

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 1, 2022

Твердые горючие ископаемые как источник микроэлементов

*А. Л. Лapidус, Д. С. Худяков, Н. Ю. Бейлина, М. А. Трухина,
А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров*

3

Кинетическое изучение термического разложения первичной
каменноугольной смолы в присутствии катализаторов с нанесенными
на микросиликат оксидами никеля, кобальта и железа

*С. Тянах, А. Тусипхан, А. М. Гюльмалиев, Ма Фэн-Юнь,
Г. Г. Байкенова, Д. А. Кайкенов, А. И. Халитова, М. И. Байкенов*

19

Каталитический гидрокрекинг –С–О–мостиковых связей
на катализаторе $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$

Жуйю Ванг, Бингкан Сунь, Цзилян Чжу, Син Фань

28

Каталитические свойства ультрадисперсного порошка никеля
при гидрогенизации антрацена и фенантрена

*С. В. Ким, К. С. Ибишев, М. И. Байкенов, А. Тусипхан,
В. П. Григорьева, А. М. Гюльмалиев*

36

Влияние поверхности углеродного материала на порообразование
при его окислении

*Б. В. Пешнев, В. Х. Нгуен, Н. Н. Гаврилова, А. С. Филимонов,
А. И. Николаев*

43

Термическое разложение COS с получением CO и серы:
побочные продукты очистки отходящих газов

О. Тайчман, В. Каплан, Э. Вахтель, И. Любомирский

49

Обоснование снижения выхода оксидов серы при пиролизе углей
с добавкой отходов лесопиления

С. А. Янковский, Г. В. Кузнецов, А. Д. Мисюкова

57

Характеристики саж, образующихся из жидких углеводородов
в электрической дуге

А. И. Николаев, Б. В. Пешнев, А. С. Филимонов

66

Уважаемые авторы!

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

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

Редакция

УДК 550.42:552.57

ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ КАК ИСТОЧНИК МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

© 2022 г. А. Л. Лapidус^{1,*}, Д. С. Худяков^{1,**}, Н. Ю. Бейлина^{2,3,****}, М. А. Трухина^{1,***},
А. М. Козлов^{1,*****}, Ф. Г. Жагфаров^{1,*****}

¹ ФГАОУ ВО “РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина”, 119991 Москва, Россия

² АО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит”,
111524 Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО “МИРЭА – Российский технологический университет”
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), 119454 Москва, Россия

*e-mail: albert@ioc.ac.ru

**e-mail: khudiakov.d@gubkin.ru

***e-mail: gureeva.m@mail.ru

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

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

*****e-mail: kozlov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Приведены способы концентрирования ценных элементов в твердых горючих ископаемых и методы их определения в составе углей и горючих сланцев. Рассмотрены различные способы извлечения ценных элементов (на примере германия) из ископаемого сырья и продуктов его переработки, а также экологический аспект влияния токсичных соединений микроэлементов, образующихся при добыче и переработке горючих ископаемых.

Ключевые слова: *микроэлементы, угли, горючие сланцы, германий, зола*

DOI: 10.31857/S0023117722010030

Перспективным источником сырья для развития топливно-энергетических и химических отраслей промышленности Российской Федерации и большинства стран мира являются каустобиолиты (угли, сланцы, торфы, нефти и др.). В составе твердых горючих ископаемых содержится большое количество микроэлементов, массы которых в большинстве случаев превосходят или соизмеримы с их количествами, целенаправленно добываемыми из рудного сырья. При переработке твердых горючих ископаемых можно получить обогащенное микроэлементами сырье [1].

В данном обзоре горючие сланцы, угли и продукты их переработки рассматриваются как источники ценных микроэлементов, таких как La, Be, As, Sr и особенно Ge.

Германий как полупроводник играет важную роль в современной полупроводниковой электронике, используется при производстве диодов и транзисторов, производстве линз для ИК-оптики, дозиметров ядерного излучения, анализаторов рентгеновской спектроскопии и др. Он нашел

применение и в химической промышленности — его соединения используются в каталитических системах при производстве высокомолекулярных соединений, а также для ускорения реакций с участием водорода (разложение гидридов, изотопный обмен водорода и дейтерия, гидрирование углей) и некоторых процессов окисления [2, 3]. Еще одной из основных отраслей его применения является оптика — волоконная и тепловизионная, инфракрасная. В настоящее время актуально использование германия в космической, оборонной промышленности и в металлургии. Сплавы германия, например Nb₃Ge, Mo₃Ge, V₃Ge, обладают свойствами сверхпроводников, а соединения с другими химическими элементами имеют высокую стойкость к кислым агрессивным средам [4]. Германийорганические соединения также применяются при производстве медицинских препаратов [5].

Основная масса германия содержится в земной коре в сульфидных рудах, горных породах, в составе более 700 минералов [6].

К потенциальному и реальному первичному промышленному германиевому сырью следует отнести некоторые месторождения углей, сульфидных и железных руд. В настоящее время в промышленном масштабе товарные соединения германия производятся из побочных продуктов переработки углей и сульфидных руд [2].

Физико-химические свойства, состав твердых горючих ископаемых и особенности залегания в пластах имеют значение с точки зрения их дальнейшей переработки и извлечения ценных составляющих.

Горючие и черные сланцы занимают особое место среди органогенных пород по своему генезису и составу и по своей роли в качестве энергетического и химического промышленного сырья. Они отличаются от гумусовых каустобиолитов более высоким содержанием водорода в их органическом веществе, а следовательно, более высоким выходом жидких органических продуктов при их термическом разложении.

Горючие сланцы обладают слоистой текстурой, имеют зольность от 30 до 80% и содержание органического вещества от 15 до 50%, поэтому их часто называют высокозольными сапропелитами. По внешнему виду – это твердые материалы от соломенного до коричневого цвета.

В горючих сланцах присутствуют значительные количества водорода, атомное отношение Н/С изменяется от 1.25 до 1.74 [7]. При термолитизе горючего сланца образуется газ, содержащий H_2 , CO , CO_2 , H_2S , CH_4 , в дополнение к небольшим количествам углеводородов и смолы, которая представляет собой смесь различных жидких органических продуктов.

Образование повышенного количества смолы во время полукоксования (20–70% в расчете на органическую часть) является основной характеристикой горючих сланцев, которая отличает их от углей.

Отличительной особенностью горючих сланцев от других видов твердого ископаемого топлива является их высокая действительная плотность ($>2000 \text{ кг/м}^3$), что объясняется высоким содержанием минеральных примесей [8]. Проницаемость сланца, как правило, составляет $<1 \text{ мД}$, но не менее $0.01\text{--}0.001 \text{ мД}$.

Черный сланец – это тонкоплитчатые тонкозернистые осадочные горные породы, органическое вещество сапропелевого типа, более высокой стадии преобразования по сравнению с горючими сланцами. Содержание органического вещества в черных сланцах меньше, чем в горючих и составляет от 8 до 20%. Черный сланец относят к глинистой породе, однако содержание глинистой фракции не превышает 30 об. %. Стоит отметить, что именно черные сланцы являются доманики-

тами, которые считаются нефтематеринской формацией [9]. Особенностью черного сланца является особенно низкая скорость оседания и окаменения органических веществ из-за соединений органомонтмориллонита в относительно глубоких морях или во внутренних водоемах [10]. Кроме того, они содержат большое количество микроэлементов, что связано с длительным контактом осадков с морскими водами.

Бурый уголь – переходная форма от торфов к каменным углям, представляет собой аморфную массу бурого, реже черного цвета. Средний показатель отражения витринита у данного вида угля менее 0.5%, высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние менее 24 МДж/кг [11].

В зависимости от группового состава бурые угли на ранних стадиях углефикации содержат значительное количество гуминовых кислот различного состава. В их групповом составе выделяют также три группы компонентов: битуминоиды, гуминовые кислоты и остаточный уголь.

Бурые угли содержат (%): 4.5–6.0 Н; 59.0–75.0 С; 20.0–30.0 О; выход летучих веществ составляет 45.0–67.0%.

Каменные угли отличаются от бурых углей более высокой твердостью и действительной плотностью ($1250\text{--}1450 \text{ кг/м}^3$), черным цветом, низкой влажностью, более высоким содержанием углерода. Средний показатель отражения витринита у каменного угля от 0.40 до 2.59% включительно, он обладает более высокой теплотворной способностью по сравнению с бурым углем (более 24 МДж/кг) и характеризуется выходом летучих веществ на сухое беззольное состояние – 8% и более.

В части группового состава основным отличием каменного угля от бурого является отсутствие в его составе гуминовых кислот. Выделяются битуминоиды и основная часть угля. Содержание битуминоидов сокращается от 5% до долей процентов по мере повышения степени углефикации углей.

Элементный состав угля также изменяется с увеличением степени углефикации. Содержание С в органической массе увеличивается с 76.0 до 95.0%; содержание О уменьшается с 17.0 до 1.3%, содержание Н – с 6.0 до 3.5%, а выход летучих веществ – с 50 до 8%.

Антрациты относятся к высшей стадии углефикации гумитов. Полуантрациты можно отнести к переходной форме между тощими углями и антрацитами. Антрациты – самые твердые и яркие гуммиты с действительной плотностью $1400\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$. В основном антрациты серовато-черного цвета, с металлическим блеском желтоватого оттенка. По характеру строения они бывают крупно-, средне- и мелкозернистые. Антрациты проявляют отличительные свойства, по сравнению с каменными углями, например, повышен-

ную электропроводность. Средний показатель отражения витринита у антрацитов от 2.2% и более, а выход летучих веществ на сухое беззольное состояние – менее 8%.

Элементный состав для полуантрацитов и антрацитов: содержание в органической массе С составляет от 92.0 до 97.5%, содержание О от 1.8 до 0.2%, содержание Н от 3.5 до 0.8%, выход летучих веществ – от 8.0 до 1.0% [8]. Основная масса антрацитов используется в энергетических целях. Средние и крупные классы их служат в качестве бездымного топлива. Часть антрацитов направляется на производство термоантрацита, который, в свою очередь, используется в качестве основного углеродного наполнителя при изготовлении катодных блоков для электролизеров в алюминиевой промышленности. Антрациты применяются также для производства карбида кремния. Прокаленный антрацит (гидроантрацит) применяется как фильтрующий материал в промышленных масштабах для очистки воды.

Содержание микроэлементов в твердых горючих ископаемых – углях и горючих сланцах, обычно не превышает 0.1% (1000 ppm).

Микроэлементы подразделяют на потенциально ценные – Ge, Ga, U, Re, Se, Co, Ni, V, Re, Hg, Mo, W, Zn, Pb, Cr, Bi, Zr, Nb, Ta, благородные металлы, и редкоземельные элементы, потенциально токсичные – As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, V, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, и естественные радионуклиды – Th, U, ⁴⁰K, Rn, ²²⁰Ra. Многие потенциально ценные элементы токсичны, поэтому перед их использованием устраняют их потенциально опасное воздействие на окружающую среду [12]. Наиболее мигрирующими и летучими являются Hg, Cd, As.

Рассмотрим содержание ценных элементов на примере La, Ge, Be, As, Sr. Так как данные приведены по усредненным значениям, отмечается следующая тенденция – средние содержания ряда МЭ в твердых каустобиолитах занижены, в том числе: в углях – Ba, La, Zr, Sn, V, Cr, Mn, Ni; в горючих сланцах – Li, Ti, Th, Sn; в черных сланцах – Li, Rb, Sr, Ba, La, Pr, V, Ti, Zr, Th, Sn, Mn, Ni [13].

Можно считать, что сравнение средних содержаний микроэлементов (МЭ) в сланцах, углях и их золах позволяет оценить перспективность технологий их комплексного использования с получением товарных продуктов из соединений тех или иных МЭ и изложить факторы генезиса данных каустобиолитов [13].

Оценки средних содержаний большинства МЭ в углях стран СНГ и всего мира близки. Однако следует отметить, что для Li и La соответствующие величины несколько занижены для углей стран СНГ, по сравнению с углями других стран, так как определение концентраций La в пробах

углей стран СНГ выполнено в основном по методике спектрального анализа, дающей заниженные величины содержаний редкоземельных элементов. Более точны соответствующие величины, полученные для углей всех стран мира.

Лишь для некоторых МЭ среднее содержание в углях Российской Федерации и прочих стран СНГ превосходит их кларки в земной коре (As, Mo, Ag, вероятно, Sc, Cl, Br, Hg, Re, Se, Bi) или близки к кларкам (Be, Au). Но содержание МЭ в расчете на золу выше соответствующих кларков для подавляющего числа МЭ.

В целом, судя по всему, угли по средним содержаниям не обогащены МЭ, так как их средние коэффициенты концентрирования, т.е. отношение их средних концентраций в угле или золе углей к средним концентрациям в земной коре, равны соответственно 0.26 (0.23) или не выше 1.2–1.3 (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что As обычно присутствует в углях при содержании, значительно превышающем кларк. Наиболее высокие содержания As в углях (>1000 г/т) стран СНГ найдены на локальных участках Южно-Ферганского (Узбекистан, Киргизия), Донецкого (Украина) и Кузнецкого (Россия) бассейнов [13].

Обнаружены участки углей на многих месторождениях бурых углей различных стран (Россия, Узбекистан, Китай, Чехия и др.), содержание Ge в которых во много раз больше, иногда примерно на два порядка, чем его кларк в угле. Например, в России содержание (среднее, г/т) германия по отдельным участкам: на Тарбагатайском от 40 до 70; Приморье (угли и углистые аргиллиты): на Шкотовском свыше 1000; Павловском – около 300; угли на Раковском – около 100; Лучегорском – от 100 до 200 [14].

Также из табл. 1 можно увидеть, что на некоторых месторождениях встречается значительное содержание стронция по сравнению с остальными элементами. Более усредненные значения содержания элементов La, Ge, Be, As, Sr в угле приведены в табл. 2.

Содержания и коэффициенты обогащения элементов La, Ge, Be, As, Sr приведены в табл. 3.

Из данных таблицы можно сделать вывод, что наиболее перспективно из золы угля выделять германий, так как он в достаточном количестве содержится в золе-уносе и хорошо поддается обогащению. Также в больших количествах содержится стронций, однако золу практически невозможно обогатить данным элементом, что делает извлечение стронция малоэффективным.

В горючих сланцах многих месторождений обнаружено присутствие различных микроэлементов, но значительная часть из них не образует промышленных концентраций. Такими элементами являются Sr, Ga, Y, Zr и др. В то же время та-

Таблица 1. Содержание* основных потенциально ценных элементов в углях, г/т [13]

Страна, бассейн, месторождение	Ge	As	Be	Sr	Li	Hg	V
Все страны мира	1.50–1.70	20.00**	2.0**	76**	25/20	0.5**	31**
		14.00***	2.4***	130***		0.1***	23***
США	5.7	24	2.2	—	16	0.17	22
СНГ	1.5	25	2.1**	80**	6	0.05	30
			2.4***	130***			
Кузнецкий (Россия)	0.3	Н.д.	0.9	—	—	0.03	8
Печорский (Россия)	1.0	9	1.5	—	—		28
Канско-Ачинский (Россия)	0.5	5	0.8	120	—	0.1	6
Донецкий (Украина)	3	80	3	—	—	0.02	30
Львовско-Волынский (Украина)	5	15	2	—	—	0.006	25
Экибастузский (Казахстан)	0.03**	Н.д.	1.8	—	—	0.01	48
Карагандинский (Казахстан)	0.2	6	1.7	—	—	0.005	26

*Среднеарифметическое.

** В каменных углях и антрацитах.

*** В бурых углях.

кие микроэлементы, как U, Mo, V, Re, в ряде случаев имеют повышенные концентрации в горючих сланцах и их извлечение может представить промышленный интерес. В горючих сланцах присутствуют также Be, B, Bi, W, Ge, Ni, Ti, Cr, Ba, Br, In, I, Cd, Co, Li, Cu, As, Nb, Pb, Se, Ag, Sc, Sb, Te, Cl, Ce, Zn. В табл. 4 рассмотрено фоновое содержание микроэлементов в горючих сланцах на примере La, Ge, Be, As, Sr.

Уран обнаружен на сланцевых месторождениях США (Мичиган, Оклахома, формация Фосфория), Швеции (Ранстад) и Австрии (Зеефельд). В Швеции урансодержащий сланец из Биллинченского нагорья используется в качестве сырья для производства урана. Запасы U_3O_8 в урансодержащих сланцах месторождений Ранстад около 1 млн т. Отмечено что, сланцевый слой толщиной 3.6 м содержит более 300 г/т урана [16].

Ванадий является одним из распространенных элементов горючего сланца, его содержание со-

ставляет около 1%, реже достигает 4%. Основная масса ванадия накапливалась при гибели организмов бентоса.

Значительные количества молибдена можно встретить в сланцевой золе. Он обнаружен в золе сланцев Воронье-Волосковского, Кашпирского, Савельевского и других месторождений Поволжья, а также в золе менилитовых сланцев. Его содержание особенно высоко в сланцевой золе Байсунского и Сузакского месторождений. Молибден встречается в горючих сланцах Японии, Швеции, Швейцарии, Австрии. Многие исследователи связывают накопление молибдена с серосодержащими продуктами с воздействием сероводорода в морских и озерных бассейнах.

Германий обнаружен во многих сланцах от 0.1% (1000 ppm). Германий был обнаружен в девонском каменноугольном сланце в США штатах Огайо и Теннесси с содержанием 0.5% на золу.

Бериллий обнаружен в сланцах Брезниковского месторождения Болгарии (7.0–9.8 г/т), рений – в сланцах Средней Азии (0.2–21.4 г/т). Установлено повышенное содержание Re в горючих сланцах-кукерситах на северо-западе Русской плиты, в углеродистых сланцах Калининградской области (сосновская свита), в верхнеюрских отложениях севера Русской плиты (Ярегский бассейн) и всего Тимано-Печорского бассейна, углях Восточного Донбасса [17].

Горючие сланцы некоторых месторождений содержат сразу несколько ценных компонентов, количества которых близки к промышленным (табл. 5).

Таблица 2. Фоновое содержание микроэлементов в углях [13]

Элемент	Содержание, г/т
As	25.0
Be	2.5
Ge	1.5
La	1.5
Sr	80.0

Таблица 3. Содержание и коэффициенты обогащения микроэлементов в золе углей [15]

Элемент	Содержание, г/т		Коэффициент обогащения	
	максимальное	среднее	максимальное	среднее
As	2300	465	1150	231
Be	1000	300	238	72
Ge	10000	60	5000	30
La	10000	102	250	2
Sr	20000	1500	57	5

Учитывая, что образование сланцевых остатков от сжигания горючих сланцев в некоторых случаях достигает десятков миллионов тонн в год, создаются благоприятные условия для добычи некоторых минеральных компонентов [16].

Черные (диктионемовые) сланцы раннеордовикского возраста широко представлены в Прибалтийском бассейне. Сланцы данного бассейна богаты молибденом и ванадием. Проигрывая казахстанским сланцам по содержанию ванадия (в среднем в 2.5 раза), в российских сланцах несколько больше молибдена. Установлены аномально высокие (>400 г/т) концентрации V по некоторым месторождениям горючих и черных сланцев, например, в карельских шунгитонесных породах черных сланцах Якутии, горючих сланцах Австралии, Средней Азии (от 220 до 770 г/т). В то же время фанерозойские черные сланцы имеют более высокое содержание V, чем докембрийские.

Черные сланцы обогащены мышьяком, который сосредоточен в основном в сульфидах, его содержание >80 г/т считается аномально высоким [13] и объясняется тем, что низшие организмы, поглощающие металлы, играют наиболее важную роль в формировании рудной минерализации диктионемовых сланцев; при отмирании и разложении аминокислоты и порфирины связывали их в виде органоминеральных комплексов и металлопорфириновых соединений. Из-за присутствия и разложения органического вещества в донных отложениях образовался сероводородный восстановитель, который способствовал накоплению ванадия, молибдена, редкоземельных элементов и других элементов в донных водах до концентраций, которые в настоящее время имеют промышленное значение [18].

В угле германий был открыт в 1930 г. В.М. Гольдшмидтом [19]. Средние содержания германия в бурых углях и их золах составляет 2 ± 0.1 г/т и 11 ± 1 г/т соответственно [20, 21]. Среди редких элементов, встречающихся в бурых углях, германий считается наиболее органотфильным.

Содержание германия в углях имеет важное промышленное значение, поскольку уголь является очень крупным источником германиевого сырья, и его потребление демонстрирует тенденцию к устойчивому росту. Экономически обоснованным является связанное извлечение германия из летучей золы с тепловых электростанций, которые сжигают энергетический уголь, а также из продуктов коксующегося угля. Для германогольных месторождений экономически возможно разрабатывать месторождения только из-за германия (или комплекса германий-редкоземельный металл). Технологии, необходимые для сопутствующего и прямого извлечения германия из угля, давно разработаны [20].

В Узбекистане на участке Ангренского месторождения было выявлено среднее содержание германия свыше 100 г/т. Высокогерманиеносные угли (от 100 до >400) разведаны в Китае, наиболее крупное из них – Улантуга [13].

Считается, что основным фактором, влияющим на количество германия в угольных пластах, является сорбция германия из водных растворов при торфообразовании. Действуют гипотезы, что химическая сорбция гелевыми гуминовыми соединениями (гуминовые кислоты и гуматы) имела особое значение. Таким образом, различия в содержании германия в углях являются следствием различных условий процесса торфообразования. Толщина угольного пласта также является

Таблица 4. Фоновое содержание микроэлементов в горючих сланцах [13]

Элемент	Содержание, г/т
As	30
Be	0.1
Ge	1.5
La	5
Sr	50

Таблица 5. Среднее содержание микроэлементов в горючих сланцах, г/т [13]

Страна, бассейн, месторождение	Ge	Y	Be	Sr	Mo	Ga	V	La
Все страны мира	1.9	27	3	250	2	20	130	38.2
СНГ	1.5	10	ОД	50	50	10	100	5
Прибалтийские	1.2	5	0	50	12	10	20	50
Кашпирские (Россия)	—	—		≤1000	50–300		7–200	
Волжско-Печорский (Россия)	2	5	0	50	50	10	150	20
Болтышские (Украина)	2	30	3	50	1.5	15	50	60
Новодмитровские (Украина)	50	—	—	—	—	—	100	—
Белорусские	1	10	1.04	70	4	7	50	ОД
Байсунские (Таджикистан)	3	30	20	50	1800	30	2900	40
Кандырлыкские (Казахстан)	1	10	1	50	5	10	150	15
Негев (Израиль)	14	36	0.5	940	16	—	78	17
Сузакские (Узбекистан)	5	—	—	50	1200	30	1500	100

важным условием. Важную роль в накоплении германия в угле играет сорбция из воды, циркулирующей в пласте в процессе диагенеза и метаморфизма, о чем свидетельствует повышенное содержание Ge в зоне вблизи кровли и подошвы пласта [22], т.е. способность гелефицированного вещества концентрировать германий находится в зависимости от степени восстановленности угля: чем меньше восстановлено гелефицированное вещество, тем больше оно способно концентрировать германий. В процессе углефикации и метаморфизма угля гелефицированное вещество (витрен и фюзен) теряет собственные функцио-

нальные группы, которые характеризуют восстановленность угля. Вследствие чего с ними теряется и германий, который выносится из предела угольного пласта и может накапливаться в шахтных водах [23].

В табл. 6 приведены содержания германия в минеральном веществе углей, подсчитанные с использованием величин их зольности [24].

Из таблицы видно, что угли юрского периода в уральских бассейнах являются наиболее богатыми германием. Поэтому угли Северо-Сосьвинского бассейна по сравнению с углями других бассейнов содержат максимальные концентрации.

Существенно ниже различия в оценках степени обогащения (по сравнению с глинистыми породами) германия горючих сланцев по величинам их средних содержаний в расчете на сухую массу и на золу, а для черных сланцев эти оценки целиком совпадают, что объясняется их значительно большей зольностью, чем углей [24].

Среднее содержание германия в горючих сланцах ниже, чем в углях, однако, встречаются месторождения с высоким содержанием (табл. 7). Это может зависеть от разной специфики связанности германия в составе углей и горючих сланцев.

