. Вероятно, дополнительное введение эпоксикаучука в состав III совместно с наполнителями значительно усиливает его устойчивость к коррозии ввиду образования более плотной и сшитой структуры по сравнению с составами I и II без эпоксикаучука.

Тип антикоррозионной защиты можно определить по значению потенциала коррозии (E_K). Повышение

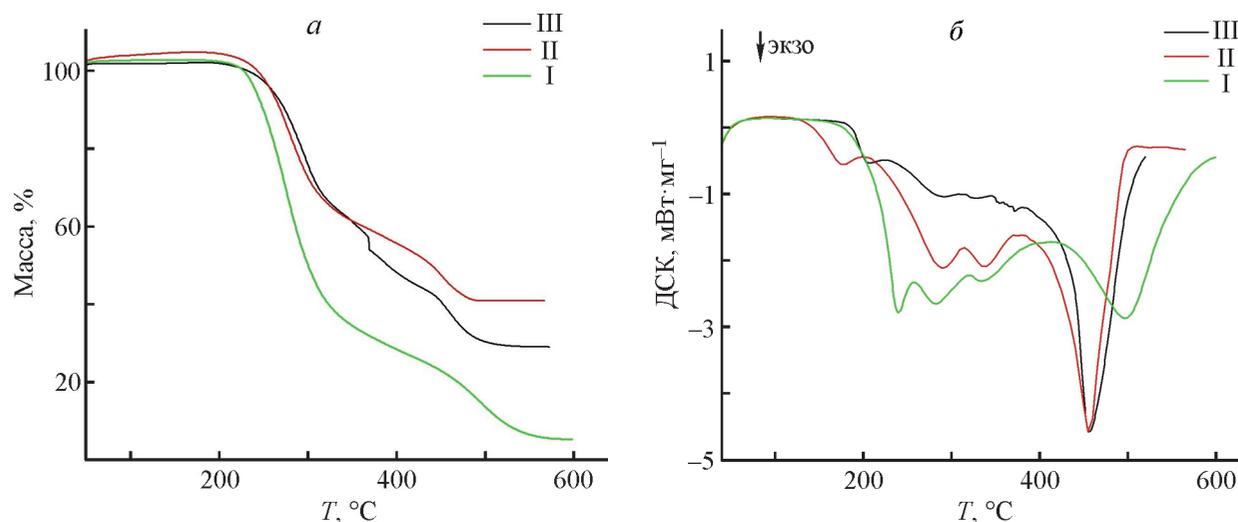


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (а) и дифференциальной сканирующей калориметрии (б) покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 в интервале температур 40–600°C.

I — ST-3000, II — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂), III — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксикаучуком Экан-3.

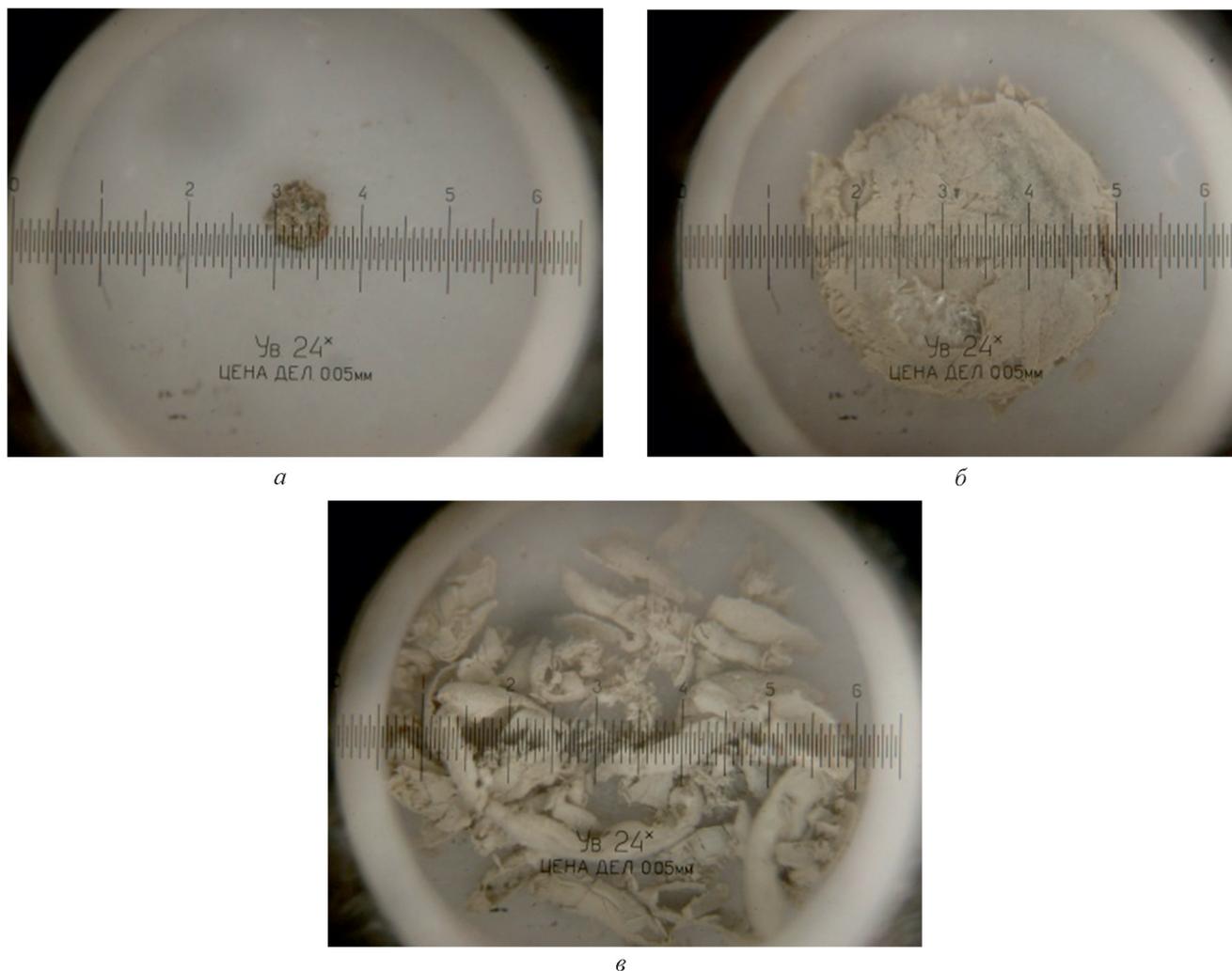


Рис. 3. Микрофотографии образцов покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 после нагрева до 600°C.

а) I — ST-3000, б) II — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂), в) III — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксикаучуком Экан-3.

Таблица 3

Электрохимические параметры стальных пластин с покрытиями на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000, имеющими крестообразный надрез, после выдержки покрытий в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 недель и стальной пластины без покрытия после ее выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 сут

Состав	Потенциал коррозии E_K , мВ	Ток коррозии I_K , А·см ⁻²	Эффективность ингибиторной защиты покрытий θ , %
Пластина без покрытия	-730	$6.5 \cdot 10^{-5}$	—
I (ST-3000)	-720	$5 \cdot 10^{-5}$	—
II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂)]	-720	$4 \cdot 10^{-5}$	20
III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂) и эпоксикаучуком]	-720	$8 \cdot 10^{-7}$	98

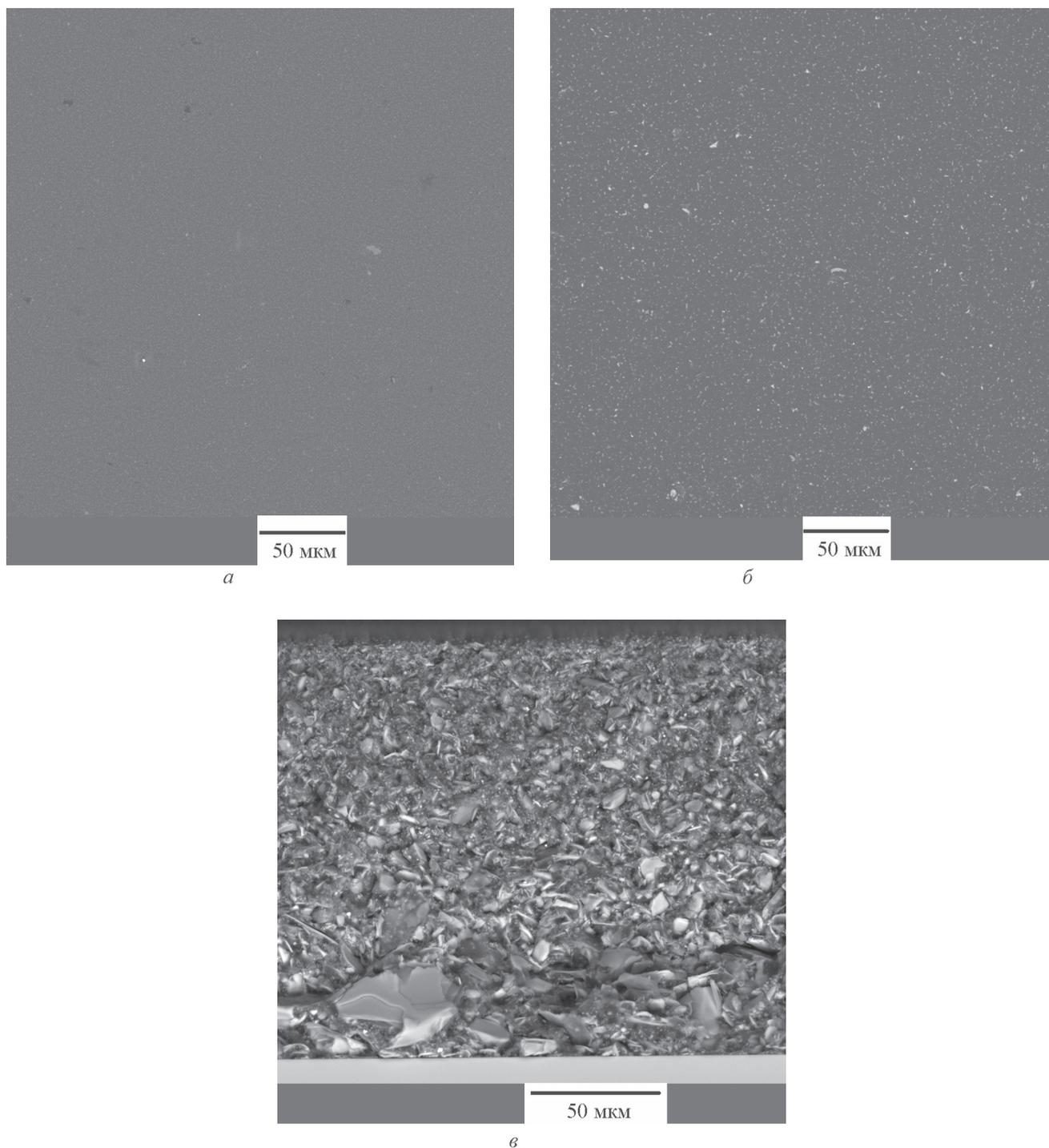


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности покрытия состава III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO_2) и эпоксикаучуком Экан-3 после отверждения (а) и после выдержки при температуре 200°C (5 ч): вид сверху (б) и вид сбоку (в).

потенциала коррозии стальных пластин с покрытиями I–III (-720 мВ) в отличие от пластины без покрытия (-730 мВ) свидетельствует об анодной защите этих покрытий [21].

Таким образом, результаты электрохимических испытаний свидетельствуют о высокой устойчивости покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы к коррозии. В случае неповрежденных покрытий ток не удалось зафиксировать в течение

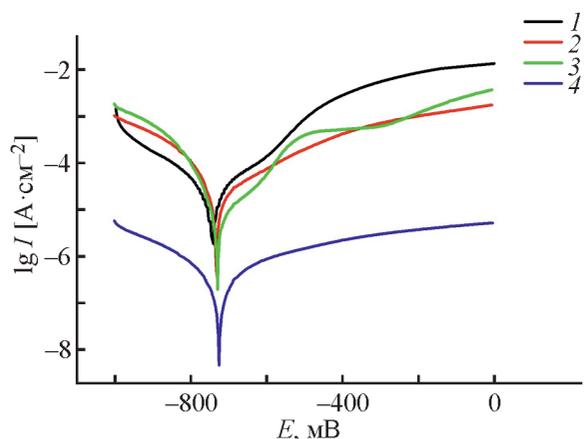


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на пластинах с крестообразным надрезом.

1 — стальная пластина без покрытия после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 сут; 2, 3, 4 — стальные пластины соответственно с покрытиями состава I (ST-3000), II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂)] и III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксида каучуком] после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 недель.

2 мес после их выдержки в 3%-ном растворе NaCl, тогда как в работах [22, 23] было показано, что значения плотности тока варьируются в пределах 10⁻¹²–10⁻⁸ А·см⁻² для оксидных покрытий после их выдержки в солевом растворе в течение 30–40 сут. Ускоренные электрохимические испытания показали, что антикоррозионная защита разработанных покрытий I–III усиливается в ряду I < II < III.

Для изучения стойкости к атмосферной коррозии было выбрано покрытие состава III. Спустя 6 мес экспозиции в условиях влажного тропического климата следов коррозии практически не было обнаружено на поверхности покрытия III, за исключением небольших участков по краю пластин (краевой эффект). Следует отметить, что площадь повреждения контрольного образца (без покрытия) составила >99%

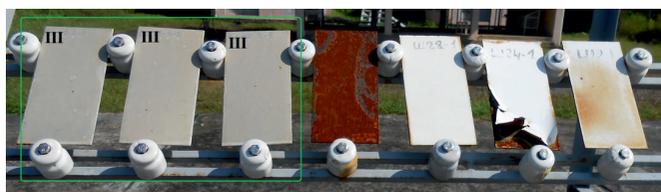


Рис. 6. Испытательный стенд с образцами покрытий (дата 13.09.2020), Ханой, СР Вьетнам.

Покрытия состава III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксида каучуком Экан-3 обведены зеленым цветом.

(рис. 6, 4-я пластина слева направо). Устойчивость разработанного состава III к атмосферной коррозии оказалась значительно лучше покрытий на основе перфторированной эпоксидной смолы (рис. 6, 6-я пластина слева направо), которое отслоилось от подложки, и силиконэпоксидной смолы (рис. 6, 7-я пластина слева направо), поверхность которого характеризовались заметными следами коррозии.

Выводы

Изучено влияние наполнителей (смесь слюды-мусковита и диоксида титана) и добавления эпокси-каучукового компонента на физико-механические и электрохимические свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы. Обнаружено, что физико-механические свойства, такие как твердость, краевой угол смачивания, адгезия и прочность при ударе, практически не зависят от состава покрытия. Введение в состав эпокси-каучука существенно повысило прочность покрытия при изгибе и привело к значительному сокращению времени отверждения покрытия. Кроме того, введение наполнителей и эпокси-каучука привело к росту температуры термической деструкции, которая варьировалась в интервале 175–194 (начальная T_д), 215–221 (T_{1%}) и 236–253°C (T_{5%}) при переходе от состава I к составу III. Термообработка покрытия состава III при 200°C в течение 5 ч привела к существенному изменению внешнего вида покрытия и его поверхностных свойств. Ускоренные электрохимические испытания показали, что антикоррозионная защита разработанных покрытий I–III усиливается в ряду I < II < III. Покрытие состава III показало высокую устойчивость к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата (отсутствие следов коррозии после 6 мес экспозиции).

Таким образом, разработанный состав на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпокси-каучуком с наполнителями (смесь слюды-мусковита и диоксида титана), представляет собой перспективное атмосферостойкое антикоррозионное покрытие.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290090-1).

Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом

научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. А. Кондратенко — выбор объектов исследования, постановка задач, анализ и обработка полученных результатов, анализ литературных данных, подготовка текста статьи; Н. К. Голубева — изготовление композиций, нанесение покрытий, исследование физико-механических свойств покрытий; А. Г. Иванова — исследование антикоррозионных свойств покрытий, участие в подготовке разделов «Экспериментальная часть» и «Обсуждение результатов»; В. Л. Уголков — исследование термической устойчивости покрытий; Т. А. Кочина — участие в постановке задач и подготовке раздела «Обсуждение результатов»; О. А. Шилова — постановка задач для натурных испытаний покрытий и участие в подготовке текста статьи.

Информация об авторах

Кондратенко Юлия Андреевна, к.х.н., с.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5032-8977>

Голубева Наталия Константиновна, ст. лаборант ИХС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0074-6561>

Иванова Александра Геннадьевна, к.х.н., в.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2129-7048>

Уголков Валерий Леонидович, к.т.н., с.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2895-0625>

Кочина Татьяна Александровна, д.х.н., проф., г.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7056-9310>

Шилова Ольга Алексеевна, д.х.н., проф., г.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3856-9054>

Список литературы

- [1] Fan W., Wang H., Wang C., Liu Z., Zhu Y., Li K. Epoxy coating capable of providing multi-component passive film for long-term anti-corrosion of steel // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 521. ID 146417. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146417>
- [2] Dong Y., Zhou Q. Relationship between ion transport and the failure behavior of epoxy resin coatings // Corros. Sci. 2014. V. 78. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.017>
- [3] Yu M., Lu Q., Cui Z., Wang X., Ge F., Wang X. Siloxane-epoxy composite coatings for enhanced resistance to large temperature variations // Prog. Org. Coat. 2020. V. 139. ID 105457. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105457>
- [4] Dehghani A., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B. Designing a novel targeted-release nano-container based on the silanized graphene oxide decorated with cerium acetylacetonate loaded beta-cyclodextrin (β -CD-CeA-MGO) for epoxy anti-corrosion coating // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. ID 125860. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125860>
- [5] Пестов А. В., Осипова В. А., Корякова О. В., Горбунова Т. И. Получение нового материала на основе эпоксидных олигомеров для формирования защитного антикоррозионного покрытия // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 3. С. 385–391. <https://doi.org/10.31857/S0044461820030111>
[Pestov A. V., Osipova V. A., Koryakova O. V., Gorbunova T. I., Smirnov S. V., Veretennikova I. A. Preparation of a new material based on epoxy oligomers for forming corrosion-protective coatings // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 3. P. 400–405. <https://doi.org/10.1134/S107042722003012X>]
- [6] Yi H., Chen C., Zhong F. Preparation of aluminum oxide-coated carbon nanotubes and the properties of composite epoxy coatings research // High Perform. Polym. 2014. V. 26. P. 255–264. <https://doi.org/10.1177/0954008313509390>
- [7] Zhou H., Chen R., Liu Q., Liu J., Yu J., Wang C., Zhang M., Liu P., Wang J. Fabrication of ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy // Chem. Eng. J. 2019. V. 368. P. 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.032>
- [8] Oliveira J., Rocha R., Galdino A. Effect of Al_2O_3 particles on the adhesion, wear, and corrosion performance of epoxy coatings for protection of umbilical cables accessories for subsea oil and gas production systems // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. P. 1729–1736. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.016>
- [9] Lima-Neto P., Araujo A. P., Araujo W. S., Correia A. N. Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments // Prog. Org. Coat. 2008. V. 62. P. 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.012>
- [10] Kang Y., Chen X., Song S., Yu L., Zhang P. Friction and wear behavior of nanosilica filled epoxy resin composite coatings // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 17. P. 6384–6390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.046>

- [11] *Yahyaie H., Ebrahimi M., Vakili Tahami H., Mafi E. R.* Toughening mechanisms of rubber modified thin film epoxy resins // *Prog. Org. Coat.* 2013. V. 76. P. 286–292.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.016>
- [12] *Cai H. P., Hu J., Wang Y. L., Wang J.* Liquid oxygen compatibility and toughness of epoxy resin modified by a novel hyperbranched polysiloxane // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. ID 085338.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab24ef>
- [13] *Shon M. Y., Kwon H. S.* Comparison of surface modification with amino terminated polydimethylsiloxane and amino branched polydimethylsiloxane on the corrosion protection of epoxy coating // *Corros. Sci.* 2009. V. 51. P. 650–657.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.022>
- [14] *Gonzalez M. G., Cabanelas J. C., Pozuelo J., Baselga J.* Preparation of cycloaliphatic epoxy hybrids with non-conventional amine-curing agents // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 103. P. 717–723.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0980-9>
- [15] *Chen X. M., Ellis B.* Coatings and other applications of epoxy resins // *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* / Ed. B. Ellis. Springer, Dordrecht, 1993. P. 303–325. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_9
- [16] *Suliga A., Hamerton I., Viquerat A.* Cycloaliphatic epoxy-based hybrid nanocomposites reinforced with POSS or nanosilica for improved environmental stability in low Earth orbit // *Composites. Part B.* 2018. V. 138. P. 66–76.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.010>
- [17] *Кондратенко Ю. А., Голубева Н. К., Буслаев Г. С.* Защитные покрытия на основе циклоалифатической эпоксидной смолы // Сб. тез. докл. XVII Молодежной научной конференции и школы молодых ученых. Россия, Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2019 г. С. 67–69.
- [18] *Кочина Т. А., Буслаев Г. С., Ю. А. Кондратенко Ю. А.* Органосиликатные покрытия. От истории создания до инноваций // *Физика и химия стекла.* 2020. Т. 46. № 1. С. 27–43.
<https://doi.org/10.31857/S0132665120010114>
[*Kochina T. A., Buslaev G. S., Kondratenko Yu. A.* Organosilicate Coatings. From Creation to Innovations // *Glass Phys. Chem.* 2020. V. 46. N 1. P. 13–25.
<https://doi.org/10.1134/S1087659620010113>].
- [19] *Darroman E., Durand N., Boutevin B., Caillol S.* Improved cardanol derived epoxy coatings // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 91. P. 9–16.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.012>
- [20] *Zviagina B. B., Drits V. A., Dorzhieva O. V.* Distinguishing Features and Identification Criteria for K-Dioctahedral 1M Micaceous (Illite-Aluminoceladonite and Illite-Glaucanite-Celadonite Series) from Middle-Infrared Spectroscopy Data // *Minerals.* 2020. V. 10. N 2. ID 153. <https://doi.org/10.3390/min10020153>
- [21] *Al-Sabagh A. M., Abdou M. I., Migahed M. A., Abdelwanees S., Fadl A. M., Deiab A.* Investigations using potentiodynamic polarization measurements, cure durability, ultra violet immovability and abrasion resistance of polyamine cured ilmenite epoxy coating for oil and gas storage steel tanks in petroleum sector // *Egypt. J. Pet.* 2018. V. 27. P. 415–425.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.006>
- [22] *Huang Z., Zhao W., Zhao W., Ci X., Li W.* Tribological and anti-corrosion performance of epoxy resin composite coatings reinforced with differently sized cubic boron nitride (CBN) particles // *Friction.* 2021. V. 9. P. 104–118.
<https://doi.org/10.1007/s40544-019-0329-8>
- [23] *Zhou C., Li Z., Li J., Yuan T., Chen B., Ma X., Jiang D., Luo X., Chen D., Liu Y.* Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 385. ID 123835.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123835>

УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ МИКРОЧАСТИЦАМИ ПОЛИМЕРОВ

© Е. В. Шинкарева

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
2200072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9, корп. 1
E-mail: shynkarowa@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 сентября 2021 г.
После доработки 30 ноября 2021 г.
Принята к публикации 30 ноября 2021 г.