Средние содержания германия в торфах меньше, чем в углях, низинные торфы отличаются более высокими содержаниями Ge по сравнению с верховыми (табл. 8). Концентрации германия в торфах могут быть ниже или выше, чем во вмещающих породах. Повышенные содержания свойственны торфам тех регионов, где в области сноса выходят коренные породы. Например, макси-

Таблица 6. Содержание германия в минеральном веществе углей различных угольных бассейнов [24]

Регион	Зольность, %	Содержание, г/т
Львовско-Волынский	35	14.3
Печорский	28	3.6
Кизеловский	34	5.9
Северо-Сосьвинский	24	35.8
Карагандинский (Казахстан)	38	0.5
Кузнецкий	20	1.5
Месторождения Забайкалья	18	5.0
Южно-Якутский	22	2.7
Месторождения Дальнего Востока и Приморья	30	3.7
Южно-Ферганский	26	7.7

Таблица 7. Среднее содержание германия в горючих сланцах [13]

Месторождение	Содержание, г/т
Все страны	1.9
Страны СНГ	1.5
Прибалтийские	1.2
Волжско-Печорские (Россия)	2.0
Болтышские (Украина)	2.0
Новодмитровские (Украина)	50.0
Белорусские	1.0
Байсунские (Таджикистан)	3.0
Сузакские (Узбекистан)	5.0
Кандырлыкские (Казахстан)	1.0
Негев (Израиль)	14.0

мальные средние содержания Ge обнаружены в торфяных месторождениях Карелии.

Способы получения германиевых концентратов связаны с выделением их из кислых или щелочных растворов, способы схожи между собой, однако есть особенности в механизме вскрытия германиевого сырья.

Промышленное применение сернокислотного выщелачивания германиевых продуктов представляет собой растворение двуокиси германия, либо разложение германатов или тиогерманатов, содержащихся в твердой фазе. Германий в раствор переходит в виде германиевой кислоты, максимальная его концентрация в жидкой фазе не может превышать растворимости GeO_2 в растворе ($\sim 2\text{--}5$ г/л при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 2\text{--}7$).

Весьма своеобразен процесс выщелачивания германия из зольных уносов или возгонов пиробогащения, характеризующихся сорбционной способностью по отношению к GeO_2 , содержащемуся в водном растворе.

Для достижения максимального извлечения германия в раствор концентрация серной кислоты должна выбираться с таким расчетом, чтобы обеспечить в итоге $\text{pH} = 2.0\text{--}2.7$. Расход серной кислоты тем больше, чем выше содержание в зольном уносе компонентов, реагирующих с кислотой, т.е. будет расти с повышением содержания оксидов щелочноземельных металлов.

В растворах после сернокислотного выщелачивания первичных германиевых концентратов (зольных уносов или продуктов их пиробогащения, пылей после плавки железных или фосфорных руд и т.д.) обычно имеются сернокислые со-

Таблица 8. Среднее содержание германия в торфах [13]

Содержание, г в 1 т сухого вещества торфа			
по всем видам торфов	низинных	переходных	верховых
0.1–0.9	0.6	0.2	0.4

ли железа или алюминия. Соосаждение германия с гидроокисями металлов применяется в производственной практике. Таким способом получается концентрат с содержанием более 8% Ge из растворов сернокислотного выщелачивания пылей переработки сульфидных руд [25].

Раньше для извлечения германия использовали методы выщелачивания его из растворов. Для этого германий переводили в раствор, сплавления его с щелочью или содой, либо использовали прямое выщелачивание раствором NaOH . Таким образом, можно было выделить соединения: Si, Al, As, Sb, так как они тоже переходят в раствор. Однако в настоящее время щелочное вскрытие практически не применяется. Используемое ранее сульфидное вскрытие тоже не нашло применения.

Наиболее перспективными методами извлечения германия являются адсорбция и ионный обмен. Их преимущества в том, что их можно применить для извлечения германия из бедного сырья (рудничные воды, воды обогатительных фабрик, воды от тушения кокса и прочего). Адсорбируют германий из растворов активированным углем, при этом адсорбция лучше всего осуществляется из нейтральных растворов. Для десорбции используют 1%-ный раствор NaOH .

Еще один многообещающий способ – экстракция германия из солянокислых растворов GeCl_4 . Используют смеси серной и соляной кислот или к растворам кислот добавляют хлорид натрия, калия, магния или кальция. Полученный осадок GeO_2 подвергают обратной экстракции водой [27].

Для оценки перспективности извлечения микроэлементов из руд и концентратов применяют различные методы определения их концентраций в горючих ископаемых. Методы можно разделить на две основные группы, каждая из которых, в свою очередь, включает несколько различных методов:

- 1) не требующие предварительного перевода элемента в раствор;
- 2) с предварительной химической подготовкой, позволяющей количественно перевести элемент или комплекс элементов в раствор.

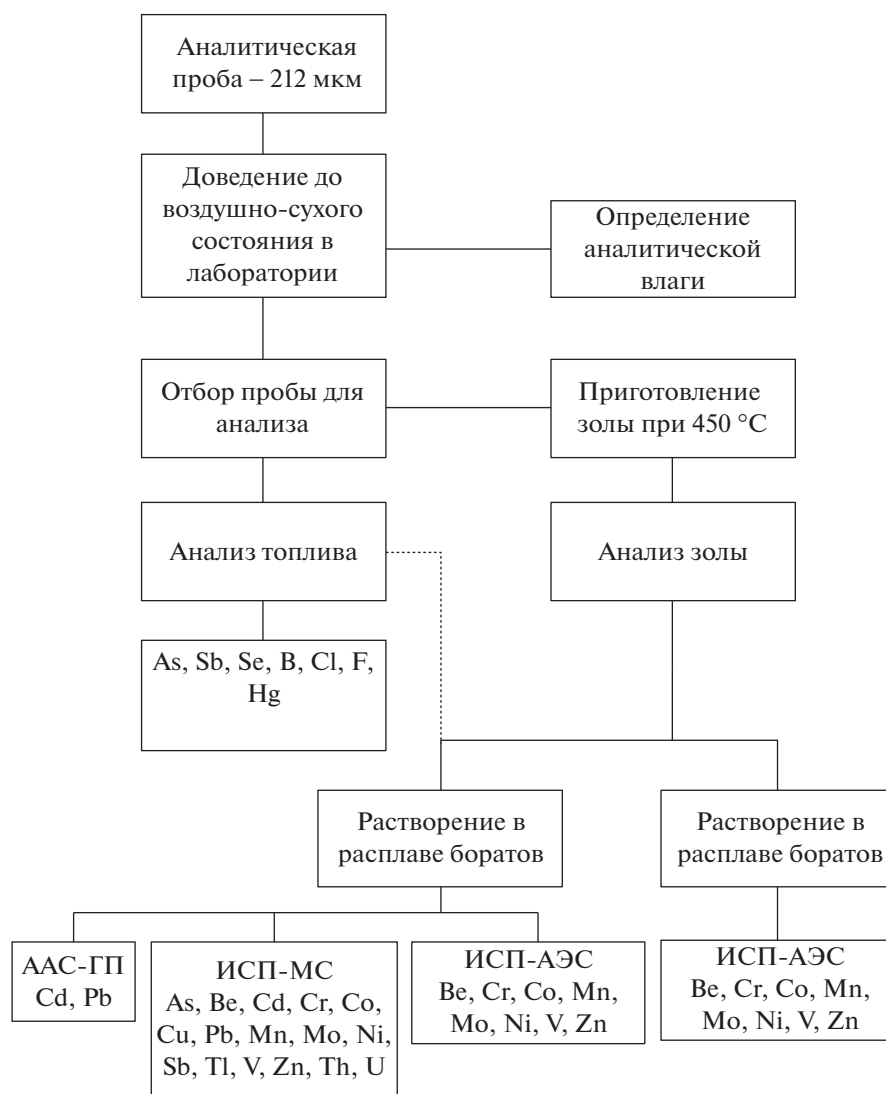


Рис. 1. Схема испытания при определении микроэлементов.

К первому типу относятся спектральные методы, основанные на сжигании пробы в электродуговом разряде – полуколичественные (ЭСПА) или количественные (ЭСКА), рентгеноспектральные (РСА), рентгенофлуоресцентные (РФА) и гамма-спектрометрические (ГСА), нейтронно-активационные (НАА), в том числе методом запаздывающих нейтронов (МЗН).

Ко второму типу относят атомно-адсорбционные (АА), масс-спектрометрические в индуктивно связанной плазме (ICPMS), хроматографические (ХМ), колориметрические (КМ), атомно-флуоресцентные (АФ), электрохимические (ЭХ), в том числе инверсионной вольтамперометрии (ИВА), объемные или весовые [13]. Суть этих методов оценки микроэлементов в твердом топливе заключается в количественном извлечении микроэлементов из образца, переводе их в раствор и

расчете содержания микроэлементов в полученном растворе с помощью соответствующих инструментальных методов. Выбор способа подготовки раствора в большей степени зависит от свойств микроэлементов. Примерная схема лабораторного определения микроэлементов представлена на рис. 1.

Следует обозначить следующую специфику определения микроэлементов:

– при определении элементов, не образующих летучих соединений в указанных условиях озольнения (Be, Cr, Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Th и U), первая ступень анализа состоит в озольнении пробы топлива при $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$ с последующим переводением микроэлементов в раствор;

– при определении элементов, образующих летучие соединения в условиях озольнения, пробу твердого топлива спекают со смесью Эшка (As,

Se, Cl, B), сжигают в колориметрической бомбе (Hg) или подвергают пиролизу (Cl, F) [28].

При использовании в технологии и аналитическом определении термических процессов необходимо учитывать перераспределение соединений микроэлементов в твердой, парогазовой и жидкой фазах, образующихся при пиролизе, крекинге, термоллизе.

В настоящее время редко удается обнаружить залежи горючих ископаемых, в которых содержание потенциально ценных элементов (ПЦЭ) отвечало бы промышленной норме, что позволяло бы извлекать их в первую очередь для производства товарных форм ценных элементов.

Поэтому первичные концентраты потенциально ценных микроэлементов, получаемые в процессе переработки углей, горючих сланцев или торфов в качестве топлива для сжигания или исходного сырья для коксования, могут являться оптимальным сырьем для производства товарных соединений ПЦЭ или их промышленных концентратов [29].

Основное количество ТГИ направляется в качестве топлива на сжигание и в меньших количествах — на коксование. После сжигания (газификации) соединения ПЦЭ могут поступать в окружающую среду как в составе золошлаковых отходов, сбрасываемых в пруды-отстойники, аналогично в атмосферу вместе с газообразными выбросами, причем последние наиболее экологически опасные. ПЦЭ могут скапливаться в золе уноса или в шлаках, которые при достаточно высоких их концентрациях представляют исходное техногенное сырье для получения товарных соединений микроэлементов [13].

При коксовании большая часть органических и минеральных веществ, в том числе Ge, Cr, Ni, Zr, Mo, Nb, V, W, концентрируются в основном продукте — коксе. В побочных продукты (надсмольные и подсмольные воды, смолы, фусы) переходят обычно меньше 10–12% ПЦЭ (от их общей массы в исходных ТГИ). Однако извлечение МЭ из кокса нерентабельно, так как кокс относительно дорогой продукт.

По сравнению с коксованием в гораздо больших масштабах могут быть реализованы процессы получения побочных продуктов, обогащенных ПЦЭ, при промышленном сжигании и в меньшей степени при газификации углей. В результате сжигания ПЦЭ переходят в зольный унос, шлак или их смесь, а также в уловленные при очистке газообразные продукты.

На распределение микроэлементов при сжигании ТГИ влияют несколько физических процессов, таких как турбулентность, механизм контроля загрязнения и температура в котле.

Выбор оптимального метода сжигания углей или сланцев зависит как от их свойств, так и от свойств ПЦЭ и их соединений, которые должны извлекаться. В зависимости от типа процесса выбирается конструкция топочных устройств [1].

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ИЗ УГЛЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Как правило, гидрометаллургическая обработка угля не достигает полного извлечения германия, даже при обработке таким агрессивным агентом, как смесь соляной и плавиковой кислот. Выделяют, таким образом, из битуминозных углей 49%, а из лигнитов до 83% имеющегося в них германия.

В щелочные вытяжки из некоторых бурых углей вместе с гуминовыми кислотами переходит до 83% содержащегося в исходном угле германия. Извлечение повышается в присутствии окислителей. Так, из угля, окисленного перекисью водорода, в щелочные растворы переходит до 87% германия. При смешении углей с водой германий также частично выщелачивается, но концентрации его в образующихся растворах слишком малы, и промышленное извлечение таким способом нерентабельно.

Нецелесообразность извлечения германия напрямую из углей обусловлена в основном его низкой концентрацией. Вследствие неравномерности распределения германия в угольных пластах возможна их селективная отработка. Однако, согласно технико-экономическим показателям, селективная отработка угольных пластов или разрезов серьезно повлияет на стоимость добываемого угля и экономически оправдана только в отдельных случаях [6].

Из этого можно сделать вывод, что получение германия как целевого продукта не выгодно, поэтому следует извлекать германий в качестве побочного продукта переработки угля. Основными процессами переработки угля являются коксование, полукоксование, газификация и энергетическое использование на электростанциях.

Коксование и полукоксование углей протекают соответственно при температурах 750–1050°C и 450–500°C в восстановительной атмосфере, состоящей из CO, H₂, N₂, CO₂, H₂O и других газов. Получаемые кокс или полукокс остаются в коксовой камере, а остальные твердые, жидкие и газообразные продукты уносятся вместе с газовой фазой.

Переход германия в парогазовую фазу почти не зависит от температуры процесса и увеличивается с повышением содержания СО. Для состава парогазовой фазы, соответствующего коксованию, степень возгонки германия в виде GeO не

превышает 20–30%, а остальное количество германия восстанавливается до металлического и переходит в кокс. Окись германия при охлаждении газообразных продуктов частично или полностью диспропорционирует на металлический германий и двуокись германия. В коксе остается до 78–85% германия, а остальное количество в виде металлического Ge и GeO_2 или собирается на асбестовых фильтрах, или распределяется между смолой и водами, образующимися после орошения газообразных продуктов. В производственных условиях газы коксования и полукоксования не пропускают через фильтр, и германий переходит в смолу и воды, называемые надсмольными или подсмольными.

В процессе коксования германий переходит не только в кокс, смолу и надсмольные воды, но и в фусы – смесь коксовой мелочи и каменноугольной смолы, уносимую в газопроводы. В процессе фракционной перегонки фусов углей германий возгоняется с фракциями смол, перегоняющимися при 200–400°C, однако выход очень мал, поэтому они не играют важной роли в производстве германия [6].

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ИЗ ЗОЛЫ-УНОСА СЖИГАНИЯ И ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

Германий содержится в относительно больших количествах в летучей золе комплексной газификации. Хорошо растворимые в воде GeO_2 и GeS_2 являются преобладающими соединениями Ge в летучей золе. Высокое содержание ценных металлов в газификационной золе-уносе послужило причиной проведения исследований по оценке потенциальной целесообразности процесса извлечения Ge и Ga из газификационной золы-уноса [30].

Была разработана последовательная процедура экстракции, основанная на начальной стадии выщелачивания воды для извлечения Ge и последующем щелочном выщелачивании (экстрагент на основе NaOH) полученного твердого остатка для извлечения Ga. Фильтраты Ge обогащали путем рециркуляции экстрагированного раствора, активированным углем и экстракцией растворителем. Германий осаждали в виде GeS_2 сульфидированием обогащенных растворов или в виде органического комплекса с добавлением пирока-техина и цетилтриметиламмония бромидом к обогащенным растворам, а затем подвергали обжигу. Содержание Ga в фильтрах обогащалось путем рециркуляции экстрагированного раствора и последующего осаждения путем карбонизации обогащенного щелочного раствора.

Вышеуказанные процедуры извлечения Ge и Ga позволили получить чистоту до 90–93% и концентрацию 8% для конечного продукта Ga [30].

Германий можно извлечь из летучей золы путем выщелачивания разбавленной серной кислотой или обработки щелочью, соляной кислотой с отгонкой GeCl_4 . В дополнение к обычной перегонке при повышенной температуре известен процесс, при котором зола суспендируется в соляной кислоте нормальностью 8.0–9.6 при комнатной температуре; поток воздуха или инертного газа барботируется через суспензию в пенной колонне. Испаренный GeCl_4 абсорбируется в другой пенной колонне с раствором щелочи или, с неполярным растворителем, четыреххлористым углеродом, бензином и т.д. Полученный раствор смешивают с соляной кислотой, после чего GeCl_4 отгоняют.

Прямая обработка золы соляной кислотой проста, но далеко не всегда дает хорошие результаты, поскольку германий связан с силикатами и алюмосиликатами. Кроме того, обработка больших количеств золы соляной кислотой приводит к трудностям при выборе оборудования. Исходя из этого, представляет интерес способ переработки золы восстановительной плавкой с извлечением не только германия, но и галлия. Получаемый сплав, содержащий 3–4% Ge и 1.5–2.0% Ga, обрабатывают (рис. 2) хлором в разбавленном растворе FeCl_3 . Процесс автотермичен. Раствор хлорида подкисляют серной кислотой (до 7 н.) и летучие хлориды отгоняют.

Хлорид галлия лишь незначительно переходит в дистиллят. Конденсат расслаивается. Нижний слой состоит из GeCl_4 , с ~20% AsCl_3 , а верхний – из AsCl_3 и почти не содержит германия [26].

Также в качестве побочного продукта германий и другие ценные элементы можно получить при газификации горючих сланцев.

Количество германия, потенциально извлекаемого из угольной золы, не ограничено, но коммерческая добыча в настоящее время отсутствует, за исключением богатых германием углей из России и Китая.

Наиболее масштабно извлечение германия из золы, полученной при сжигании ТГИ, так как большое количество угля и сланцев используется в качестве энергетического топлива на электростанциях. Количество тепловых электростанций (ТЭС) во много раз превышает количество установок газификации, следовательно, и суммарное количество золы на электростанциях производится больше. Извлечение германия из золы-уноса ТЭС аналогично газификации.

Стоит отметить, что себестоимость извлечения редких металлов из зол на 60% ниже, чем их

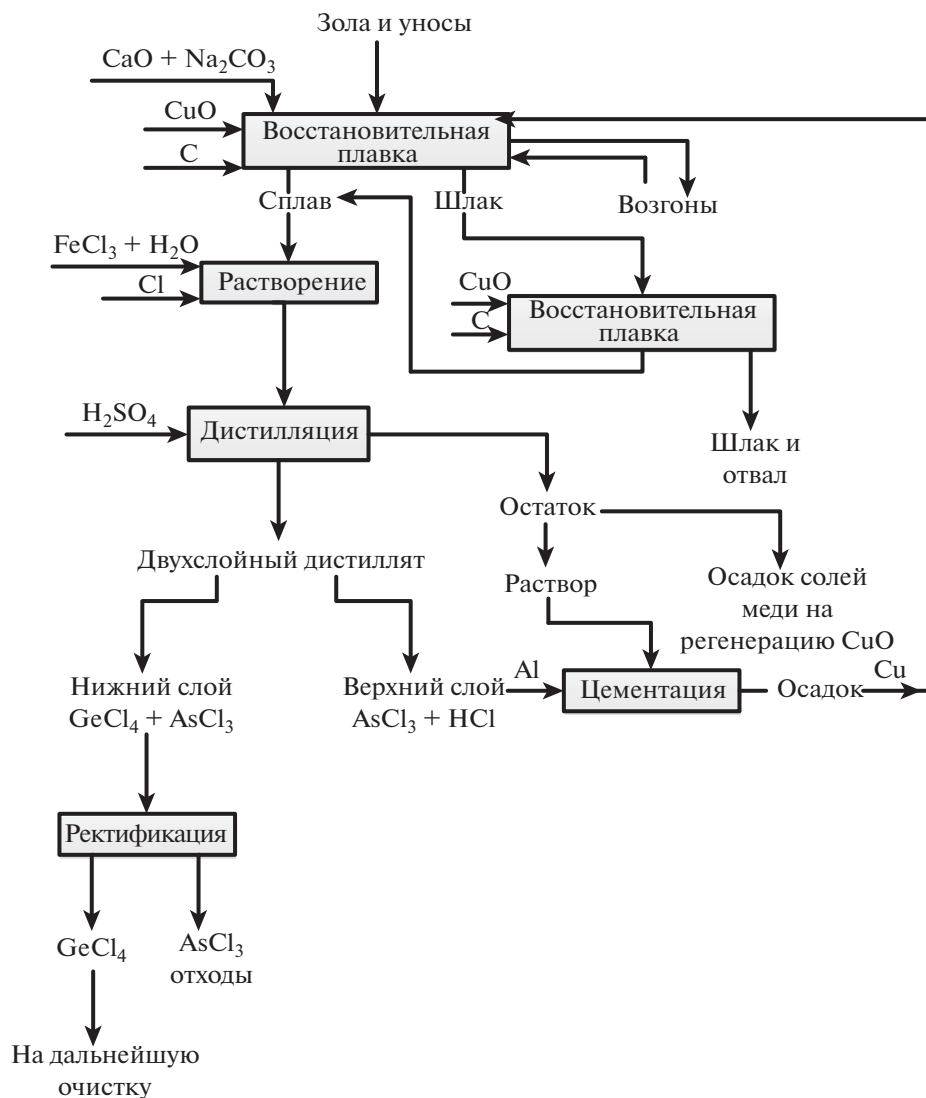


Рис. 2. Схема извлечения Ge из угольной золы.

извлечение из промышленных руд. При этом кроме существенного экономического эффекта решаются многие экологические проблемы.

ГЕРМАНИЙ, ИЗВЛЕКАЕМЫЙ ИЗ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

Каменноугольная смола является продуктом коксования, в котором накапливается наибольшее количество ценных элементов. Часть высвобождаемых ценных элементов переходит в сырой коксовый газ. В процессе очистки и охлаждения газа элементы распределяются между очищенным коксовым газом и другими побочными продуктами коксования, например каменноугольной смолой и надсмольными водами.

Из надсмольных вод, где концентрация германия $0.2\text{--}2.0\text{ г/м}^3$, чаще всего осаждают его танином или танинсодержащим дубильным экстрактом. Таниновый осадок после фильтрования или центрифугирования озоляют и прокаливают, получая германиевый концентрат. Для извлечения германия из смолы ее обрабатывают разбавленным раствором сульфида или полисульфида натрия.

В Венгрии был предложен оригинальный способ извлечения германия из продуктов переработки бурого угля. Германий извлекается из смол с помощью 1%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при нагревании в пленочном экстракторе (рис. 3). Эмульсии разделяют в центрифуге. Вместе с германием экстрагируется и галлий, а также присутствующие в смоле дифенолы, в частности пирокатехин.

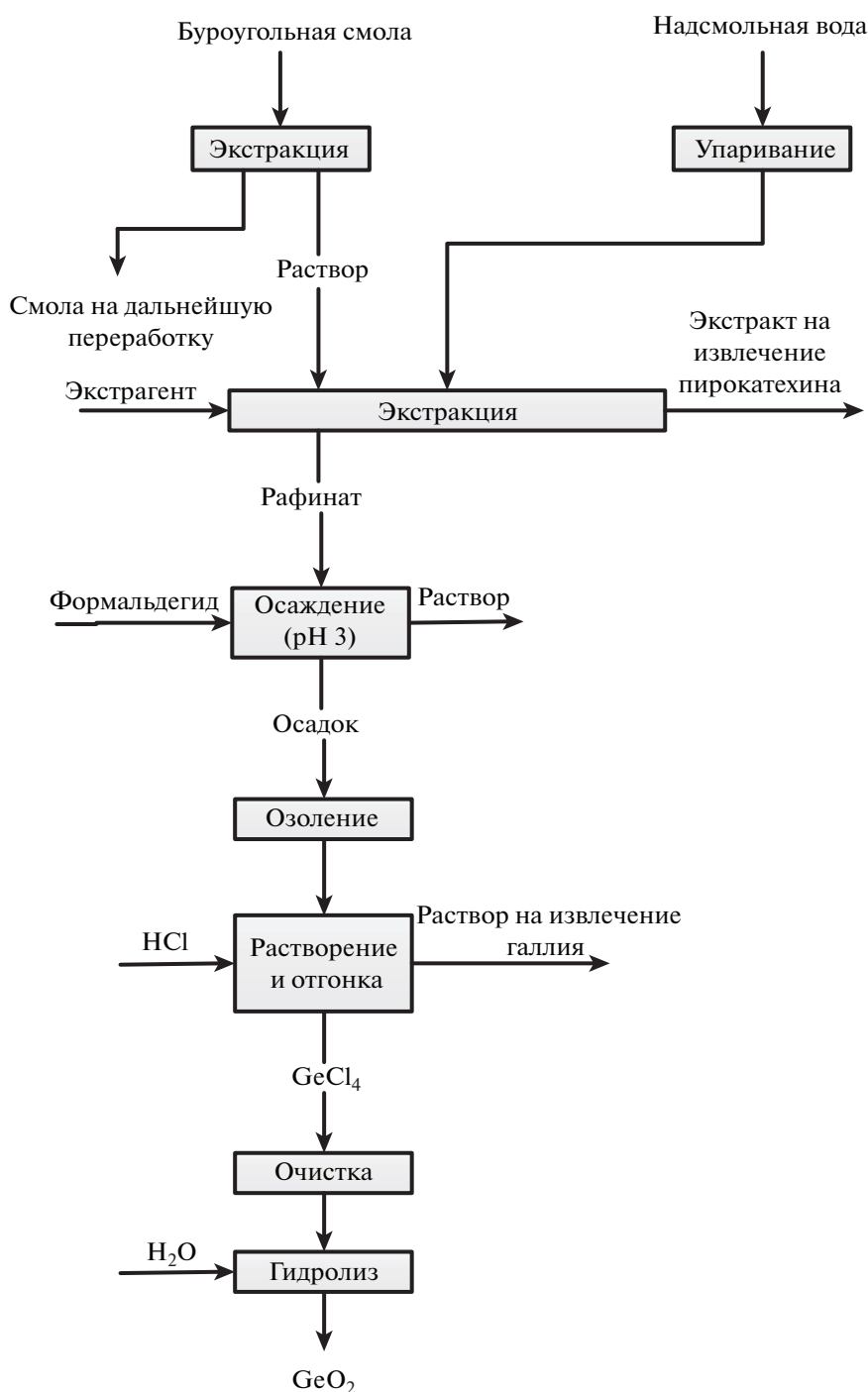


Рис. 3. Схема извлечения германия из продуктов коксования угля.

Полученные растворы, содержащие 25–30 г/м³ GeO₂, смешивают с надсмольными водами, сконцентрированными упариванием. Часть фенолов извлекается из смешанного раствора экстракцией. Оставшийся раствор подкисляют до pH 2–3 и обрабатывают формальдегидом при кипении. Германий в растворе находится в форме комплексов

с пирокатехином и его производными. Когда добавляется формальдегид, происходит реакция конденсации с фенолами; образуются твердые смолы, улавливающие германий. Осадок отфильтровывают и прокаливают. Остаток в виде золы с 3–5% GeO₂ перерабатывают обычным способом [26].

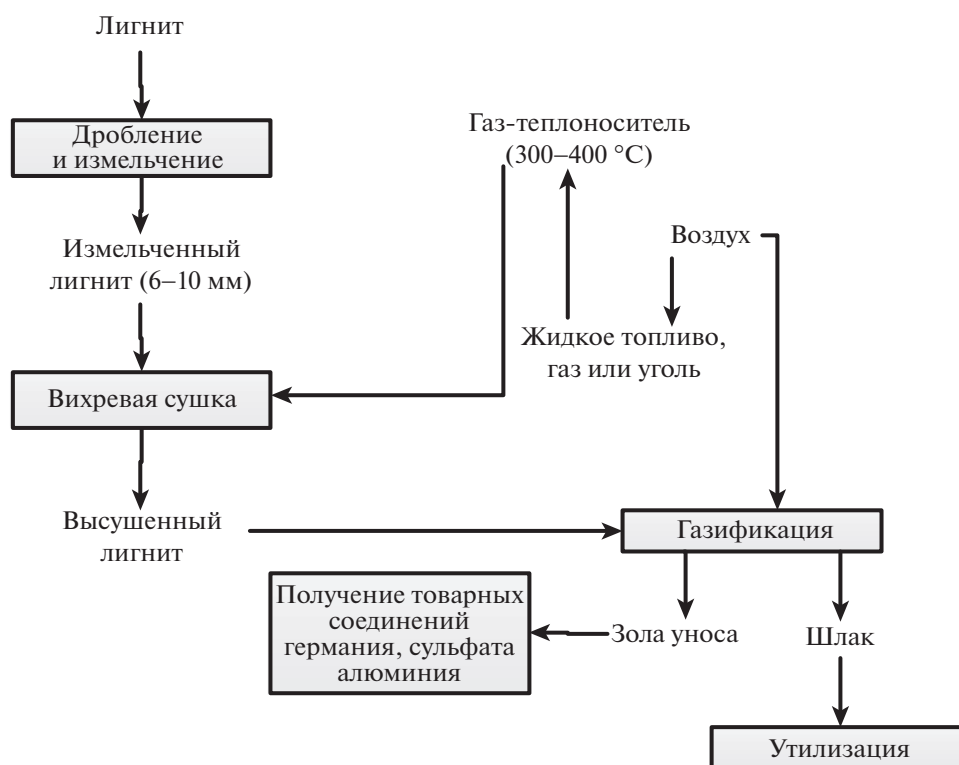


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема газификации лигнита.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ

Крупный сырьевой источник германия представляют лигниты. Лигнит – это бурый уголь низкой степени углефикации, представляющий собой неразмокаемую обуглероженную древесину. Содержание лигнитов в пластах варьируется от 1 до 44%, а германия – от 3 до 600 г/т [31].

Германий из лигнита получают с помощью газификации лигнита, где германий находится в составе зольного уноса в виде летучих соединений – GeS и GeO.

Следует отметить, что для газификации лигнита (рис. 4) используется довольно низкая температура. Это связано с тем, что целью является образование соединений германия, иттрия и скандия в твердых остатках золы и шлака, выщелачивание из твердого остатка под действием водных растворов минеральных кислот с концентрацией менее 20 мас. %. Раствор фильтруют, редкоземельные элементы выделяют из водного раствора с помощью ионообменных смол. Полученные растворы нейтрализуют до pH 4, и германий, содержащийся в растворе, количественно переходит в осадок. Осадок отфильтровывают, сушат при 120–130°C и высушенный продукт

(германиевый концентрат) используют для получения товарного GeO₂ или GeCl₄ традиционным способом.

В результате газификации лигнита по рассмотренной технологии были получены целевые продукты – первичный германиевый концентрат в виде уловленного зольного уноса в пылевой камере (грубодисперсный) в количестве 224 г с содержанием германия 1284 г/т, и высокодисперсного зольного уноса, уловленного в рукавном фильтре – 153 г с содержанием германия 15 178 г/т (без учета недожога). Среднее содержание германия в смеси крупной и мелкой летучей золы составило 6933 г/т [31].

По данной технологии можно сделать вывод, что германиеносные лигниты могут быть сырьем для получения товарных соединений германия и других ценных продуктов. Однако в настоящее время запасы лигнитов относительно невелики, поэтому создание отдельных производств нецелесообразно. Поэтому предпочтительно германиевый концентрат извлекать факельно-слоевым сжиганием. Тепло, выделяемое в виде пара, может быть направлено на нужды домашних хозяйств, а также на сушку лигнитовой руды и лигнитового концентрата, содержащего германий, после отделения пустой породы.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

В последние годы особое внимание уделялось оценке степени загрязнения окружающей среды опасной для окружающей среды ртутью и ее соединениями в результате добычи сланца, угля, нефти и их переработки. Соединения ртути являются одними из самых опасных для окружающей среды среди других потенциально токсичных элементов, а объемы выброса ртути в окружающую среду в значительной степени зависят от содержания ее в сырье.

Важно подчеркнуть, что ртуть является практически единственным типоморфным элементом во всех типах каустобиолитов, например содержание ртути как в сухом веществе, так и в золе каустобиолита значительно превышает значение кларка для глинистых пород. Это свидетельствует о широкой распространенности ртути в каустобиолитах и важности оценки ее количеств [32].

Также в твердых горючих ископаемых содержатся радиоактивные нуклиды: изотопы урана, тория, ^{40}K и продукты радиоактивного распада, в основном радия и радона, в меньших объемах урана и тория. При обработке могут быть получены продукты с повышенной радиоактивностью по сравнению с исходными [33].

Помимо ртути, в ТГИ содержатся и другие токсичные элементы, которые при термической переработке ТГИ загрязняют окружающую среду – в виде выбросов пыли или золы в воздух, или в составе надсмольных вод, которые загрязняют водоемы или подземные воды.

Если рассматривать влияние германия на окружающую среду, то он практически не влияет на нее, поскольку он обычно присутствует в виде микроэлементов в горных породах, рудах и большинстве других продуктов. Из материалов, потребляемых или производимых в качестве побочного продукта при переработке германийсодержащих материалов, мышьяк и кадмий могут представлять потенциальные проблемы. Однако эти металлы выделяются на стадии плавки и легко контролируются на нефтеперерабатывающих заводах. Кислоты и основания, используемые в переработке, нейтрализуются и удерживаются в хвостохранилищах. Соединения германия в основном также обладают низким порядком токсичности, за исключением тетрагидрида германия, который считается токсичным.

В настоящее время и в ближайшем будущем наибольшую часть добываемых твердых горючих ископаемых используют и будут использовать для

сжигания и газификации, и главной задачей становится минимизация выбросов вредных элементов в окружающую среду, так как именно в результате сжигания и (в меньшей степени) газификации в окружающую среду поступает основная масса экологически опасных соединений. Так, по ориентировочной оценке, доля экологически опасных соединений того или иного элемента, выбрасываемых в среду обитания и образующихся при сжигании углей в Европе, составляет (% от общего поступления по рассматриваемому элементу): по Be 100; Sb 74; Mo 70; Se 50; Co 43; As 17; Cr 13; Cu 12; Mn 11; Cd 50 [13].

Несмотря на существование разработанных процессов утилизации топливной золы и шлаковых отходов, уровень их использования для извлечения ценных продуктов по-прежнему низок по сравнению с имеющимися ресурсами.

При одновременном решении ресурсных, технологических и экологических проблем и квалифицированного использования твердых и газообразных отходов ТЭС возможно наиболее полное использование топливной части без потери ценных минеральных составляющих, включая микроэлементы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены твердые горючие ископаемые и продукты их переработки как источники ценных элементов, а также различные способы их извлечения. Изучены методы определения концентраций микроэлементов в составе ТГИ. Рассмотрены содержание германия, его концентрирование в углях и сланцах, а также способы извлечения германия из первичного и вторичного сырья.

Из проведенного анализа можно сделать вывод, что наиболее выгодный способ извлечения ПЦЭ из природного сырья – это их получение из золы-уноса углей и смол, так как при сжигании или газификации угля или горючего сланца ПЦЭ концентрируются и в газообразной фазе, и в жидкой – надсмольные воды, и в твердой – в виде смолы на стенках труб печи и кокса. Зола хорошо обогащается ценными элементами и в дальнейшем можно выделить редкие металлы в качестве побочного продукта. Если сравнивать коксование и сжигание со способом извлечения германия из минеральных руд, то сжигание наиболее предпочтительно в связи с распространенным энергетическим использованием угля и сланцев.

Следует отметить, что отходы сжигания и газификации ТГИ (зола и шлак) в значительной степени идентичны природному минеральному сырью по химическому и минералогическому составу. Их использование в промышленности, строительстве и сельском хозяйстве является од-

ним из стратегических вариантов решения экологической проблемы в зоне эксплуатации ТЭС.

Шлак и зола имеют хорошие перспективы для их широкого использования в ресурсосбережении, т.е. для решения экономических проблем, связанных с сохранением природных ресурсов цветных и редких металлов и других материалов.

Использование золошлаковых отходов и шлака от ТЭС сократит площадь земель для утилизации золы, что будет способствовать улучшению экологической ситуации в зоне утилизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я., Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я. // ХТТ. 2013. № 2. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 47. № 2. P. 71–82. <https://doi.org/10.3103/S0361521913020110> <https://doi.org/10.7868/S0023117713020114>
2. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2009. 286 с.
3. Current Sci. 1958. V. 23. № 12. P. 515.
4. Горная энциклопедия. URL: <http://www.mining-enc.ru/g/germanij> (дата обращения: 15.09.2021).
5. Комаров Б.А., Зеленков В.Н., Погорельская Л.В., Албулов А.И. Элемент германий и биологическая активность его соединений // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. М.: РАЕН, 2016. С. 169.
6. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 458 с.
7. Соболева Е.В., Гусева А.Н. Химия горючих ископаемых. М.: Изд-во МГУ, 2010. 312 с.
8. Самойлик В.Г. Классификация твердых горючих ископаемых и методы их исследований. Харьков: ГОУ ВПО Донецкий нац. техн. ун-т, 2016. 308 с.
9. Пунанова С.А., Нукенов Д.Н. Оценка микроэлементного состава сланцевых формаций // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1 (24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art5>
10. Гольдберг И.С., Мицкевич А.А., Лебедева Г.В. Углеродородно-металлоносные провинции мира, их формирование и размещение // Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоения природных битумов, высоковязких нефтей и сопутствующих им металлов. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 49.
11. ГОСТ 25543-2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
12. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства товарных соединений микроэлементов, содержащихся в твердых горючих ископаемых // ГИАБ. 2015. № 4. С. 172.
13. Шпирт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. 384 с.
14. Степанов В.А. // Руды и металлы. 2005. № 3. С. 67.
15. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. // ХТТ. 2007. № 5. С. 15. [Solid Fuel Chemistry, 2007. V. 41. № 5. P. 267–279. [10.3103/S0361521907050023](https://doi.org/10.3103/S0361521907050023)]
16. Ланидус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. // ХТТ. 2017. № 6. С. 15. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 6. P. 349–354. <https://doi.org/10.3103/S0361521917060040> <https://doi.org/10.7868/S0023117717060020>
17. Енгальчев С.Ю. Рениеносность осадочных комплексов чехла Европейской России: структурно-вещественная характеристика и вопросы генезиса. Вестник ВГУ. Сер. Геология, 2013. № 2. С. 46.
18. Вялов В.И., Семенов Е.В. Закономерности распределения и механизмы накопления ванадия, молибдена и редкоземельных элементов в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Матер. Всероссийской научн.-практ. конф., 23–25 июля 2015 г. / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан, 2015. 208 с.
19. Goldschmidt V.M. Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten // Nachr Ges Wiss Gött. Math-Phys. 1930. № 28. P. 398.
20. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.
21. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Германий в углях. Сыктывкар: Коми научный центр, Ин-т геологии УрО РАН. 2004. 216 с.
22. Dorota Makowska, Faustyna Wierońska, Andrzej Strugała, Katarzyna Kosowska Germanium content in Polish hard coals // E3S Web of Conferences, 10 January 2016. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000121>
23. Догонова О.И., Волкова Т.П. Закономерности локализации германия в углях Донецкого бассейна // Сб. VII Междунар. научн.-практ. конф. ДОН-БАСС-2020: Перспективы развития глазами молодых ученых. Донецк, ДонНТУ, 2014.
24. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. // ХТТ. 2011. № 3. С. 10. [Solid Fuel Chemistry, 2011. V. 45. № 3. P. 149–164. <https://doi.org/10.3103/S0361521911030128>]
25. Шпирт М.Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. М.: Металлургия, 1977. 264 с.
26. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 2. М.: Высш. шк., 1976. 360 с.
27. Лосев Б.И. Исследование форм связи германия с углем и его поведения при пиролизе и сжигании. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1972. 87 с.
28. ГОСТ Р 54239-2010 (ИСО 23380:2008) Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов.

29. Силютин С.А., Шпирт М.Я., Лавриненко А.А. // ХТТ. 2016. № 3. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 3. P. 141–148.
<https://doi.org/10.3103/S0361521916030113>
<https://doi.org/10.7868/S0023117716030117>
30. *Fatima Arroyo et al.* Germanium and Gallium Extraction from Gasification Fly Ash: Optimisation for Upscaling a Recovery Process // World of Coal Ash (WOCA) Conference, May 4–7, 2009.
31. Шпирт М.Я., Стопани О.И., Лебедева Л.Н., Кост Л.А., Горлов Е.Г. // ХТТ. 2020. № 1. С. 5. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 1. P. 1–10.
<https://doi.org/10.3103/S0361521920010061>
<https://doi.org/10.31857/S0023117720010077>
32. Пунанова С.А., Шпирт М.Я. // ХТТ. 2018. № 6. С. 55. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 6. P. 396–405.
<https://doi.org/10.3103/S0361521918060095>
<https://doi.org/10.1134/S0023117718060105>
33. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* // Intern. J. Coal. Geol. 2009. V. 78. № 2. P. 135.

УДК 66:531.1

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ С НАНЕСЕННЫМИ НА МИКРОСИЛИКАТ ОКСИДАМИ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. С. Тянах^{1,*}, А. Тусипхан^{1,**}, А. М. Гюльмалиев^{2,***}, Ма Фэн-Юнь^{3,****}, Г. Г. Байкенова^{4,*****}, Д. А. Кайкенов^{1,*****}, А. И. Халитова^{1,*****}, М. И. Байкенов^{1,*****}

¹ Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Республика Казахстан

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

³ Синьцзянский университет, 830046 Урумчи, СУАР, Китайская Народная Республика

⁴ Карагандинский университет Казпотребсоюза, Караганда 100000, Республика Казахстан

*e-mail: saika_8989@mail.ru

**e-mail: almas_kz_22@mail.ru

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

****e-mail: ma_fy@126.com

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

*****e-mail: krg.daykai@mail.ru

*****e-mail: khalfiya2212@inbox.ru

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

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 27.07.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Экспериментально определены термокинетические параметры термического разложения первичной каменноугольной смолы (ПКС) месторождения АО “Шубарколь комир” Республики Казахстан в присутствии нанокатализатора – микросиликата. На поверхности нанокатализатора предварительно были нанесены соли металлов VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева: железо, кобальт и никель. Применен метод термогравиметрии в инертной атмосфере азота. Термокинетические параметры разложения ПКС (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и константы скорости), найденные в отсутствие и в присутствии нанокатализатора, были рассчитаны с использованием методов термогравиметрического анализа. Полученные результаты кинетики разложения ПКС могут быть использованы при создании базы данных для проведения математического моделирования процесса переработки указанного вида сырья.

Ключевые слова: кинетика, катализатор, микросиликат, первичная каменноугольная смола, термогравиметрический анализ, железо, никель, кобальт

DOI: 10.31857/S002311772201008X

В настоящее время для изучения кинетики термического разложения органических материалов, таких как первичная каменноугольная смола (ПКС), широко используется термогравиметрический анализ [1, 2, 6–8]. Из-за сложного состава ПКС очень важно получить сведения о кинетике разложения ПКС в присутствии различных катализаторов, содержащих оксиды металлов VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева. Для определения кинетических параметров термического разложения ПКС в присутствии катализаторов, содержащих окси-

ды металлов (железо, никель, кобальт), был использован интегральный метод, представленный в работе [1], и метод определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой [2]. Из литературы [3, 4] также известно, что математические модели, используемые для определения кинетических характеристик деструкции полимеров в приложении к термическому разложению ПКС, вызывают определенные трудности из-за их сложного строения, многообразия типов химических связей и одновременно протекающих реакций.

Таблица 1. Физико-химические показатели ПКС АО “Шубарколь комир”

Показатель	Проба (апрель 2019)
Плотность смолы при 20°C, кг/м ³	1061
Плотность смолы в пересчете на безводную при 20, кг/м ³	1062
Фракционный состав смолы (от безводной смолы), %:	
до 180°C	3.0
180–230°C	7.2
230–270°C	15.1
270–300°C	17.1
выше 300°C	52.4
потери	5.2
Температура конца кипения, °C:	315
в парах	
в жидкости	390
Содержание воды, %	2.2
Массовая доля веществ, не растворимых в толуоле, %	1.4
Массовая доля веществ, не растворимых в хинолине, %	Отсутствует
Зольность, %	0.03

В связи с этим выработка рекомендации для выбора и разработки адекватной кинетической модели термодеструкции ПКС в присутствии катализатора и формирование банка данных кинетических характеристик являются одними из важнейших задач, которые стоят перед исследователями.

Цель работы – исследование кинетики термической деструкции ПКС в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами металлов никеля, кобальта и железа с применением методов термогравиметрического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования термокинетического разложения ПКС было использовано сырье, полученное в процессе коксования угля на предприятии коксохимического производства АО “Шубарколь комир”.

Физико-химические характеристики ПКС АО “Шубарколь комир” представлены в табл. 1 [5].

Используемый микросиликат выполняет роль носителя и катализатора – продукт Карагандинского кремниевого завода ТОО “*Tau-Ken.temir*”.

Таблица 2. Состав исходного микросиликата

Содержание компонентов, %									
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
95.5	0.02	<0.95	<1.0	0.5	0.4	0.04	0.06	<0.1	0.3

Компонентный химический состав исходного микросиликата определяли с помощью рентгено-спектрального и гравиметрического методов (табл. 2).

Исходный микросиликат предварительно измельчали, затем с помощью ситового анализа отбирали пробы с размером частиц 0.063 и 0.1 мм. Выщелачивание исходного микросиликата проводили с использованием 20%-ного раствора соляной кислоты с целью удаления щелочных и щелочноземельных металлов.

Размер частиц устанавливали с помощью лазерного определителя размера частиц *Nano-S90* (рис. 1).

Катализатор получали методом мокрой пропитки выщелоченного микросиликата 1%-ным раствором солей CoCl₂ · 6H₂O, NiCl₂ · 6H₂O, FeSO₄ · 7H₂O. Пропитанный растворами солей микросиликат выдерживали в сушильном шкафу в течение 2 ч, при температуре 80–90°C, а затем высушивали при температуре 105°C также в течение 2 ч. Далее полученные образцы катализаторов прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 2 ч (нанесенный катализатор).

Компонентный химический состав микросиликата после выщелачивания был установлен с помощью рентгено-спектрального и гравиметрического методов и приведен в табл. 3.

Как видно из данных табл. 2 и 3, состав исходного микросиликата после выщелачивания практически не изменился.

Изучение морфологии поверхности исходного микросиликата и нанесенного катализатора про-

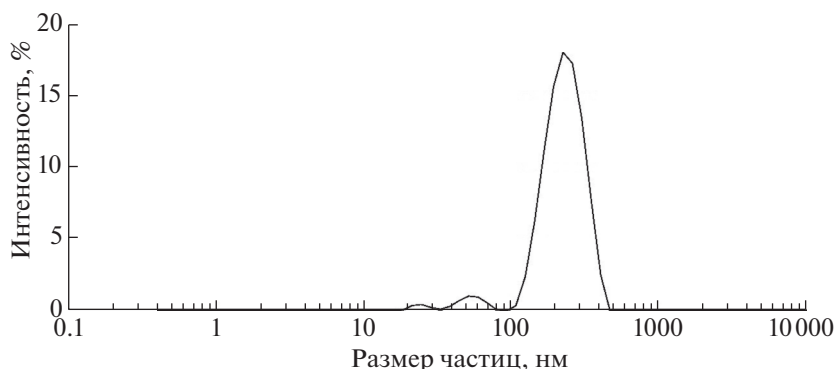


Рис. 1. Размер наночастиц (катализатор 7) исходного микросиликата.

водили с помощью просвечивающего электронного микроскопа *MIRA3 TESCAN* высокого разрешения.

Термогравиметрическое исследование проводили с помощью дериватографа *Labsys Evo TG-DTA/DSC 1600* (фирмы *Setaram*, Франция) в корундовых тиглях в интервале температур от 30 до 600°C в потоке аргона (скорость потока защитного и продувочного газов составляла 20 и 50 мл/мин соответственно). Кинетические параметры термического разложения смеси ПКС с катализаторами и микросиликата (константа скорости, энергия активации и предэкспоненциальный множитель) были рассчитаны методами, представленными в работах [1, 2]. Обработка результатов измерений выполнена с помощью пакета программ “*OriginLab*” и дистрибутив *Python “Anaconda3”*.

При расчете кинетических параметров термодеструкции ПКС в присутствии катализатора использовали следующие методы.

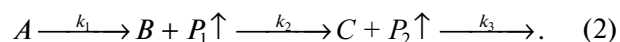
Интегральный метод. К изучению кинетики процессов термической деструкции по данным термогравиметрического анализа существует ряд подходов. В большей степени они разработаны для тех случаев, когда процесс проходит в одну стадию или стадии далеко разнесены по температурным интервалам и поэтому легко поддаются разделению на отдельные брутто-процессы. Как правило, предполагают протекание процесса по уравнению скорости порядка реакции подчиняющейся зависимости Аррениуса:

$$\frac{dm}{d\tau} = -k_0 \exp^{-E/RT} m^n, \quad (1)$$

где m – масса нелетучего вещества пробы в момент времени τ ; E – энергия активации; k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – порядок реакции.