Показано, что наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий на основе смолы ЭД-20 являются эмульгаторы марок Emulsogen LCN-287 и ОС-20; смол NPEL 127, NPEL 128, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 — Emulsogen LCN-287. Оптимальная концентрация смол в эмульсиях составляет 60 мас%, эмульгаторов — Emulsogen LCN-287 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ и ОС-20 — $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Полученные эмульсии являются полидисперсными (0.1–250 мкм, преобладающая фракция 0.1–5 мкм) и характеризуются относительно малой устойчивостью (не более 7–12 сут), время их полного оседания 10–20 сут. Установлено, что смола марки ЭД-20 и эмульсии системы H₂O–ЭД-20 являются структурированными неньютоновскими жидкообразными системами, исследуемые смолы импортного производства — неньютоновскими жидкостями, а эмульсии на их основе — неньютоновскими. Присутствие микрочастиц полимеров способствует повышению стабильности эмульсий в процессе хранения. Наибольшей устойчивостью отличаются эмульсии, стабилизированные акрилово-метакриловой водной дисперсией полимера.

Ключевые слова: эмульсия; эмульгатор; дисперсия; эпоксидная смола; полимер; олигомер

DOI: 10.31857/S0044461821100078

В связи с ограничением на применение лакокрасочных материалов с высоким содержанием летучих органических соединений (директива Европарламента 2004/42/ЕС*) на протяжении нескольких последних десятилетий большое внимание уделялось исследованию и разработке методов получения пленкообразующих систем путем эмульгирования промышленных смол в воде с применением поверхностно-активных веществ: неионных и анионных [1, 2]. В некоторых случаях для повышения устойчивости дисперсных систем в их состав наряду с эмульгатором вводят различные высокомолекулярные соеди-

нения, частицы минеральных порошков (аэросил, кремнезем, бентонит) (эмульсии Пикеринга) [3].

Выбор эмульгатора и стабилизатора для конкретного олигомера является достаточно сложной задачей. Эффективность применения поверхностно-активного вещества (эмульгатора) определяется поверхностной и адсорбционной активностью на границах раздела фаз и характеризуется гидрофильно-липофильным балансом. Целесообразным для получения эмульсий промышленного производства является применение неионных эмульгаторов, большинство из которых нетоксичные и биоразлагаемые вещества [4]. При этом большое значение имеют межфазные взаимодействия, энергия адсорбции введенного поверхностно-активного вещества, химическая природа стабилизатора (полимера), адсорбционная насыщенность полимера, количественное соотношение эмульгатора и стабилизатора, а также химическая природа смол и их способность эмульгироваться в

* Directive of the European Parliament and of the Council on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products. 2004/42/EC. 21 April 2004.

присутствии эмульгаторов различной химической природы с применением различных методов эмульгирования [5]. Важнейшим фактором, определяющим коллоидно-химические свойства таких систем, поверхность контакта при химическом отверждении, является размер частиц дисперсной фазы, который достигается правильным выбором режима эмульгирования и последующего отверждения [6].

Преимущества водных эмульсий перед растворами смол в органических растворителях состоят в их экологической безопасности, отсутствии органических растворителей или их малом содержании, возможности разбавления водой, пожаро- и взрывобезопасности, простоте нанесения, высокой адгезии к влажным основаниям.

Цель работы — исследовать влияние температурного фактора, способа эмульгирования, природы и концентрации эмульгатора и дисперсной фазы (эпоксидной смолы), химической природы и концентрации микрочастиц полимеров на устойчивость эмульсий и их структурно-реологические свойства.

Экспериментальная часть

В качестве дисперсной фазы эмульсий применяли жидкие эпоксидные диановые смолы: ЭД-20 (ОАО «Котласский химический завод»), NPEL 127 (аналог ЭД-24, ОАО «Котласский химический завод») и NPEL 128 (аналог ЭД-22, ОАО «Котласский химический завод») (Nan Ya Plastics Corp.); CHS-EPOXY 520 (аналог ЭД-22, ОАО «Котласский химический завод») и CHS-EPOXY 530 (аналог ЭД-24, ОАО «Котласский химический завод») (Spolchemie). Эмульгаторами служили неионные поверхностно-активные вещества — алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 оксиэтиленовыми группами марки Emulsogen LCN-287 (Clariant AG), полигликолевые эфиры жирных спиртов марок Genapol UD 080 и Genapol LA 030 (Clariant AG), полиглицерин-2 лаурат марки Hostacerin DGL (Clariant AG), моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов с 18 оксиэтиленовыми группами (марка А) марки ОС-20 (ООО «Завод синтанолов») и анионные поверхностно-активные вещества — натрий-ди-2-этилгексил сульфосукцинат марки Emulsogen SF 8 (Clariant AG), смесь натриевых солей продукта конденсации β -нафталинсульфокислоты с формальдегидом Лейканол LBA-2 (Münzig Chemie GmbH). В качестве стабилизаторов были использованы синтетические анионостабилизированные водные дисперсии полимеров: акрилово-метакриловая марки Plextol 510 со средним радиусом частиц (r_{cp}), равным 0.15 мкм; полиметил-

силоксановая марки Rhodorsil 878, $r_{cp} = 0.15$ мкм; стирол-акриловая марки Lipaton X 6030, $r_{cp} = 0.12$ мкм; карбоксилированная бутадиен-стирольная марки DL 950, $r_{cp} = 0.14$ мкм (Clariant AG).

Для определения коллоидно-химических характеристик поверхностно-активных веществ измеряли поверхностное натяжение образцов тензиометрическим методом с использованием прибора Процессор Tensiometer K100 MK2 фирмы Kruss в автоматическом режиме. Обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения LabDesk™ (Kruss). Измерения проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Эмульсии готовили двумя методами: прямым и инверсии фаз. При прямом методе эмульгирования навеску смолы при перемешивании медленно вводили в фиксируемый объем дисперсионной среды (воду), содержащую расчетное количество эмульгатора. Процесс эмульгирования смол производили в воде на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-3МПР (ООО «Лаботекс») при $20 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ и времени эмульгирования 20 мин.

При методе инверсии фаз в расчетное количество смолы вводили 1/3 части воды при постоянном перемешивании на установке ЛДУ-3МПР. Скорость вращения мешалки также составляла $20 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, время эмульгирования — 20 мин. На данной стадии эмульгирования наблюдалось образование обратной эмульсии («вода в масле»). Затем добавляли в полученную обратную эмульсию еще около 1/3 части воды, в результате чего наблюдалась инверсия фаз (превращение обратной эмульсии «вода в масле» в прямую «масло в воде»). Вводили оставшееся количество воды в прямую эмульсию и получали водную эмульсию смолы необходимой концентрации.

Устойчивость водных эмульсий количественно характеризовали скоростью их расслоения. Наблюдение вели за эмульсиями, помещенными в герметичный мерный цилиндр емкостью 50 мл (метод коллективного оседания). За меру устойчивости принимали отношение выделившейся масляной фазы (осадка) ко всему объему первоначально приготовленной эмульсии.

Тип эмульсий определяли по величине удельной электропроводности (χ). Для этого измеряли сопротивление (R) эмульсий с помощью моста переменного тока Р 5058 в термостатированной при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ячейке с платиновыми электродами. Величину χ рассчитывали по формуле

$$\chi = k/R,$$

где χ — удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$); k — постоянная ячейки, равная 0.13; R — сопротивление (Ом).

Для определения размера частиц эмульсий использовали фотоседиментометр ФСХ-4 (ООО «ЛабНаучПрибор»), который предназначен для измерения гранулометрического состава дисперсных материалов с размером частиц в диапазоне 1–300 мкм. Структурно-реологические исследования проводили на реометре Physica MCR 101 (Anton Paar) с программным обеспечением Rheoplus с использованием измерительного устройства пластина–пластина с зазором между пластинами 0.05 мм. Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического металлографического микроскопа MMP-2P (ООО ПТП «АСМА-Прибор»).

В предварительных опытах была изучена возможность получения эмульсий в системе H_2O –эпоксидная смола (в отсутствие эмульгаторов). Установлено, что эпоксидная смола марки ЭД-20 способна образовывать эмульсии в воде 2-го рода («вода в масле») при содержании ее в системе начиная от соотношения фаз масло:вода = 1:1 (50% эпоксидной смолы). Время полного оседания эмульсий, содержащих 50 и 55 мас% ЭС, составляет 5 (рис. 1, кривая 1) и 15 мин (рис. 1, кривая 2), 60–90 мас% — ~45 мин (кривые 3–6).

В эмульсиях, содержащих 80 и 90 мас% дисперсной фазы, наблюдается слияние капель смолы с образованием бесформенных агломератов (рис. 2, а, б).

При концентрациях эпоксидной смолы 45 мас% и менее эмульсии системы H_2O –ЭД-20 неустойчивы во времени, после снятия механической нагрузки начинается немедленная их коалесценция, быстро приводящая к разделению системы на фазы (рис. 2, в).

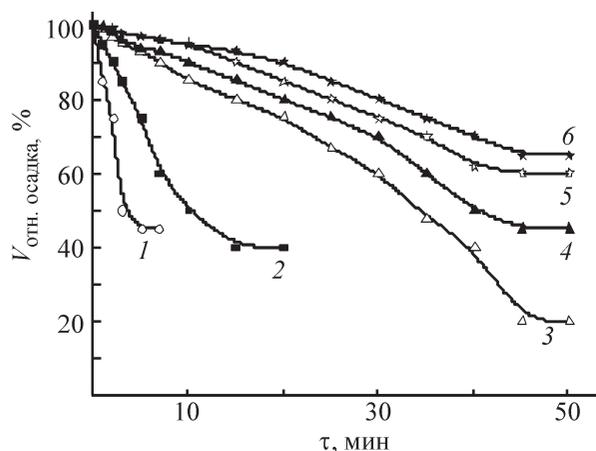


Рис. 1. Зависимость относительного объема осадка эмульсий системы H_2O –ЭД-20 от времени их хранения. Содержание смолы в эмульсиях (мас%): 1 — 50, 2 — 55, 3 — 60, 4 — 75, 5 — 85, 6 — 90.

Смола ЭД-20 и эмульсии системы H_2O –ЭД-20 являются структурированными неньютоновскими жидкообразными системами (рис. 3, а).

Прочность структуры эмульсий по сравнению с индивидуальной смолой несколько ниже. Наблюдается уменьшение реологических характеристик: условного динамического (бингамовского) предела текучести, свидетельствующего о коагуляционном структурообразовании в системе, и критического напряжения сдвига, показывающего границу предельного разрушения структуры (рис. 3, б; табл. 1).

Смолы марок NPEL 128, NPEL 127, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 ведут себя в от-

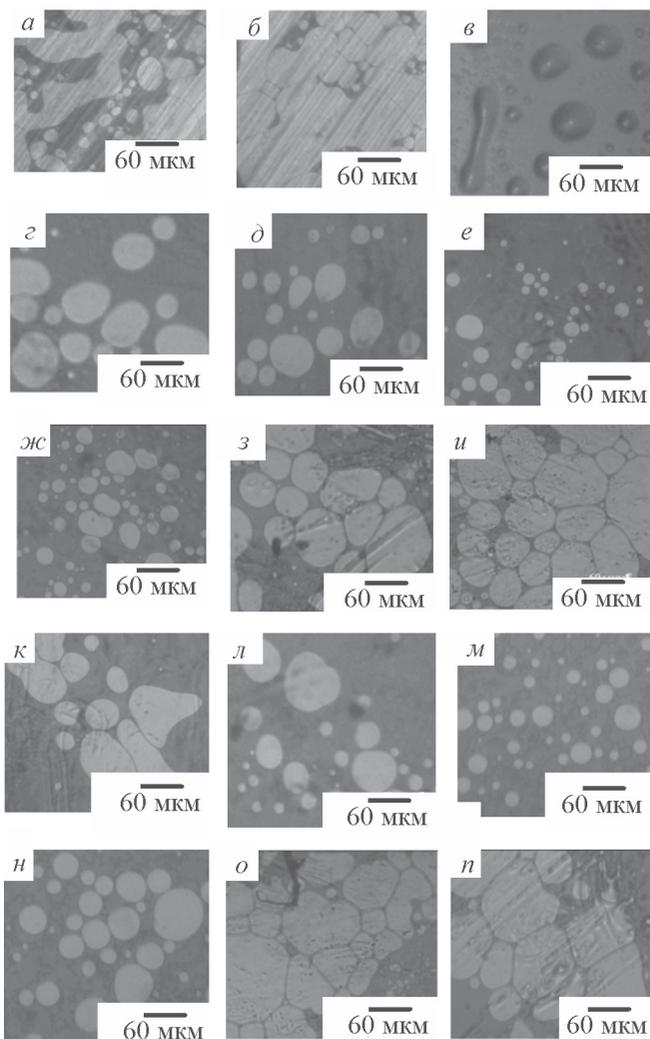


Рис. 2. Микроструктура эмульсий системы H_2O –ЭД-20 (а–в) и H_2O –ЭД-20–неионное поверхностно-активное вещество (г–п).

Концентрация смолы в эмульсиях (мас%): 40 (г, к), 45 (в), 50 (д, л), 60 (е, м), 75 (ж, н), 80 (а), 85 (з, о), 90 (б, и, п); эмульгаторов: Emulsogen LCN-287 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ (г–и), ОС-20 — $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ (к–п).

Таблица 1
Структурно-реологические параметры ЭД-20 и эмульсий системы Н₂О–ЭД-20

Параметр	Эпоксидная смола марки ЭД-20	Концентрация, мас%, эпоксидной смолы в эмульсиях	
		90	85
Условный динамический (бингамовский) предел текучести, Па	309.6	264.9	236.8
Критическое напряжение сдвига, Па	1530	1300	1148

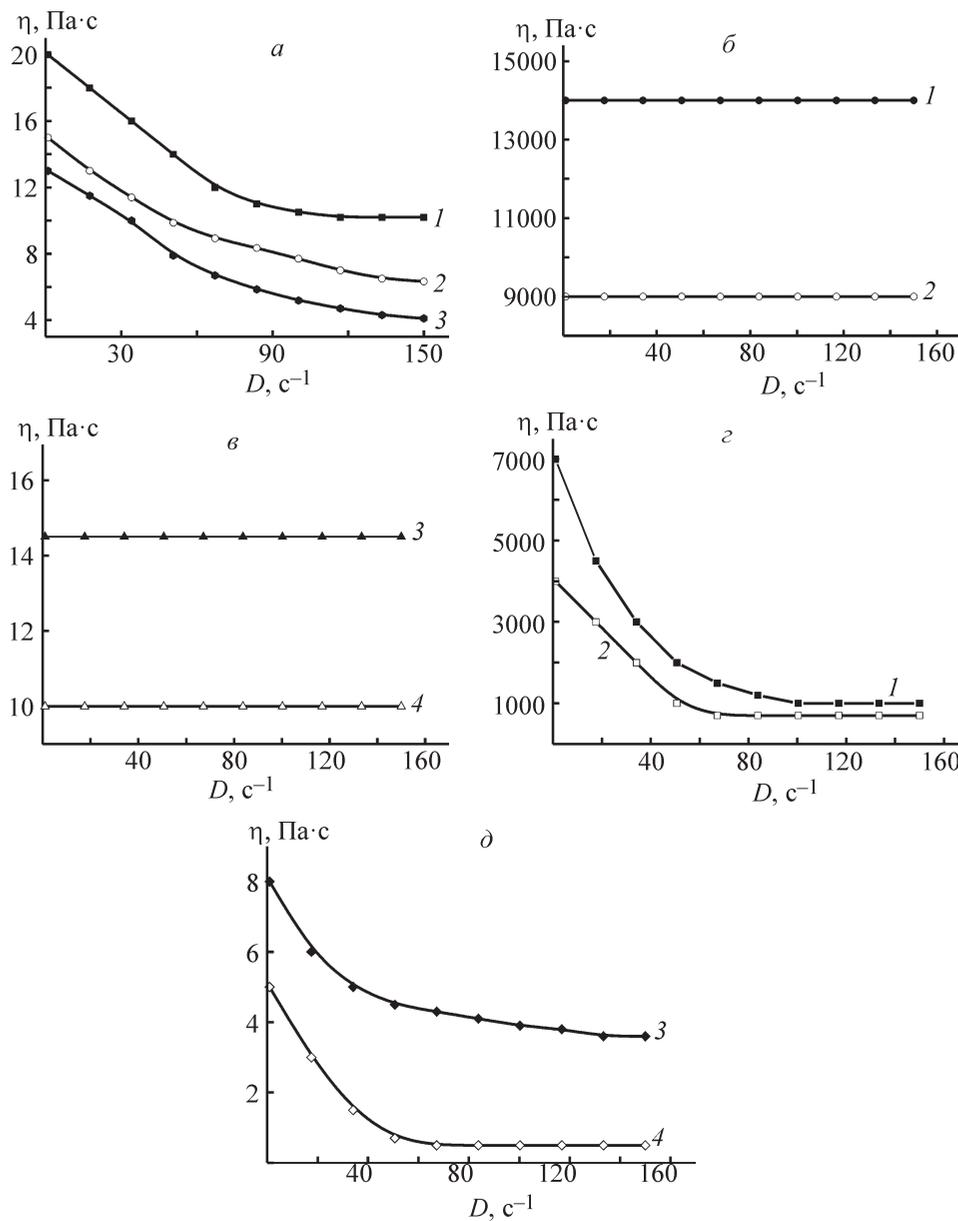


Рис. 3. Реологические кривые течения смол ЭД-20 (а, кривая 1), NPEL 128 (б, кривая 1), NPEL 127 (б, кривая 2), CHS-EPOXY 520 (в, кривая 3), CHS-EPOXY 530 (в, кривая 4) и эмульсий систем Н₂О–ЭД-20 (а, кривые 2, 3), Н₂О–эпоксидная смола–Emulsogen LCN-287–Plextol 510 (г, д).

Марка смол в водных эмульсиях: NPEL 128 (г, кривая 1), NPEL 127 (г, кривая 2), CHS-EPOXY 520 (д, кривая 3), CHS-EPOXY 530 (д, кривая 4).

личие от смолы ЭД-20 как ньютоновские жидкости (рис. 3, в, д). По величине вязкости данные смолы можно расположить в следующей последовательности: NPEL 128 > NPEL 127 > CHS-EPOXY 520 > > CHS-EPOXY 530. В результате проведения исследований установлено, что смолы NPEL 128, NPEL 127, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 не способны образовывать эмульсии в воде без применения эмульгаторов, в отличие от смолы ЭД-20.

При проведении дальнейших исследований эмульгирование проводили с применением неионных и анионных поверхностно-активных веществ, коллоидно-химические характеристики которых представлены в табл. 2.

60%-ные эмульсии, полученные путем эмульгирования всех изучаемых эпоксидных смол как прямым методом эмульгирования, так и инверсией фаз в присутствии Genapol UD 080, Hostacerin DGL, Genapol LA 030, Emulsogen SF 8 и Лейканол LBA-2, неустойчивы и практически полностью расслаиваются через несколько часов после получения. Эмульсии, полученные в присутствии Emulsogen LCN-287 двумя вышеуказанными методами или ОС-20 прямым методом эмульгирования, являются наиболее устойчивыми. Поэтому для проведения дальнейших исследований были приготовлены образцы эмульсий при варьировании содержания добавленных неионных поверхностно-активных веществ (Emulsogen LCN-287 или ОС-20) в широких пределах (выше и ниже $c_{\text{ККМ}}$) — $0.3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль·л⁻¹ или 0.5, 2, 3, 4, 5, 8 мас% соответственно.

Установлено, что в системе H₂O–ЭД-20–ОС-20 при концентрации смолы 90 мас% прямым методом эмульгирования образуется эмульсия «вода в масле». Данная эмульсия имеет низкую удельную электропроводность — $10.8 \cdot 10^{-8}$ Ом⁻¹·см⁻¹, близкую по значению к величине удельной электропроводности смолы — $5.91 \cdot 10^{-8}$ Ом⁻¹·см⁻¹. По истечении 10 мин после приготовления водной эмульсии наблюдаются признаки ее расслоения. При уменьшении концентрации эпоксидной смолы в системе до 85 мас% образуется также эмульсия «вода в масле», удельная электропроводность которой равна $8.83 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹. При дальнейшем уменьшении концентрации эпоксидной смолы до 75 мас% удельная электропроводность эмульсии растет до $2.71 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹, наблюдается образование смешанной эмульсии «вода в масле» и «масло в воде». При концентрации эпоксидной смолы 60 мас% величина удельной электропроводности составляет $4.71 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹, при 15 мас% — $5.85 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹. В данном случае наблюдается образование эмульсий «масло в воде», которые обладают более высокой электропроводностью, так как непрерывной средой, по которой идет электрический ток, является вода.

В системе H₂O–ЭД-20–Emulsogen LCN-287 при концентрации смолы 15–90 мас% образуются эмульсии «масло в воде», которые характеризуются достаточно высокими значениями удельной электропроводности — 1.15 – $6.95 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹ по сравнению со значением χ эпоксидной смолы. В вышеуказанном интервале концентраций эпоксидной смолы в системе

Таблица 2

Коллоидно-химические характеристики поверхностно-активных веществ на границе раздела водный раствор–воздух

Поверхностно-активное вещество	Критическая концентрация мицеллообразования, ммоль·л ⁻¹	Поверхностное напряжение, мДж·м ⁻²	Площадь, приходящаяся на одну молекулу поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое на границе жидкость–газ, Å ²	Поверхностная активность, Дж·м ⁻² ·кмоль ⁻¹	Максимальная адсорбция на границе раздела жидкость–газ, мкмоль·м ⁻²	Гидрофильно-липофильный баланс
Emulsogen LCN-287	3.30	31.96	71.9	12.36	2.31	14.8
Hostacerin DGL	0.70	36.21	63.64	52.2	2.61	12.62
Genapol UD 080	0.92	35.72	47.19	40.25	3.52	13.0
Genapol LA 030	0.028	38.95	81.0	120.71	2.05	8.14
ОС-20	0.1883	42.8	38.54	159.04	4.31	10.79
Emulsogen SF 8	0.32	39.89	59.54	102.68	2.79	11.54
Лейканол LBA-2	0.190	40.0	37.67	172.4	4.41	10.8

H_2O –ЭД-20–Emulsogen LCN-287 эмульсии второго рода не образуются.