Первый подход используют для определения кинетических параметров процесса. При этом весь участок кривой ТГ относят к одной брутто-стадии. Этот путь позволяет заметно повысить надежность их определения, хотя и требует большой вычислительной работы.

Для обработки полученных кривых процесс термической деструкции ПКС можно представить следующим образом: исходное вещество A последовательно разлагается, образуя промежуточный твердый продукт B и летучий продукт P_1 . Затем B переходит в следующий промежуточный продукт C и выделяет летучий продукт P_2 и т.д.:



Процесс термической деструкции в целом описывается схемой последовательных реакций первого порядка. За скоростью процесса следят по общему накоплению летучих веществ, т.е. измеряют их массу за определенный промежуток времени, масса выделившихся летучих веществ при этом равна потере массы твердого образца.

Скорость выделения летучих веществ на каждой стадии, как правило, можно описать уравнением реакции первого порядка с последующим определением констант скорости стадий.

Текущая масса выделившихся на данной стадии летучих веществ m_i пропорциональна теку-

Таблица 3. Состав микросиликата после выщелачивания

Содержание компонентов, %									
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
97.439	0.023	<0.95	<1.0	0.414	0.304	0.033	0.057	<0.1	0.276

шему числу молей n_{p_i} (где i – номер стадии кинетической кривой выделения летучих веществ):

$$\frac{m_i}{m_{i_{\max}}} = \frac{n_{p_i}}{n_{p_{\max}}} = \frac{n_{p_i}}{n_{A,0}}. \quad (3)$$

Скорость выделения летучих веществ на некоторой стадии разложения будет определяться числом молей ПКС исходного или промежуточного вещества. Тогда система уравнений, описывающих двухстадийный процесс термической деструкции ПКС, может быть представлена в виде:

$$\frac{dn_A}{d\tau} = -k_1 n_A; \quad \frac{dn_B}{d\tau} = k_1 n_A - k_2 n_B; \quad \frac{dn_C}{d\tau} = k_2 n_B. \quad (4)$$

Скорости выделения летучих веществ:

$$\frac{dn_{p1}}{d\tau} = k_1 n_A; \quad \frac{dn_{p2}}{d\tau} = k_2 n_B. \quad (5)$$

Изучаемый процесс протекает в неизотермических условиях и в одну стадию, поэтому константы скорости k изменяются в ходе эксперимента в соответствии с уравнением Аррениуса. Как правило, процесс проводят таким образом, что температура образца линейно зависит от длительности реакции, не меняясь по объему образца:

$$T = T_0 + \beta\tau \quad (6)$$

где T_0 – начальная температура, К; β – скорость подъема температуры, К/мин.

Тогда аррениусова зависимость констант на i -й стадии запишется так

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{R(T_0 + \beta\tau)}\right), \quad (7)$$

а уравнение скорости реакции первого порядка

$$r_i = \frac{dm_i}{d\tau} = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T_0 + \beta\tau}\right)(m_{i_{\max}} - m_i), \quad (8)$$

где $a_i = \ln k_{0i}$; $b_i = \frac{E_i}{R}$.

Величины скорости изменения массы образца определяются экспериментально как тангенс угла наклона касательной к кривой в заданных точках.

Подбор параметров $a_i = \ln k_{0i}$ и $b_i = \frac{E_i}{R}$ осуществляется путем линеаризации уравнения скорости соответствующей стадии:

$$\ln \frac{r_i}{m_{i_{\max}} - m_i} = a_i - \frac{b_i}{T_0 + \beta\tau}. \quad (9)$$

Последнее выражение представляет уравнение прямой линии в координатах

$$\ln \frac{r_i}{m_{i_{\max}} - m_i} - f\left(\frac{1}{T}\right), \quad (10)$$

где a_i – отсекаемый отрезок ординаты, b_i – тангенс угла наклона.

Из тангенса угла наклона линий координат рассчитывают значения энергии активации E процесса термодеструкции образцов, которые зависят от степени потери их массы.

Расчет энергий активации проводим графическим путем в аррениусовых координатах, на основании экспериментальных данных строим зависимость константы скорости $\ln \frac{r_i}{m_{i_{\max}} - m_i}$ от

температуры $\left(\frac{1}{T}\right)$.

Метод определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой. Вторым подход [2, 6–8] заключается в использовании трех уравнений, действующих для точки перегиба на ТГ. При постоянной скорости нагрева $\frac{dT}{d\tau} = \beta(T = T_0 + \beta\tau)$ из (11) можно получить первое уравнение:

$$\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{пер}}} = -\frac{Z}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{\text{пер}}}} C_{\text{пер}}^n. \quad (12)$$

Так как в точке перегиба $\left(\frac{d^2C}{d\tau^2}\right)_{T=T_{\text{пер}}} = 0$, то из (12) имеем второе уравнение:

$$E = -\frac{nRT_{\text{пер}}^2}{C_{\text{пер}}} \left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{пер}}}. \quad (13)$$

Третье уравнение можно получить из уравнения (12) делением переменных и последующим интегрированием в пределах от 1 до $T_{\text{пер}}$ и от T_0 до $T_{\text{пер}}$:

$$\int_1^{C_{\text{пер}}} \frac{dC}{C^n} = -\frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^{T_{\text{пер}}} e^{-\frac{E}{RT_{\text{пер}}}} dT. \quad (14)$$

После ряда преобразований можно показать, что [6, 7]

$$\int_1^{C_{\text{пер}}} \frac{dC}{C^n} = -\frac{1}{nC_{\text{пер}}^{n-1}} \left(x - x^2 e^x \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \right), \quad (15)$$

и из (13) вывести

$$\frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{R\beta}{EnZC_{\text{пер}}^{n-1}},$$

где $x = E/RT$.

Из (15)

$$\text{при } n = 1 \ln C_{\text{пер}} = -1 + \Pi(x), \quad (16)$$

$$\text{при } n \neq 1 \ n C_{\text{пер}}^{n-1} = 1 + (n-1)\Pi(x), \quad (17)$$

где $\Pi(x) = 1 - x + x^2 e^x \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$.

Используя табулированные значения определенного интеграла [8], можно получить

$$E_i(x) = \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{u} du. \quad (18)$$

Для вычисления функции $\Pi(x)$ корреляционное уравнение для области $1 \leq x \leq 80$ имеет вид:

$$\Pi(x) = 0.0096 + \frac{1.576}{x} - \frac{0.9896}{x^2} \quad (r = 0.99995) \quad (19)$$

Таким образом, в случае $n \neq 1$ для определения параметров E , n , k и Z имеем систему из трех уравнений (12), (13) и (17), которая решается численно итерационным методом. Приведем схему итерационной процедуры.

Задаются исходные данные: $C_{\text{пер}}$, $T_{\text{пер}}$, $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{пер}}}$, β .

В качестве начального приближения принимаются $n = 1.01$ и шаг итерации $h = 0.01$.

Вычисляются следующие функции:

$$E = -\frac{nRT_{\text{пер}}^2}{C_{\text{пер}}} \left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{пер}}}, \quad x = \frac{E}{RT_{\text{пер}}}, \quad (20)$$

$$\Pi(x) = 0.0096 + \frac{1.567}{x} - \frac{0.9896}{x^2}, \quad Z = \frac{x^2 R \beta}{n E e^{-x} C_{\text{пер}}^{n-1}},$$

$$y = 1 + (n-1)(x) - n C_{\text{пер}}^{n-1}, \quad k = Z e^{\frac{-E}{RT}}.$$

При $y^2 \leq 0.01$ (точность расчета) итерация завершается.

Результатами расчета являются значения величин n , E , Z , k .

В формуле (20) $T_{\text{пер}}$ – температура перевала, К; β – скорость нагрева, К/с; E – энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная ($R = 8.314 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль); $C_{\text{пер}}$ – доля неразложившегося вещества в точке перегиба; $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{пер}}}$ – скорость разложения в точке перегиба; n – показатель степени процесса (безразмерная величина); Z – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; k – константа скорости процесса, с^{-1} .

Метод определения энергии активации основывается на зависимости константы скорости от температуры, которая рассчитывается по уравнению Аррениуса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения морфологии поверхности катализатора и оценки размера частиц были сняты микрофотографии поверхности различных образцов катализаторов.

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности исходного (а) и нанесенных (б), (в), (г) катализаторов.

На микрофотографии поверхности исходного катализатора (рис. 2, а) видны участки, где размер частицы SiO_2 составляет от 73.96 до 123.27 нм. На поверхности нанесенных катализаторов (рис. 2, б) наблюдаются участки, где сосредоточены частицы NiO (образец 5) размером 85.70, 94.84 и 106.32 нм, на рис. 2, в наблюдаются участки, где сосредоточены частицы FeO (образец 3) размером 157.2, 160.8 и 178.4 нм и на рис. 2, г наблюдаются участки, где сосредоточены частицы CoO (образец 4) размером 140.5, 159.4 и 211.7 нм.

Исследование морфологии поверхности образцов ненанесенного и нанесенного катализаторов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). На рис. 3 представлены рентгенофлуоресцентные спектры ненанесенного (а) и нанесенного (б) катализаторов. Как следует из рис. 3, б, в спектре нанесенного катализатора появляется сигнал, указывающий на присутствие в образце никеля.

На рис. 4 представлены типичные термогравиметрические кривые для восьми образцов ПКС в присутствии микросиликата с нанесенными различными металлами (железо, никель, кобальт) VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева. Из анализа кривых скорости потери массы (рис. 4, б) следует, что потеря массы в образцах связана с деструкцией ПКС в присутствии микросиликата с нанесенными металлами с образованием летучих веществ. Как показывает оценка степени влияния микросиликата и катализаторов с нанесенными металлами на деструкцию ПКС, как ненанесенный, так и нанесенный катализаторы оказывают воздействие на процесс термического разложения ПКС. Из рис. 4, а видно, что при термодеструкции образца 3 (табл. 4) экспериментальная потеря массы сместилась в область более низкой температуры. Величина скорости потери массы (рис. 4, б) подтверждает влияние катализатора на кинетику термодеструкции ПКС. Самая высокая скорость потери массы приходится на образец 3, а самая низкая скорость потери массы наблюдается для образца 2 (табл. 4).

Используя интегральный метод, с помощью уравнения (20) зависимости скорости термодеструкции смеси катализатора с первичной каменноугольной смолой от обратной температуры рассчитали энергию активации и предэкспоненциальный множитель (рис. 5, а, б).

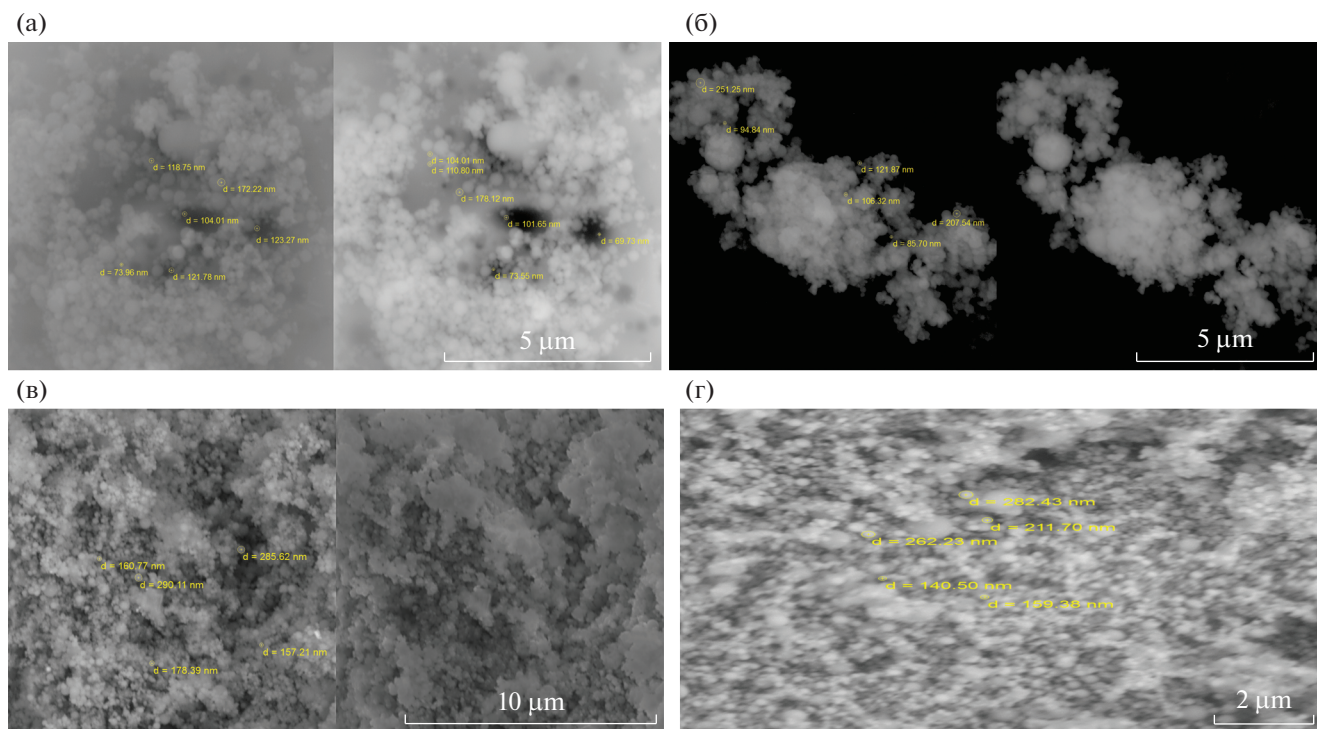


Рис. 2. Микрофотография поверхности исходного (а) и нанесенного катализатора (б, в, г).

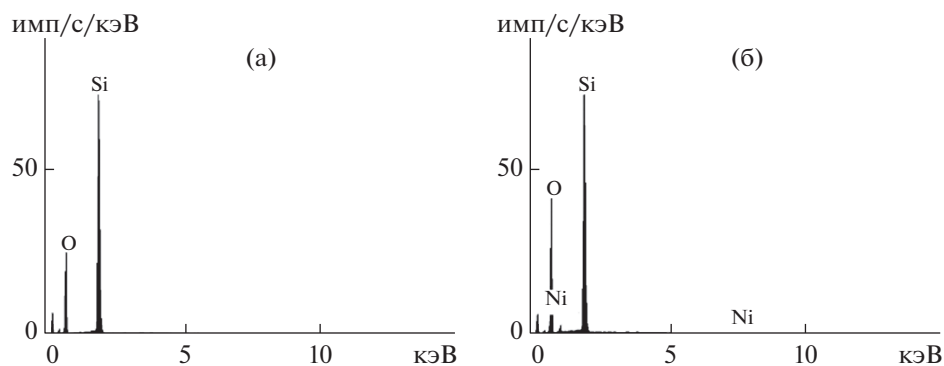


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентные спектры ненанесенного (а) и нанесенного (б) катализаторов.

Расчетные данные кинетических параметров термодеструкции смеси ПКС с катализатором представлены в табл. 4, из которых следует, что для образцов 5–8 значения предэкспоненциального множителя и энергии активации увеличиваются с $5.7 \cdot 10^1$ до $5.6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и с 38.24 до 48.38 кДж/моль соответственно. Кривая потери массы образца 5 смещается (рис. 4, в) в область более низкой температуры относительно кривой образца 8. Из рис. 4, в, г следует, что при термодеструкции образца 5 потеря массы и скорость по-

тери массы выше, чем при разложении образца 6. Интересно отметить, что при деструкции образца 7 наблюдается высокая активность разложения органической массы смолы. Это явление, по-видимому, связано с маленьким размером частиц исходного микросиликата, который составил 232 нм (рис. 1). Рассчитанные величины энергий активации и предэкспоненциального множителя увеличиваются в результате термодеструкции от исходного ПКС к смесям, содержащим катализатор и смолу, от 39.4 до 54.42 кДж/моль и от $1.86 \cdot 10^3$ до

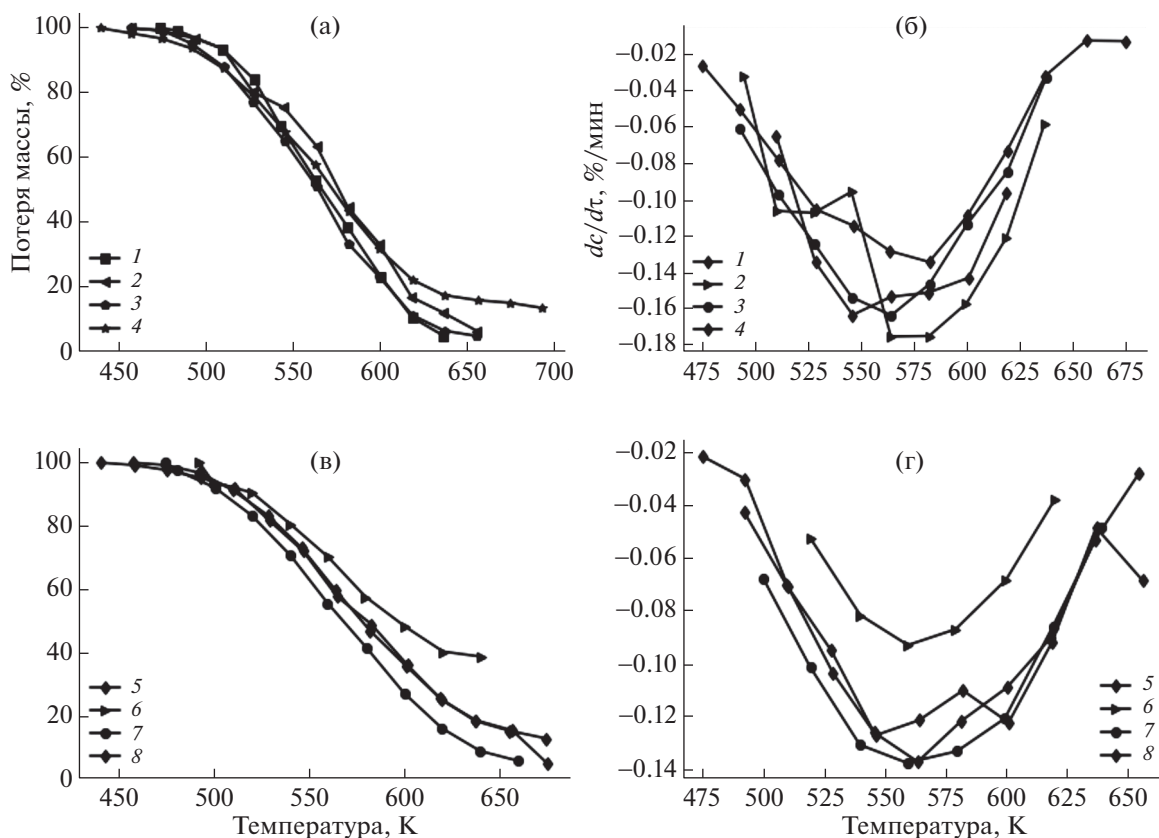


Рис. 4. Термогравиметрические кривые потери массы (а), (в) и скорости потери массы (б), (г) исследованных образцов ПКС в присутствии микросиликата с нанесенными различными металлами VIII группы.

$1.1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ соответственно. Низкое значение энергии активации и предэкспоненциального множителя характерны для образца 7 с размером частицы 0.1 мм, что согласуется с рис. 4, в, г, на котором наблюдается сдвиг кривой потери массы в область более низкой температуры и высокой скорости потери массы. Как следует из табл. 4, термокине-

тические параметры термодеструкции смеси катализатора и ПКС зависят от размера частиц катализатора (железо и никель), нанесенного на поверхность микросиликата, и размеров частиц исходного микросиликата.

Таким образом, термокинетические параметры, рассчитанные с использованием интегрального

Таблица 4. Термокинетические параметры деструкции смеси ПКС с катализатором, рассчитанные интегральным методом

Исследуемая смесь	k_0, c^{-1}	$E, \text{кДж/моль}$
ПКС (без катализатора)	$1.86 \cdot 10^3$	39.4
Образец 1 (микросиликат + Ni 5%+ПКС, размер частиц 0.063 мм)	$1.1 \cdot 10^5$	59.84
Образец 2 (микросиликат + Fe 1% + ПКС, размер частиц 0.063 мм)	$2.6 \cdot 10^4$	54.42
Образец 3 (микросиликат + Ni 1%+ПКС, размер частиц 0.063 мм)	$1.2 \cdot 10^4$	48.82
Образец 4 (микросиликат + Co 1% + ПКС, размером частиц 0.063 мм)	$6.1 \cdot 10^3$	47.82
Образец 5 (микросиликат + Ni 5% + ПКС, размером частиц 0.063 мм, выщелоченный)	$5.6 \cdot 10^3$	48.38
Образец 6 (микросиликат исходный + ПКС, размером частиц 0.063 мм)	$7 \cdot 10^2$	39.92
Образец 7 с (микросиликат исходный + ПКС размером частиц 0.1 мм)	$8.7 \cdot 10^2$	38.24
Образец 8 (микросиликат + Fe 1% + ПКС, размером частиц 0.1 мм)	$5.7 \cdot 10^1$	41.04

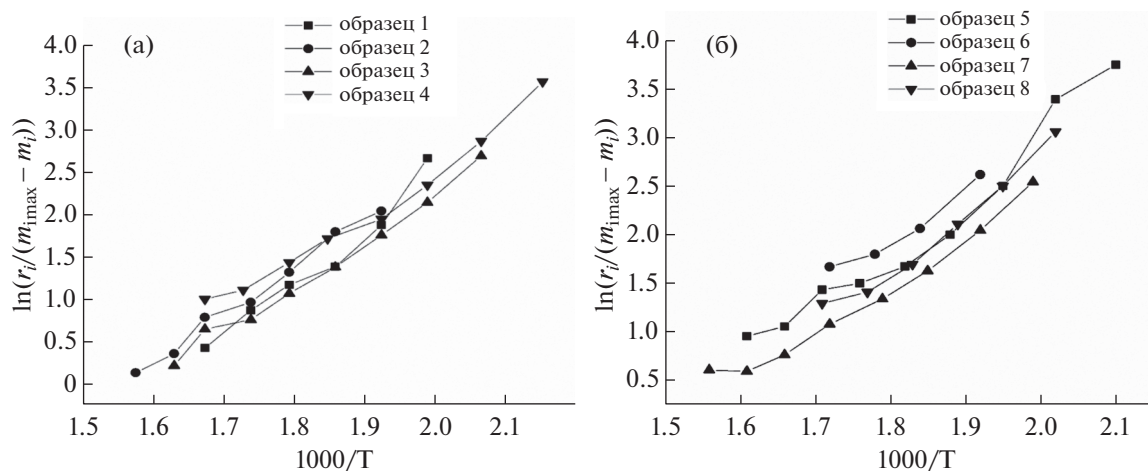


Рис. 5. Температурная зависимость скорости термодеструкции смеси катализатора (а), (б) с первичной каменноугольной смолой от обратной температуры.

метода для смеси ПКС с катализатором, зависят от величины наноразмерных частиц железа и никеля, расположенных на поверхности микросиликата.

В табл. 5 представлены параметры термодеструкции смеси ПКС с катализатором, полученные с использованием метода определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой.

Расчетные значения константы скорости и энергия активации, представленные в табл. 5, показали, что нельзя сделать однозначный вывод об активности выбранных катализаторов, так как ПКС – это сложная органическая система, и величины кинетических параметров следует рассматривать как эффективные параметры формальной кинетики. Максимальные значения эффективных параметров, таких как константа скорости и энергия активации, можно рассмат-

ривать в качестве критериев оценки активности выбранных катализаторов. Из табл. 5 следует, что высокой каталитической активностью обладает образец 2, а наименьшей – образец 8. На основе представленных данных можно получить ряд активности выбранных катализаторов для термодеструкции смеси ПКС с катализатором, а именно: образец 2 > образец 4 > образец 1 > образец 7 > образец 6 > образец 3 > образец 5 > образец 8.

Таким образом, в результате использования метода определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой были рассчитаны значения термокинетических параметров деструкции смеси ПКС с катализатором и на основании величин энергии активации был составлен ряд активности выбранных катализаторов.

Таблица 5. Термокинетические параметры деструкции смеси ПКС + катализатор, рассчитанные методом определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой

Исследуемая смесь	k_0, c^{-1}	k	$E, \text{кДж/моль}$
Образец 1 (микросиликат + Ni 5% + ПКС, размер частиц 0.063 мм)	$5.2 \cdot 10^1$	$4.27 \cdot 10^{-3}$	32.09
Образец 2 (микросиликат + Fe 1% + ПКС, размер частиц 0.063 мм)	$3.04 \cdot 10^1$	$4.91 \cdot 10^{-3}$	42.52
Образец 3 (микросиликат + Ni 1% + ПКС, размер частиц 0.063 мм)	$4.70 \cdot 10^1$	$3.10 \cdot 10^{-3}$	22.24
Образец 4 (микросиликат + Co 1% + ПКС, размером частиц 0.063 мм)	$3.12 \cdot 10^1$	$5.02 \cdot 10^{-3}$	41.60
Образец 5 (микросиликат + Ni 5% + ПКС, размером частиц 0.063 мм, выщелоченный)	$8.38 \cdot 10^2$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	16.41
Образец 6 (микросиликат исходный + ПКС, размером частиц 0.063 мм)	$8.18 \cdot 10^1$	$3.19 \cdot 10^{-3}$	26.41
Образец 7 с (микросиликат исходный + ПКС размером частиц 0.1 мм)	$1.99 \cdot 10^0$	$3.74 \cdot 10^{-3}$	28.84
Образец 8 (микросиликат + Fe 1% + ПКС, размером частиц 0.1 мм)	$1.71 \cdot 10^2$	$1.52 \cdot 10^{-3}$	10.54

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букварева О.Ф., Бухаркина Т.В. // Кинетика и термодеструкция процессов термодеструкции углеродсодержащих веществ. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 28 с.
2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. 556 с.
3. Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н., Пуревсурен Б., Авид Б. // ХТТ. 2021. № 1. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2021. V. 55. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.3103/S0361521921010031>
<https://doi.org/10.31857/S0023117721010035>
4. Du Z., Sarofim A.F., Longwell J.P. // Energy and Fuels. 1990. V. 4. P. 296.
5. Aitbekova D.E., Makenov D.K., Andreikov E.I., Tsauro A.G., Ma Feng Yung, Baikenova G.G., Tusipkhan A., Muratbekova A.A., Baikenov M.I. // Hydrogen distribution in primary coke oven tar and its fractions. Bull. University Karaganda. Chemistry 2021. V. 101. № 1. P. 82.
<https://doi.org/10.31489/2021Ch1/82-90>
6. Панков В.С., Слонимский Г.Л. // ВМС. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.
7. Скляр М.Г., Шустиков В.И., Вирозуб И.В. // ХТТ. 1968. № 3. С. 22.
8. Янке Е., Эмде Ф. // Таблица функции. М.: Физматгиз, 1959. 420 с.

УДК 662.7:662.749.33

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОКРЕКИНГ –С–О-МОСТИКОВЫХ СВЯЗЕЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$

© 2022 г. Жуйю Ванг¹, Бинган Сунь², Цзилян Чжу², Син Фань^{2,*}

¹ Институт низкоуглеродной энергетики, Китайский горно-технологический университет, Сюйчжоу, 221006 Цзянсу, Китай

² Главная лаборатория по переработке и эффективному использованию угля, Министерство образования, Китайский горно-технологический университет, Сюйчжоу, 221116 Цзянсу, Китай

*e-mail: fanxing@cumt.edu.cn

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Методом золь-гель-синтеза получен носитель нано $\gamma-Al_2O_3$. Нанесением на носитель Mg_2Si приготовлен катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$, который охарактеризован методами рентгеновской дифракции, адсорбции-десорбции N_2 , сканирующей электронной микроскопии и программированной десорбции CO_2 . Изучена каталитическая активность $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ в реакции гидрокрекинга 1-метокси-нафталина (1-MON) и дибензилового эфира (BE), моделирующих эфирные мостиковые связи в буром угле. Установлено равномерное распределение Mg_2Si на поверхности и в порах $\gamma-Al_2O_3$ носителя. Катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ имел высокую удельную поверхность, развитую мезопористость, проявлял сильные основные свойства и высокую каталитическую активность и селективность при гидрокрекинге 1-метокси-нафталина (1-MON) и дибензилового эфира (BE) вследствие синергетического взаимодействия компонентов Mg_2Si и $\gamma-Al_2O_3$. При начальном давлении водорода 3 МПа и времени реакции 60 мин величины конверсии 1-MON и BE достигали 100% при температурах, соответственно, 225 и 175°C. Селективность по нафталину и толуолу составляла почти 100%, продукты гидрирования присутствовали в следовых количествах. После 4-кратного цикла испытаний конверсия BE на катализаторе $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ снижалась до 50%.

Ключевые слова: *прямое ожигание угля, твердый суперосновный катализатор, каталитический гидрокрекинг, модельные соединения бурого угля, –С–О-мостиковые связи*

DOI: 10.31857/S0023117722010091

1. ВВЕДЕНИЕ

Прямое ожигание угля (DCL) – перспективный процесс для производства экологически безопасного жидкого топлива и химических веществ с высокой добавленной стоимостью [1, 2]. В Китае на бурый уголь приходится более 13% угольных ресурсов, он считается подходящим сырьем для процесса ожигания. В связи с уменьшением запасов ископаемых топлив и ростом спроса на энергию создание новых более эффективных процессов ожигания бурого угля привлекает большое внимание исследователей [3].

Катализаторы играют важную роль в DCL, они увеличивают скорость реакции гидрирования, изменяя путь расщепления молекулы водорода и снижая энергию активации реакций с его участием [4–6]. Широко изучены свойства катализаторов на основе Fe, Ni, Mo, Co, других металлов, а также кислотных катализаторов $SnCl_2$ и $ZnCl_2$. В

основном исследования были направлены на увеличение дисперсности предшественников катализаторов [7–9], ингибирование агломерации активной фазы [10, 11] и установление синергетических эффектов полиметаллических/неметаллических катализаторов [12, 13]. Однако невысокая активность катализаторов, трудности их рецикла, а также высокая коррозионная активность ограничивают возможности их промышленного применения.

Органическая масса бурого угля содержит большое количество кислородсодержащих групп, значительная их часть представлена мостиковыми –С–О-связями между различными углеводородными фрагментами [14]. Эффективное расщепление этих мостиков является важным этапом превращения бурого угля в жидкие вещества. Было доказано, что щелочи, используемые в качестве катализатора в процессе DCL, проявляют

высокую активность при расщеплении эфирных и сложноэфирных связей в макромолекулярной структуре бурого угля [15, 16], что в результате способствует увеличению выхода растворимых веществ [17–19]. В работе [20] бурый уголь *Xilin-haote* подвергали сверхкритическому метанолизу в присутствии щелочи в качестве катализатора, полученные растворимые продукты анализировали методом ГХ/МС. Результаты показали, что в условиях сверхкритического метанолиза происходит разрыв мостиковых эфирных связей, что приводит к увеличению растворимости в органическом растворителе. Авторы работы [21] изучали сверхкритический метанолиз бурого угля месторождения Шенгли в присутствии NaOH. Было показано, что величина конверсии и выход продуктов зависят от массового соотношения NaOH и угля. При температуре 300°C конверсия угля и выход продуктов достигали максимума при равном массовом соотношении NaOH и угля. Применение твердого CaO в качестве основного катализатора позволяло уменьшить давление водорода в реакторе и увеличить содержание растворимых веществ в продукте DCL [22, 23].

Твердые суперосновные катализаторы, к которым относят вещества с основностью (H) ≥ 26.0 проявляют высокую каталитическую активность в реакциях изомеризации, трансэтерификации, присоединения олефинов по Михаэлю, дегидрогенизации и конденсации спиртов [24]. По сравнению с жидкими твердые супероснования экологически безопасны и легко отделяются от продуктов реакции. Вследствие этого твердые гетерогенные основные катализаторы имеют хорошие перспективы применения. Силицид магния Mg_2Si , являясь основанием Льюиса, может активировать молекулярный водород с образованием подвижного гидрид-иона H^- , способного расщеплять –С–О– мостиковые связи [25]. Было доказано [26], что бифункциональный катализатор $Ni-Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ проявляет высокую активность в гидрокрекинге и гидрировании экстракта и экстракционного остатка из бурого угля *Yinggetajianfeng*.

В настоящей работе методом золь-гель-синтеза получен наноноситель $\gamma-Al_2O_3$. Пропиткой носителя приготовлен катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$. Каталитические свойства приготовленного катализатора изучены в реакции гидрогенизационного расщепления –С–О–связей в дибензиловом эфире (BE) и в 1-метоксинафталине (1-MON), которые моделировали мостиковые связи в структуре органической массы бурого угля. Рассмотрены возможные маршруты реакции расщепления связей в 1-MON и BE.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы. Изопропилат алюминия был приобретен у компании *Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd*, (Шанхай, Китай), силицид магния – у *Jinzhou Haixin Metal Materials Co., Ltd* (Ляонин, Китай), модельные соединения 1-MON и BE – у *Aladdin Industrial Inc.* (Шанхай, Китай). Растворители толуол, изопропиловый спирт, четыреххлористый углерод и циклогексан, используемые в экспериментах, являются коммерчески приобретенными реагентами, перед применением очищены перегонкой с использованием роторного испарителя *Büchi R-210*.

2.2. Приготовление катализатора. Изопропилат алюминия массой 20.4 г растворяли в 200 мл толуола с использованием ультразвукового диспергатора, и полученный раствор обозначили как раствор I; 7.0 мл изопропилового спирта смешивали с 5.4 мл H_2O , и раствор обозначили как раствор II. К раствору II при перемешивании добавляли по каплям раствор I. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при 80°C, отфильтровывали, осадок на фильтре высушили в вакууме при 60°C в течение 12 ч, затем прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 3 ч, чтобы получить носитель $\gamma-Al_2O_3$.

Для приготовления катализатора $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ в круглодонную колбу добавляли 5.0 г полученного $\gamma-Al_2O_3$, 0.5 г Mg_2Si и 150 мл CCl_4 . Смесь встряхивали в ультразвуковом аппарате в течение 30 мин, затем кипятили с обратным холодильником при 90°C в течение 8 ч. После охлаждения до комнатной температуры, отфильтровывания осадка и сушки при 100°C в течение 4 ч получали катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$.

2.3. Характеристика катализатора. Дифрактограммы снимали на дифрактометре *Bruker D8 Advance* с излучением $CuK_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ при 30 кВ и 20 мА в диапазоне 2θ от 3° до 80°. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 получали с использованием объемного адсорбционного анализатора *BELL Belsorp-Max* при –196°C. Образцы предварительно дегазировали при 200°C в течение 5 ч. Общую удельную поверхность (A_{BET}), удельную поверхность микропор (V_{micr}), распределение мезопор (D_{BJH}) и микропор по размерам (D_{HK}) рассчитывали из изотерм с использованием методов *BET*, *t-plot*, *BJH* и *HK* соответственно.

Морфологию и химический состав катализатора исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (*SEM*) (*FEI, Quanta TM 250*), оборудованного энергодисперсионным спектрометром (*EDS*) (*Bruker, Quantax 400-10*).

Основность катализатора определяли методом термопрограммированной десорбции CO_2 на при-

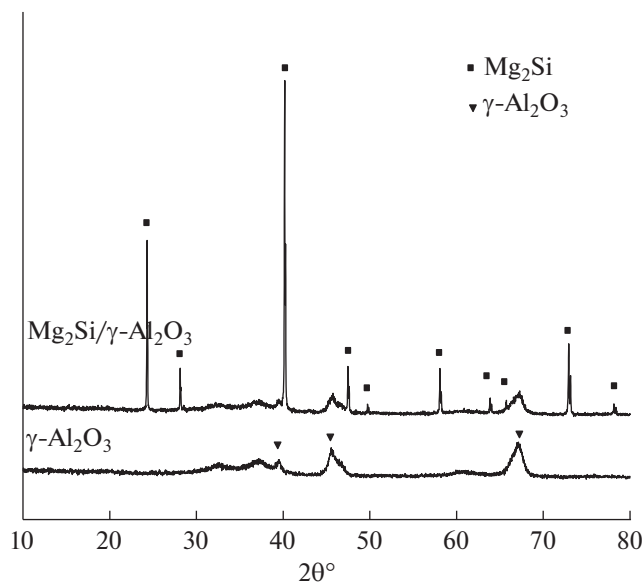


Рис. 1. Рентгенограммы носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

боре TP-5080 с детектором по теплопроводности. Образец (навеска 50 мг) предварительно обрабатывали при 400°C в течение 0.5 ч. После охлаждения до 50°C подавали CO_2 в течение 0.5 ч, после чего подавали азот в течение 1 ч для удаления физически адсорбированного CO_2 . Десорбцию CO_2 осуществляли в температурном интервале $50\text{--}900^\circ\text{C}$ в потоке азота (30 мл/мин).

2.4. Каталитическая реакция. В автоклав загрузили 2.0 г ВЕ (или 1.5 г 1-MON), 0.1 г $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20 мл циклогексана, после чего сосуд продували водородом и затем повышали давление H_2 (до 1–4 МПа). Автоклав быстро нагревали до требуемой

температуры и выдерживали при этой температуре в течение установленного периода времени. После окончания реакции и охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь извлекали из реактора и фильтровали. Фильтрат анализировали на газовом хромато-масс-спектрометре Agilent 7890/5975 (ГХ/МС), оборудованном капиллярной колонкой ($60\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$, фаза HP-5MS) и квадрупольным анализатором, работающим в режиме электронного удара (70 эВ). Капиллярную колонку нагревали от 60 до 300°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, затем выдерживали при 300°C в течение 6 мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Рентгенофазовый анализ. На рис. 1 показаны дифрактограммы носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 2θ от 10° до 80° . Пики при 2θ , равном 39.6° , 45.8° , 67.0° , относятся к кубической $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а пики при 24.2° , 28.1° , 40.2° , 47.5° , 49.7° , 58.0° , 63.8° , 65.7° , 72.9° , 78.0° – к кристаллическим частицам Mg_2Si . Дифракционные пики для Mg_2Si узкие и интенсивные, что подтверждает эффективность нанесения на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2. Анализ текстурных характеристик. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 и распределение пор по размерам для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 2, а, б. Оба образца, как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ носитель, так и катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показывают типичную изотерму типа IV с петлей гистерезиса H1, которая, согласно классификации IUPAC, характерна для капиллярной конденсации в мезопорах. Это указывает на то, что носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются мезопористыми

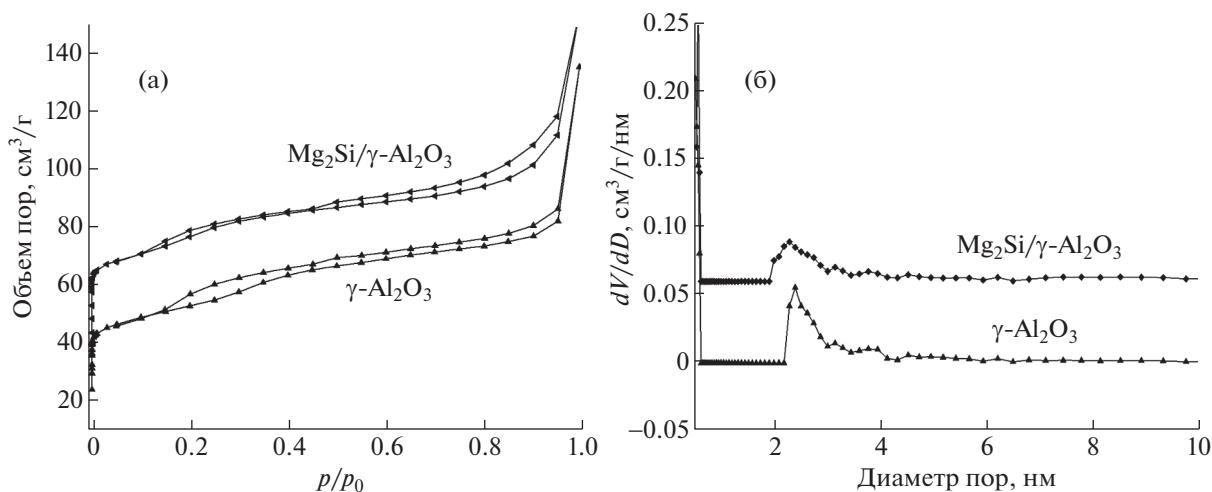


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение объема пор по размерам (б) в $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Параметры пористой структуры носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	350	0.34	4.68
$\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	315	0.20	3.38

материалами. Основной объем порового пространства в носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и в катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приходится на поры с размерами от 2.0 до 4.0 нм, средний диаметр пор в носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет около 2.5 нм – немного больше, чем в катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Текстурные характеристики, такие как удельная поверхность, объем пор, средний диаметр пор носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 1. Катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в сравнении с носителем, имеет несколько меньшую удельную поверхность, объем пор и диаметр пор, что обусловлено внедрением Mg_2Si : удельная поверхность катализатора после нанесения Mg_2Si уменьшалась от 350 до 315 м²/г, объем пор от 0.34 до 0.20 см³/г, диаметр пор от 4.68 до 3.38 нм.

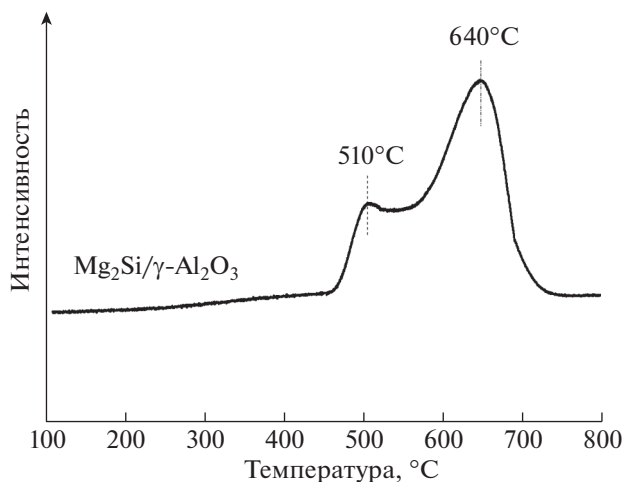
3.3. Термопрограммированная десорбция CO_2 для катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основность катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучена по данным термопрограммированной десорбции CO_2 , что показано на рис. 3. Катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет два десорбционных пика в диапазоне температур от 450 до 750 °С, что указывает на присутствие сильных основных центров. Пики при 510 и 640 °С можно отнести к десорбции CO_2 с частиц Mg_2Si прочно и слабо связанных с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно.

3.4. Результаты SEM и EDS. Микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе, для носителя и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 4. По сравнению с носителем катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет шероховатую поверхность из-за нанесения силицида магния, который распределен на поверхности и в пустотах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это согласуется с данными по распределению пор по размерам (рис. 2, б) и величине удельной поверхности и объема мезопор (табл. 1). В то время как индивидуальный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наличием мезопор с размерами от 2 до 4 нм, после нанесения Mg_2Si наблюдается существенное уменьшение удельной поверхности, размера пор и объема пор.

По данным энергодисперсионной спектроскопии (EDS), на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют углерод, кислород, алюминий, магний и кремний (рис. 5). Углерод можно отнести к

проводящей углеродной пленке в процессе EDS, Al и O принадлежат носителю, а Mg и Si к нанесенному Mg_2Si , примесей других элементов в катализаторе не обнаружено.

3.5. Каталитическая активность. Температура является наиболее важным фактором, определяющим активность катализатора. Было изучено влияние температуры реакции на величину конверсии BE и 1-MON на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рисунок 6 показывает, что конверсия как BE, так и 1-MON увеличивается с повышением температуры. BE превращался почти полностью при достижении температуры 175 °С. Толуол являлся основным продуктом, его выход составлял почти 200 мол. %, бензиловый спирт обнаруживался на уровне следов. Конверсия 1-MON достигала 100% при температуре 225 °С, выходы нафталина и тетрагидронафталина составляли 99 и 1% соответственно. Таким образом, полученные результаты показывают, что катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет высокую эффективность при гидрокрекинге 1-MON и BE, процесс протекает с селективным разрывом С–О-связей в обеих молекулах. Уникальные каталитические свойства обусловлены не только большой удельной поверхностью катализатора, но, возможно, и след-

**Рис. 3.** Кривая ТПО CO_2 для катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

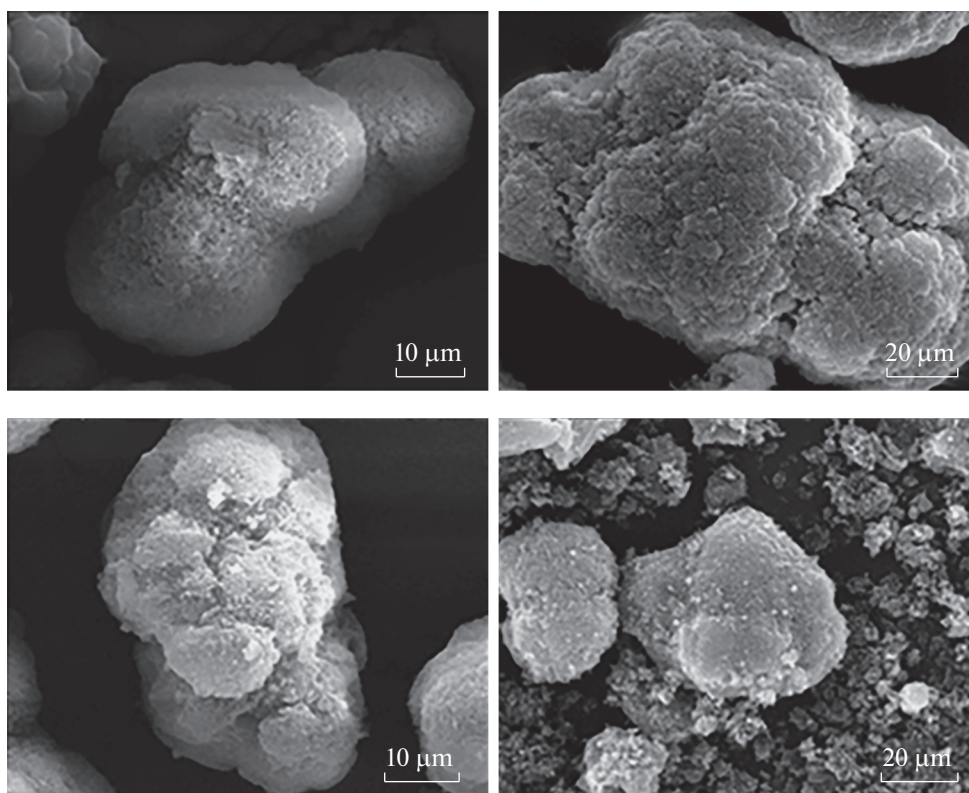


Рис. 4. Микрофотографии γ - Al_2O_3 (вверху) и $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma$ - Al_2O_3 (внизу).

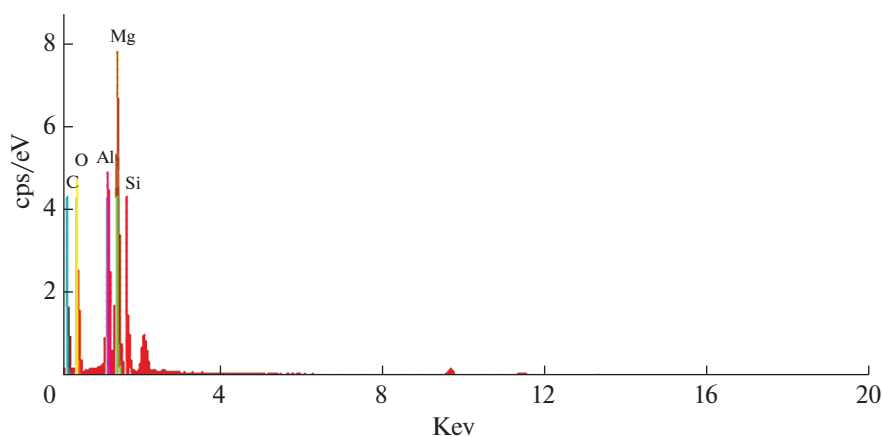


Рис. 5. Спектр EDS катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma$ - Al_2O_3 .

ствии синергизма взаимодействия частиц Mg_2Si с поверхностными центрами носителя γ - Al_2O_3 .