Исследования показали, что гранулометрический состав и устойчивость эмульсий зависят от количественного содержания в них неионных поверхностно-активных веществ (табл. 3).

При высокой ($1 \cdot 10^{-1}$ моль·л⁻¹) и малой ($0.3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹) концентрациях неионных поверхностно-активных веществ эмульсии ЭД-20 неустойчивы к коалесценции и практически полностью расслаиваются через достаточно короткий промежуток времени после получения. Наиболее устойчивыми

являются эмульсии, содержащие $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287 и $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ ОС-20.

Повышение концентрации ОС-20 в эмульсиях до $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ и Emulsogen LCN-287 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ приводит к увеличению по абсолютной величине ζ -потенциала (табл. 4). Известно [7], что чем выше величина ζ -потенциала, тем больше энергия отталкивания частиц и более устойчива эмульсия.

Были проведены исследования гранулометрического состава и устойчивости эмульсий в зависимости от количественного содержания в них смолы

Таблица 3
Характеристика устойчивости 60%-ных эмульсий ЭД-20

Поверхностно-активное вещество	Концентрация поверхностно-активного вещества, моль·л ⁻¹	Характеристика водных эмульсий	Размер капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мкм	Содержание капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мас%
Emulsogen LCN-287	$0.3 \cdot 10^{-5}$	Расслоение после получения	100–250	100
	$3 \cdot 10^{-4}$	То же	60–100	40
			100–250	60
	$5 \cdot 10^{-3}$	Устойчива в течение 4 ч, время полного оседания 9 сут	0.1–5	60
			5–40	30
			40–250	10
	$1 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 7 сут, время полного оседания 14 сут	0.1–5	77
			5–40	18
			40–250	5
	$5 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 1 сут, время полного оседания 5 сут	0.1–5	50
5–40			30	
40–250			20	
$1 \cdot 10^{-1}$	Расслоение через несколько минут после получения	60–80	10	
		80–100	40	
		100–250	50	
ОС-20	$0.3 \cdot 10^{-5}$	Расслоение после получения	100–250	100
	$3 \cdot 10^{-4}$	Устойчива в течение 2 ч, время полного оседания 4 сут	0.1–5	50
			5–40	15
			40–250	35
	$5 \cdot 10^{-3}$	Устойчива в течение 6 сут, время полного оседания 12 сут	0.1–5	65
			5–40	32
			40–250	3
	$1 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 5 сут, время полного оседания 8 сут	0.1–5	62
			5–40	33
			40–250	5
$5 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 0.5 сут, время полного оседания 3 сут	0.1–5	48	
		5–40	30	
		40–250	2	
$1 \cdot 10^{-1}$	Расслоение после получения	60–80	25	
		80–250	75	

Таблица 4
 Электрокинетические характеристики эмульсий смолы ЭД-20

Неионное поверхностно-активное вещество	Содержание неионного поверхностно-активного вещества в эмульсиях, моль·л ⁻¹	Электрокинетический ζ-потенциал, мВ
Emulsogen LCN-287	3·10 ⁻⁴	-15.5
	5·10 ⁻³	-28.4
	1·10 ⁻²	-32.1
	5·10 ⁻²	-22.5
	1·10 ⁻¹	-16.7
ОС-20	3·10 ⁻⁴	-15.0
	5·10 ⁻³	-31.8
	1·10 ⁻²	-30.8
	5·10 ⁻²	-19.6
	1·10 ⁻¹	-13.9

ЭД-20 (табл. 5). Повышение концентрации эпоксидной смолы в эмульсиях до 60 мас% приводит к некоторому увеличению их устойчивости, дальнейшее повышение содержания смолы до 90 мас% ведет к увеличению полидисперсности систем и ухудшению их устойчивости.

Эмульсии, содержащие 75–90 мас% ЭД-20, более структурированы, менее подвижны. Наименее полидисперсные системы образуются при содержании смолы ЭД-20 60 мас% и 1·10⁻² моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287 или 5·10⁻³ моль·л⁻¹ ОС-20. В них капли смолы имеют форму, близкую к сферической (рис. 2, *е, м*), в отличие от 40 (рис. 2, *г, к*), 50 (рис. 2, *д, л*) и 75 мас% (рис. 2, *ж, н*) эмульсий, в которых наряду с каплями сферической формы присутствуют и капли овальной формы. При концентрации смолы 85 (рис. 2, *з, о*) и 90 мас% (рис. 2, *и, п*) капли деформируются и приобретают конфигурацию многогранника (полиэдра).

В эмульсиях системы Н₂О–ЭД-20–Emulsogen LCN-287, содержащих от 40 до 90 мас% смолы, наблюдаются аномалии вязкости, проявляющиеся в наличии максимумов на кривых течения (рис. 4, *а, б*), причем при повышении содержания смолы в эмульсиях проявление дилатантных явлений в них усиливается.

Эмульсии ЭД-20, полученные с применением ОС-20 при концентрации в них смолы 40 и 60 мас%, при скоростях сдвига 50–60 с⁻¹ приобретают свойства, характерные для ньютоновских жидкостей, что свидетельствует о низкой прочности образующейся коагуляционной структуры и высокой подвижности системы, что является положительным фактором для пленкообразующих веществ (рис. 4, *в*).

Исследования показали, что эмульсии, полученные путем эмульгирования эпоксидных смол марок CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530, NPEL 127, NPEL 128, CHS-EPOXY 211 и CHS-EPOXY 301 в присутствии ОС-20 двумя методами эмульгирования при температурах 20–50°C, расслаиваются практически сразу после приготовления.

В эмульсиях, полученных как прямым методом, так инверсией фаз при температуре 20°C в присутствии 1·10⁻² моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287 и 60 мас% эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520, признаки расслоения появляются спустя 2 сут, время полного оседания эмульсий — 4 сут. Причина малой устойчивости данных эмульсий — их грубодисперсность. В эмульсиях присутствуют капли смолы размером от 40 до 250 мкм, преобладающей фракцией является 40–80 мкм. Капли смолы в таких эмульсиях полиэдрические, местами слипшиеся между собой (рис. 5, *а*).

Эмульгирование смолы CHS-EPOXY 520 при температуре 50°C двумя вышеуказанными методами способствует получению более устойчивых к коалесценции эмульсий. В полученной как прямым методом, так и инверсией фаз при температуре 50°C эмульсии оптимального состава: 60 мас% эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520, 1·10⁻² моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287, остальное — вода — признаков коалесценции не наблюдалось в течение более продолжительного времени (7 сут). Эмульсия является менее полидисперсной: в ней содержатся капли смолы размером 0.1–15 мкм — 67%, 15–40 мкм — 30%, 40–250 мкм — 3%. В эмульсии присутствуют капли сферической и овальной формы (рис. 5, *б*). Время полного оседания эмульсии 10 сут.

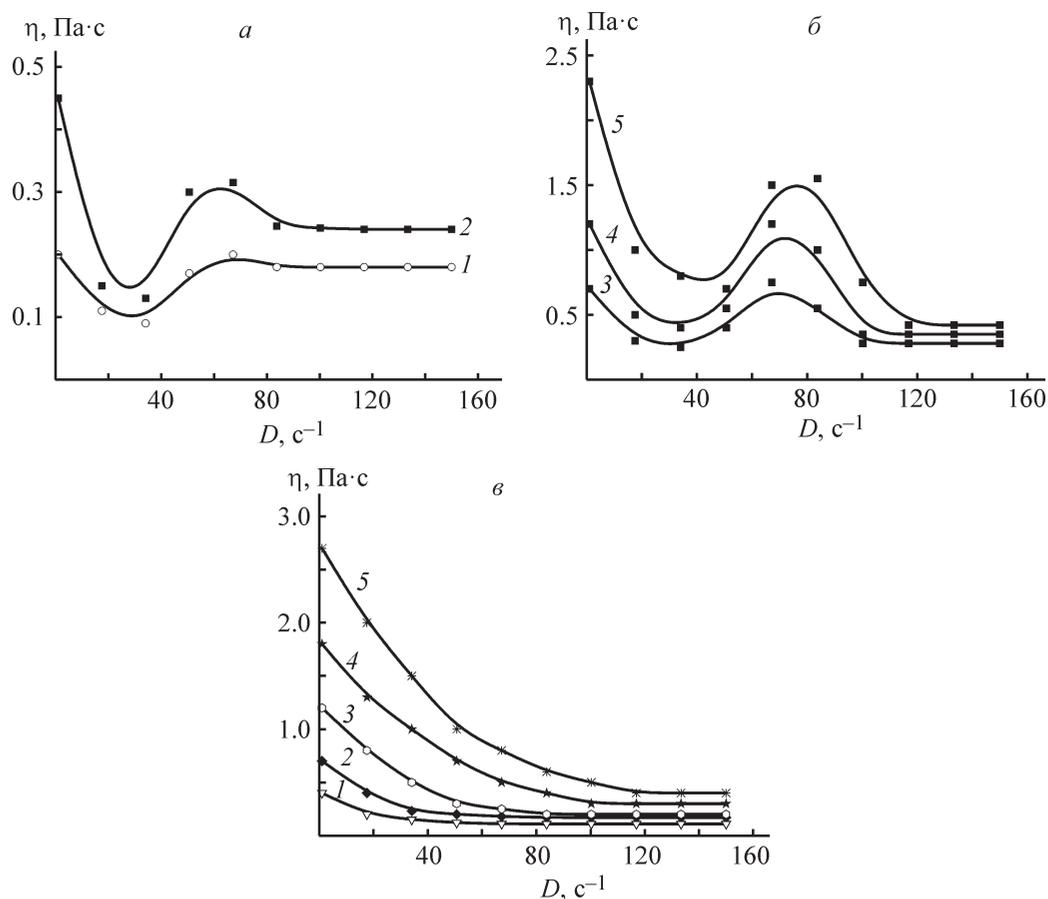


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (а–в) от скорости сдвига для эмульсий систем H_2O –ЭД-20–Emulsogen LCN-287 (а, б) и H_2O –ЭД-20–OC-20 (в), полученных с различным содержанием смолы (мас%): 1 — 40, 2 — 60, 3 — 75, 4 — 85, 5 — 90.

Концентрация эмульгаторов в эмульсиях (моль·л⁻¹): Emulsogen LCN-287 — $1 \cdot 10^{-2}$, OC-20 — $5 \cdot 10^{-3}$.

Рентгенофазовый анализ исходной эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520 показал присутствие в ней кристаллических фаз (рис. 6, а).

Согласно данным РФА, степень кристалличности смолы CHS-EPOXY 520 составляет 67%. Данная смола становится рентгеноаморфной после ее нагрева до температуры 50°C и выдержки при данной температуре 30 мин (рис. 6, б). Следует отметить, что, согласно данным рентгенофазового анализа, смолы марок ЭД-20 (рис. 6, в) и CHS-EPOXY 530 (рис. 6, г) рентгеноаморфны, склонности к кристаллизации у данных смол в процессе их хранения не наблюдается.

Исследования показали, что прямым методом эмульгирования получить водную эмульсию на основе смолы марки CHS-EPOXY 530 не представляется возможным. Данная смола хорошо эмульгируется методом инверсии фаз при температуре 40°C. На тройной диаграмме составов можно выделить две основные области поведения эмульсий: область отсутствия эмульгирования (на рис. 7 отмечена тре-

угольниками) и область составов эмульсий «масло в воде» (на рис. 7 отмечена кружками).

При концентрации смолы CHS-EPOXY 530 15–90 мас% в присутствии 0.5–3.5 мас% (что соответствует $0.3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль·л⁻¹) Emulsogen LCN-287 при температуре эмульгирования 40°C образуются эмульсии «масло в воде» (рис. 7), менее 15 мас% — не образуются (рис. 7). Эмульсии при концентрациях данной смолы менее 40 мас% быстро расслаиваются на фазы. Эмульсии на основе смолы CHS-EPOXY 530 при ее оптимальной концентрации 60 мас% в присутствии 4 мас% (или $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) Emulsogen LCN-287 устойчивы в течение 10 сут, время их полного оседания 16 сут. В данной эмульсии содержатся капли смолы размером от 0.1 до 250 мкм, преобладающей является фракция 0.1–5 мкм (82%).

Проведенные исследования показали, что в результате прямого эмульгирования при 20–40°C эпоксидной смолы марки NPEL 128 при ее концентрации 10–90 мас% в присутствии $0.3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$,

Таблица 5
Характеристика устойчивости эмульсий на основе смолы ЭД-20

Неионное поверхностно-активное вещество и его концентрация, моль·л ⁻¹	Концентрация эпоксидной смолы, %	Тип водных эмульсий и характеристика их устойчивости	Размер капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мкм	Содержание капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мас%
Emulsogen LCN-287, 1·10 ⁻²	40	«масло в воде», устойчива в течение 1 сут	20	10
			250	90
	50	«масло в воде», устойчива в течение 2 сут	7–40	80
			40–250	20
	60	«масло в воде», устойчива в течение 7 сут	0.1–5	77
			5–40	18
			40–250	5
75	«масло в воде», устойчива в течение 5 сут	3–10	5	
		10–40	75	
		40–250	20	
85	«масло в воде», устойчива в течение 0.5 сут	10–40	40	
		40–250	60	
90	«масло в воде», устойчива в течение 0.2 сут	30–250	100	
OC-20, 5·10 ⁻³	40	«масло в воде», расслоение через несколько часов после получения	100–250	100
	50	«масло в воде», устойчива в течение 1 сут	10–40	85
			40–250	15
	60	«масло в воде», устойчива в течение 6 сут	0.1–5	65
			5–40	32
			40–250	3
75	«вода в масле» + «масло в воде», устойчива в течение 1 сут	5–40	65	
		40–250	35	
85	«вода в масле», расслоение через несколько часов после получения	40–60	80	
		60–250	20	
90	«вода в масле», расслоение через несколько часов после получения	80–100	40	
		100–250	60	

1·10⁻², 5·10⁻², 1·10⁻¹ моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287 образуются неустойчивые к коалесценции эмульсии, которые практически полностью расслаиваются через несколько минут после получения, при этом наблюдается выпадение масляной фазы.

Метод инверсии фаз позволяет получить в присутствии 1·10⁻² моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287 при концентрации 50–60 мас% смолы NPEL 128 и температуре 40°С эмульсии, более агрегативно устойчивые, которые сохраняют стабильность в течение 5 и 7 сут соответственно, время их полного оседания — 10 и 14 сут. В данных эмульсиях содержатся капли смолы

размером 0.1–5 мкм — 75 и 78%, 5–40 мкм — 15 и 19%, 40–250 мкм — 8 и 3% соответственно.

В результате как прямого метода эмульгирования, так и инверсии фаз при температуре 40°С эпоксидной смолы марки NPEL 127 при ее оптимальной концентрации 60 мас% в присутствии 1·10⁻² моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287 образуются эмульсии, время устойчивости которых составляет 8 сут, время полного оседания — 15 сут. Размер частиц (капель смолы) в эмульсиях составляет 0.1–250 мкм, причем преобладает фракция размером 0.1–5 мкм (80%). Эмульсии при других концентрациях данной смолы, содер-

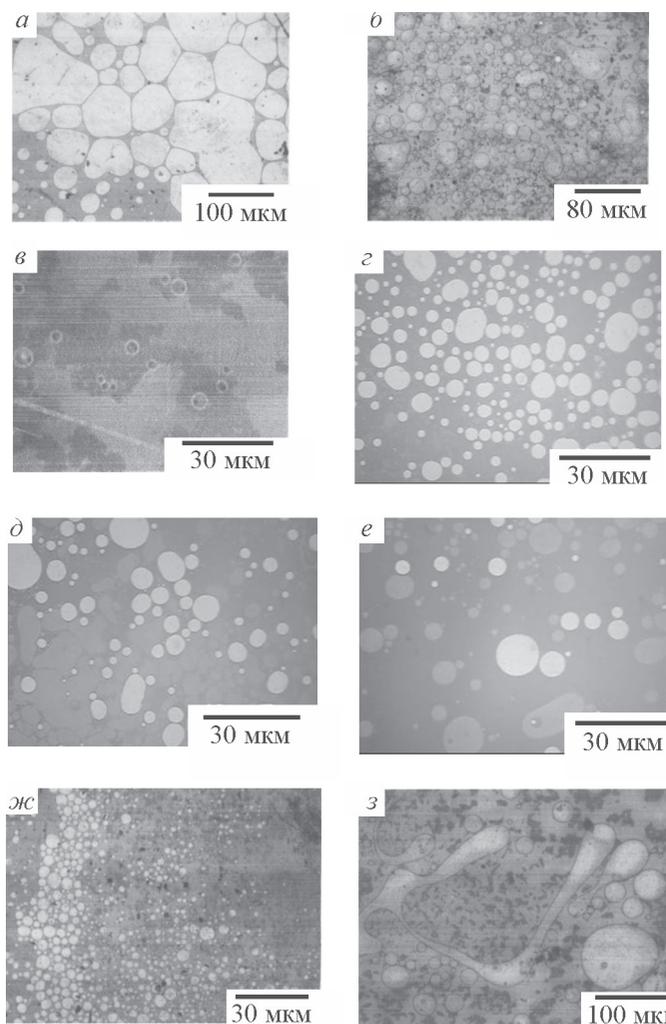


Рис. 5. Изображения капель эпоксидной смолы в водных эмульсиях систем H_2O –эпоксидная смола–Emulsogen LCN-287 (*a, б*) и H_2O –эпоксидная смола–Emulsogen LCN-287–водная дисперсия полимера (*в–з*).

Марка смолы: CHS-EPOXY 520 (*a, б, ж, з*), ЭД-20 (*в–е*); водной дисперсии полимера: Plectol 510 (*в, ж, з*), Rhodorsil 878 (*г*), Lipaton X 6030 (*д*), DL 950 (*е*).

Состав эмульсий: 60 мас% эпоксидной смолы, 1% водной дисперсии полимера, $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ Emulsogen LCN-287, остальное — вода. Температура эмульгирования (°C): 20 (*a, в–е*), 50 (*б, ж, з*); время эмульгирования 20 мин.

жащие такое же количество неионного поверхностно-активного вещества, являются менее устойчивыми (табл. 6).

Эмульсии всех исследуемых смол в присутствии неионных поверхностно-активных веществ являются полидисперсными (0.1–250 мкм, преобладающая фракция 0.1–5 мкм) и характеризуются относительно малой устойчивостью (не более 7–12 сут), время их полного оседания вплоть до выделения масляной фазы составляет 10–20 сут

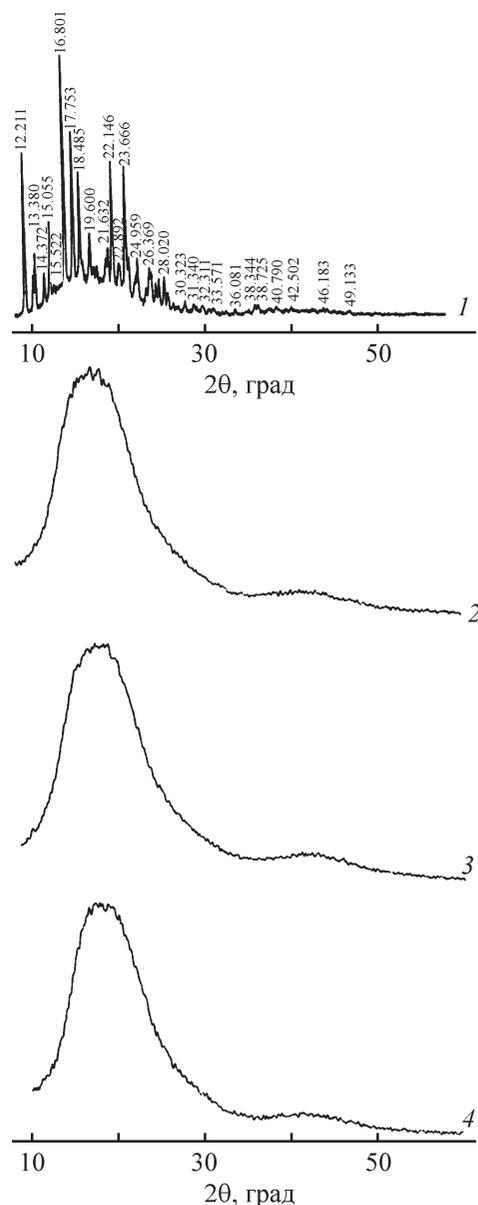


Рис. 6. Рентгенограммы образцов смол CHS-EPOXY 520 (исходной) (1), CHS-EPOXY 520 после термообработки при 50°C в течение 30 мин (2) и исходных ЭД-20 (3) и CHS-EPOXY 530 (4).

(табл. 7). В процессе проведения дальнейших исследований была изучена возможность повышения стабильности водной эмульсии эпоксидной смолы оптимального состава (табл. 8) с применением твердых микрочастиц органического происхождения (синтетических водных дисперсий полимеров).

Содержание стабилизатора варьировали в интервале 0.5–5 мас% по отношению к эпоксидной смоле. Стабилизаторы вводили непосредственно после стадии эмульгирования смол при скорости вращения

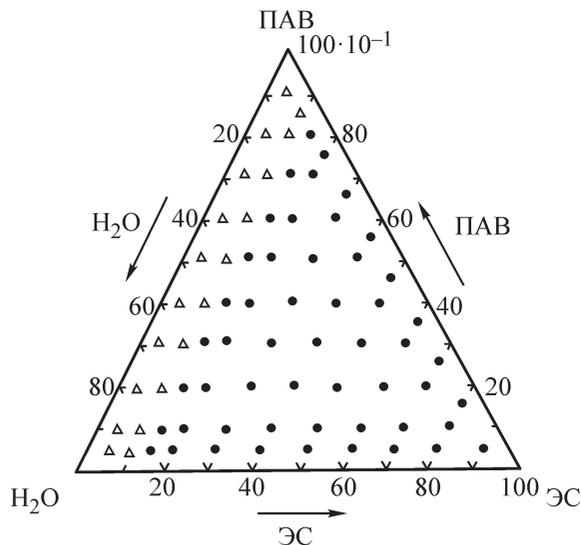


Рис. 7. Диаграмма составов эмульсий (мас%), полученных методом инверсии фаз при 40°C на основе системы H₂O–CHS–EPOXY 530–Emulsogen LCN-287 при времени эмульгирования 20 мин.

Область, отмеченная треугольниками, — область отсутствия эмульгирования; черными кружками — область составов прямых эмульсий «масло в воде».

мешалки 2.8 м·с⁻¹. Введение в эпоксидные системы водных дисперсий полимеров в количестве 0.5% существенного влияния на их стабильность не оказывает, 1–4% — приводит к получению устойчивых в процессе хранения эмульсий, 5% — ухудшает их стабильность.