Как показано на рис. 7, в присутствии сильных основных центров Mg_2Si молекулярный водород может подвергаться гетеролитической диссоциации с образованием активного подвижного гидрид-иона H^- и неподвижного связанного с основным центром иона H^+ [24]. При взаимодействии с молекулой 1-MON гидрид-ион H^- атакует *unco*-

положение нафталинового кольца, последующий разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ приводит к образованию нафталина и метанола. В случае ВЕ гидрид-ион H^- атакует *мезо*-положение бензильного атома углерода, при последующем расщеплении связи $\text{C}-\text{O}$ образуются толуол и алколят-анион, который, отрывая H^+ от поверхностного центра катализатора, превращается в нейтральную молекулу бензилового спирта. Последний далее подвергается

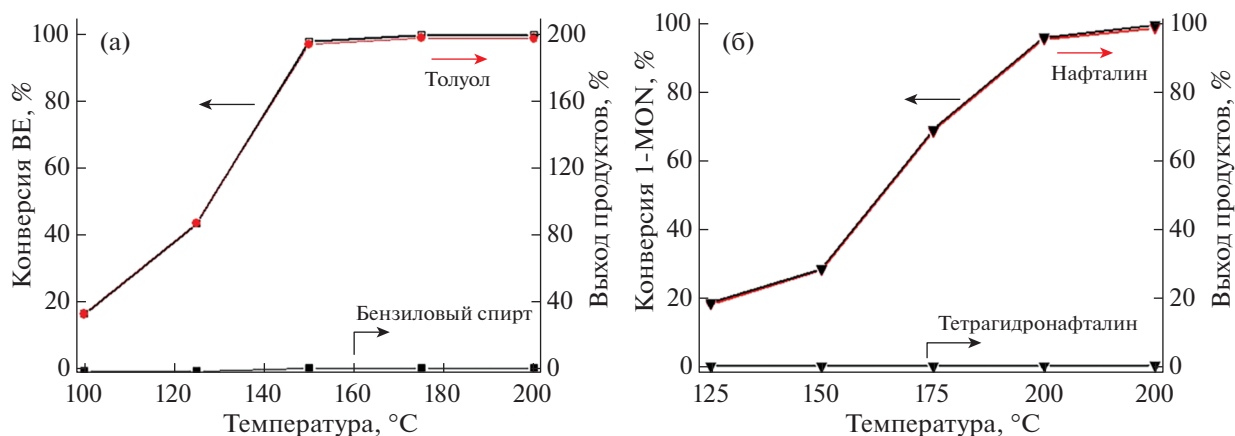


Рис. 6. Влияние температуры реакции гидрокрекинга BE (а) и 1-MON (б) на величину конверсии и выход продуктов на катализаторе $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$. Катализатор 100 мг, начальное давление водорода 3 МПа, 1 ч.

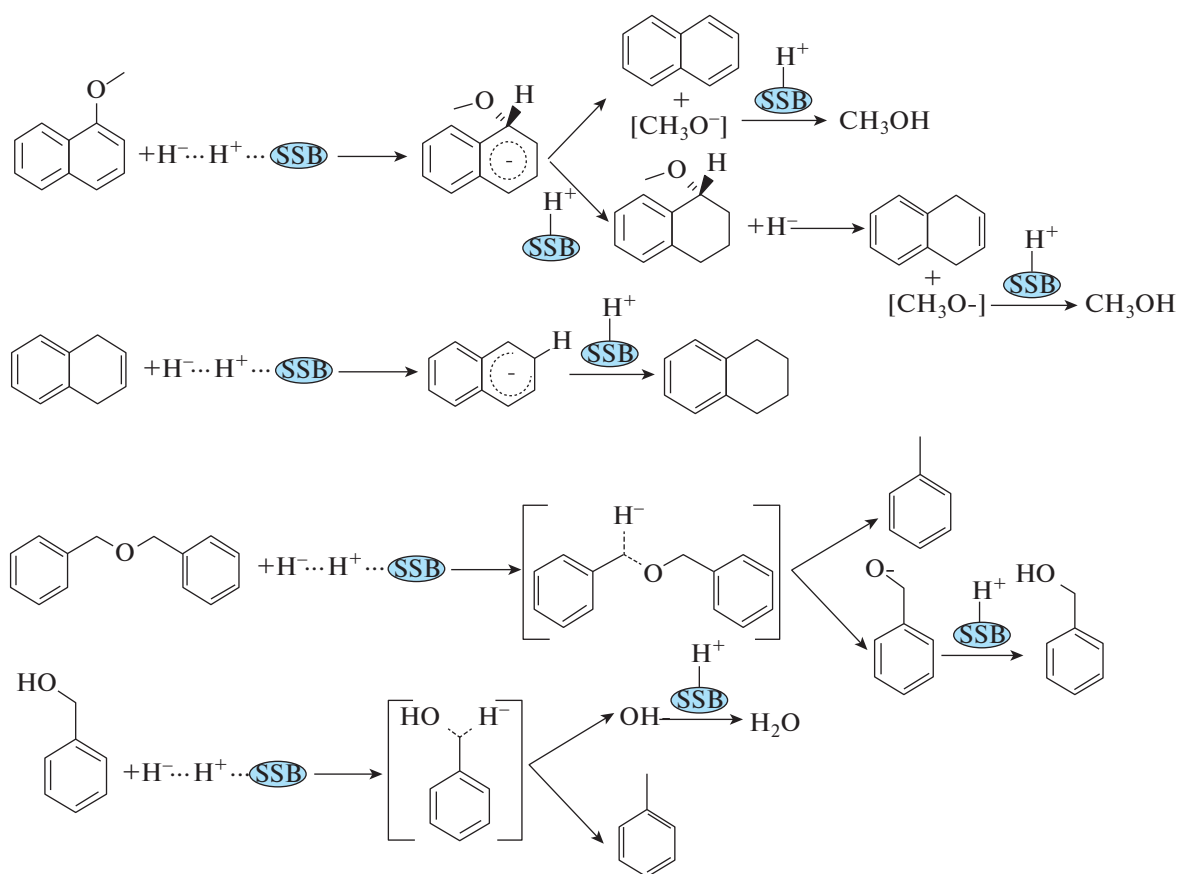


Рис. 7. Схема механизма гидрокрекинга двух соединений, моделирующих кислород-содержащие структурные мостики в буром угле. SSB - катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$.

мезо-атаке гидрид-ионом H^- с расщеплением С–О-связи и образованием H_2O и второй молекулы толуола.

На рис. 8 видно, что конверсия BE и выход толуола значительно увеличиваются с повышением начального давления водорода и достигают мак-

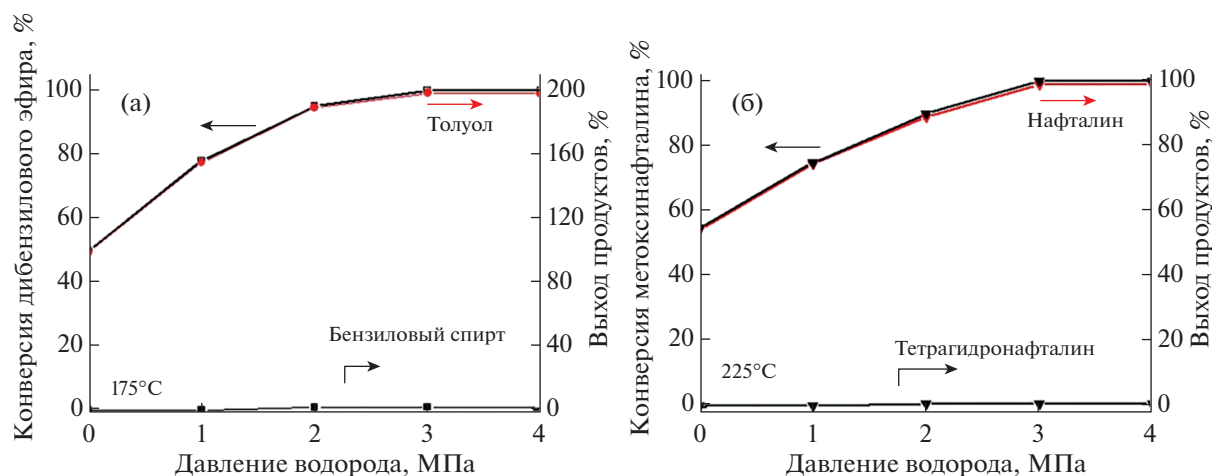


Рис. 8. Влияние начального давления водорода на показатели активности катализатора $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ при гидрокрекинге BE (а) и 1-MON (б).

симула при 3 МПа. Выход бензилового спирта остается на низком уровне при изменении давления водорода от 0 до 4 МПа. Аналогичным образом влияло давление водорода на конверсию 1-MON и выход тетрагидронафталина. Эти результаты означают, что повышение давления водорода до 3 МПа значительно ускоряет гидрокрекинг BE до бензилового спирта, а 1-MON до тетрагидронафталина. Обе молекулы полностью превращаются при давлении водорода от 3 до 4 МПа.

Было изучено также влияние времени реакции на превращение BE и 1-MON. Из рис. 9 следует, что величины конверсии BE и 1-MON монотонно увеличивались со временем реакции, через 1 ч достигалось 100%-ное превращение. По полученным результатам определены оптимальные усло-

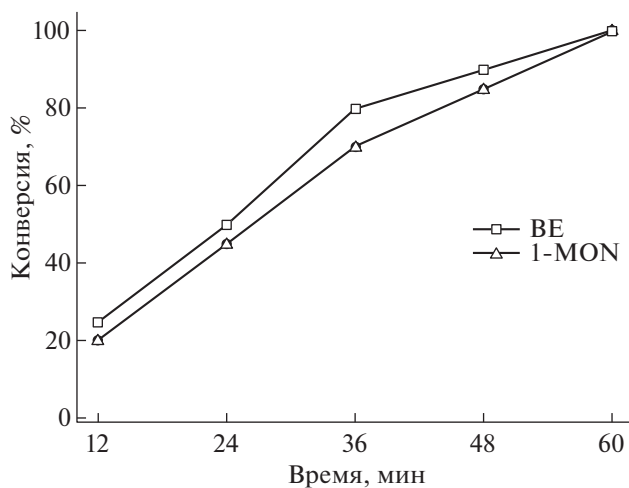


Рис. 9. Влияние продолжительности реакции на конверсию BE и 1-MON.

вия реакции: начальное давление водорода 3 МПа, температура 175°C для BE и 225°C для 1-MON, продолжительность реакции 1 ч.

Суммируя результаты, отметим, что указанные условия гидрокрекинга 1-MON и BE на катализаторе $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ мягче, чем опубликованные в работе [24]. В публикуемой работе использовался свежеприготовленный $\gamma-Al_2O_3$ -носитель. Возможно синергетическое взаимодействие нанесенных частиц Mg_2Si с активными центрами $\gamma-Al_2O_3$ носителя способствовало повышению каталитической активности катализатора $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$.

Были проведены опыты по рециклингу катализатора $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$, что показано на рис. 10. Конверсия BE уменьшалась с увеличением числа циклов. После четырехкратного каталитического

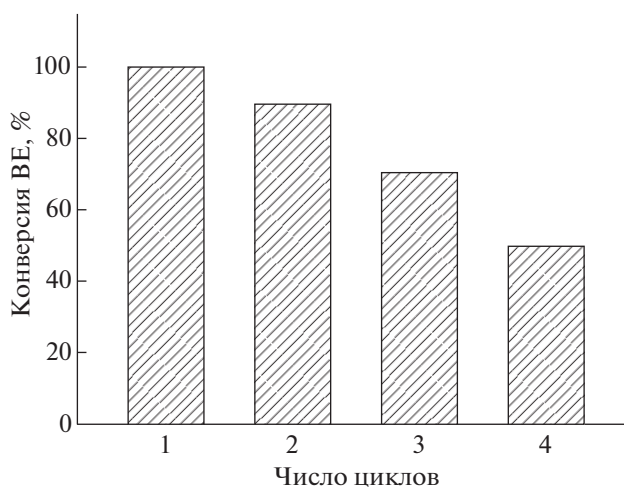


Рис. 10. Влияние числа каталитических циклов реакции на катализаторе $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ на конверсию BE.

рецикла активность катализатора снижалась до 50%, что, очевидно, связано с дезактивацией активных центров Mg_2Si -катализатора.

ВЫВОДЫ

При гидрокрекинге на приготовленном катализаторе $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ достигалось почти 100%-ное превращение ВЕ до толуола (при 175°C) и 1-MON до нафталина (при 225°C), что свидетельствует об уникальной активности и селективности катализатора в отношении расщепления –СО-мостиковых связей в мягких условиях. Описан механизм гидрокрекинга на катализаторе $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$, согласно которому катализатор способствует образованию подвижного гидрида иона H⁻ и его переносу в мезо-положение ВЕ или *unco*-положение 1-MOM. Активность катализатора существенно снижалась после нескольких циклов, что связано с дезактивацией активных центров Mg_2Si . Катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ представляет перспективное направление в создании новых эффективных катализаторов для процессов DCL.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (грант 21676293) и ключевым проектом совместного фонда Национального фонда естественных наук Китая и правительства Синьцзян-Уйгурского автономного района (грант U1503293).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C.S., and Spivey J.J. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 311.
2. Mochida I., Okuma O., and Yoon S.H. // *Chem. Rev.* 2013. V. 114. P. 1637.
3. Liu Z., Shi S., and Li Y. // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 12.
4. Luo H., Ling K., and Shen J. // *Energ. Source Part A.* 2014. V. 36. P. 949.
5. Priyanto U., Sakanishi K., Okuma O., and Mochida I. // *Fuel Process. Technol.* 2002. V. 79. P. 51.
6. Yue X.M., Wei X.Y., Sun B., Wang Y.H., Zong Z.M., and Liu Z.W. // *Int. J. Min. Sci. Technol.* 2012. V. 22. P. 251.
7. Kaneko T., Tazawa K., Okuyama N., Tamura M., and Shimasaki K. // *Fuel.* 2000. V. 79. P. 263.
8. Li Y.Z., Ma F.Y., Su X.T., Shi L.J., Pan B.B., Sun Z.Q., and Hou Y.L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 6718.
9. Painter P.C., Cetiner R., Pulati N., Sobkowiak M., and Mathews J.P. // *Energy Fuel.* 2010. V. 24. P. 3086.
10. Zhu J.S., Yang J.L., Liu Z.Y., Dadyburjor D.B., Zhong B., and Li B.Q. // *Fuel Process. Technol.* 2001. V. 72. P. 199.
11. Lian Z., Yang J.L., Zhu J.S., Liu Z.Y., Li B.Q., Hu T.D., and Dong B.Z. // *Fuel.* 2002. V. 81. P. 951.
12. Li Y.Z., Ma F.Y., Su X.T., Sun C., Liu J.C., Sun Z.Q., and Hou Y.L. // *Catal. Commun.* 2012. V. 26. P. 231.
13. Trautmann M., Lang S., and Traa Y. // *Fuel.* 2015. V. 151. P. 102.
14. Zhou J., and Chen Y. // *Energ. Source Part A.* 2017. V. 39. P. 706.
15. Yu Y.R., Fan X., Zhao Y.P., Cao J.P., Kang S.G., and Wei X.Y. // *Chin. J. Anal. Chem.* 2017. V. 45. P. 1005.
16. Makabe M., Hirano Y., and Ouchi K. // *Fuel.* 1978. V. 57. P. 289.
17. Wang C.F., Fan X., Zhang F., Wang S.Z., Zhao Y.P., Zhao X.Y., Zhao W., Zhu T.G., Lu J.L., and Wei X.Y. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 20677.
18. Makabe M., and Ouchi K. // *Fuel Process. Technol.* 1981. V. 5. P. 129.
19. Chen J.W., Muchmore C.B., Lin T.C., and Tempelmeyer K.E. // *Fuel Process. Technol.* 1985. V. 11. P. 289.
20. Peng Y.L., Li Y., Zhou X., Xie R.L., Ma Y.M., Wei Y.B., and Wei X.Y. // *Coal Engineering.* 2009. V. 2. P. 88.
21. Lei Z.P., Liu M.X., Shui H.F., Wang Z.C., and Wei X.Y. // *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. P. 783.
22. Lu H.Y., Wei X.Y., Sun B., Peng Y.L., Lv J., Xia T.C., Zong Z.M., Wang S.J., and Xu B. // *J. Wuhan Univ. Technol.* 2010. V. 33. P. 83.
23. Lei Z.P., Liu M.X., Gao L.J., Shui H.F., Wang Z.C., and Ren S.B. // *Energy.* 2011. V. 36. P. 3058.
24. Wei Y.D., Zhang S.G., Li G.S., Yin S.F., and Au C. // *Chinese J. Catal.* 2011. V. 32. P. 891.
25. Li W.T., Wei X.Y., Li X.K., Liu X.X., Li Z.K., and Zong Z.M. // *Fuel.* 2017. V. 200. P. 208.
26. Li X.K., Zong Z.M., Chen Y.F., Yang Z., Liu G.H., Liu F.J., Wei X.Y., Wang B.J., Ma F.Y., and Liu J.M. // *Fuel.* 2019. V. 249. P. 496.

УДК 621.762.27:662.642:678.742

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ АНТРАЦЕНА И ФЕНАНТРЕНА

© 2022 г. С. В. Ким^{1,2,*}, К. С. Ибишев^{1,**}, М. И. Байкенов^{2,***}, А. Тусипхан^{2,****}, В. П. Григорьева^{3,*****}, А. М. Польшалиев^{4,*****}

¹ РГП Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, 100009 Караганда, Казахстан

² НАО Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Казахстан

³ АО Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, 050010 Алматы, Казахстан

⁴ ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: vanquishV8@mail.ru

**e-mail: ikanat2014@mail.ru

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

****e-mail: almas_kz_22@mail.ru@mail.ru

*****e-mail: permyakova1962@inbox.ru

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

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Определены каталитические свойства ультрадисперсного порошка никеля с удельной поверхностью 11.7 м²/г и средним размером кристаллитов 34 нм, полученного совмещением электролиза на постоянном токе и высоковольтного разряда. Полученный порошок никеля использован в качестве наногетерогенного катализатора в процессах гидрогенизации антрацена и фенантрена. Проведено сравнение значений конверсий, полученных при использовании полученного ультрадисперсного порошка никеля, со значениями, полученными при использовании промышленного железо-хромового катализатора СТК-1 (Fe₂O₃ 83.0%, Cr₂O₃ 7.5%, CuO 2.0%) при тех же условиях. Установлено, что в процессе гидрогенизации антрацена в течение 60 мин, при температуре 450°C и давлении водорода 3 МПа в присутствии полученного никелевого порошка наибольшая конверсия антрацена составила 86.24%, а при использовании СТК-1 – 91.35%. При гидрогенизации фенантрена в течение 60 мин, при температуре 400°C и давлении 5 МПа с использованием полученного порошка никеля конверсия составила 32.28%, а при использовании СТК-1 – 25.9%.

Ключевые слова: гидрогенизация, антрацен, фенантрен, ультрадисперсный порошок никеля, наногетерогенный катализатор, высоковольтный разряд

DOI: 10.31857/S0023117722010029

Известно, что применение наноразмерных материалов в нефтехимических процессах в качестве наногетерогенных катализаторов является перспективным направлением [1], поскольку данный класс веществ благодаря наличию размерных эффектов [1, 2] способен проявлять высокую каталитическую активность [1, 3].

Благодаря своей высокой каталитической активности наногетерогенные катализаторы на основе никеля и его соединений представляют интерес для применения их в процессах гидрогенизации различных органических веществ. Так, например, при использовании катализаторов на основе никеля и его соединений при гидрировании бензола, ксилола и этилбензола наблюдается

увеличение конверсий и констант скоростей реакций при меньших энергетических затратах [4, 5].

При использовании синтезированных *in situ* никель-молибденовых сульфидных соединений, обладающих высокой каталитической активностью из-за высокой скорости протекания реакций сульфидирования, конверсия нафталина при гидрировании в течение 60 мин достигает 60%, а при гидрировании алкилнафталинов в течение 8 ч конверсия составляет 56–100% [6].

В процессах гидрообессеривания дибензотиофена и 4,6-диметилдобензотиофена в присутствии никель-молибденовых сульфидных катализаторов, полученных гидротермальным способом, конверсия дибензотиофена составляет 67.8%, а 4,6-диметилдобензотиофена – 54% при соотно-

шении $Ni/(Mo + Ni) = 0.5$, температуре $350^\circ C$, давлении водорода 2.8 МПа и продолжительности процесса 30 мин [7]. При этом в присутствии промышленного сульфидного $NiMo/Al_2O_3$ катализатора при тех же условиях конверсия дибензотиофена составляет 53.6% , а $4,6$ -диметилдибензотиофена – 26% .

Высокое содержание полициклических ароматических соединений в органическом сырье отрицательно влияет на качество производимой продукции, например для дизельных топлив снижается цетановое число, у топлив для реактивных двигателей также ухудшаются воспламенительные свойства и повышается нагарообразование [8]. Также следует отметить, что необходимость повышения эффективности процессов переработки органического сырья в первую очередь связана с возрастающими экологическими требованиями [9, 10].

Никель-вольфрамовые сульфидные соединения, синтезированные *in situ* растворением гексакарбонил вольфрама, 2 -этилгексаноата никеля (II) и элементарной серы в углеводородном сырье, при гидрогенизации легкого рециклового газойля снижают содержание ароматических соединений и увеличивают степень гидродесульфуризации до 96.3% [11].

При гидроочистке дистиллятов каменноугольной смолы в присутствии $MoNiWP/Al_2O_3$ при $375^\circ C$ и давлении водорода 6 МПа конверсия фенольной и нафталиновой фракций в циклоалканы достигает 60.4% и фенилциклоалканы – 83.9% [12]. А при использовании фосфида никеля, осажденного на кремниевый носитель, в процессах гидродеоксигенации фенольной фракции, выделенной из каменноугольной смолы, конверсия фенола при относительно мягких условиях (температура процесса – $370^\circ C$ и давление водорода – 2 МПа) достигает 98.8% [13].

Одним из перспективных методов получения наночастиц металлов является электрический разряд в жидких средах, применение которого сопровождается протеканием ряда процессов, таких как низкотемпературная плазма, ультразвуковое и электромагнитное излучения, кавитационные процессы [14, 15].

Низкотемпературная плазма, образующаяся при электрическом разряде, способна вызвать испарение металла, пары которого перемещаются из зоны разряда в область более низких температур благодаря мощным возмущениям жидкости, возникающим из-за ударно-волнового воздействия разряда, и затем конденсируются до состояния мелких частиц [16].

Электрический разряд в жидких средах может применяться для получения ультрадисперсных порошков как индивидуальных веществ, так и соединений (карбидов и оксидов) из объемных ма-

териалов электродов, например при получении порошков Cu , WC и ZnO , когда материалами электродов являются Cu , W , Zn и графит [17]. При этом заданный химический состав может регулироваться изменением состава жидкости и материалов электродов, а при использовании дуги переменного тока с длительностью импульса 4 мс и силы тока 10 А происходит образование инкапсулированных наночастиц.

Цель данной работы – синтез ультрадисперсного порошка никеля электролизом на постоянном токе и высоковольтным разрядом и исследование каталитических свойств полученного порошка никеля при гидрогенизации антрацена и фенантрена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез никелевого катализатора проводили в реакторе, который был сконструирован таким образом, чтобы при электрохимическом растворении никелевого анода образующийся на катоде порошок никеля подвергался воздействию электроискрового разряда высокого напряжения. Для осуществления данной схемы к катоду из нержавеющей стали подведены два вольфрамовых анода, которые имеют форму острия, направлены перпендикулярно к плоскости катода по одному с каждой стороны и предназначены для высоковольтного воздействия электрического разряда. Зазор между катодом и вольфрамовыми анодами был выставлен на уровне 3 мм. Для обеспечения протекания электроискрового разряда во время процесса электролиза катод был подключен к двум источникам напряжения: постоянного и высоковольтного.

В данной работе для синтеза ультрадисперсного порошка никеля использовались многокомпонентные электролиты, а процесс электролиза проводился при различных плотностях тока и сопровождался воздействием разрядов высокого напряжения различной величины на катодную зону, поэтому для установления зависимостей выхода по току от различных факторов применялся вероятностно-детерминированный метод [18].

При составлении плана многофакторного эксперимента, согласно выбранной методике, в качестве варьируемых переменных были выбраны следующие факторы: катодная плотность тока (i , A/m^2); концентрация сульфата калия в электролите (C (K_2SO_4)), г/л); продолжительность процесса (t , мин); концентрация хлорида натрия в электролите (C ($NaCl$), г/л); величина высоковольтного разряда (U , кВ); концентрация сульфата аммония (C ($(NH_4)_2SO_4$, г/л). Диапазоны изменения уровней каждого фактора были установлены экспериментально.