Характеристикой эффективности действия водной дисперсии полимера на устойчивость водных эмуль-

сий эпоксидной смолы можно считать размер частиц (капель смолы) эмульсий (табл. 9).

Введение в эпоксидную эмульсию водных дисперсий полимеров способствует повышению стабильности эмульсий в процессе их хранения. Следует отметить, что присутствие в эмульсии Plextol 510 оказывает значительно большее стабилизирующее действие, чем водной дисперсии полимера другой химической природы. При этом эмульсии, полученные в присутствии Emulsogen LCN-287 и стабилизированные вышеуказанными водными дисперсиями полимеров, отличаются большей устойчивостью по сравнению с эмульсиями, полученными в присутствии ОС-20 и стабилизированными теми же водными дисперсиями полимеров.

Эмульсия ЭД-20, стабилизированная Plextol 510, состоит из капель смолы округлой формы (рис. 5, в). Использование в качестве стабилизаторов Rhodorsil 878 (рис. 5, з), Lipaton X 6030 (рис. 5, д) и DL 950 (рис. 5, е) приводит к образованию более грубодисперсных систем, состоящих из сферических или овальных глобул и агломератов.

Высокую стабилизирующую активность при получении эмульсии системы H₂O–ЭД-20–Emulsogen LCN-287 проявляет дисперсия полимера Plextol 510 (рис. 8, кривая 4). Стабилизированные данными полимерными частицами эмульсии хранятся в течение 12 мес без видимых признаков расслоения. Стабилизирующее действие, хотя и менее значительное, чем Plextol 510, проявляют и микрочастицы Rhodorsil 878 (рис. 8, кривая 3). Таким образом, водные дисперсии полимеров стабилизируют эмуль-

Таблица 6
Характеристики водных эмульсий

Марка смолы	Метод эмульгирования эпоксидной смолы в воде в присутствии эмульгатора	Температура эмульгирования смол, °С	Тип водных эмульсий для диапазона концентраций эпоксидной смолы в присутствии Emulsogen LCN-287	Тип водных эмульсий для диапазона концентраций эпоксидной смолы в присутствии ОС-20
ЭД-20	Прямой или инверсии фаз	20	«масло в воде» — 15–90%	«масло в воде» — 15–60% «вода в масле» + «масло в воде» — 75% «вода в масле» — 85–90%
NPEL 127	Прямой или инверсии фаз	40	«масло в воде» — 15–90%	—
NPEL 128	Инверсии фаз	40	«масло в воде» — 15–90%	—
CHS-EPOXY 520	Прямой или инверсии фаз	50	«масло в воде» — 15–90%	—
CHS-EPOXY 530	Инверсии фаз	40	«масло в воде» — 15–90%	—

Таблица 7
Характеристика устойчивости эмульсий

Марка смолы	Тип и оптимальная концентрация неионных поверхностно-активных веществ в водных эмульсиях, их гранулометрический состав и преобладающая фракция, мкм				Оптимальная концентрация эпоксидной смолы в водных эмульсиях, мас%
	Emulsogen LCN-287 $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$		OC-20 $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$		
	период устойчивости водных эмульсий, сут	период полного оседания водных эмульсий, сут	период устойчивости водных эмульсий, сут	период полного оседания водных эмульсий, сут	
ЭД-20	7 0.1–250, 0.1–5 (77%)	14	6 0.1–250, 0.1–5 (65%)	12	60
NPEL 127	8 0.1–250, 0.1–5 (80%)	15	—	—	60
NPEL 128	7 0.1–250, 0.1–5 (78%)	14	—	—	60
CHS-EPOXY 520	7 0.1–250, 0.1–15 (67%)	10	—	—	60
CHS-EPOXY 530	10 0.1–250, 0.1–5 (82%)	16	—	—	60

сию в следующем ряду: Plextol 510 > Rhodorsil 878 > Lipaton X 6030 > DL 950, где каждая последующая водная дисперсия полимера стабилизирует эмульсию меньше, чем предыдущая.

Наиболее высокой стабилизирующей способностью обладают полимерные дисперсии, имеющие

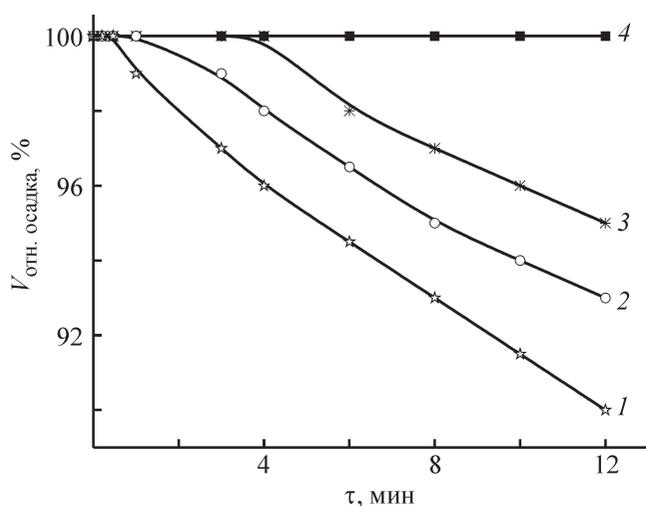


Рис. 8. Кинетические кривые оседания эмульсий системы H_2O –ЭД-20–Emulsogen LCN-287, стабилизированных водными дисперсиями полимеров: 1 — DL 950, 2 — Lipaton X 6030, 3 — Rhodorsil 878, 4 — Plextol 510.

Содержание водных дисперсий полимеров — 1 мас%.

более высокий по абсолютной величине ζ -потенциал — Plextol 510 (–35.3 мВ), Rhodorsil 878 (–29.8 мВ) и наиболее гидрофильные. При введении в эмульсии водных дисперсий полимеров наблюдается повышение по абсолютной величине их ζ -потенциала по сравнению с исходными эмульсиями, ζ -потенциал, которых равен –32.1 мВ в присутствии Emulsogen LCN-287 и –31.8 мВ — OC-20. Следовательно, устойчивость стабилизированных эпоксидных эмульсий находится в корреляции с величиной ζ -потенциала (табл. 10).

Эмульсии эпоксидных смол относятся к неньютоновским жидкостям со значительной зависимостью вязкости от скорости сдвига. Эмульсии с содержанием Emulsogen LCN-287 $5 \cdot 10^{-2}$ (рис. 9, кривая 1) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ (кривая 3) характеризуются более низкой вязкостью (0.10 и 0.20 Па \cdot с соответственно) в области малых скоростей сдвига. С увеличением скорости сдвига (D_T) на всех кривых течения нестабилизированных эмульсий наблюдаются эффекты возрастания вязкости, которые следует, по-видимому, трактовать как дилатансию среды [8]. Физическая природа этого явления объясняется следующим образом. Предполагается, что в этих относительно устойчивых системах частицы собраны в плотные небольшие агрегаты, разделенные прослойкой воды, в которой они перемещаются относительно свободно.

Таблица 8
Водные эмульсии оптимального состава

Марка смолы	Марка неионного поверхностно-активного вещества, моль·л ⁻¹	
	Emulsogen LCN-287	OC-20
ЭД-20	1·10 ⁻²	—
ЭД-20	—	5·10 ⁻³
NPEL 127	1·10 ⁻²	—
NPEL 128	1·10 ⁻²	—
CHS-EPOXY 520	1·10 ⁻²	—
CHS-EPOXY 530	1·10 ⁻²	—

С ростом D_T агрегаты разрушаются и частицы образуют новую структурную сетку с более высокими прочностью и сопротивлением сдвигу.

Введение в эмульсию водной дисперсии Plextol 510 изменяет вид кривой течения — отсутству-

ет эффект дилатансии (рис. 9, кривая 4). Величина начальной вязкости эмульсии при $D_T = 1 \text{ с}^{-1}$ составляет 0.78 Па·с, конечной — 0.073 Па·с. Высокая вязкость эмульсии при низкой скорости сдвига обеспечивает хорошую ее устойчивость к седиментации.

Таблица 9
Гранулометрический состав и устойчивость эмульсий ЭД-20

Водная дисперсия полимера	Неионное поверхностно-активное вещество	Размер капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мкм	Содержание капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мас%	Характеристика эмульсий
Plextol 510	Emulsogen LCN-287	0.1–3	79	Проявление признаков коалесценции после 12 мес хранения
		3–7	21	
Rhodorsil 878	Emulsogen LCN-287	0.1–3	72	Проявление признаков коалесценции после 4 мес хранения
		3–20	28	
Lipaton X 6030	Emulsogen LCN-287	0.1–3	60	Проявление признаков коалесценции после 1 мес хранения
		5–40	40	
DL 950	Emulsogen LCN-287	0.1–3	18	Проявление признаков коалесценции после 14 сут хранения
		3–40	73	
		40–80	9	
Plextol 510	OC-20	0.1–3	68	Проявление признаков коалесценции после 6 мес хранения
		3–7	32	
Rhodorsil 878	OC-20	0.1–3	60	Проявление признаков коалесценции после 3 мес хранения
		3–20	40	
Lipaton X 6030	OC-20	0.1–3	52	Проявление признаков коалесценции после 14 сут хранения
		5–40	48	
DL 950	OC-20	0.1–3	10	Проявление признаков коалесценции после 7 сут хранения
		3–40	64	
		40–80	26	
—	Emulsogen LCN-287	0.1–5	77	Устойчива в течение 7 сут, время полного оседания 14 сут
		5–40	18	
		40–250	5	
—	OC-20	0.1–5	65	Устойчива в течение 6 сут, время полного оседания 12 сут
		5–40	32	
		40–250	3	

Стабилизация эпоксидных эмульсий смол импортного производства водной дисперсией Plextol 510 также способствует получению мелкодисперсных систем (табл. 11).

Эмульсия CHS-EPOXY 520, стабилизированная Plextol 510, устойчива при хранении в течение 2 мес после ее получения, по истечении которых наблюдается расслоение эмульсии.

В процессе хранения происходит слияние капель смолы и уменьшение дисперсности эмульсии (рис. 5). Можно предположить, что склонность к кристаллизации эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520 является наиболее вероятной причиной снижения устойчивости эмульсии на ее основе.

Эмульсии, полученные на основе эпоксидных смол марок NPEL 127, NPEL 128, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530, в отличие от индивидуальных смол (рис. 3, б, в) являются структурированными жидкообразными системами, относящимися к неньютоновским жидкостям со значительной зависимостью вязкости от скорости сдвига. Эмульсия, полученная на основе смолы CHS-EPOXY 530, при $D_r = 1 \text{ с}^{-1}$ характеризуется относительной максимальной вязкостью ($\eta_{\text{отн. max}}$) неразрушенной структуры, равной 5 Па·с (рис. 3, д, кривая 4). Эмульсии других смол

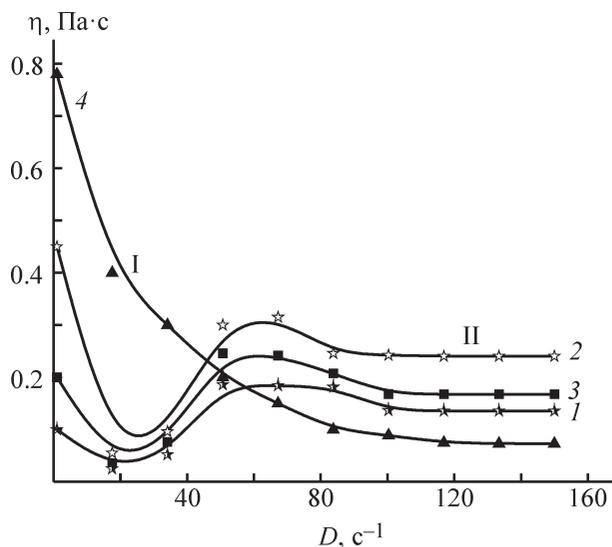


Рис. 9. Зависимость вязкости эмульсий на основе ЭД-20 при содержании смолы 60 мас% от скорости сдвига. Концентрация Emulsogen LCN-287: 1 — $5 \cdot 10^{-2}$, 2 — $1 \cdot 10^{-2}$, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$, 4 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; содержание Plextol 510 — 1 мас% (4).

при малых скоростях сдвига характеризуются более высокой $\eta_{\text{отн. max}}$. Так, при $D_r = 1 \text{ с}^{-1}$ для эмульсии, содержащей смолу CHS-EPOXY 520, характерно уве-

Таблица 10

Электрокинетические характеристики исследуемых водных дисперсий полимеров и эмульсий
Содержание в эмульсиях водной дисперсии полимера составляет 1 мас%

Объект исследования	Электрокинетический ζ -потенциал, мВ
Исходные водные дисперсии полимеров	
Plextol 510	-35.3
Rhodorsil 878	-29.8
Lipaton X 6030	-22.5
DL 950	-14.8
60%-ные водные эмульсии без стабилизации	
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H ₂ O	-32.1
ЭД-20-OC-20-H ₂ O	-31.8
60%-ные водные эмульсии, стабилизированные водными дисперсиями полимеров	
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H ₂ O-Plextol 510	-38.6
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H ₂ O-Rhodorsil 878	-37.32
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H ₂ O-Lipaton X 6030	-35.25
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H ₂ O-DL 950	-34.24
ЭД-20-OC-20-H ₂ O-Plextol 510	-36.42
ЭД-20-OC-20-H ₂ O-Rhodorsil 878	-34.12
ЭД-20-OC-20-H ₂ O-Lipaton X 6030	-32.45
ЭД-20-OC-20-H ₂ O-DL 950	-30.87

Таблица 11
Гранулометрический состав и устойчивость эмульсий смол импортного производства

Смола в водной эмульсии	До стабилизации		После стабилизации Plextol 510	
	гранулометрический состав водных эмульсий, мкм	устойчивость, сут	гранулометрический состав водных эмульсий, мкм	устойчивость, мес
CHS-EPOXY 520	0.1–15 (67%) 15–250 (33%)	7	0.1–3 (88%) 3–7 (12%)	2
NPEL 127	0.1–5 (80%) 5–250 (20%)	8	0.1–3 (92%) 3–7 (8%)	не менее 12
NPEL 128	0.1–5 (78%) 5–250 (22%)	7	0.1–3 (90%) 3–7 (10%)	не менее 12
CHS-EPOXY 530	0.1–5 (82%) 5–250 (18%)	10	0.1–3 (89%) 3–7 (11%)	не менее 12

Примечание. Содержание в эмульсиях Plextol 510 составляет 1 мас%, смолы — 60 мас%.

личение этой характеристики до 8 Па·с (рис. 3, д, кривая 3), NPEL 127 — 4000 (рис. 3, з, кривая 2), NPEL 128 — 7000 (рис. 3, з, кривая 1). Для всех исследованных эмульсий данных смол характерно смещение кривых вязкости в сторону больших скоростей сдвига. При этом максимальное разрушение и переход к ньютоновскому течению для водных эмульсий CHS-EPOXY 530 наблюдается при скорости сдвига 67.22 с^{-1} (рис. 3, д, кривая 4), CHS-EPOXY 520 — при 133.4 с^{-1} (рис. 3, д, кривая 3), NPEL 127 — при 83.78 с^{-1} (рис. 3, з, кривая 2), NPEL 128 — при 103.4 с^{-1} (рис. 3, з, кривая 1).

Выводы

Показано, что индивидуальная смола ЭД-20 способна образовывать малоустойчивые эмульсии в воде 2-го рода в отличие от ее импортных аналогов.

Смолы ЭД-20 при 20°C, NPEL 127 при 40°C и CHS-EPOXY 520 при 50°C хорошо эмульгируются как прямым методом, так и методом инверсии фаз, остальные смолы эмульгируются исключительно методом инверсии фаз при 40°C. Чем выше по абсолютной величине ζ -потенциал эмульсий, тем более они устойчивы. В присутствии Emulsogen LCN-287 в широком диапазоне концентраций всех исследуемых смол (15–90 мас%) образуются эмульсии только «масло в воде»; ОС-20 при содержании ЭД-20 85 и 90 мас% — эмульсии «вода в масле», 75 мас% — «масло в воде» и «вода в масле», 15–60 мас% — «масло в воде». Высококонцентрированные эмульсии, содержащие 85 и 90 мас% эпоксидной смолы, являются полиэдрическими и неустойчивыми, малоконцентрированные — содержащие менее 40 мас% смолы — также неустойчивыми.

Увеличение в системе H_2O –ЭС-Emulsogen LCN-287 концентрации смолы до 90 мас% приводит к усилению аномальных явлений, тем самым способствуя ухудшению эмульгирования и повышению энергетических затрат на него, а также усилению коалесценции системы. Эмульсии, полученные с применением ОС-20, содержащие 40 и 60 мас% эпоксидной смолы, являются менее структурированными, более подвижными по сравнению с эмульсиями, содержащими 75–90 мас%. Дилатантные явления в данных эмульсиях отсутствуют. Исследуемые жидкие смолы импортного производства являются ньютоновскими жидкостями, а эмульсии на их основе — неньютоновскими.

Установлено, что полученные водные эмульсии всех исследуемых смол в присутствии неионных поверхностно-активных веществ полидисперсны (0.1–250 мкм, преобладающая фракция 0.1–5 мкм) и характеризуются относительно малой устойчивостью (не более 7–12 сут), время их полного оседания 10–20 сут.

Обнаружен эффект стабилизации водных эмульсий системы H_2O –эпоксидная смола–неионное поверхностно-активное вещество твердыми микрочастицами диаметром 0.12–0.15 мкм органической природы (синтетическими водными дисперсиями полимеров). Он зависит от химической природы микрочастиц, их ζ -потенциала, ζ -потенциала эмульсий. По влиянию на прочность структуры эпоксидных эмульсий и их устойчивости водные дисперсии полимеров могут быть расположены в ряд Plextol 510 > Rhodorsil 878 > Lipaton X 6030 > DL 950. Стабилизация эпоксидных эмульсий Plextol 510 способствует снижению дисперсности частиц смолы, получению мелкодисперсных систем с преобладающей фракцией 0.1–

3 мкм и повышению их стабильности в процессе хранения.

Присутствие водных дисперсий полимеров снимает дилатантные явления в эмульсиях, способствуя тем самым улучшению эмульгирования, снижению энергетических затрат на него, а также повышению пленкообразующих свойств.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шинкарева Елена Владимировна, к.т.н., зав. отраслевой лабораторией лакокрасочных материалов, Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2832-4982>

Список литературы

- [1] *Dinissen T.* Водные эпоксидные связующие системы // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2008. № 1–2. С. 58–62.
- [2] *Мангушева Т. А., Верхованцев В. В., Хозин В. Г.* Выбор эмульгатора для противокоррозионных эпоксидных водно-дисперсионных красок // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1984. № 3. С. 5–8.
- [3] *Нуштаева А. В., Шумкина А. А.* Свойства эмульсий и свободных эмульсионных (водных) пленок, стабилизированных кремнеземом, модифицированным гексиламином // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 3. С. 359–365 [*Nushtaeva A. V., Shumkina A. A.* Properties of emulsions and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine modified silica // COLLOID J+. 2013. V. 75. N 3. P. 326–332. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13020129>].
- [4] *Верхоланцев В.* Малые добавки (аддитивы). Теория и практика. Часть III. Эмульгаторы // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1998. № 7. С. 8–10.
- [5] *Шинкарева Е. В., Кошевар В. Д., Пликус О. А.* Стабилизация водных эмульсий эпоксидного олигомера синтетическими латексами различной химической природы // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 8. С. 1348–1355 [*Shinkareva E. V., Koshevar V. D., Plikus O. A.* Effect of adsorption of nonionic surfactants on the stabilizing ability of latexes in preparation of epoxy emulsions // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 8. P. 1282–1288. <https://doi.org/10.1134/S1070427212080241>].
- [6] *Шинкарева Е. В., Шикунова Ю. В.* Влияние модификаторов на свойства и процесс отверждения водных эмульсий эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии сшивающего агента Epilink 701 // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 3. С. 363–374 [*Shinkareva E. V., Shikunova Yu. V.* Effect of modifiers on properties and curing of aqueous emulsions of ED-20 epoxy resin in the presence of Epilink 701 cross-linking agent // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 3. P. 426–437. <https://doi.org/10.1134/S1070427217030156>].
- [7] *Дерягин Б. В., Чураев М. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. С. 167.
- [8] *Малкин А. Я., Куличихин В. Г.* Дилатансия и динамическое стеклование концентрированных суспензий: состояние проблемы // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 3–10 [*Malkin A. Y., Kulichikhin V. G.* Shear thickening and dynamic glass transition of concentrated suspensions state of the problem // COLLOID J+. 2016. V. 78. N 1. С. 1–8. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16010105>].

СТИМУЛИРОВАННОЕ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРЕВРАЩЕНИЕ СМЕСИ ГУДРОНА И ЛИГНИНА В УГЛЕВОДОРОДЫ В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© М. В. Цодиков¹, А. В. Чистяков^{1,*}, Г. И. Константинов¹, С. А. Николаев^{1,2},
Р. С. Борисов¹, И. С. Левин¹, Ю. В. Максимов³, А. Е. Гехман¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 29

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

* E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 6 августа 2021 г.

После доработки 12 октября 2021 г.

Принята к публикации 29 ноября 2021 г.

Статья посвящена превращению гудрона и лигнина, модифицированного железом, под воздействием микроволнового излучения. Лигнин, содержащий 0.5 мас% Fe, поглощает около 80% подаваемого микроволнового излучения (2.45 ГГц), что приводило к быстрому повышению температуры в реакционной зоне с образованием плазмы. В ходе превращения смеси лигнина, содержащего 0.5 мас% Fe, с гудроном был получен широкий спектр газообразных и жидких углеводородов, среди которых количество легких углеводородов составило 75%. Твердый углеродный остаток, содержащий кластеры оксида железа(III), также характеризуется способностью поглощать микроволновое излучение, он использовался как катализатор и как генератор плазмы во 2-м цикле процесса превращения одного лишь гудрона под воздействием микроволнового излучения. Структура наноразмерных железосодержащих компонентов изучалась методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, что позволило описать их генезис.

Ключевые слова: плазменно-каталитическая конверсия; лигнин; микроволновое излучение; оксид железа; гудрон

DOI: 10.31857/S004446182110008X

В последнее время большое внимание уделяется развитию процессов переработки высокоустойчивых остаточных фракций нефтяного и растительно-го происхождения с целью получения на их основе компонентов топлив и газообразных энергоносителей [1, 2]. В процессах переработки нефти боль-

шое значение имеет фракционный состав исходной нефти. Традиционные процессы каталитического и гидрокрекинга не могут быть применены к нефтяным фракциям с температурой кипения выше 500°C. Следует отметить, что в тяжелых нефтях содержание высокомолекулярных фракций может достигать

40–50%, поэтому поиск эффективных способов переработки тяжелых фракций, таких как гудрон и мазут, представляется весьма актуальным. Кроме процесса коксования, в котором легкие углеводородные продукты являются побочными, до настоящего времени не разработаны эффективные процессы переработки остаточных нефтяных фракций в светлые продукты. В остаточных фракциях нефти содержится наибольшее количество устойчивых сернистых и азотистых гетероатомных соединений, а также, в высокой концентрации, металлы, отравляющие катализатор. Кроме того, высокомолекулярные углеводородные компоненты в процессах, протекающих при высоких температурах, способствуют интенсификации процессов образования коксовых отложений [3, 4].

Химические методы переработки термодинамически стабильных соединений, содержащихся в тяжелых нефтяных фракциях, могут быть применены к переработке растительного углеводородного сырья. Научные группы по всему миру активно разрабатывают эффективные подходы к переработке возобновляемых сырьевых ресурсов растительного происхождения, таких как продукты ферментативного брожения биомассы, селекционированные микроводоросли с повышенным содержанием липидов и содержащийся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях лигнин, представляющий собой трехмерный полимер с многовариантной структурой звеньев (молекулярная масса 1000–15 000 Да) и проявляющий высокую устойчивость к химическому и физическому воздействию [1, 5–9].

Лигнин является многотоннажным отходом, накапливаемым в остатках сельскохозяйственного производства, а также при переработке древесины в бумажно-целлюлозной промышленности. Анализ элементного состава лигнина показывает достаточно большое содержание водорода (до 6 мас%) и углерода (до 80 мас%), что позволяет рассматривать лигнин в качестве перспективного сырьевого источника для получения не только аренов, но также синтез-газа и водорода, являющихся ценными продуктами нефтехимии [6]. Переработка лигнина в ценные продукты нефтехимии сопряжена с такими сложностями, как его высокая термодинамическая стабильность, низкий выход целевых продуктов, большое количество отходов. Одним из возможных вариантов эффективной переработки лигнина является пиролиз.

При разработке эффективных процессов пиролиза органических субстратов рассматривается возможность применения воздействия микроволнового излучения [4, 10–15]. В этих работах пиролиз смешанного

лигнина проводился с целью получения углеводородов [13], глицерина и метанола [4], а также фенолов [14]. Стимулирование микроволновым излучением было успешно применено с целью деполимеризации молекул лигнина [15]. Во всех вышеуказанных работах [4, 10–15] отмечено увеличение степени превращения лигнина при воздействии микроволнового излучения по сравнению с процессом, проводимым при конвективном нагреве.

Ранее нами было показано, что в присутствии каталитических систем, характеризующихся большими диэлектрическими потерями, под действием микроволнового излучения в реакционном объеме достаточно быстро генерируется плазма, и в плазменно-каталитическом режиме протекают эффективное и скоростное разложение токсичных и техногенных загрязнений, а также эффективное превращение лигнина [16–18]. Было показано [16, 17], что воздействие микроволнового излучения на пористый углеродный адсорбент приводит к практически полному разложению 15% предварительно адсорбированных фосфорорганических соединений и битуминозной нефти. В последующих работах было показано, что формирование на поверхности лигнина небольшого количества наноразмерных частиц оксида железа(III) приводит к существенному возрастанию поглощения микроволнового излучения [19]. В плазменно-каталитическом режиме под воздействием микроволнового излучения интенсивно протекает углекислотный риформинг лигнина с образованием синтез-газа состава $H_2/CO \sim 1$, при этом конверсия органической массы лигнина достигает 65% за 25 мин облучения. Был разработан подход к глубокому превращению гудрона в светлые углеводородные продукты в присутствии железосодержащего углеродного катализатора, в результате чего достигнута конверсия гудрона более 80% [20].

Цель работы — изучение закономерностей совместного плазменно-каталитического превращения гудрона и лигнина, модифицированного наноразмерными железосодержащими кластерами, что обеспечивает эффективное поглощение электромагнитного излучения (КПД >90%) и генерирование плазмы в реакционной зоне.

Экспериментальная часть

В работе использовали гудрон Нижнекамского НПЗ, свойства которого приведены в [20]. Лигнин древесного происхождения предоставлен ООО «Кировский биохимический завод». Состав и основные характеристики лигнина приведены в [19].

Эксперименты по превращению совместной смеси гудрона и лигнина проводили при пропускании через реактор H_2 (марка А, ООО «Баллонгаз») на оригинальной лабораторной микроволновой установке (рис. 1), состоящей из магнетрона, генерирующего бегущую волну с частотой 2.45 ГГц, волновода, кварцевого реактора, установленного в волновод, и камеры поглощения остаточного излучения. Кварцевый реактор объемом 20 см³ погружен в волновод и соединен с системой ректификации образуемых кипящих фракций. Отбор фракций н.к.–150, 150–220 и 220–350°C происходит непрерывно в процессе превращения гудрона под воздействием микроволнового облучения.

В реактор загружали смесь лигнина и гудрона, взятых в равном соотношении по объему, масса гудрона составляла 31.46 г, масса лигнина — 4.37 г. В реакторе смесь была тщательно перемешана.

В процессе воздействия микроволновым излучением на реакцию массу через реактор подавали H_2 со скоростью 60 см³·мин⁻¹. Температура в реакционной зоне измерялась вольфрам-рениевой термопарой. Регулирование температуры осуществляли путем изменения тока магнетрона. Время эксперимента составляло 25 мин, так как ранее было установлено, что за 25 мин воздействия микроволнового излучения достигается максимальная глубина превращения лигнина [19] и гудрона с углеродным поглотителем

микроволнового излучения [20]. К кварцевому реактору была присоединена ректификационная система 7–9 для отбора фракций жидких продуктов (рис. 1). Твердая органическая масса, остающаяся после отгонки фракции, выкипающей до 350°C, переходит в жидкую фазу при температуре 60–70°C. При этой температуре органическая масса была отделена от углеродного остатка гидрогенизации, содержащего каталитическую систему. После проведения опыта и отделения органических продуктов превращения гудрона каталитическую систему подвергали экстракции спирто-бензольной смесью (30 мас% этанол х.ч., ООО «АминоСиб», 70 мас% бензол х.ч., Acros Organics) с целью отделения оставшейся органической фазы, высушивали и использовали в последующих циклах. Конверсию гудрона определяли весовым методом как $M_{\text{продуктов}}/M_{\text{исх. сырья}} \cdot 100$.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»). Анализ газообразных углеводородов проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 15% нанесенного сквалана; детектор — пламенно-ионизационный, элюент — He (марка 6.0, ООО «Баллонгаз»). Содержание H_2 , CH_4 , CO и CO_2 определяли с использованием насадочной колонки, заполненной углеродной фазой марки СКТ (ООО «НПФ «Мета-Хром»), и детектора

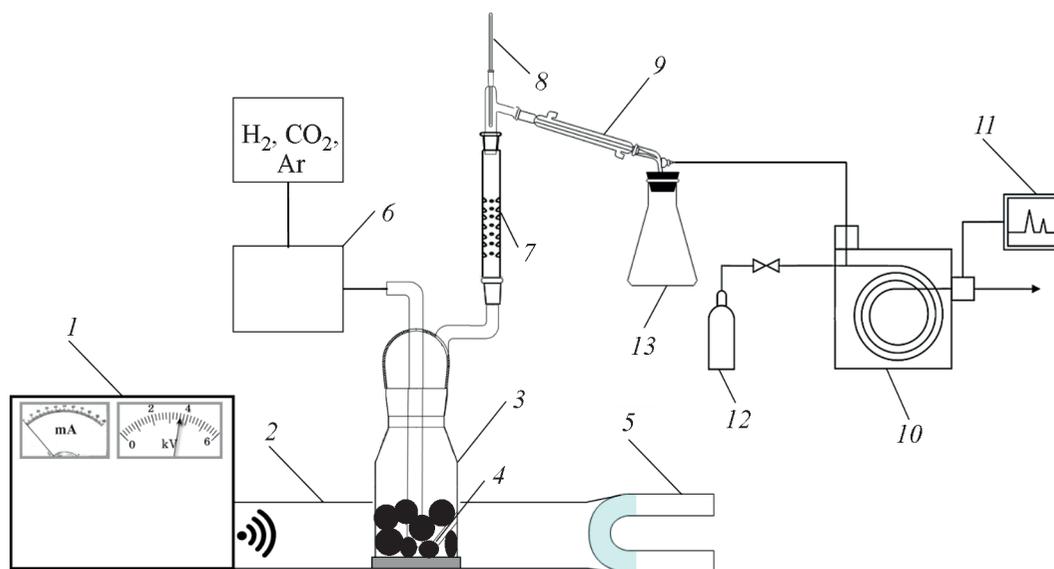


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

1 — блок управления магнетроном; 2 — волновод; 3 — кварцевый реактор, установленный на изоляторе (реакционная зона ограничена волноводом, черными кружками схематично показана загрузка субстрата); 4 — термопара; 5 — U-образный сосуд для поглощения остаточного микроволнового излучения; 6 — смеситель газовых потоков; 7 — дефлегматор; 8 — термометр; 9 — холодильник Либиха; 10 — хроматограф; 11 — компьютер для расшифровки хроматограмм; 12 — баллон с газом-носителем для хроматографа; 13 — пробоотборник для жидких продуктов.

по теплопроводности, в качестве элюента использовали Ar (ВЧ 4,8, ООО «Баллонгаз»).

Анализ отобранных в ходе проведения превращения гудрона жидких фракций проводили с помощью двумерного газового хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Используемые колонки: 1 — фаза Rxi-5Si1 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), 2 — фаза Rxi-17Si1 (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм). Условия разделения: газ-носитель — гелий, скорость потока через колонку — 1 мл·мин⁻¹, деление потока — 1:500, обдув инжектора (септы) — 3 мл·мин⁻¹, температура инжектора — 300°C; температурный режим 1-й печи — начальная температура 40°C (2 мин), нагрев со скоростью 3 град·мин⁻¹ до 320°C, выдержка 5 мин; температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи соответственно, время модуляции на модуляторе — 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника — 280°C, диапазон детектируемых масс — 35–520, скорость регистрации — 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF (Leco).

Состав фракции, выкипающей выше 350°C, исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры исходного гудрона и жидкого продукта переработки регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (кристалл ZnSe, 50 скан/с, разрешение 2 см⁻¹, диапазон 600–4000 см⁻¹, спектрометр IFS 66v/s Bruker). Спектр твердого образца регистрировали как в режиме пропускания (образец в смеси с порошком бромистого калия прессовали в виде таблетки), так и в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Фазовый состав твердых железосодержащих остатков исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны Cu_{Kα}-излучения 0.1542 нм) в режиме непрерывного θ–2θ сканирования в угловом диапазоне 2θ = 10°–90°. Режим работы рентгеновского источника 50 кВ и 100 мА, скорость сканирования 2 град·мин⁻¹. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2. Усредненный размер кристаллитов идентифицированной фазы определяли по уширению наблюдаемых дифракционных максимумов с использованием формулы Шеррера.

Микрофотографии образцов получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии на приборе ZEISS LEO 912 AB. Железосодержащие фазы идентифицировали при исследовании образцов в режиме дифракции [21]. Средний размер железосодержащих частиц неокруглой формы определяли путем вычисления эквивалентного диаметра, равного половине суммы наибольшей длины и наибольшей ширины частицы. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам проводили статистическую обработку выборки по 300 частицам [21].

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe получали на спектрометре электродинамического типа Wissel в интервале температур 16–300 К с использованием гелиевого криостата CCS-850, Janis с температурным контроллером компании Lake Shore Cryotronics (Model 332). Точность поддержания температуры была не менее 0.1 К. В качестве источника излучения использовался ⁵⁷Co(Rh) активностью 1.1 ГБк. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра магнитной сверхтонкой структуры металлического железа. Мессбауэровские спектры обрабатывали по стандартным программам методом наименьших квадратов (LOREN, ИХФ РАН; Normos Distribution, WissEl GmbH) в предположении лоренцевой формы линии.

Степень графитизации *g* рассчитывали по формуле [22]

$$g = (3.440 - d_{001}) / (3.440 - 3.354),$$

где 3.440 Å — межплоскостное расстояние углерода с турбостратной структурой; 3.354 Å — межплоскостное расстояние в бездефектном монокристалле графита; *d*₀₀₁ — межплоскостное расстояние, рассчитанное по формуле Вульфа–Брэгга из углового положения пика (002) на экспериментальной дифрактограмме с угловым положением 26.5°.

Обсуждение результатов

При воздействии микроволнового излучения исходный лигнин нагревается до 190°C (рис. 2, кривая 1), так как характеризуется низкой способностью к поглощению микроволнового излучения для генерирования плазмы в реакционном объеме. После нанесения на поверхность лигнина 0.5% Fe из ацетилацетонатного комплекса существенно повышается скорость роста температуры, интенсифицируются электрические пробои на поверхности лигнина, приводящие к генерированию плазмы в реакционном объеме, что характеризует повышение способности

железосодержащей системы к поглощению микроволнового излучения.

Исследование структуры железосодержащих компонентов на поверхности лигнина методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показало, что при нанесении 0.5% ацетилацетоната железа(III) формируются наноразмерные частицы оксида железа(III), образующие ковалентные связи с атомами кислорода поверхности лигнина [19]. В результате такая железосодержащая система проявляет высокую способность к поглощению микроволнового излучения и генерированию плазмы. Увеличение количества нанесенного железа на поверхности лигнина до 3.5% приводит к увеличению размера формирующихся на поверхности частиц оксида железа(III) и монотонному снижению способности системы к поглощению микроволнового излучения и соответственно снижению скорости нагрева системы в целом [19].

В течение 4-минутного облучения в интервале температур 100–450°C наблюдается интенсивное выделение продуктов превращения исходной смеси. После 20-минутного облучения при 450°C прекращается выделение продуктов крекинга и наблюдается резкое повышение температуры в реакционном объеме реактора. Снижение скорости роста температуры в процессе разложения смеси органических субстратов по сравнению со скоростью нагрева лигнина, содержащего 0.5% Fe (рис. 2), вероятно, вызвано интенсивным выделением в реакционный объем паров продуктов разложения, кипящих в наблюдаемом интервале температур. Конверсия смеси гудрона и лигнина составляет 75% (табл. 1).

Железосодержащий углеродный остаток превращения смеси гудрона и лигнина также характеризуется высокой способностью к поглощению микроволнового излучения. Динамика его нагрева при воздействии микроволнового излучения практически такая же, как у исходного лигнина, содержащего 0.5% железа. Это позволяет использовать твердый железосодержащий остаток первого цикла переработки смеси модифицированного железом лигнина и гудрона во 2-м цикле в качестве каталитической системы прямого разложения гудрона.

При облучении гудрона, в который был добавлен твердый железосодержащий остаток 1-го экспериментального цикла переработки смеси модифицированного железом лигнина и гудрона, наблюдается рост температуры, генерирование электрических пробоев и плазмы. Через ~4 мин наблюдается разложение гудрона с выделением светлых кипящих фракций, выкипающих до 220°C. Конверсия гудрона за 20 мин облучения составляет 70% (табл. 1).

Температурный режим реакционной зоны в процессе превращения гудрона и твердого железосодержащего остатка 1-го экспериментального цикла во 2-м цикле идентичен динамике изменения температуры превращения смеси гудрона и лигнина в 1-м цикле (рис. 3). Во 2-м каталитическом цикле в начальный промежуток времени (до 4 мин) при воздействии микроволнового излучения на систему гудрон–углеродный остаток 1-го цикла наблюдается резкий подъем температуры до 400°C, после чего, вероятно, начинается процесс крекинга углеводородов, содержащихся в гудроне, что приводит к замедлению роста температуры в реакционной зоне.

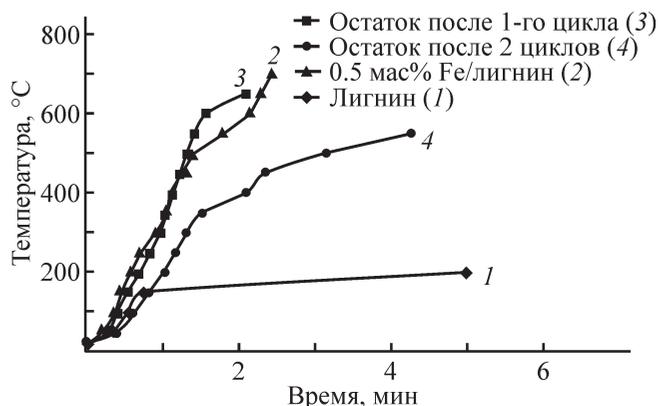


Рис. 2. Температурный профиль реакционной зоны при воздействии микроволнового излучения на исходный лигнин (1), лигнин, содержащий 0.5 мас% оксида железа (2), твердый железосодержащий остаток после превращения гудрона и лигнина, содержащего 0.5 мас% оксида железа, полученного в 1-м цикле (3), и твердый железосодержащий остаток, полученный после 2-го экспериментального цикла по превращению гудрона и твердого железосодержащего остатка первого экспериментального цикла (4).

Таблица 1

Конверсия и фракционный состав* продуктов плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) и гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла (2-й цикл)

Исходная смесь	1-й цикл		2-й цикл	
	масса, г	массовая доля, %	масса, г	массовая доля, %
Гудрон	31.5	87.7	24.5	100
Лигнин	4.4	12.2	—	—
Остаток**	—	—	9.2	—
Конверсия, %	79.5		77.1	
Продукты превращения	Продукты превращения			
	масса, г	массовая доля в продуктах реакции, %	масса, г	массовая доля в продуктах реакции, %
Газообразные (C ₁ –C ₅)	3.4	12.8	3.8	18.5
н.к.–150°C	6.0	22.6	1.7	8.3
150–220°C	9.6	35.9	2.0	9.8
220–350°C	1.0	3.9	7.0	34.1
Фракция, выкипающая выше 350°C	6.8	25.6	6.0	29.3
Твердый остаток	9.2	—	13.7	—
Σ	35.9	100	33.7	100

* «—» — отсутствие.

** Твердый железосодержащий остаток 1-го экспериментального цикла.

Экспериментальные исследования закономерностей превращения гудрона с углеродным остатком необходимы по двум причинам: определить количество каталитических циклов, в ходе которых железосодержащий углеродный остаток способен эффективно перерабатывать лигнин; выявить различия в селективности и глубине превращении гудрона в присутствии лигнина и без него.

Гудрон не поглощает микроволновое излучение в условиях эксперимента и не претерпевает каких-либо видимых химических изменений. Следует отметить, что лигнин, модифицированный железными кластерами, превращается в водородсодержащий газ, твердый углеродный остаток и воду [19]. Жидкие углеводородные продукты из лигнина практически не образуются.

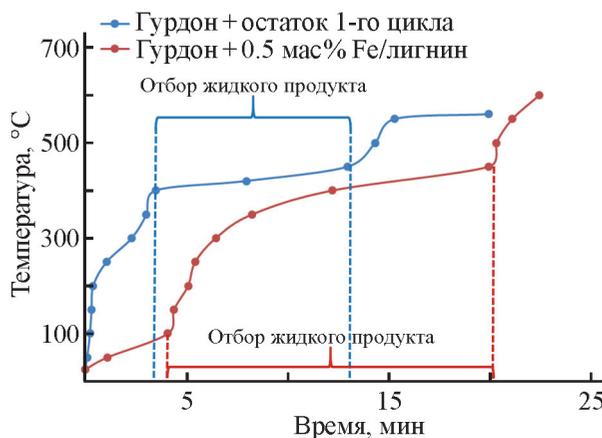


Рис. 3. Профиль температуры реакционной зоны в ходе превращения гудрона и лигнина, содержащего 0.5 мас% оксида железа (красная кривая, 1-й цикл), и гудрона и твердого железосодержащего остатка 1-го экспериментального цикла по переработке смеси модифицированного железом лигнина и гудрона (синяя кривая, 2-й цикл) под воздействием микроволнового излучения.

Превращение смеси гудрона и лигнина протекает с максимальным выходом жидких углеводородов, среди которых преимущественно содержатся фракции, выкипающие до 220°C. В ходе 2-го каталитического цикла по превращению лигнина с углеродным остатком от 1-го цикла в продуктах реакции наблюдается более высокое содержание летучих компонентов, уменьшение содержания жидких углеводородов, выкипающих до 220°C, и пропорциональный рост содержания фракции, выкипающей в интервале 220–350°C. Можно предположить, что выделяющийся в ходе деструкции лигнина водород перераспределяется в реакционной массе, что приводит к увеличению выхода низкокипящих фракций (табл. 1) и увеличению содержания алканов в продуктах реакции (табл. 2). Кроме того, в жидких продуктах превращения лигнина и гудрона обнаруживаются производные фенолов, являющиеся производными деструкции полимерных структур лигнина на монолигнолы (табл. 2).

Основное выделение газообразных продуктов происходит в течение 13–15 мин. Температурные профили реакционной зоны в 1-м и 2-м циклах идентичны и различаются только тем, что после отбора жидких продуктов во 2-м цикле не происходит нагрева выше 550°C (рис. 3). Снижение уровня поглощения микроволнового излучения, вероятно, связано с покрытием железосодержащих компонентов слоем углерода, характеризующегося меньшей способностью к поглощению микроволнового излучения.

Газообразные продукты превращения гудрона и лигнина, а также гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла состоят в основном из метана и этана (табл. 2). Доля олефинов (этилен, пропилен и бутилены) в 1-м и 2-м каталитических циклах составляет 20 и 25 мас% соответственно. При совместном плазменно-каталитическом превращении смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) в газообразных продуктах обнаруживается оксид и диоксид углерода, являющиеся продуктами превращения именно лигнина. Основными компонентами жидких продуктов в 1-м и 2-м каталитических циклах являются алканы, алкены и нафтены. Во 2-м каталитическом цикле содержание алканов в жидких продуктах снижается на 7%, а содержание ненасыщенных углеводородов — алкенов и нафтен — возрастает на 14% по сравнению с 1-м каталитическим циклом, где в реакционной зоне присутствовал лигнин. Таким образом, лигнин выступает в качестве донора водорода для насыщения углеводородных фрагментов, образуемых в ходе плазменно-каталитического превращения гудрона.

Из смеси лигнина и гудрона образуется более широкий спектр органических продуктов, чем из гудрона и твердого железосодержащего остатка. Из лигнина, вероятно, образуются главным образом фенолы и продукты их гидрирования.

Ранее было установлено, что фенолы состоят в основном из монолигнолов [2]. Состав углеводородов, образуемых из гудрона во 2-м каталитическом цикле, близок к составу, полученному в ходе плазменно-каталитического превращения лигнина в присутствии железосодержащего катализатора, приготовленного на основе углеродного адсорбента [2], и представляет собой алифатические углеводороды, циклические углеводороды, состоящие из нафтеновых и ароматических структур, а также серосодержащие гетероатомные соединения.