Таблица 1. Уровни факторов

Фактор	Уровень				
	11000	13000	15000	17000	19000
Плотность тока i , А/м ²	11000	13000	15000	17000	19000
Концентрация сульфата калия C (K ₂ SO ₄), г/л	30	35	40	45	50
Продолжительность процесса t , мин	30	40	50	60	70
Концентрация хлорида натрия C (NaCl), г/л	60	70	80	90	100
Величина высоковольтного напряжения U , В	12000	13000	14000	15000	16000
Концентрация сульфата аммония C ((NH ₄) ₂ SO ₄), г/л	40	50	60	70	80

Ввиду того что процесс проводили в водном растворе электролита при высоких плотностях тока, добавка сульфата аммония была необходима для поддержания рН раствора. Хлорид натрия предотвращает образование оксидной пленки на аноде. Сульфат калия устраняет осаждение никеля на катоде в виде компактного металла [19].

Уровни факторов представлены в табл. 1.

После группировки данных по уровням факторов были установлены частные зависимости выхода по току (q , %) от каждого выбранного фактора. Уравнения, алгебраически описывающие полученные частные зависимости плотности тока (q , %), от каждого выбранного фактора (табл. 1) в отдельности будут иметь следующий вид:

$$\ln q_1 = 0.83 + 0.35 \ln i, \quad (1)$$

$$\ln q_2 = 3.05 + 0.32 \ln C(\text{K}_2\text{SO}_4), \quad (2)$$

$$\ln q_3 = 3.28 + 0.0001t + 0.24 \ln t, \quad (3)$$

$$\ln q_4 = 4.17 + 0.014 \ln C(\text{NaCl}), \quad (4)$$

$$\ln q_5 = 1.49 + 0.29 \ln U, \quad (5)$$

$$\ln q_6 = 3.29 + 0.23 \ln C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4). \quad (6)$$

Обобщенное многофакторное уравнение, согласно выбранной методике, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \ln q = & -5.05 + 0.35 \ln i + 0.32 \ln C(\text{K}_2\text{SO}_4) + \\ & + 0.25 \ln t + 0.014 \ln C(\text{NaCl}) + \\ & + 0.29 \ln U + 0.23 \ln C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4). \end{aligned} \quad (7)$$

Для полученного обобщенного уравнения коэффициент корреляции составил $R = 0.99$.

Результаты экспериментальных значений выхода по току (q_3 , %) и расчетов (q_7 , %), полученных при различных условиях, представлены в табл. 2.

Морфология поверхности полученных частиц никеля установлена методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа *MIRA 3 TESCAN*.

Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка никеля был выполнен на дифрактомет-

ре ДРОН 4-07 с применением рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.179085$ нм (CoK α -излучение).

Приблизительный размер кристаллитов синтезированного порошка никеля рассчитан по самому большому дифракционному пику (111), с помощью уравнения Шеррера для сферических частиц кубической сингонии:

$$D = 0.94\lambda / (B \cos \theta), \quad (8)$$

где D – средний размер кристаллитов (нм); λ – длина волны рентгеновского излучения (нм); B – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ); θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Величина удельной поверхности полученного порошка никеля определена с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ на установке *SorbiMS*.

Анализ, проведенный с помощью газового хроматографа, показал, что исходный антрацен не содержал примесей, а в составе исходного фенантрена содержались флуорен в количестве 3.67% и дибензотиофен – 2.08%.

Химический состав исходных антрацена и фенантрена, а также продуктов гидрогенизации, определяли с помощью газового хроматографа *Agilent 7890A* с масс-селективным детектором *Agilent 5975C*. Анализ проводили при следующих условиях: тип колонки *Rxi-5ms*; длина колонки 30 м; диаметр колонки 0.25 мм; толщина адсорбента колонки 0.25 мкм; температура испарителя 250°C; температура колонки 60–300°C; скорость нагрева колонки 8°C/мин; температура источника ионов 230 °C; температура квадрупольного конденсатора 150°C; газ-носитель – гелий; давление газа в колонке 13789.51 Па; объем пробы 0.0002 см³; режим ввода – с разделением потока (*split*); режим регистрации масс-спектров – сканирование (*scan*); библиотека – *NIST08*; метод расчета состава фракций – относительно площади пиков (полуколичественный метод). Обработка результатов производилась автоматически при помощи программы *GS-MSD Data Analysis*.

Таблица 2. Условия эксперимента, результаты опытов ($q_э$, %) и расчетов ($q_т$, %)

№ опыта	q , А/м ²	$C(K_2SO_4)$, г/л	τ , мин	$C(NaCl)$, г/л	U , кВ	$C(NH_4)_2SO_4$, г/л	$q_э$, %	$q_т$, %
1	11000	30	30	60	12000	40	44.21	44.14
2	11000	40	50	80	14000	60	63.36	63.45
3	11000	35	40	70	13000	50	53.79	53.84
4	11000	50	70	100	16000	80	82.77	82.64
5	11000	45	60	90	15000	70	73	73.04
6	15000	30	50	70	16000	70	69.48	69.37
7	15000	40	40	100	15000	40	62.32	62.36
8	15000	35	70	90	12000	60	70.81	70.71
9	15000	50	60	60	14000	50	75.89	76.01
10	15000	45	30	80	13000	80	67.65	67.71
11	13000	30	40	90	14000	80	62.05	62.14
12	13000	40	70	60	13000	70	73.92	73.99
13	13000	35	60	80	16000	40	63.93	63.83
14	13000	50	30	70	15000	60	64.74	64.78
15	13000	45	50	100	12000	50	64.41	64.32
16	19000	30	70	80	15000	50	74.58	74.63
17	19000	40	60	70	12000	80	82.35	82.23
18	19000	35	30	100	14000	70	67.35	67.45
19	19000	50	50	90	13000	40	73.74	73.8
20	19000	45	40	60	16000	60	78.34	78.22
21	17000	30	60	100	13000	60	69.28	69.34
22	17000	40	30	90	16000	50	65.06	64.96
23	17000	35	50	60	15000	80	76.93	76.98
24	17000	50	40	80	12000	70	74.65	74.54
25	17000	45	70	70	14000	40	75.85	75.96

Каталитическая активность катализатора, взятого в количестве 1% от массы органического соединения в течение 60 мин устанавливалась в аппарате высокого давления (автоклав) объемом 0.05 л. Поскольку при гидрировании не использовались растворители и доноры водорода, то выбор минимальных значений температуры и давления для проведения процесса гидрирования был сделан исходя из температур кипения антрацена (340.9°C), фенантрена (339.7°C) и значений критических давлений в районе 3 МПа [20]. В качестве катализатора сравнения был взят промышленный железо-хромовый катализатор СТК-1 (Fe_2O_3 83.0%, Cr_2O_3 7.5%, CuO 2.0%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Снимок сканирующей электронной микроскопии, представленный на рис. 1, показал, что полученный порошок никеля представляет собой агрегаты, состоящие из наноразмерных частиц округлой формы.

Дифрактограмма синтезированного порошка никеля, представленная на рис. 2, содержит три пика с индексами (111), (200) и (220), что соответствует гранецентрированной кубической решетке.

Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению (8), составил 34 нм.

Величина удельной поверхности полученного порошка никеля до гидрогенизации составила 11.7 м²/г, а после процесса гидрогенизации уменьшилась до 7.1 м²/г.

В результате гидрогенизации установлено, что наибольшая конверсия антрацена в присутствии никелевого порошка в течение 60 мин достигается при давлении $P = 3$ МПа и температуре $t = 450^\circ\text{C}$. Продукты, полученные при каталитической гидрогенизации антрацена, представлены в табл. 3, из которой видно, что при проведении процесса гидрогенизации антрацена в течение 60 мин при давлении 3 МПа и температуре 450°C конверсия антрацена составила 86.24%, в продуктах наблюдается преобладание дигидроантрацена (27.07%) и тетрагидроантрацена (22.8%), осталь-

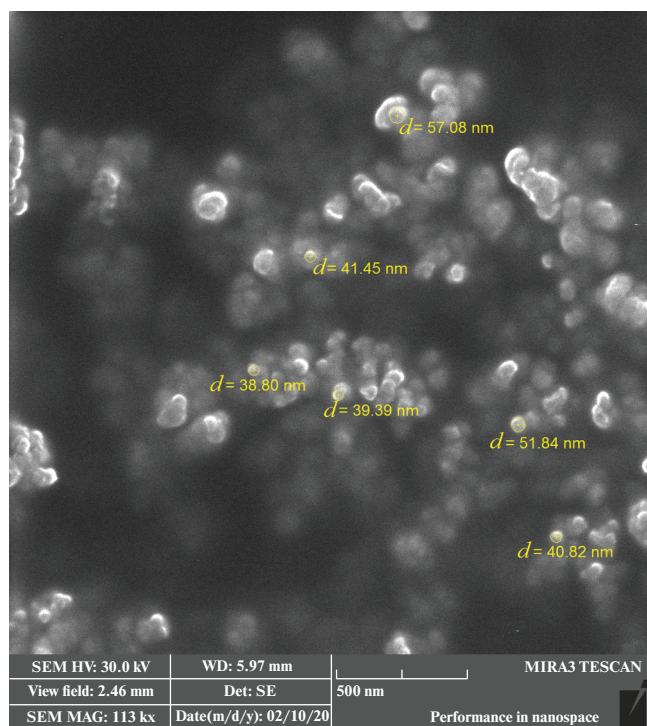


Рис. 1. СЭМ-снимок полученного порошка никеля.

ная часть продуктов состояла из алкилнафталинов (13.41%), алкилдифенилов (12.47%) и алкилбензолов (8.88%), октагидроантрацена (0.66%).

Результаты гидрогенизации антрацена в присутствии промышленного катализатора СТК-1 при тех же условиях представлены в табл. 3, из результатов которой видно, что при использовании СТК-1 значительную часть продуктов составляют дигидроантрацен (46.4%) и тетрагидроантрацен (35.44%), что существенно больше, чем при использовании полученного порошка никеля.

Алкилнафталины, вероятно, образуются в результате насыщения нафтеновых колец, изомеризации и последующем крекинге тетра- и октагидроантраценов. Образование алкилдифенилов,

возможно, связано с деструкцией центрального циклогексанового кольца дигидроантрацена. Алкилнафталины и алкилдифенилы расщепляются в конечном итоге до алкилбензолов [21]. При этом деструкция алкилдифенилов до алкилбензолов, возможно, происходит через разрушение метиленового мостика, поскольку ароматическая связь С—С тяжелее подвергается процессу гидрирования, чем одинарная мостиковая связь С—С [22].

Для фенантрена максимальная конверсия достигается при проведении процесса гидрогенизации в течение 60 мин при давлении $P = 5$ МПа и температуре $t = 400^\circ\text{C}$. Продукты каталитической гидрогенизации фенантрена представлены в табл. 4, из которой видно, что в продуктах гидрогенизации фенантрена при использовании полученного никелевого порошка преобладает дигидрофенантрен (21.17%) и тетрагидрофенантрен (7.29%), а конверсия фенантрена составила 32.28%.

При использовании СТК-1 в продуктах также преобладают дигидрофенантрен (18.34%) и тетрагидрофенантрен (5.32%), а конверсия фенантрена составила 25.9%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показали, что совмещение процесса электролиза с высоковольтным разрядом является эффективным способом получения ультрадисперсного порошка никеля, обладающего высокой каталитической активностью. В данном способе электрохимический синтез ультрадисперсного порошка никеля проводится при нормальных условиях и не требует создания вакуума или инертной среды.

При гидрогенизации антрацена в присутствии полученного порошка никеля в составе продуктов, кроме гидропроизводных общей долей 50.53%, содержится существенное количество продуктов деструкции общей долей 35.71%. В случае с применением СТК-1 в продуктах образуются преимущественно гидропроизводные в общем количестве

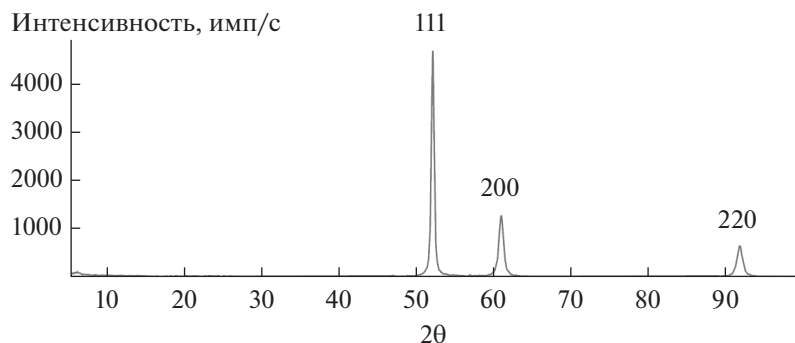


Рис. 2. Дифрактограмма полученного порошка никеля.

Таблица 3. Результаты гидрогенизации антрацена в присутствии ультрадисперсного порошка никеля и промышленного железо-хромового катализатора СТК-1

Технологические параметры: $t = 450^\circ\text{C}$; $P = 3 \text{ МПа}$

Соединение	выход, мас. %	
	полученный порошок Ni	СТК-1
О-ксилол	0.37	–
Тetraгидронафталин	–	0.16
Нафталин	1.42	0.73
1-Метилнафталин	–	0.8
2-Метилнафталин	4.44	–
1,3-Диметилнафталин	0.26	–
2,3-Диметилнафталин	–	1.93
5-этил-1,2,3,4-Tetraгидронафталин	0.15	–
1-Этилнафталин	5.67	1.01
1-Пропилнафталин	0.18	–
2-Бутилнафталин	1.29	1.5
1-Метил-4-фенилметилбензол	8.51	–
Дифенилметан	5.8	–
2-Метил-1,1-дифенил	–	1.45
2,2'-Диметилдифенил	0.4	–
2-Этилдифенил	–	1.6
4-Этилдифенил	6.27	–
9,10-Дигидроантрацен	27.07	46.4
1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидроантрацен	0.66	–
1-Метилфлуорен	0.21	–
1,2,3,4-Tetraгидроантрацен	22.8	35.44
2-Метил-9,10-дигидроантрацен	0.24	–
4-Гидроксистильбен	0.14	–
Неидентифицированные	0.36	0.33
Антрацен	13.76	8.65
Расход H_2	~2.0%	~2.9%

81.84% и продукты деструкции в количестве 9.51%. Конверсия антрацена при гидрогенизации с применением полученного порошка никеля приблизительно на 5% ниже, чем при применении СТК-1.

По значениям конверсии в процессах гидрогенизации фенантрена синтезированный порошок никеля приблизительно на 7% превосходит промышленный СТК-1. При этом продукты гидрогенизации фенантрена состоят в основном из гидропроизводных – 28.58% и продуктов деструкции – 3.7%. В случае с СТК-1 содержание в

Таблица 4. Результаты гидрогенизации фенантрена в присутствии ультрадисперсного порошка никеля и промышленного железо-хромового катализатора СТК-1

Технологические параметры: $t = 400^\circ\text{C}$; $P = 5 \text{ МПа}$

Соединение	выход, мас. %	
	полученный порошок Ni	СТК-1
1,3-Диметилбезнол	0.1	–
Нафталин	0.26	0.16
Дифенил	0.40	0.18
1-Метилнафталин	0.29	–
2-Метилнафталин	–	0.17
1-Этилнафталин	1.60	1.22
2-Этилнафталин	–	–
2-Этилдифенил	0.38	0.17
4-Этилдифенил	0.29	0.22
2-Метилдифенилметан	0.06	–
Флуорен	3.55	3.15
9-Метилфлуорен	1.60	1.13
Бензол, 1,1'-этилиденбис	0.16	–
9,10-Дигидрофенантрен	21.17	18.34
1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидрофенантрен	0.12	–
1,2,3,4-Tetraгидрофенантрен	7.29	5.32
Неидентифицированные	0.16	0.12
Фенантрен	62.57	69.82
Расход H_2	~1.6%	~1.5%

продуктах гидропроизводных составило 23.66% и продуктов деструкции – 2.24%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3. [Petrol. Chem., 2011, V. 51, Issue 1, p. 1–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010063>].
2. Andrievski R.A., Glezer A.M. // Scripta mater. 2001. V. 44. P. 1621.
3. Heinz U., Landman U. Nanocatalysis. Springer-Verlag. Berlin: Heidelberg, 2007. 503 p.
4. Шубина Е.Г., Филимонов Н.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Шишковский И.В., Морозов Ю.Г. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 3. С. 299. [Petrol. Chem., 2017, V. 57, № 3, p. 410–414. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020244>. <https://doi.org/10.7868/S0028242117020174>].
5. Shafigulin R.V., Filippova E.O., Shmelev A.A., Bulanov A.V. // Catal. Lett. 2019. V. 149. P. 916.

6. Петрухина Н.Н., Сизова И.А., Максимов А.Л. // Катализ в промышленности. 2017. № 2. С. 111. [Catal. Ind., V. 9, Issue 3, p. 247–256. <https://doi.org/10.1134/S2070050417030102>. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-2-111-119>
7. Yoosuk B., Song C., Kim H.J., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 52.
8. Cooper B.H., Donnis B.B.L. // Appl. Catalysis A: General. 1996. V. 137. P. 203.
9. Song C., Ma X. // Appl. Catalysis B: Environmental. 2003. V. 41. P. 207.
10. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamoni-er C. // Catalysts. 2018. V. 8, Issue 9 (344). P. 1.
11. Maximov A.L., Sizova I.A., Khadzhiev S.N. // Pure and Appl. Chem. 2017. V. 89, Issue 8. P. 1145.
12. Tang W., Fang M., Wang H., Yu P., Wang Q., Luo Z. // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 529.
13. Pan L., He Y., Niu M., Dan Y., Li W. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55, Issue 4. P. 1614.
14. Ushakov V.Ya., Klimkin V.F., Korobeynikov S.M. Impulse breakdown of liquids. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 397 p.
15. Wesołowski M., Tabor S., Kielbasa P., Kurpaska S. // Appl. Sci. 2020. V. 10, Issue 11. Article number: 3900. P. 1.
16. Тепанов А.А., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В. // Росс. хим. журн. 2012. Т. 56. № 5–6. С. 18. [Russ. J. Gen. Chem., 2014, V. 84, Issue 5, p. 986–997. <https://doi.org/10.1134/S1070363214050363>].
17. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. // Журн. прикладн. спектроскопии. 2008. Т. 75. № 1. С. 111. [J. Appl. Spectrosc., 2008, V. 75, Issue 1, p. 114–124. <https://doi.org/10.1007/s10812-008-9003-z>].
18. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. Караганда: Гылым, 1994. 376 с.
19. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Metallurgia, 1977. 336 с.
20. Nikitin E.D., Popov A.P. // J. Chem. Thermodynam. 2015. V. 80. P. 124.
21. Cusumano J.A., Dalla Betta R.A., Levy R.B. Catalysis in Coal Conversion. New York: Academic Press, 1978. 272 p.
22. Chareonpanich M., Zhang Z-G., Tomita A. // Energy & Fuels. 1996. V. 10. P. 927.

УДК 661.6, 661.18

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ПОРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЕГО ОКИСЛЕНИИ

© 2022 г. Б. В. Пешнев^{1,*}, В. Х. Нгуен^{2,**}, Н. Н. Гаврилова^{3,***}, А. С. Филимонов^{1,****},
А. И. Николаев^{1,*****}

¹ ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), 119454 Москва, Россия

² Технологический институт, Главное управление оборонной промышленности,
Ханой, Социалистическая Республика Вьетнам

³ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047 Москва, Россия

*e-mail: peshnev@mail.ru

**e-mail: nguyenvanhuy281190@gmail.com

***e-mail: gavrilovann@yahoo.com

****e-mail: filimonov999@mail.ru

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

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 27.06.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Рассмотрено взаимодействие углеродных материалов (графита, технического углерода, антрацита) с окисляющими агентами (воздухом, диоксидом углерода) с позиций топохимических реакций. Показано, что скорость реакции окисления зависит не только от температуры процесса, природы и расхода окисляющего агента, но и от поверхности активируемого образца. Увеличение размеров кристаллитов углерода в образце приводит к сокращению границ их контактов и снижению скорости реакции окисления. Установлено, что от активных центров, локализуемых на границах кристаллитов, зависит не только скорость реакции окисления, но и количество образующихся пор. Показано, что двухстадийное окисление углеродных материалов (до невысоких степеней активации воздухом, а затем диоксидом углерода или водяным паром) позволяет существенно повысить сорбционные характеристики образца.

Ключевые слова: активные угли, активирующий агент, число пор, степень активации

DOI: 10.31857/S0023117722010066

Окислительная активация углеродных материалов воздухом, водяным паром, диоксидом углерода широко используется в технологии производства сорбентов [1, 2].

Разрабатывая технологию получения активных углей, основная масса исследователей фокусировала внимание на температурах проведения процесса при активации различного исходного сырья [3], механизме формирования пористого пространства [4–6], особенностей использования тех или иных активирующих агентов [7–11]. Установлено, что существенное влияние на пористые характеристики образующегося материала и на характер протекания процесса оказывает температура. При низких температурах окисляющий агент способен глубоко проникать в углеродную матрицу и формировать объемную пористость и размер пор без изменения внешней геометрии материала. При повышенных температурах ско-

рость реакции окисления на поверхности велика, диффузия окислителя в матрицу практически прекращается и процесс протекает с внешним обгаром материала, сопровождающимся образованием на поверхности крупных пор [12]. Исследовалось влияние скорости подачи окислителя. Показано, что при увеличении расхода активирующего агента увеличивается скорость реакции окисления, но пористость образующегося материала при этом снижается [13, 14].

Следует отметить, что в этих работах практически не затрагивался вопрос о взаимодействии активирующих агентов с углеродными поверхностями, а технология получения углеродных сорбентов базируется скорее на эмпирическом, чем научно обоснованном подходе. Между тем еще в работе П.А. Ребиндера [15] указано, что взаимодействие углеродной подложки с газообразными агентами следует рассматривать как гетероген-

Таблица 1. Физико-химические характеристики объектов исследования

Образец	Показатель					длина контактов кристаллитов, нм/г
	плотность, г/см ³	удельная поверхность, м ² /г	дисперсность	размер кристаллитов, нм		
				L_a	L_c	
МГ	2.0790	4.5	2.85 ± 0.05 мкм	24.8	9.1	1.14 · 10 ²
ТУ N234	1.7603	111	32 нм	3.0	—	1.42 · 10 ⁶
ТУ N220	1.7828	116	27 нм	3.2	—	1.56 · 10 ⁶
ТУ N220 _{гр}	1.8179	98	27 нм	7.6	—	6.43 · 10 ⁵
A2	1.9566	0.5	1–2 мм	—	—	—

ный процесс, поэтому на скорость реакции наряду с температурой и расходом окислителя должны влиять и свойства поверхностных атомов подложки.

Влияние поверхности углеродной подложки (размеров кристаллитов углерода и протяженности границ их контактов) на скорость формирования отложений пироуглерода и его характеристики, а также на закономерности активации дисперсного углерода рассмотрено в работах [16–18]. Показано, что при увеличении протяженности границ кристаллитов подложки (технического углерода) возрастает скорость осаждения пироуглерода и уменьшаются размеры его кристаллитов. При увеличении протяженности границ скорость окисления углеродной подложки возрастает, при этом увеличивается доля реакций порообразования. В работе [19], посвященной исследованию закономерностей образования пироуглерода на поверхности сажи, было высказано предположение, что на границах контактов кристаллитов подложки локализуются активные центры (ненасыщенные С–С связи). На этих центрах из газовой фазы адсорбируются смолы пиролиза, из которых и формируется пироуглерод. В работе [20] изучали нитрование сажи окислами азота и отметили связь между скоростью реакции и активными центрами, образованными двойными связями углерод-углерод.

Взаимодействие углеродного материала с активирующим агентом (окислителем) также начинается с адсорбции последнего на активных центрах. Закономерно предположить, что “концентрация” таких активных центров будет влиять на скорость процесса, на его протекание (обгар или порообразование) и на характеристики формирующегося пористого пространства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были выбраны мелкозернистый графит марки МГ, технический углерод марок N220 и N234, в том числе термообработанный в инертной среде при 2300–2400°C

(N220_{гр}), и антрацит группы А2. Их физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

Принципиальный подход к расчету длины контактов кристаллитов для образцов технического углерода изложен в работе [16].