Состав органической фракции, остающейся после отгонки летучих соединений, выкипающих до 350°C, во многом аналогичен составу фракции, выделенной из гидрогенизата, полученного в превращении гудрона с использованием железосодержащего катализатора на основе углеродного носителя [20].

ИК-спектр фракции, выкипающей выше 350°C, значительно отличается от спектра исходного гудрона. Изменяется соотношение интенсивностей полос валентных колебаний ароматического кольца и деформационных колебаний алкильных фрагментов. В остатке существенно уменьшилось содержание конденсированных ароматических колец и увеличилось содержание 1,4- и (или) 1,2,3,4-замещенных моноядерных ароматических соединений. Об этом свидетельствует резкое увеличение интенсивности полосы 1496 см⁻¹, относящейся к симметричным валентным колебаниям C=C в ароматических кольцах, а также небольшой сдвиг и увеличение интенсивности полосы деформационных колебаний C—CH в 1,4-(или 1,2,3,4)-замещенных ароматических кольцах. Известно, что только тетразамещенные ароматические производные дают широкие малоинтенсивные полосы, а дизамещенные — очень интенсивные узкие полосы в близкой области 800–830 см⁻¹.* Полоса 1625 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям кратной связи в олефинах, тем более что все полосы деформационных колебаний C=CH при двойных связях тоже появляются в спектре гудрона после переработки, а именно полоса 966 см⁻¹ от *транс*-внутренней двойной связи, 740 см⁻¹ от аналогичной двойной связи в *цис*-конфигурации, 905 и

* Казыцына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и Масс-спектрометрии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 233.

Таблица 2

Состав газообразных и жидких продуктов плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) и гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла (2-й цикл)

Компонент	Состав, * мас%	
	гудрон + 0.5 мас% Fe/лигнин (1-й цикл)	гудрон + углеродный остаток (2-й цикл)
Газообразные продукты		
C ₁	30.6	33.3
C ₂	16.3	23
C ₂₌	8.2	10.2
C ₃	8.2	7.6
C ₃₌	6.1	10.2
C ₄	6.2	5.5
C ₄₌	6.1	5.1
C ₅	6.1	5.1
CO	6.1	—*
CO ₂	6.1	-
Σ	100	100
Жидкие продукты		
Алканы	42.6	35.3
Алкены + нафтены	26.4	40
Декалины, бициклические, диены	4.1	3.9
Бензол и его производные	10.3	10.5
Нафталин и его производные	2.4	1
Индан + тетралин	4.7	0.9
Бифенилы	0.4	—
Флуорены	0	—
Полиароматические соединения	0.5	—
Тиофены	0.4	—
Бензотиофены	0.7	4.1
Дибензотиофен	0.9	—
Фенолы	4.1	—
Остальное	2.5	4.3
Σ	100	100

* «—» — отсутствие.

993 см⁻¹ от концевой винильной группы. Появление олефинов в составе фракции, выкипающей выше 350°C, не вызывает сомнений. Высокая интенсивность полосы 740 см⁻¹ от олефинов в *цис*-конфигу-

рации показывает, что образующиеся в ходе переработки гудрона олефины координированы двойными связями с частицами железа, присутствующими в гудроне или частично перешедшими с поверхно-

Таблица 3

Элементный анализ сырья и твердых углеродных остатков после 1-го и 2-го каталитических циклов

Образец	Содержание элементов, мас%			
	N	C	H	S
Гудрон исходный	0.41	84.4	10.6	3.39
Остаток после 1-го цикла	0.94	93.65	1.83	1.80
Остаток после двух циклов	1.01	91.29	2.05	1.88

сти адсорбента. Появление слабых полос в спектре переработанного гудрона 3305 см⁻¹, 1745 см⁻¹, 1273 см⁻¹, 1200 см⁻¹, 1128 см⁻¹, 1035 см⁻¹ хорошо согласуется с признаками окисления в продуктах переработки гудрона, поскольку указанные полосы хорошо описывают невысокое содержание карбоксилатных групп (3305 и 1745 см⁻¹), простых эфиров типа Ph-O-Alk (1273, 1200, 1128 см⁻¹) и (или) спиртов (3035, 1035 см⁻¹).

В составе твердых остатков, полученных в 1-м цикле переработки смеси лигнина и гудрона, существенно снижается содержание водорода по сравнению с исходным гудроном и достигается максимальное содержание углерода — 94%. В железосодержащем остатке, полученном во 2-м цикле, содержание углерода в твердом остатке снижается и наблюдается небольшой рост содержания водорода, что, вероятно, демонстрирует снижение эффективности каталитического действия материала, поглощающего микроволновое излучение. После плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) и гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла (2-й цикл) в жидких продуктах реакции содержание серы снижается примерно вдвое по сравнению с содержанием в исходном гудроне. Сернистые соединения присутствуют в светлых фракциях переработки тяжелого сырья (табл. 3).

Ранее было показано, что в процессе плазменно-каталитического превращения гудрона в присутствии железоуглеродного катализатора конверсия органической массы превышает 80%, при этом степень обессеривания не превышает 30% [20]. Этот результат позволил предположить, что в плазменно-каталитическом режиме, вероятно, разрыв —C—C— связи протекает значительно быстрее, чем гетерометаллической связи —C—S—. Поскольку происходит непрерывная отгонка паров продуктов крекинга, времени контакта в реакционной зоне недостаточно для более глубокого разложения гетероатомных компонентов остаточной части нефтяного сырья, т. е. кипящие сернистые соединения, являющиеся фрагментами высокомолекулярных соединений исходного сырья,

отгоняются совместно с получаемыми углеводородами.

Таким образом, использование железосодержащего лигнина, характеризующегося высокой способностью к поглощению микроволнового излучения, позволяет с высокой эффективностью осуществлять скоростную переработку химически стабильного сырья в плазменно-каталитическом режиме в углеводородные компоненты топлив и мономеры, используемые в нефтехимии. Железосодержащий лигнин выполняет две функции, являясь исходным сырьем, а также каталитической системой, характеризующейся высокой способностью к поглощению микроволнового излучения и генерированию плазмы.

Образец исходного лигнина, содержащий 0.5 мас% железа, состоит из серых объектов с линейным размером 200–400 нм, на которых присутствуют округлые темные частицы размером 5–8 нм (рис. 4, а), которые контрастируют с более крупными морфологическими объектами (рис. 4, б). Исходя из состава образца и данных рис. 4, а, б, можно предположить, что серые объекты — это лигнин, а темные частицы — это более плотные в сравнении с лигнином Fe-содержащие частицы. После катализа размеры Fe-содержащих частиц не претерпевают существенных изменений и остаются в интервале 5–8 нм (рис. 4, в).

На дифрактограмме остатка, полученного после превращения смеси гудрона и лигнина (рис. 5), прослеживаются рефлексы со значениями 2θ — 26.5°, 43.2°, 79.5°, которые можно отнести к дисперсной графитизированной слоистой структуре углерода. Железосодержащие компоненты, вероятно, из-за малого размера не обладают структурной организацией для идентификации их методом рентгеновской дифракции. Рассчитанная степень графитизации исследованного образца углеродного остатка составила $g = 56\%$.

После переработки гудрона во 2-м цикле с использованием железосодержащего остатка превращения смеси лигнина и гудрона в 1-м каталитическом цикле также идентифицированы рефлексы, относящиеся к основной структуре графитизированного углерода.

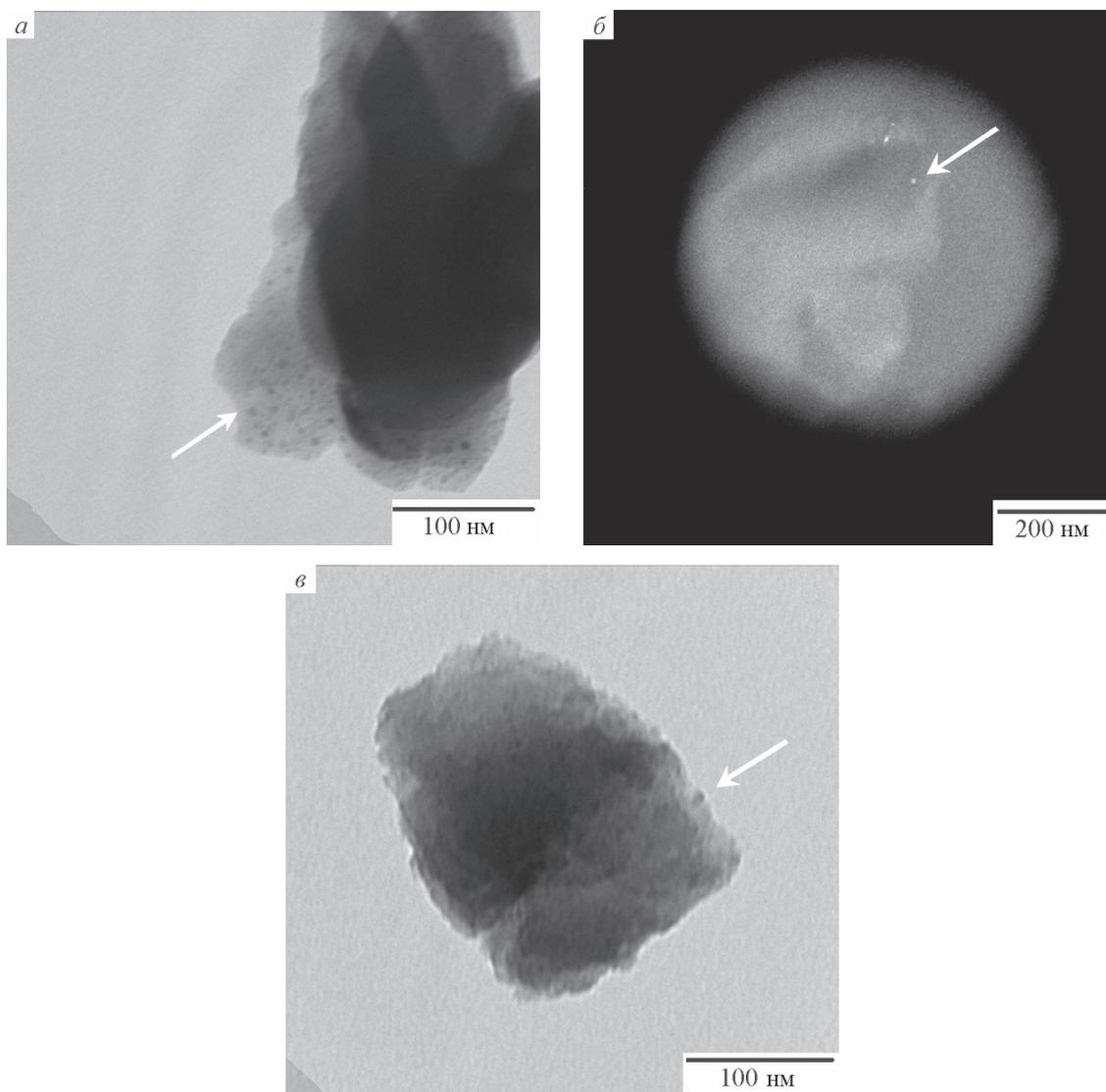


Рис. 4. Микрофотографии исходного лигнина в режиме светлого поля (*a*) и режиме дифракции (*б*) и микрофотография в режиме светлого поля твердого железосодержащего остатка после 1-го каталитического цикла по совместному превращению гудрона и лигнина (*в*).

Fe-содержащие частицы отмечены стрелками.

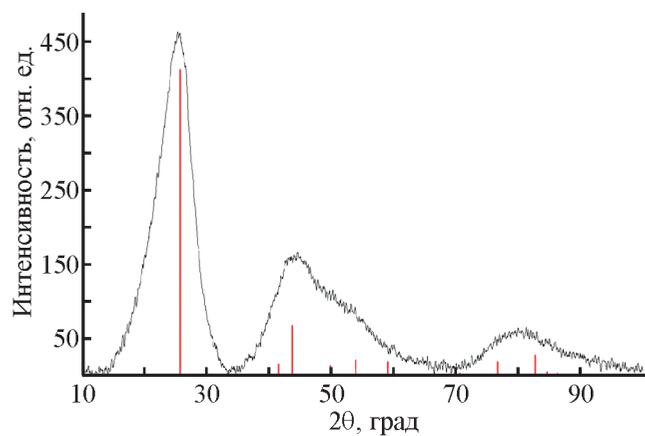


Рис. 5. Рентгенограмма углеродного остатка, полученного после 1-го каталитического цикла плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона.

Таблица 4

Параметры мессбауэровского спектра твердого железосодержащего остатка после 1-го каталитического цикла по совместному превращению гудрона и лигнина при $T = 300 \text{ K}$

Форма Fe	Изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe } \delta$, $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$	Квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг Δ , $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$	Внутреннее магнитное поле на ядре $^{57}\text{Fe } H_{\text{in}}$, Тл, $\pm 0.5 \text{ Тл}$	Ширина линии Γ , $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $\pm 0.03 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$	Относительное содержание A, %, $\pm 0.05\%$
	$\pm 0.03 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$				
Fe^{3+} -парамагн.	0.35	0.77	—	0.60	1.00

Мессбауэровский спектр и параметры спектра железосодержащего остатка превращения смеси гудрона и лигнина типичны для высокоспинового состояния ионов Fe^{3+} в составе суперпарамагнитных кластеров оксида железа (табл. 4) [19].

Выводы

Установлено, что нанесение на поверхность лигнина древесного происхождения 0.5 мас% железа из ацетилацетонатного комплекса приводит к формированию суперпарамагнитных кластеров оксида железа(III), прочно связанных с поверхностью лигнина. Такой материал характеризуется высокими диэлектрическими потерями и способностью к поглощению микроволнового излучения. Микроволновое облучение железосодержащего лигнина приводит к интенсификации пробойных эффектов на поверхности лигнина и генерированию плазмы в реакционном объеме, в результате чего смесь гудрона и лигнина превращается в газообразные и жидкие продукты, состоящие из алифатических и ароматических углеводородов, с конверсией 79.5%.

Превращение органической массы лигнина приводит к образованию производных монолигнолов, водорода, оксидов углерода и твердого углеродного остатка, в то время как при разложении гудрона основными продуктами являются углеводороды, такие как алкены, нафтены и арены. Твердый железосодержащий остаток превращения смеси гудрона с лигнином, модифицированным 0.5 мас% Fe(III), обладает повышенной способностью к поглощению микроволнового излучения, что дает возможность его использовать в качестве катализатора для превращения гудрона в плазменно-каталитическом режиме под воздействием микроволнового излучения.

Возможность скоростного совместного превращения лигнина и гудрона, характеризующихся высокой устойчивостью полимерных молекул, в широкий ряд углеводородных продуктов, имеющих важное значение в нефтехимических процессах, открывает

новые перспективы для эффективной переработки химически устойчивого сырья. При этом железосодержащий лигнин является инициатором протекания превращения в плазменно-каталитическом режиме и одновременно одним из сырьевых источников получения углеводородных продуктов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00457).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Р. С. Борисов — исследование методом хромато-масс-спектрометрии жидких продуктов превращения гудрона и лигнина; И. А. Левин — исследование методом рентгенофазового анализа; Ю. В. Максимов — исследование методом мессбауэровской спектроскопии; М. В. Цодиков — фракционный анализ продуктов превращения гудрона и лигнина; А. В. Чистяков — плазменно-каталитические эксперименты, хроматографический анализ газообразных продуктов; Г. И. Константинов — плазменно-каталитические эксперименты, провел нанесение железосодержащих кластеров на поверхность лигнина; С. А. Николаев — исследование образцов исходного лигнина и углеродных остатков его деструкции методом просвечивающей электронной микроскопии; А. Е. Гехман — анализ данных ГХ-МС жидких продуктов превращения лигнина и гудрона.

Информация об авторах

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Константинов Григорий Игоревич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2579-0083>

Николаев Сергей Александрович, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Борисов Роман Сергеевич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

Левин Иван Сергеевич, к.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0800-575X>

Максимов Юрий Васильевич, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0435-7539>

Гехман Александр Ефимович, чл.-корр., д.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5081-9095>

Список литературы

- [1] Hill C. A. S. Wood modification: Chemical, thermal and other processes, V. 5. John Wiley & Sons, 2007. P. 12–14.
- [2] Арапова О. В., Чистяков А. В., Цодиков М. В., Моисеев И. И. Лигнин — возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041> [Arapova O. V., Chistyakov A. V., Tsodikov M. V., Moiseev I. I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>].
- [3] Schutyser W., Renders A. T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. N 3. P. 852–908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>
- [4] Li C., Zhao X., Wang A., Huber G. W., Zhang T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels // Chem. Rev. 2015. V. 115. N 21. P. 11559–11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
- [5] Моисеев И. И. «Зеленая химия» в технологии продуктов основного органического синтеза // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 347–357 [Moiseev I. I. Green chemistry in the bulk chemicals industry // Kinet. Catal. 2011. V. 52. P. 337–347. <https://doi.org/10.1134/S0023158411030141>].
- [6] Моисеев И. И. Биотехнология штурмует высоты нефтехимии // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 411–428. <https://doi.org/10.7868/S0453881116040080> [Moiseev I. I. Biotechnology is storming the heights of petrochemistry // Kinet. Catal. 2016. V. 57. P. 405–421. <https://doi.org/10.1134/S0023158416040078>].
- [7] Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: A review and future directions // Green Chem. 2015. V. 17. P. 4888. <https://doi.org/10.1039/C5GC01054C>
- [8] Edwards P. P., Kuznetsov V. L., David W. I. F., Brandon N. P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future // Energy Policy. 2008. V. 36. N 12. P. 4356–4362. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.036>
- [9] Strassberger Z., Tanase S., Rothenberg G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery // RSC Adv. 2014. V. 4. N 48. P. 25310–25318. <https://doi.org/10.1039/C4RA04747H>
- [10] Хвиузов С. С., Боголицын К. Г., Гусакова М. А., Зубов И. Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии // Фундам. исслед. 2015. № 9. С. 87–90.
- [11] Upton B. M., Kasko A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective // Chem. Rev. 2015. V. 116. N 4. P. 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>
- [12] Zakzeski J., Bruijninx P. C., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 6. P. 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
- [13] Xu C., Arancon R. A. D., Labidi J. Lignin depolymerisation strategies: Towards valuable chemicals and fuels // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. N 22. P. 7485–7500. <https://doi.org/10.1039/C4CS00235K>
- [14] Azadi P., Inderwildi O. R., Farnood R., King D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2013. V. 21. P. 506–523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
- [15] Joffres B., Laurenti D., Charon N., Daudin A., Quignard A., Geantet C. Thermochemical conversion of lignin for fuels and chemicals: a review // Oil & Gas Sci. Technol. 2013. V. 68 N 4. P. 753–763. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013132>
- [16] Цодиков М. В., Передерий М. А., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Мартынов Б. И. Деструкция фосфорорганических соединений, адсорбированных в порах углеродных сорбентов // Химия тв. топлива. 2012. Т. 46. № 1. С. 39–47 [Tsodikov M. V., Perederii M. A., Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Martynov B. I. Degradation of organophosphorus compounds adsorbed in carbon sorbent pores // Solid Fuel Chem. 2012. V. 46. P. 37–44. <https://doi.org/10.3103/S0361521912010132>].
- [17] Tsodikov M. V., Konstantinov G. I., Chistyakov A. V., Arapova O. V., Perederii M. A. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.028>

- [18] *Tsodikov M. V., Ellert O. G., Nikolaev S. A., Arapova O. V., Konstantinov G. I., Bukhtenko O. V., Vasil'kov A. Yu.* The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
- [19] *Tsodikov M. V., Ellert O. G., Nikolaev S. A., Arapova O. V., Bukhtenko O. V., Maksimov Yu. V., Kirdyankin D. I., Vasil'kov A. Yu.* Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. N 3. P. 86–101. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7>
- [20] *Цодиков М. В., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Борисов Р. С., Бондаренко Г. Н., Арапова О. В.* Плазменно-каталитическое превращение гудрона в углеводородные продукты при стимулировании микроволновым облучением // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 4. С. 473–482. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040031>
- [*Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Borisov R. S., Bondarenko G. N., Arapova O. V.* Microwave-assisted plasma catalytic conversion of tar to hydrocarbon products // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 7. P. 721–728. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070070>].
- [21] *Nikolaev S. A., Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Zharova P. A., Ezzgelenko D. I.* The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 501–517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
- [22] *Barnakov C. N., Khokhlova G. P., Popova A. N., Sozinov S. A., Ismagilov Z. R.* XRD characterization of the structure of graphites and carbon materials obtained by the low-temperature graphitization of coal tar pitch // *Eurasian Chem.-Tech. J.* 2015. V. 17. N 2. P. 87–93. <https://doi.org/10.18321/ectj198>
-

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА

© М. А. Яблокова, А. Ю. Иваненко, Е. А. Пономаренко

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: yablokova_m@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 июня 2021 г.

После доработки 15 ноября 2021 г.

Принята к публикации 29 ноября 2021 г.

Предложена новая технология утилизации отходов, образующихся после установок замедленного коксования битума. Показано, что при прессовании мелких нетоварных фракций нефтяного кокса, нагретых без доступа воздуха, гранулы оказываются намного прочнее полученных в воздушной среде. Выявлены диапазоны температур и давлений прессования, при которых прочностные характеристики гранул оказываются достаточными для последующей обработки прокаливанием во вращающейся трубчатой печи. Разработана методика расчета вертикального пневмотранспорта полидисперсной системы частиц нефтяного кокса с одновременным нагреванием до рабочих температур прессования. Разработана математическая модель нагревания полидисперсного пористого сыпучего материала в газотранспортной трубе, учитывающая процесс сушки частиц в начальный период, а также математическая модель одновременных процессов сушки и нагревания полидисперсного материала в аппарате с неоднородным псевдооживленным слоем.

Ключевые слова: утилизация отходов нефтехимических производств; мелочь нефтяного кокса; формование; полидисперсный материал; вертикальный пневмотранспорт; математическая модель; нагревание топочными газами; теплоперенос; сушка

DOI: 10.31857/S0044461821100091

В современных условиях все большее значение приобретает разработка процессов и аппаратов, обеспечивающих комплексную утилизацию отходов химической и нефтехимической промышленности с максимальным снижением их вредного воздействия на биосферу.

На нефтеперерабатывающих заводах России и ближнего зарубежья уже накоплено и продолжает накапливаться огромное количество отходов процесса замедленного коксования битума, а именно мелких нетоварных фракций нефтяного кокса (частиц размерами от нескольких микрометров до 6–7 мм), образующихся при выгрузке готового продукта с помощью гидрорезки. Отвалы неиспользуемой нефтекоксовой мелочи занимают значительные по площади территории и загрязняют воздух, водные объекты, почву, ухудшая тем самым качество окружающей среды.

Между тем, формованный нефтяной кокс мог бы найти применение как компонент гидрофобного слоя

фундаментов резервуаров на нефтеперерабатывающих заводах, в качестве топлива для печей обжига цемента, а после прокаливания совместно с товарными фракциями нефтяного кокса мог бы быть использован для производства электродов в алюминиевой промышленности или в качестве бездымного топлива [1].

Нефтяной кокс обладает адсорбционной способностью, сопоставимой с адсорбционной емкостью активированного угля, поэтому очень перспективным может стать применение коксовой мелочи в качестве адсорбента для очистки сточных вод и газовых выбросов [2].

Разработка энерго- и ресурсосберегающего процесса переработки нефтекоксовых отходов и его аппаратного оформления, а также методов расчета оборудования для переработки коксовой мелочи является актуальной задачей.

Известные в настоящее время технологии формования нефтекоксовой мелочи [2–5] связаны с приме-

нением высоких температур, давлений и связующих веществ, поэтому требуют использования дорогостоящих и энергоемких смесителей. В качестве связующих веществ в большинстве случаев применяются не отходы, а товарные продукты (например, нефтяной битум), что еще более удорожает получаемые гранулы или брикеты.

Кроме того, серьезным недостатком имеющихся процессов формования мелочи нефтяного кокса являются нерациональные, слишком энергозатратные способы нагревания материала до температур прессования.

Цель исследования — разработка процесса переработки мелких нетоварных фракций нефтяного кокса путем их формования без связующего при повышенных температурах с получением гранул, пригодных по своим прочностным характеристикам для последующего прокаливания во вращающейся трубчатой печи совместно с товарными фракциями. Необходимо также разработать рациональное аппаратное оформление процесса, методику расчета оборудования для одновременного транспортирования и нагревания полидисперсной мелочи нефтяного кокса бросовым теплом отходящих дымовых газов.

Во многих научно-технических источниках информации [3–5] предлагается прессование коксовой мелочи с использованием разнообразных связующих компонентов. Однако с экономической точки зрения наибольший интерес представляет возможность формования нефтекоксовой мелочи без связующего. В этом случае технологический процесс не требует оборудования для нагревания связующего вещества и тщательного смешения его малых количеств с большими объемами коксовой мелочи.

Основные задачи исследования: найти оптимальные условия формования мелочи нефтяного кокса без связующего вещества; разработать процесс переработки нефтекоксовой мелочи в промышленных условиях, а также методы расчета аппаратов с псевдооживленным слоем и пневмотранспортных установок для одновременного подсушивания, разогрева и транспортирования полидисперсного сыпучего материала.

Экспериментальная часть

Дисперсионный состав нефтекоксовой мелочи был определен методом ситового анализа. Размеры частиц изменялись в диапазоне от нескольких микрометров до 8 мм (табл. 1).

При исследовании процесса формования нефтекоксовой мелочи в лабораторных условиях было об-

наружено, что гранулы, полученные прессованием мелких фракций, нагретых до 350–400°C без доступа воздуха, оказывались значительно прочнее, чем аналогичные гранулы, образующиеся при прессовании того же самого материала, нагретого в воздушной среде (табл. 2). Мы объясняем это тем, что при нагревании сырого (непрокаленного) кокса без доступа воздуха продолжается процесс пиролиза, начатый, но не заверченный полностью в установке замедленного коксования. Выделяющаяся в процессе продолжающегося пиролиза смола обволакивает частицы нефтяного кокса и служит естественным связующим веществом при последующем их прессовании.

Большим преимуществом представляется тот факт, что связующее выделяется непосредственно на каждой частичке нефтяного кокса, что делает гранулы более однородными и прочными, чем при использовании связующего, привнесенного извне.

В лабораторных опытах ограничение доступа воздуха достигалось тем, что нагреваемую в муфельной печи пресс-форму, заполненную коксовой мелочью, закрывали сверху металлическим поршнем, плотно подогнанным к стенкам внутреннего отверстия. Эксперименты показали, что требуемая для последующей обработки прочность гранул на ударное разрушение и сжатие достигается при формовании под давлением 40 МПа после нагревания до температуры 350°C. Наивысшая прочность на сжатие (2,6 МПа) достигалась при прессовании давлением 80 МПа после нагревания дисперсного материала до 400°C. Однако для обработки гранул во вращающейся печи прокаливания столь высокая прочность не требуется.

Перед проведением экспериментов мелочь нефтяного кокса предварительно высушивали в лабораторном сушильном шкафу при температуре 105°C до прекращения изменения массы материала. При одной и той же температуре и давлении прессования опыты проводили не менее 5 раз. Результаты экспериментов по формованию гранул оказались воспроизводимыми (табл. 2). Оценку прочности образцов на сжатие проводили на статической испытательной машине Zwick Roell Z5.0, способной создавать максимальное усилие 5 кН. Оценку ударной прочности гранул осуществляли, выполняя четырехкратное сбрасывание закрытого металлического контейнера с гранулами на стальную плиту с высоты 1,85 м (выход фрагментов крупнее 10 мм должен составлять при этом не менее 80%).*

* ГОСТ 21289–18. Брикеты угольные. Методы определения механической прочности.

Таблица 1
Распределение частиц нефтяного кокса по размерам

Граничные размеры фракций, мм	0–0.15	0.15–0.5	0.5–1.0	1.0–3.0	3.0–5.0	5.0–8.0
Массовый процент частиц во фракции, %	12.6	17.2	16.8	46.0	3.5	3.9

Гранулы, полученные при температурах 350–400°C и давлениях 30–60 МПа, во всех выполненных экспериментах удовлетворяли указанному условию. Тест на истирание во вращающемся барабане образцов, полученных при давлении 30–40 МПа и температуре 350–400°C, также дал вполне удовлетворительные результаты.

Таким образом, гранулы с достаточно высокими техническими характеристиками могут быть получены формованием под давлением 30–40 МПа из мелочи нефтяного кокса, нагретой до температуры 350–400°C без доступа кислорода воздуха.

В промышленных условиях ограничение доступа кислорода воздуха к коксовой мелочи может достигаться тем, что ее нагревание будет проводиться отработанными дымовыми газами из печи прокалики товарного нефтяного кокса [6], содержание кислорода в которых не превышает 2–5%. Нагревание ме-

лочи нефтяного кокса до требуемой температуры можно проводить в вертикальной газотранспортной трубе, по которой частицы кокса будут доставляться в расходный бункер формовочной машины. Использование бросового тепла отходящих газов позволяет снизить затраты на процесс нагревания. Оптимальную температуру газообразного теплоносителя можно получать, смешивая с помощью эжектора отработанные топочные газы из печи прокаливания и газы с более низкой температурой, отходящие из котла-утилизатора.

Математическое моделирование газодинамики при нагревании мелочи нефтяного кокса в пневмотранспортной трубе

Расчет процесса транспортирования и нагревания нефтекксовой мелочи осложняется тем, что обра-

Таблица 2
Прочностные характеристики гранул нефтяного кокса, полученных при различных условиях

Условия прессования		Нагревание в воздушной среде		Нагревание без доступа воздуха	
температура прессования, °C	давление прессования, МПа	прочность гранул на сжатие, МПа	прочность при сбрасывании с высоты (% частиц крупнее 10 мм)	прочность гранул на сжатие, МПа	прочность при сбрасывании с высоты (% частиц крупнее 10 мм)
250	30	0.52	11	0.91	54
250	60	0.79	12	1.82	70
300	40	1.21	17	2.16	83
300	60	1.25	18	2.21	83
350	30	1.26	28	2.16	91
350	40	1.32	33	2.31	99
350	60	1.33	41	2.31	100
400	30	1.27	59	2.26	98
400	40	1.31	61	2.57	100
400	60	1.34	68	2.60	100
450	30	1.26	66	2.23	100
450	60	1.31	68	2.36	100
500	30	1.18	61	2.17	87
500	40	1.22	68	2.22	91
500	60	1.26	66	2.26	94

батываемый материал представляет собой систему полидисперсных частиц, влажность которых может достигать 10% (кокс увлажняется в процессе водной резки при выгрузке из установки замедленного коксования).

Выполнен газодинамический анализ движения полидисперсного сыпучего материала в газотранспортной трубе. Для построения математической модели пневмотранспорта полидисперсного материала была применена модель взаимопроникающих континуумов [7, 8], дополненная уравнениями межфракционного взаимодействия, учитывающими столкновения частиц различных фракций между собой [9].

Дифференциальные законы сохранения массы (1) и сохранения импульса (2) дисперсной смеси записываются для физически малого объема отдельно для каждой фазы, имеющей плотность ρ_i и объемную долю в потоке ε_i :

$$\frac{\partial(\rho_i \varepsilon_i)}{\partial \tau} + \nabla(\rho_i \varepsilon_i \mathbf{V}_i) - \nabla D_i \nabla(\rho_i \varepsilon_i) - \sum_{\substack{i=0 \\ j \neq 0}}^N \mathbf{J}_{ji} = 0, \quad (1)$$

$$\rho_i \varepsilon_i \frac{d\mathbf{V}_i}{d\tau} = \rho_i \varepsilon_i \mathbf{g} + \nabla \mathbf{F}_i + \sum_{\substack{i=0 \\ j \neq 0}}^N [\mathbf{R}_{ji} + \mathbf{J}_{ji}(\mathbf{V}_i - \mathbf{V}_j)], \quad (2)$$

где $i, j = 0, \dots, N$; $\mathbf{J}_{ji} = -\mathbf{J}_{ij}$; $\mathbf{R}_{ji} = -\mathbf{R}_{ij}$.

В системе уравнений (1), (2) полужирным шрифтом обозначены векторные величины: \mathbf{V} — скорость ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$); \mathbf{J} — поток массы за счет фазовых переходов ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$); \mathbf{g} — вектор массовых сил ($\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$); \mathbf{F}_i — тензор напряжений в i -той фазе ($\text{Па} \cdot \text{м}^{-1}$); \mathbf{R}_{ij} — сила межфазного взаимодействия, отнесенная к единице объема смеси ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-3}$), возникающая из-за сил трения, сцепления между фазами; индекс 0 относится к сплошной фазе, индексы 1, ..., N — к фракциям частиц дисперсной фазы.

$$\mathbf{f}_{0i} = \left(\frac{3}{\text{Re}_i} \frac{4 - 3\varepsilon_i}{\varepsilon_i} + 0.45(\text{Re}_i \zeta)^{-4/9} + 0.042 \right) \rho_0 (\mathbf{V}_0 - \mathbf{U}_i) |\mathbf{V}_0 - \mathbf{U}_i| \zeta^3, \quad (5)$$

где Re_i — критерий Рейнольдса для внешней задачи обтекания частиц i -той фракции газом,

$$\text{Re}_i = \frac{|\mathbf{V}_0 - \mathbf{U}_i| \delta_i \rho_0}{\mu_0}, \quad (6)$$

ζ — коэффициент извилистости каналов между частицами, для шарообразных частиц $\zeta \approx \varepsilon + 0.5\pi(1 - \varepsilon)$ [7].

Рассмотрим одномерное движение двухфракционного материала с размерами частиц δ_i и δ_j , причем $\delta_i > \delta_j$ (рис. 1).

В уравнении сохранения массы (1) первое слагаемое представляет собой изменение во времени τ массы i -той фазы в выделенном объеме; второе слагаемое — перенос массы конвективным потоком; третье слагаемое — изменение массы за счет потока турбулентной диффузии, связанной с мелкомасштабным пульсационным движением фаз; D_i — в общем случае тензор коэффициентов турбулентной диффузии i -той фазы. В четвертом слагаемом переменная \mathbf{J}_{ji} характеризует поток массы из j -той фазы в i -тую и обратно за счет фазовых переходов.

В уравнении переноса импульса (2) первое слагаемое характеризует массовые силы, действующие на i -тую фазу. Во втором слагаемом, представляющем собой тензор напряжений в i -той фазе, пренебрегая вязкими напряжениями, можно принять

$$\nabla \mathbf{F}_i = -\varepsilon_i (\text{grad} p) \quad (3)$$

где p — давление газа (Па).

Третье слагаемое уравнения (2) описывает интенсивность обмена импульсом между фазами. Вторым членом, стоящим в скобках, следует трактовать как реактивную силу; $\mathbf{V}_i, \mathbf{V}_j$ — скорости массы, претерпевающей превращение $j \rightarrow i$.

Силу межфазного взаимодействия между сплошной и дисперсными фазами можно представить в виде

$$\mathbf{R}_{0i} = \varepsilon_i \mathbf{f}_{0i} S_i, \quad (4)$$

где \mathbf{f}_{0i} — удельная сила межфазного взаимодействия между частицами и газом [7], приведенная к единице поверхности i -той фазы ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$); S_i — удельная поверхность i -той фазы (поверхность фазы, отнесенная к ее объему) ($\text{м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$).

Выбранная система координат $\{x, r\}$ (рис. 1) — инерционная, движется равномерно и прямолинейно вдоль оси трубы со скоростью, равной скорости крупной фракции. Аксиальная ось x совпадает с осью трубы, ось r — радиальная. В такой системе координат скорости частиц крупной фракции равны нулю, а мелкие частицы набегают на крупные с относительной скоростью $\mathbf{u} = \mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1$.

В соответствии с рис. 1, а уравнения сохранения импульса и кинетической энергии:

$$\begin{cases} MW = -\mathbf{T}, \\ m\mathbf{V} = m\mathbf{u} + \mathbf{T}, \\ mu^2 = MW^2 + mV^2, \\ \mathbf{T} = k\mathbf{R}, \end{cases} \quad (7)$$

где M, m — массы частиц соответственно i -той и j -той фракций; \mathbf{V}, \mathbf{W} — векторы скоростей частиц после столкновения ($\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$); \mathbf{T} — импульс, которым обмениваются частицы ($\text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$); \mathbf{R} — направляющий вектор единичной длины; k — размерный параметр;

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} -\cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix}. \quad (8)$$

После преобразований уравнений системы (7) получаем уравнение относительно параметра k :

$$k = \frac{2mu_x \cos\varphi}{\left(1 + \frac{m}{M}\right)}. \quad (9)$$

Вертикальная и горизонтальная составляющие импульса обмена \mathbf{T} соответственно равны

$$T_x = -\frac{2mu_x \cos^2\varphi}{\left(1 + \frac{m}{M}\right)}, \quad (10)$$

$$T_r = \frac{2mu_x \cos\varphi \sin\varphi}{\left(1 + \frac{m}{M}\right)}. \quad (11)$$

Если $m \ll M$, то после соответствующих преобразований можно найти [9] средневероятные значения аксиальной и радиальной составляющих импульса, получаемого крупной частицей:

$$T_{mdx} = mu_x, \quad (12)$$

$$T_{mdr} = \frac{\pi}{4} mu_x. \quad (13)$$

Частота столкновений (количество соударений) одной крупной частицы фракции i с мелкими частицами фракции j в единицу времени определяется соотношением

$$\omega_{mdij} = \frac{\pi(\delta_j + \delta_i)^2}{4} |\mathbf{u}| N_j. \quad (14)$$

Интервал между соударениями частиц фракции j с частицей фракции i

$$\tau_{mdij} = \frac{1}{\omega_{mdij}} = \frac{4}{\pi(\delta_j + \delta_i)^2 |\mathbf{u}| N_j}. \quad (15)$$

Сила, действующая на частицу i -той фракции, вызванная бомбардировкой мелкими частицами j -той фракции, равна

$$\mathbf{F}_{li} = m_j \frac{\pi(\delta_j + \delta_i)^2}{4\left(1 + \frac{m_j}{m_i}\right)} |\mathbf{u}|^2 N_j, \quad (16)$$

где $|\mathbf{u}|$ — модуль относительной скорости частиц различных фракций.

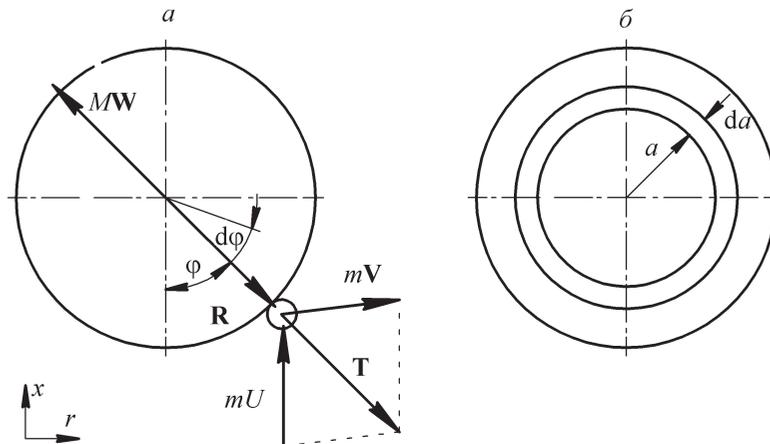


Рис. 1. К выводу уравнений сохранения импульса при столкновении двух частиц.

M, m — массы частиц соответственно i -той и j -той фракций; \mathbf{V}, \mathbf{W} — векторы скоростей частиц после столкновения ($\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$); \mathbf{T} — импульс, которым обмениваются частицы ($\text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$); \mathbf{R} — направляющий вектор единичной длины; a и φ — линейная и угловая координаты точки столкновения частиц.

Удельная сила взаимодействия между i -той и j -той фракциями

$$\mathbf{R}_{ij} = \frac{6(\delta_j + \delta_i)^2}{4\delta_i^3 \left(1 + \frac{m_j}{m_i}\right)} |\mathbf{U}|^2 C_j M_s, \quad (17)$$

где C_j — массовая доля j -той фракции, M_s — суммарная масса частиц (кг).

Для анализа переходных процессов использовалось понятие времени динамической релаксации частиц:

$$\tau_p = \frac{\rho_i \delta_i}{18\mu_0}, \quad (18)$$

где μ_0 — динамическая вязкость газовой фазы (Па·с).

Как показали расчеты, характерные значения времени релаксации для частиц коксовой мелочи

в зависимости от размера находятся в диапазоне 10^{-6} – 10^{-2} с, что на несколько порядков ниже времени пребывания частиц в газотранспортной трубе. Это позволило принять следующие допущения:

— поток газозвеси в трубе можно считать стационарным и установившимся, т. е. производными по времени в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь;

— характерное время процессов межфазного переноса (испарение влаги, выгорание летучих) значительно больше времени релаксации частиц, поэтому в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь также и последними слагаемыми.

Тогда, с учетом вышесказанного, движение многофазного вертикального потока можно описать следующей системой уравнений (индекс 0 относится к сплошной фазе — газу, индексы 1, ..., N — к фракциям коксовых частиц):

$$0 = -\rho_0 \varepsilon_0 g - \varepsilon_0 \frac{dp}{dx} - \sum_{i=1}^N f_{0i} \varepsilon_i S_i - \left(\tau_{w0} \frac{4}{d} \right), \quad (19)$$

$$0 = \rho_i \varepsilon_i g - \varepsilon_i \frac{dp}{dx} + f_{0i} \varepsilon_i S_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N R_{ij} - \left(\tau_{wi} \frac{4}{d} \right), \quad (20)$$

$$f_{0i} = \left(\frac{3}{\text{Re}_i} \frac{4 - 3\varepsilon_0}{\varepsilon_0} + 0.45(\text{Re}_i \zeta)^{-4/9} + 0.042 \right) \rho_0 (V_0 - U_i) |V_0 - U_i| \zeta^3, \quad (21)$$

$$R_{ij} = \frac{m_j m_i}{m_j + m_i} \frac{\pi(\delta_j + \delta_i)^2}{4} (U_j - U_i) |U_j - U_i| \frac{6\varepsilon_j}{\pi \delta_j^3} \frac{6\varepsilon_i}{\pi \delta_i^3}, \quad (22)$$

$$\text{Re}_i = \frac{|V_0 - U_i| \delta_i \rho_0}{\mu_0}, \quad (23)$$

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = 1, \quad (24)$$

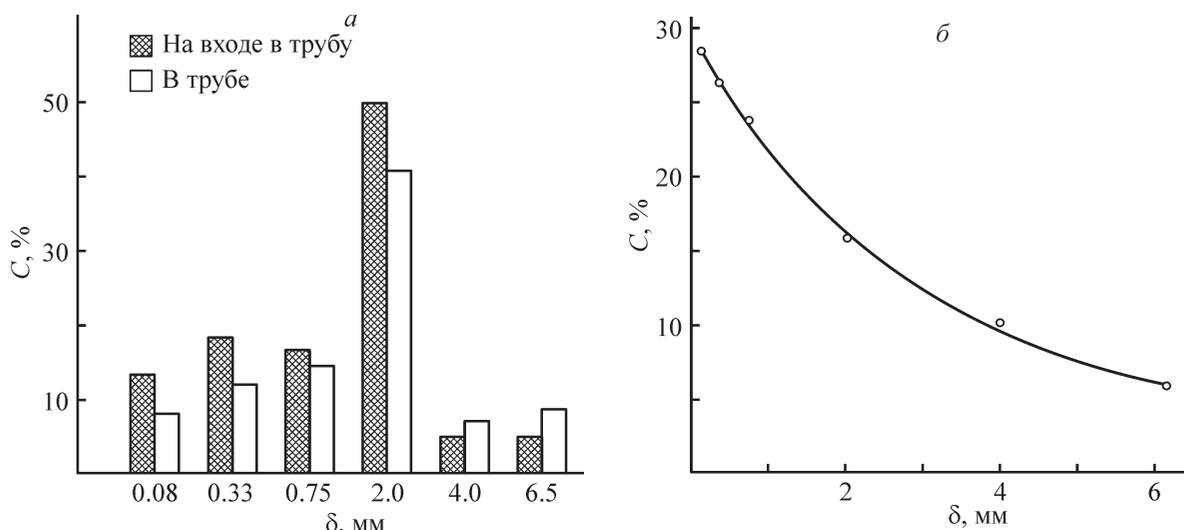


Рис. 2. Распределения частиц по размерам (а) и скоростям (б) в газотранспортной трубе.

где τ_{w0} и τ_{wi} — касательные напряжения на стенке трубы для сплошной и дисперсных фаз.

Система уравнений модели вертикального пневматического транспорта полидисперсного сыпучего материала (19)–(24) носит выраженный нелинейный характер, поэтому ее решение проводилось численными методами. Для проведения расчетов были разработаны алгоритм и компьютерная программа на языке Delphi. Итогом численного решения явились найденные технологические параметры для реальной производственной задачи пневмотранспорта $10 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$ коксовой мелочи: требуемый объемный расход топочного газа $11.2 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (найден из теплового баланса); диаметр вертикальной трубы $d_{\text{тр}} = 0.7 \text{ м}$; расходная концентрация $M_m = 0.550 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$; скорость газа в сечении $V_0 = 28.71 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; средняя скорость частиц $V_{\text{ср}} = 20.27 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; объемная доля газа $\varepsilon_0 = 99.6\%$; градиент давления $dp/dx = 10.5 \text{ Па/м}$.

Фракционный состав материала в газотранспортной трубе отличается от состава на входе (рис. 2, а): относительное содержание крупных частиц увеличивается, поскольку они дольше задерживаются в трубе, а относительное содержание мелких частиц уменьшается (они вылетают быстрее крупных).

Расчеты показали, что столкновения частиц различных фракций оказывают существенное влияние на движение дисперсного материала. Силы межфракционного взаимодействия, обусловленные столкновением частиц (\mathbf{R}_{ij}), по численным значениям оказались вполне соизмеримы с силами межфазного взаимодействия частиц с газом (\mathbf{R}_{i0}).

На частицы мелких фракций столкновение с крупными частицами оказывает тормозящее воздействие (удельная сила \mathbf{R}_{ij} имеет отрицательное значение), в то время как для крупных частиц сила \mathbf{R}_{ij} по знаку совпадает с силами межфазного взаимодействия с газом (\mathbf{R}_{i0}), т. е. крупные частицы «подгоняются» мелкими. Все это приводит к уменьшению разброса между скоростями движения частиц различных размеров.

Для проверки адекватности разработанной математической модели проводили сравнение рассчитанных по ней значений скоростей твердых частиц с экспериментальными данными исследователей [10], которые изучали вертикальный пневмотранспорт бидисперсного сыпучего материала с размерами частиц 25 и 250 мкм. По данным [10], скорость частиц диаметром 250 мкм в потоке с концентрацией твердой фазы $1 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ оказалась выше скорости свободного витания приблизительно на 7.0%. Расчеты по нашей модели показывают увеличение скорости частиц диаметром 250 мкм за счет столкновения с частицами

диаметром 25 мкм на 6.1%. Скорость мелких частиц в эксперименте [10] уменьшилась по сравнению со скоростью свободного витания на 2–5%. Расчет по нашей модели дал значение снижения скорости частиц диаметром 25 мкм на 3.3%. Таким образом, предложенная нами математическая модель показывает адекватные экспериментальным результатам.

Математическое моделирование тепломассопереноса при нагревании мелочи нефтяного кокса

Полученные модельные представления о газодинамике движения полидисперсного материала в восходящем газовом потоке дали возможность перейти к расчету тепломассообменных процессов при пневмотранспорте полидисперсных сыпучих материалов. Была разработана математическая модель нагревания и сушки нефтекоксовой мелочи в газотранспортной трубе.

При нагревании коксовой мелочи влажная частица, попадающая в поток горячих дымовых газов, последовательно проходит несколько стадий. Вначале происходит разогрев поверхностных слоев до температуры начала испарения влаги, далее следует стадия испарения, и завершается процесс стадией нагревания высушенной частицы до требуемой температуры формования.

Микроструктура нефтяного кокса [11–13] характеризуется малочисленными порами относительно больших размеров (от 10 до 300 мкм), находящимися на значительных расстояниях друг от друга. В этом случае можно пренебречь адсорбционно связанной влагой и считать всю массу воды находящейся в свободном состоянии. Основным механизмом удаления влаги из подобных пористых тел — испарение. Коксовые частицы, согласно классификации влажных материалов, следует отнести к категории капиллярно-пористых тел, механизм удаления влаги из которых зависит от режима сушки (мягкий или жесткий). В нашем случае нагревания частиц нефтяного кокса в высокотемпературном потоке дымовых газов сушка происходит в жестком режиме. Испарение происходит внутри материала, во влажном ядре, причем перенос влаги внутри частицы к поверхности происходит в виде пара. Скорость перемещения пара внутри материала зависит от структуры и размера имеющихся в нем пор.

Математическую модель тепломассопереноса при нагревании коксовых частиц можно записать в виде системы уравнений (25)–(31):

на поверхности частиц

$$q_k = 4\pi R^2 \alpha (t_r - t_r), \quad (25)$$

$$Nu = \frac{\alpha \delta}{\lambda_0} = 2 + 0.35 Pr^{0.35} Re^{0.58} + 0.03 Pr^{0.33} Re^{0.51}; \quad (26)$$

на стадии сушки

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) - \frac{G_v}{4\pi r^2 \rho c} \frac{\partial t}{\partial r}, \quad (27)$$

$$q_r = -4\pi r^2 \lambda \frac{\partial t}{\partial r}, \quad (28)$$

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{q_r}{4\pi r^2 \rho w_0 H_e}, \quad (29)$$

$$G = \frac{q_r}{H_e}, \quad (30)$$

при нагревании сухих частиц

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right), \quad (31)$$

где q_k — конвективный тепловой поток от газа с температурой t_r к поверхности частицы радиуса R с температурой t_r (Вт); α — коэффициент теплоотдачи от газа к обтекаемой им частице (Вт·м⁻²·К⁻¹); λ_0 — коэффициент теплопроводности газовой фазы (Вт·м⁻²·К⁻¹); a — коэффициент температуропроводности нефтяного кокса,

$$a = \frac{\lambda}{\rho c}, \quad (32)$$

λ — коэффициент теплопроводности нефтяного кокса (Вт·м⁻²·К⁻¹), c — коэффициент теплоемкости неф-

тяного кокса (Дж·кг⁻¹·К⁻¹); ρ — плотность нефтяного кокса (кг·м⁻³); G_v — массовый расход водяного пара из частицы в газ (кг·с⁻¹); c_v — теплоемкость пара соответствующих температуре и давлению (Дж·кг⁻¹·К⁻¹); q_r — тепловой поток от поверхности частицы к ее ядру за счет теплопроводности (Вт); w_0 — начальная влажность коксовой частицы; G — массовый поток пара, фильтрующегося из ядра частицы к ее поверхности (кг·с⁻¹); H_e — теплота парообразования (Дж·кг⁻¹).

Система уравнений (25)–(31) решалась численными методами. Для проведения расчетов по представленному алгоритму была разработана компьютерная программа на языке Delphi. Были получены поля температур внутри частиц различных размеров в зависимости от времени и условий нагревания (приведены в работе [14]). Обобщенные результаты численного решения приведены на рис. 3, 4.

Время пребывания частиц крупных фракций в транспортной трубе недостаточно для их полного высыхания и нагрева до требуемой температуры (рис. 3, 4). При разработке технологической схемы установки необходимо предусмотреть предварительный подогрев и подсушку материала в отдельном аппарате.

Для этой цели предлагается использовать цилиндрический аппарат с неоднородным псевдооживленным слоем. Размеры и режимы сушки подбираются таким образом, чтобы частицы крупных фракций находились в режиме псевдооживленного слоя (скорость газов выше скорости начала псевдооживления, но меньше скорости уноса), а частицы мелких

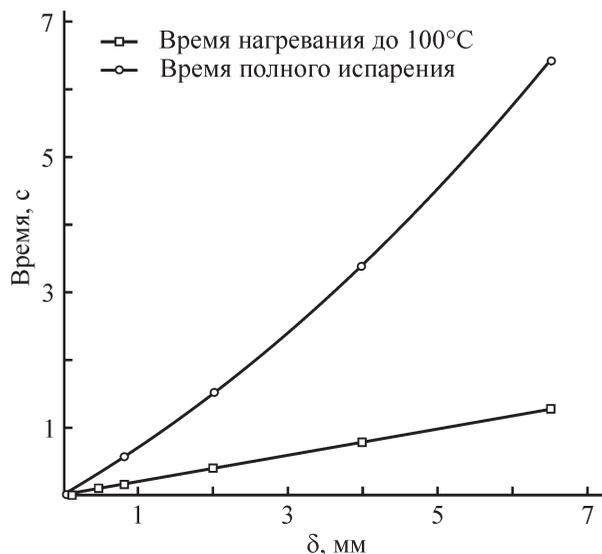


Рис. 3. Зависимость времени нагрева до начала испарения и времени полного испарения для частиц различного размера.

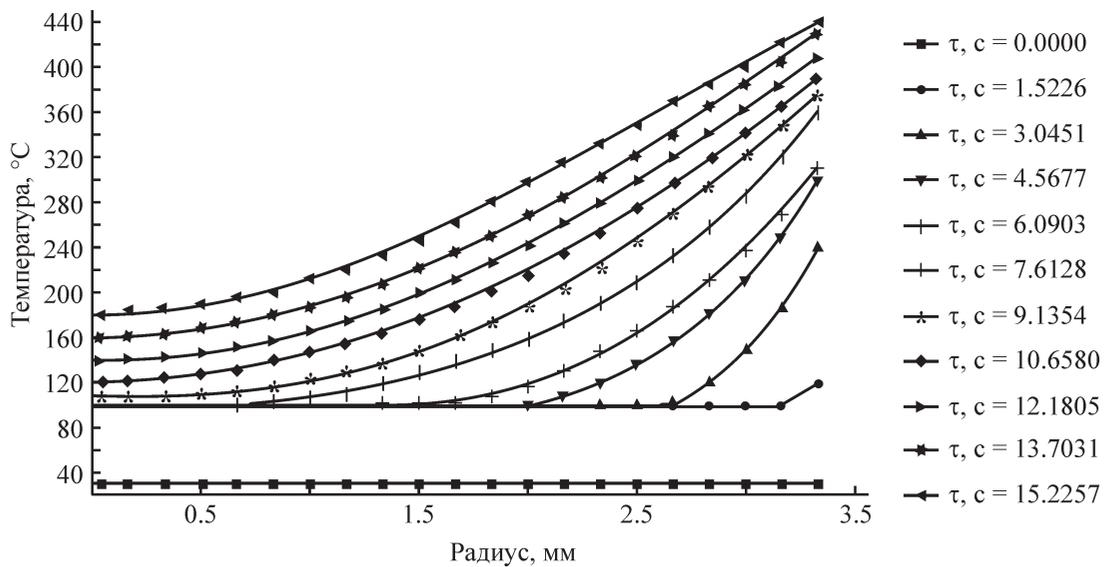


Рис. 4. Распределение температур по радиусу частиц фракции 6.5 мм при скорости обтекания $u = 22.3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, $\alpha = 275 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

фракций — в режиме пневмотранспорта, пронизывая снизу вверх псевдооживленный слой крупных частиц. В аппарат для сушки подается часть газа-теплоносителя, необходимая для предварительного подогрева и сушки коксовых частиц. Оставшиеся горячие газы подаются через смесительный узел в начало подъемной

транспортной трубы для разогрева коксовых частиц до требуемой температуры формирования гранул.

Мелкие фракции сырого (непрокаленного) нефтяного кокса с влажностью до 10% подаются шнековым питателем 2 в нижнюю часть цилиндрического аппарата псевдооживленного слоя 3 (рис. 5). Под опорную

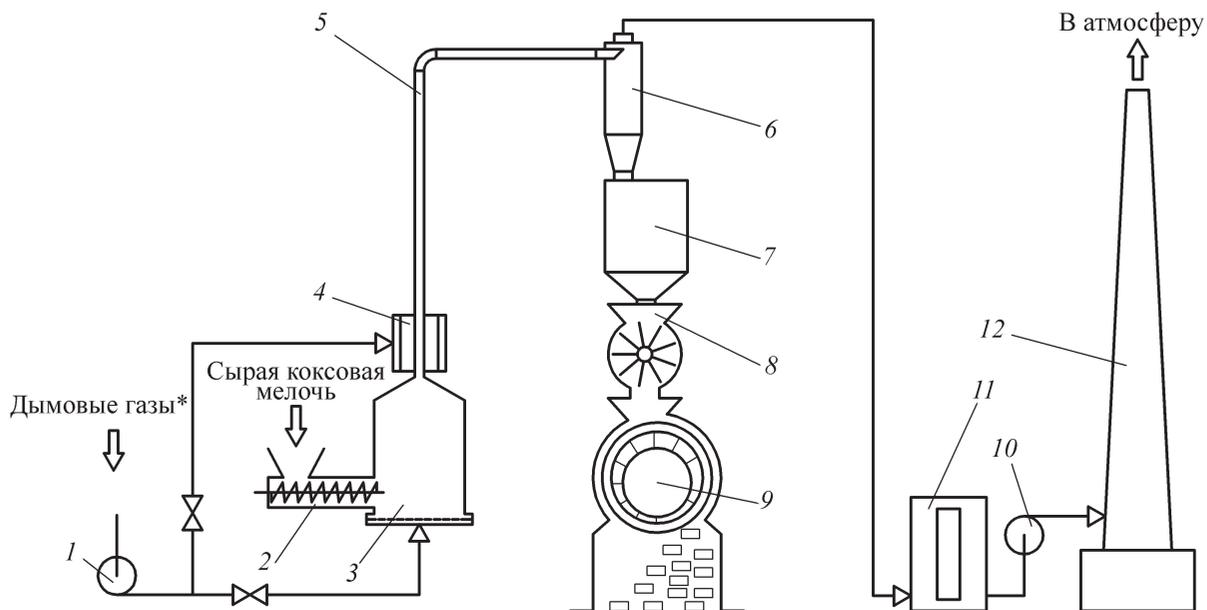


Рис. 5. Схема установки формирования мелочи нефтяного кокса.

1, 10 — дымососы; 2 — шнековый питатель; 3 — аппарат псевдооживленного слоя; 4 — газораспределительное устройство; 5 — газотранспортная труба; 6 — циклон-разгрузитель; 7 — теплоизолированный накопительный бункер с поддувом газов через ложное днище; 8 — секторный питатель-дозатор; 9 — формовочная машина; 11 — установка для очистки газовых выбросов; 12 — дымовая труба.

* Смесь дымовых газов, отходящих из печи установки прокалики нефтяного кокса, и газов, выходящих из котла-утилизатора.

решетку данного аппарата газодувкой 1 подается газ с температурой около 500°C , представляющий собой смесь дымовых газов, отходящих из печи дожигаания установки прокаливания товарного нефтяного кокса с температурой примерно 1300°C , и газов, выходящих из котла-утилизатора с температурой 300°C . Смешение этих двух газовых потоков, обедненных кислородом, осуществляется в эжекторе (на рисунке не показан).

В аппарате псевдооживленного слоя мелочь нефтяного кокса нагревается сначала до температуры 100°C , затем высыхает до нулевой влажности и нагревается до температуры около 180°C (рис. 6). Последующее нагревание полидисперсной системы частиц коксовой мелочи до температуры формования ($350\text{--}400^{\circ}\text{C}$) осуществляется в вертикальной пневмотранспортной трубе 5 топочным газом, который подается в нее через газораспределительное устройство 4. Габаритные размеры и газодинамические характеристики аппарата с псевдооживленным слоем и пневмотранспортной трубы 5 рассчитываются по методикам, представленным в работе [14].

Нагретые частицы нефтяного кокса отделяются от газового потока в циклоне (или группе циклонов) 6 и поступают в бункер 7 с теплоизолированными боковыми стенками. Во избежание остывания и слеживания нагретых частиц кокса бункер 7 имеет ложное днище с подачей под него газа-теплоносителя через металлическую сетку или перфорированный лист.

Отработанный газ удаляется из циклонов дымососом 8, проходит очистку в установке 9, после чего выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу высотой около 100 м. Это та же самая труба, через которую отводятся газы после котла-утилизатора те-

плоты дымовых газов установки прокаливания нефтяного кокса.

Из бункера 7 нагретая до температуры формования коксовая мелочь с помощью питателя-дозатора 8 подается в формовочную машину 9. Тип машины не обязательно должен быть таким, как показано на рис. 5. В принципе, могут использоваться любые формовочные машины, отвечающие требованию создавать давление $30\text{--}40$ МПа и выдерживать температуру 400°C .

Формованные гранулы мелочи нефтяного кокса далее подаются в барабанную вращающуюся печь установки прокаливания нефтяного кокса для совместной обработки с крупными фракциями. Таким образом, мелочь нефтяного кокса из отхода превращается в часть товарного продукта установки замедленного коксования и установки прокаливания нефтяного кокса.

Для моделирования неоднородного псевдооживленного слоя полидисперсного материала в аппарате 3 (рис. 5) можно использовать систему уравнений, аналогичную уравнениям (19)–(24), но с некоторыми отличиями. В частности, поскольку отношение высоты к диаметру в сушилке намного меньше, чем в пневмотранспортной трубе, нет необходимости учитывать гидравлические потери на трение о стенки аппарата. Кроме того, из-за довольно значительного изменения скорости частиц по вертикали на начальном участке (в нижнем сечении скорость частиц равна нулю) необходимо учитывать инерционные силы. Результаты тепломассообменного расчета аппарата с неоднородным псевдооживленным слоем приведены на рис. 6.

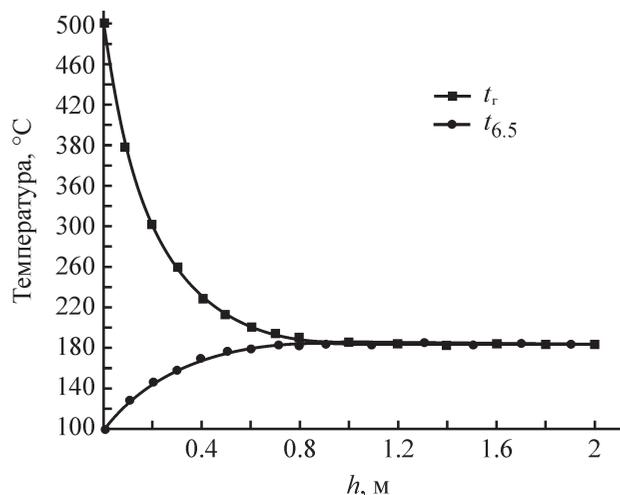


Рис. 6. Зависимости температуры газа и наиболее крупных частиц нефтяного кокса от высоты аппарата с псевдооживленным слоем.

За 13–15 с пребывания в аппарате наиболее крупные частицы высушиваются и нагреваются до 180°C. Расчеты показывают, что последующее «догревание» коксовой мелочи до температуры формования (400°C) может быть проведено в газотранспортной трубе высотой около 6 м.

Выводы

Крупнотоннажный отход нефтепереработки — мелкие нетоварные фракции нефтяного кокса — загрязняет окружающую среду и нуждается в обязательной утилизации.

Мелочь нефтяного кокса следует формировать в гранулы товарных размеров при давлении 30–40 МПа после нагрева до температуры 350–400°C без доступа воздуха. При этом гранулы оказываются в 1.5–2 раза прочнее, чем аналогичные гранулы, образующиеся при прессовании того же самого материала, нагретого в воздушной среде. Объясняется это тем, что без доступа воздуха продолжается процесс пиролиза, не законченный ранее в установке замедленного коксования, в результате чего на каждой частичке выделяется смола, которая служит естественным связующим.

В промышленных условиях нагревание коксовой мелочи до температур формования может проводиться смесью топочных газов и газов, отходящих из котла утилизатора. Указанная смесь имеет низкое содержание кислорода (около 2%), что практически равносильно нагреванию без доступа кислорода воздуха.

Первоначально предполагалось проводить нагревание полидисперсного пористого сыпучего нефтяного кокса с одновременной сушкой в условиях вертикального пневмотранспорта. Однако разработанные алгоритм и математическая модель данного процесса позволили выявить, что для сушки и нагревания частиц нефтяного кокса до температуры формования потребовалась бы слишком высокая газотранспортная труба.

В связи с этим предложено проводить первоначальный процесс нагревания и сушки частиц в аппарате с неоднородным псевдооживленным слоем с последующим догреванием их в пневмотранспортной трубе.

Выполненные расчеты по разработанным алгоритму и математической модели теплообмена в аппарате неоднородного псевдооживленного слоя в условиях обработки полидисперсной системы пористых твердых частиц подтвердили такую возможность.

В итоге предложен энергосберегающий процесс сушки и нагревания мелочи нефтяного кокса бросовым теплом отходящих дымовых газов в аппарате псевдооживленного слоя и в газотранспортной трубе с

последующим формированием без связующего в гранулы, являющиеся товарным продуктом.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Яблокова Марина Александровна, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7143-3730>

Иваненко Александр Юрьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5763-9361>

Пономаренко Евгений Анатольевич, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5936-5407>

Список литературы

- [1] Яблокова М. А., Пономаренко Е. А., Георгиевский Н. В. Современные технологии и оборудование для утилизации мелких нетоварных фракций нефтяного кокса // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2016. № 34 (60). С. 67–78.
- [2] Иваненко А. Ю., Яблокова М. А., Георгиевский Н. В., Некрасов В. А. Газодинамика полидисперсной системы частиц мелочи нефтяного кокса в вертикальной пневмотранспортной трубе // Фундам. исслед. 2017. № 10–2. С. 212–221.
- [3] Гусейнова А. Р., Салимова Н. А., Гусейнова Л. В. Разработка технологии получения топливных брикетов с применением коксовой мелочи // Тр. РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. 2012. № 4 (269). С. 106–111.
- [4] Долматов Л. В., Лобыч А. М., Кутуков И. Е. Влияние состава сырья и режима получения на качество брикетного связующего // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1999. № 12. С. 10–13.
- [5] Pat. US 8864854 B2 (publ. 2014). Pelletization and calcination of green coke using an organic binder.
- [6] Пат. РФ 2660129 (опубл. 2018). Способ формирования мелких фракций нефтяного кокса.
- [7] Островский Г. М. Прикладная механика неоднородных сред. СПб: Наука, 2000. С. 14.
- [8] Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. С. 18–39.
- [9] Иваненко А. Ю., Яблокова М. А. Математическое моделирование вертикального пневмотранспорта

- полидисперсного материала // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 338–348 [Ivanenko A. Y., Yablokova M. A. A mathematical simulation of the vertical pneumatic transport of a polydisperse material // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2019. V. 53. N 3. P. 432–442. <https://doi.org/10.1134/S0040357119020076>].
- [10] Kartushinsky A., Martins A., Rudi U. Numerical simulation of uprising gas-liquid particle flow in circulating fluidized bed // Oil Shale. 2009. V. 26. N 2. P. 125–138.
- [11] Ким В. А., Ульява Г. А. Сравнительная оценка структуры спецкоков, используемых в электро-термии // Вестн. МГТУ им. Г. И. Носова. 2012. № 2. С. 20–23.
- [12] Твердохлебов В. П., Храменко С. А., Бурюкин Ф. А. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // J. Siberian Federal Univ. Chemistry 4. 2010. N 3. P. 369–386.
- [13] Лебедева И. П. Определение пористости нефтяного кокса повышенной активности // Фундам. исслед. 2008. № 7. С. 76.
- [14] Иваненко А. Ю., Яблокова М. А., Георгиевский Н. В. Тепломассоперенос при нагревании и сушке полидисперсной системы пористых частиц в вертикальной пневмотранспортной трубе // Совр. наукоемкие технологии. 2018. № 2. С. 47–52.
-