При оценке длины контактов кристаллитов графита делались допущения о том, что частица образца имеет форму куба со стороной 2.85 мкм; кристаллит графита также имеет форму куба, объем которого равен $L_a^2 \times L_c$. Далее, делением поверхности частицы образца ($6 \cdot 2.85^2$) на поверхность грани “кристаллита” определяли число граней, формирующих поверхность частицы и вычисляли их суммарный периметр.

Для образца А2 длина контактов кристаллитов не оценивалась, так как говорить об углях, как об объектах, имеющих кристаллическую структуру, некорректно.

Эксперименты проводились в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 8 мм, навеска образца варьировалась от 0.05 до 0.20 г. Активацию проводили в диапазоне температур 450–1000°C воздухом или диоксидом углерода, расход которых варьировался от 5 до 50 мл/мин. В процессе активации фиксировались масса, адсорбционная поверхность и кажущийся объем образца.

Удельная поверхность и другие характеристики пористой структуры определялись методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости *Gemini VII 2390t* фирмы *Micromeritics* [21]. Распределение мезопор по размерам рассчитывали, пользуясь уравнением Кельвина с учетом формы пор в материале. Объем мезопор определяли по уравнению Дубинина-Радушкевича.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные зависимости изменения поверхности и массы образца в процессе активации приведены на рис. 1, из которого видно, что, несмотря на существенные изменения поверхности образца (в 4–5 раз), скорость его окисления в ходе про-

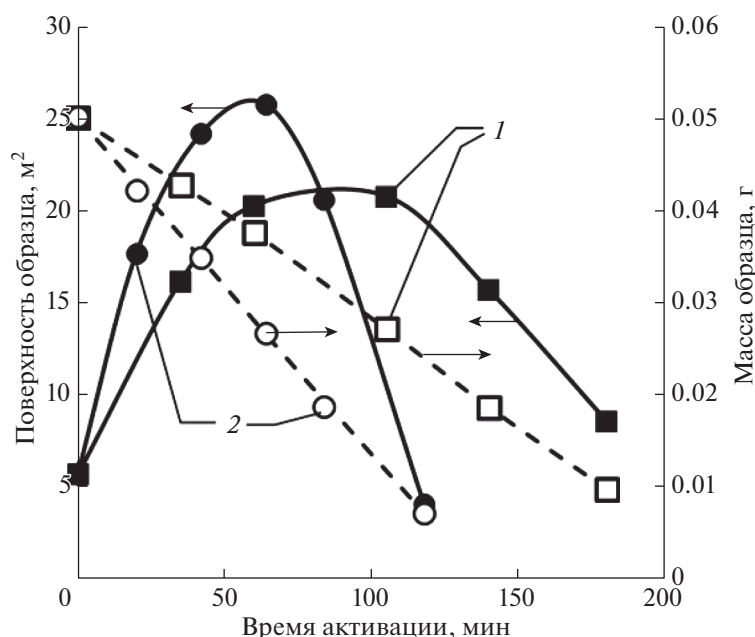


Рис. 1. Изменение массы образца N234 и его адсорбционной поверхности в процессе активации: 1 — активированный агент воздух, расход 5 мл/мин, температура 450°C; 2 — активированный агент диоксид углерода, расход 15 мл/мин, температура 900°C.

цесса практически не изменялась. Повышение температуры активации, расхода окисляющего агента, использование для активации воздуха, а не диоксида углерода приводило к увеличению скорости процесса.

Активация углеродных материалов может протекать с преимущественным обгаром или порообразованием. В работе [22] предложены уравнения, позволяющие по изменению массы образца, его удельной поверхности и кажущегося объема (отношению объема навески образца к его массе) в процессе окисления оценить долю реакций порообразования (α) и количество образующихся пор (N).

$$\alpha = \frac{1-q}{q}(V^{\text{отн}} - 1), \quad (1)$$

$$N = \frac{(\sqrt[3]{1-q}(S^{\text{отн}}(1-q^2) - \alpha) - (1-\alpha)(1-q^2))^3}{q^2\alpha^3(1-q)}, \quad (2)$$

где $S^{\text{отн}}$ и $V^{\text{отн}}$ — отношение текущих значений удельной поверхности образца и его кажущегося объема к исходным значениям, q — степень активации (окисления), определяемая как отношение убыли массы образца к исходной навеске.

Допущения, принятые при выводе этих уравнений, не предполагали разрушения частиц окисляемого образца в результате слияния пор, а данные о “количестве” пор носят качественный показатель, позволяющий только оценить и срав-

нить изменения, происходящие при различных условиях активации.

На рис. 2–4 показано влияние температуры активации, природы и расхода окисляющего агента на долю реакций порообразования и количество образующихся пор.

Можно отметить, что доля реакций порообразования очень зависит от поверхности образца. Увеличение размеров кристаллитов подложки, сопровождающееся сокращением границ их контактов, резко снижает долю реакций порообразования. Существенного влияния природы активированного агента (воздух или диоксид углерода) и температуры активации (900 и 1000°C в случае активации CO_2 или 450 и 550°C при активации воздухом) на долю реакций порообразования не зафиксировано. Значительно больший вклад в долю реакций порообразования вносит расход активированного агента. При увеличении расхода окислителя доля реакций порообразования снижается.

Значительно большее влияние условия проведения активации оказывают на количество образующихся пор и характеристики пористого пространства. Так, при активации воздухом не только образуется меньше пор, но и снижается объем мезопор. Так, объем мезопор образца, полученного окислением N234 воздухом (550°C, 30 мл/мин), был равен 1.553 см³/г, а у образца, полученного окислением CO_2 (900°C, 30 мл/мин), — 1.860 см³/г. Степени активации были сопоставимы (0.44 и

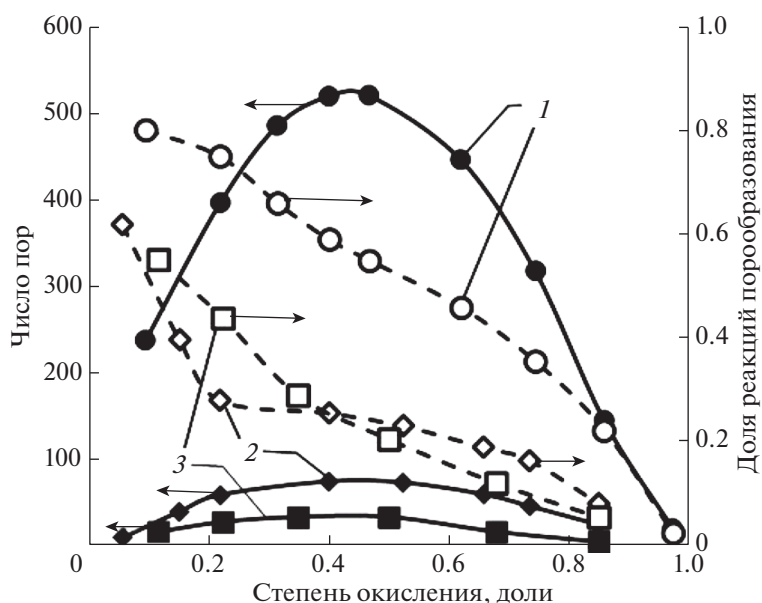


Рис. 2. Влияние длины контактов кристаллитов на долю реакций порообразования и количество образующихся пор (окисляющий агент – CO_2 , температура 1000°C): 1 – образец N220, расход CO_2 30 мл/мин; 2 – образец N220_{гр}, CO_2 30 мл/мин; 3 – образец МГ, расход CO_2 15 мл/мин.

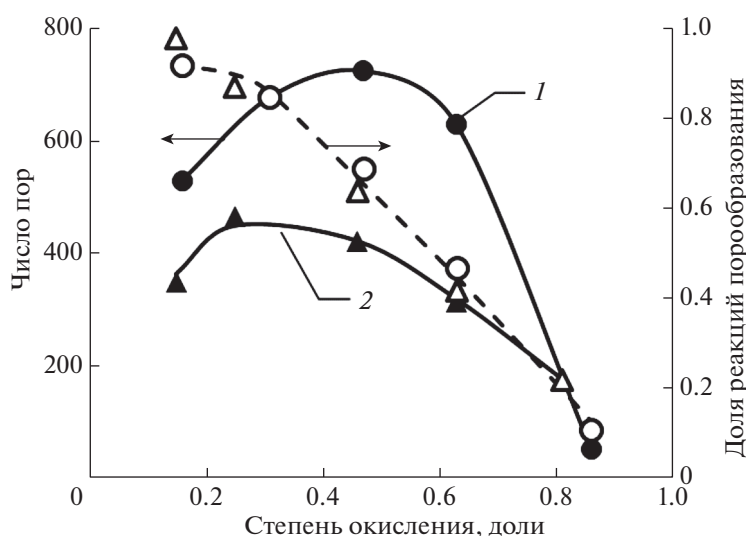


Рис. 3. Влияние природы окисляющего агента на долю реакций порообразования и количество образующихся пор (образец N234): 1 – температура 900°C , расход CO_2 15 мл/мин; 2 – температура 450°C , расход воздуха 5 мл/мин.

0.47), сопоставимы были и доли реакций порообразования (0.51 и 0.59 соответственно). К сокращению числа пор и объема мезопор приводит также повышение температуры активации и расхода окислителя, например, объем мезопор образца, полученного активацией N234 диоксидом углерода при 1000°C (30 мл/мин, степень активации 0.43) был равен $1.672 \text{ см}^3/\text{г}$.

Следует отметить непостоянство количества пор во времени: их увеличение на начальном эта-

пе развития процесса и снижение при степенях окисления свыше 0.5. Снижение количества пор обусловлено их сливанием в результате увеличения диаметров. Увеличение количества пор на начальных этапах развития процесса может быть связано с образованием поверхностных оксидов [23], которые также могут выступать как активные центры [16]. В таком случае, проводя активацию углеродных материалов в две стадии, можно получить материал с большим количеством пор.

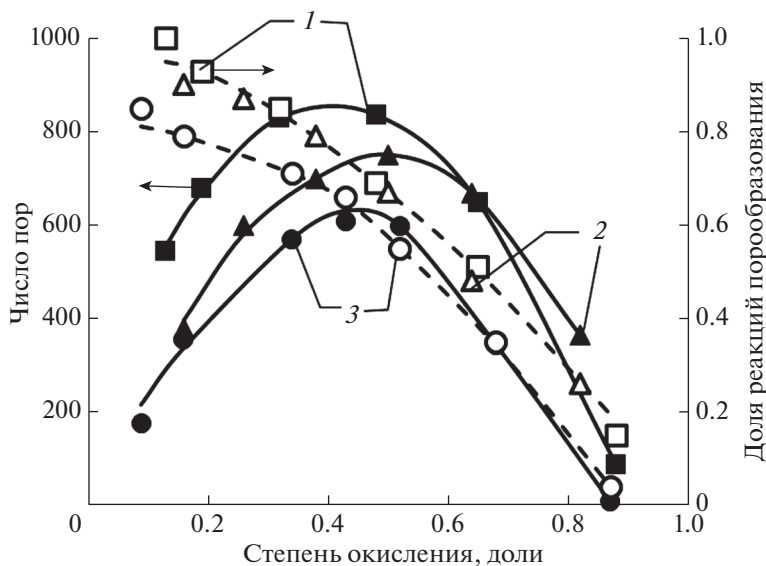


Рис. 4. Влияние температуры и расхода диоксида углерода (окисляющего агента) на долю реакций порообразования и количество образующихся пор (образец N234): 1 – температура 900°C, расход CO₂ 5 мл/мин; 2 – температура 1000°C, расход CO₂ 5 мл/мин; 3 – температура 900°C, расход CO₂ 40 мл/мин.

На первом этапе целесообразно для активации использовать воздух, так как в этом случае образуется больше поверхностных оксидов, а затем – диоксид углерода или водяной пар.

Можно ожидать, что скорость реакции окисления материала, предварительно активированного воздухом, будет выше, чем у материала, не подвергавшегося такой активации. Образец, полученный при двухстадийной обработке, должен характеризоваться большей удельной поверхностью, большим количеством пор, чем материал, полученный в одну стадию.

Для подтверждения этого предположения образец A2 был подвергнут предварительному окислению воздухом (расход 5 мл/мин) при температуре 450°C, до степеней активации 0.03 (A2_{0.03}), 0.08 (A2_{0.08}) и 0.16 (A2_{0.16}). Основная активация проводилась при температуре 900°C диоксидом углерода, расход которого также составлял 5 мл/мин. Суммарная степень активации во всех случаях достигала ~ 0.4.

Отмечено, что предварительное окисление образца воздухом приводит к увеличению скорости последующего окисления диоксидом углерода. Так, скорость реакции окисления необработанного образца (A2₀) составляла 0.171 мг/мин, у образца A2_{0.03} скорость реакции окисления CO₂ возросла до 0.216 мг/мин, а у образца A2_{0.16} – до 0.295 мг/мин. Предварительная активация отразилась также и на удельной поверхности образцов. Удельная поверхность A2₀ составляла 130 м²/г, образца A2_{0.03} – 280 м²/г, а A2_{0.08} – 320 м²/г. Количество пор при этом увеличилось в ~ 2.1 и 2.6 раза

соответственно. Предварительная активация до больших степеней окисления (0.16) приводила к снижению удельной поверхности.

Увеличение адсорбционной поверхности повысило и сорбционную емкость образцов по метиленовому оранжевому, у образца A2_{0.08} она была на 28% выше, по сравнению с образцом A2₀.

Аналогичные результаты были получены и в случае, когда вторая стадия активации проводилась водяным паром.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные материалы свидетельствуют о том, что взаимодействие углеродных материалов с паро- и газообразными окислителями хорошо описывается с позиций топочимических реакций. Активными центрами, на которых адсорбируется окисляющий агент, являются ненасыщенные связи углерод–углерод и функциональные группы, локализованные на границах контактов кристаллитов исходного образца. Количество этих центров, которое можно регулировать, влияет не только на скорость реакции окисления, но и на сорбционные характеристики получаемого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rodriguez-Reinoso F., Marsh A.C., Martinez M.A.* // Carbon. 2000. V. 38. P. 379.
2. *Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В., Дмитриева Е.Е.* // Способ получения активного угля из

- растительного сырья: Пат. 2527221 РФ // Б.И. 2014. С. 44.
3. *Mui E.L.K., Ko D.C.K., McKay G.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 2789.
 4. *Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.* Activated carbon. London: Elsevier, 2006. 554 p.
 5. *Ferdi Schüth, Sing K.S.W., Weitkamp J.* Handbook of porous solids. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 1190 p.
 6. *Marsh H., Rand B.* // Carbon. 1971. V. 1. P. 47.
 7. *Tancredi N., Medero N., Moller F., Píriz J., Plada C., Cordero T.* // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V. 279. № 2. P. 357.
 8. *Milich P., Moller F., Píriz J., Vivó G.* // Separation Sci. and Technol. 2002. V. 37. P. 1453.
 9. *Юрьев Ю.Л., Штеба Т.В.* // Вестн. Технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 4. С. 194.
 10. *Mohd Saufi Md Zaini, Syed-Hassan Syed Shatir A.* // Recent Innovations Chem. Engng. 2018. V. 11. P. 50.
 11. *Nabais J.M.V., Nunes P., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.I., Garcia A.M., DiazDiez M.A.* // Fuel Proc. Technol. 2008. V. 89. № 3. P. 262.
 12. *El-Genk M.S., Tournier J.M.P.* // J. Nuclear Mater. 2011. V. 411 (1–3). P. 193.
 13. *Xiaowei L., Jean-Charles R., Suyuan Y.* // Nuclear Engng and Design. 2006. V. 236. P. 938.
 14. *Herawan S.G., Ahmad M.A., Putra A., Yusof A.A.* // The Sci. World J. 2013. V. 5. P. 47.
 15. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978. 121 с.
 16. *Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Суровикин Ю.В., Трофимова Н.Н., Асилова Н.Ю.* // Вестн. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2014. Т. 9. № 6. С. 99.
 17. *Пешнев Б.В., Филимонов А.С., Суровикин Ю.В., Асилова Н.Ю.* // ХТТ. 2018. № 4. С. 61. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 54. № 4, p. 269. <https://doi.org/10.3103/S0361521918040080> <https://doi.org/10.1134/S0023117718040084>
 18. *Пешнев Б.В., Филимонов А.С., Гаврилова Н.Н., Николаев А.И., Нгуен В.Х.* // ХТТ. 2018. № 3. С. 35. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 3, p. 173. <https://doi.org/10.3103/S0361521918030096> <https://doi.org/10.7868/S0033117718030052>
 19. *Теснер П.А., Городецкий А.Е., Бородина Л.М., Денисевич Е.В., Ляхов А.Г.* // Докл. АН СССР. Сер. Физическая химия. 1977. Т. 235. № 2. С. 410.
 20. *Тужиков О.О., Хохлова Т.В., Сычев Н.В., Зотов С.Б., Тужиков О.И., Желтобрюхов В.Ф.* // Изв. Волгоградского гос. техн. ун-та. 2007. № 10 (36). С. 113.
 21. *Печуро Н.С., Песин О.Ю., Эстрин Р.И., Ройтер Л.А.* // Промышленность синтетического каучука, шин и резиновых технических изделий. 1987. № 2. С. 16.
 22. *Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Николаев А.И.* // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 57.
 23. *Бутырин Г.М.* Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976. 192 с.

УДК 661.222

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ COS С ПОЛУЧЕНИЕМ СО И СЕРЫ: ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

© 2022 г. О. Тайчман^{1,*}, В. Каплан^{1,**}, Э. Вахтель^{1,***}, И. Любомирский^{1,****}¹ Department of Molecular Chemistry and Materials Science Weizmann Institute of Science,
234 Herzl St, PO Box 26, 7610001, Rehovot, Israel

*e-mail: oritaichman@gmail.com

**e-mail: valery.kaplan@weizmann.ac.il

***e-mail: ellen.wachtel@weizmann.ac.il

****e-mail: Igor.Lubomirsky@weizmann.ac.il

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Двуокись серы в отходящих газах угольных электростанций представляет опасность как для окружающей среды, так и для здоровья людей. Очистка бедных по содержанию серы отходящих газов эвтектическим расплавом карбонатов щелочных металлов при температуре 823 К может уменьшить эти опасности, но для эффективного и экономичного процесса необходимо проводить регенерацию карбонатного расплава, а любые образующиеся загрязняющие вещества, в частности карбонилсульфид (COS), известный нейротоксин, должны быть удалены. Чтобы оценить возможности стадии регенерации карбонатного расплава как заключительной стадии глубокой очистки отходящих газов угольных электростанций было изучено термическое разложение COS. Увеличение времени пребывания в реакционном пространстве от 7 до 44 мин привело к заметному увеличению степени термического разложения COS. Степень разложения COS составила $\approx 76\%$ после 44 мин пребывания в реакторе при 823 К. Ни при каких условиях проведения опытов не были обнаружены другие продукты реакции, кроме СО и элементарной серы.

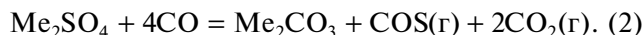
Ключевые слова: *очистка отходящих газов, COS, термическое разложение, элементарная сера, СО, СО₂*
DOI: 10.31857/S0023117722010078

ВВЕДЕНИЕ

Очистка отходящих газов угольных ТЭЦ. В публикациях [1, 2] описан процесс регенерации эвтектических карбонатных расплавов, которые использовались для очистки разбавленных сернистых отходящих газов, выбрасываемых угольными электростанциями от SO₂ [3]. Реакция очистки газов протекает при температуре 673–923 К и может быть записана как:



где Me – литий, натрий или калий. Количество SO₂, остающегося в отходящем газе после завершения очистки, составило $\sim 2 \text{ ppm}$ [4]. Мы предложили [1, 2] удалять серу из смешанного карбонатно-сульфатного расплава и регенерировать эвтектическую смесь продувкой СО, получая таким образом карбонилсульфид COS и СО₂ в качестве продуктов реакции:

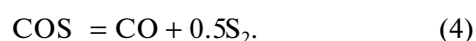
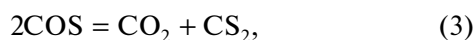


Проведенные эксперименты показали, что почти полное удаление серы из расплава возможно при 823 К и реакция протекает достаточно быстро для крупномасштабного процесса. Этот процесс обеспечивает практическое решение двух проблем: (а) при 823 К температура достаточно низкая, чтобы реакционная ячейка из нержавеющей стали с высоким содержанием хрома была стабильной по отношению к эвтектическому расплаву; и (б) удаление серы в форме COS обеспечивает значительную свободу выбора конечного продукта. Было показано, что метод является практичным и экономичным для диапазона концентраций серы в отходящих газах, от 2 об. % (минимум для производства серной кислоты) до менее 80 ppm SO₂.

Известны альтернативные методы очистки отходящих газов, например с использованием водной суспензии порошкообразного карбоната или гидроксида кальция в качестве нейтрализующего агента [5, 6]. Тем не менее отходящие газы, содержащие менее 2 об. % SO₂, часто выбрасываются в

атмосферу [7] на том основании, что их обработка слишком дорогостоящая [8]. Это привело к ежегодным глобальным выбросам диоксида серы в атмосферу в размере 100 млн тонн (в 2010 г.) [9]. Однако карбонилсульфид, который в нашем случае образуется при регенерации эвтектического расплава, также является загрязнителем окружающей среды [10]. Целью настоящего исследования было изучить возможность термического разложения карбонилсульфида при $T \approx 673\text{--}973\text{ K}$ с получением элементарной серы из очень разбавленных сернистых отходящих газов. Наше внимание было сосредоточено на практической осуществимости удаления COS при более низких температурах (приблизительно 823 K), чтобы избежать дополнительных затрат на дальнейшее нагревание газов, выходящих из карбонатного эвтектического расплава. Кроме того, в лабораторном эксперименте мы не были ограничены ни временем пребывания газа в реакционной камере, ни концентрацией реагентов.

Химия и термодинамика реакций термического разложения COS. Более ранние исследования химии и термодинамики реакций термического разложения COS часто были ограничены временем, температурой и концентрациями COS, которые обычно имеют место в передней части колонны Клауса. Подробные экспериментальные данные [11, 12] были получены в лабораторных кварцевых трубчатых реакторах в диапазоне концентраций COS (0.20–2.33 мол. % в смеси с азотом) при температуре 1073–1373 K. Наиболее вероятные пути термического разложения COS известны [12]:



В [11] было показано, что действительно при 1073 K не было обнаружено разложения COS из смеси, состоящей из 2 мол. % COS и азота при времени пребывания 0.5 с в горячей зоне реактора. Однако при 1328 K, когда время пребывания увеличилось до 1 с, степень разложения увеличилась до 88.5%. Параллельное увеличение концентрации COS в 10 раз мало изменило измеренную степень разложения COS. Разница между термодинамически предсказанной и измеренной [13] степенью разложения COS увеличивается в большей степени при низких температурах. Например, при 973 K прогнозируется равновесная конверсия COS < 30% с чистым (100 мол. %) газом COS [13]; однако при концентрации COS 1 мол. % в азоте может быть достигнуто равновесное превращение примерно 70%. Каган и др. [13] объясняют это отличие тем фактом, что идеальная газовая смесь сдвигает термодинамическое равновесие в таком направлении, чтобы увеличить общее количество молей газа; поэтому разложение COS благоприятно для более низкого парциального

давления COS. Clark и др. [11] и Karan и др. [13] показали, что реакция (4) доминирует над реакцией (3), несмотря на результаты термодинамического расчета. Хотя причина этого несоответствия не была идентифицирована, это было предварительно приписано кинетическим ограничениям реакций, потребляющих COS [14]. Clark и др. [11] предположили существование переходного состояния, в котором реакция (4) может быть предпочтительнее реакции (3). Важно было бы получить надежные константы скорости конкурирующих реакций (3), (4) разложения COS в газовых смесях, но на сегодняшний день они недоступны. Кроме того, выражение скорости реакции первого порядка может быть неадекватным для описания кинетического поведения разложения COS. Однако кинетика реакции может либо противодействовать, либо способствовать сдвигу равновесия; в некоторых случаях кинетика реакции может быть решающим фактором, который следует учитывать.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве исходного материала использовали газовую смесь (0.26 об. дол. COS, 0.74 об. дол. N₂) и чистый CO₂ (аналитическая погрешность $\pm 2\%$; Airgas Specialty Gas Company, США; поставщик: Gas Technologies Company, Израиль). Эксперименты также проводились в присутствии потенциальных катализаторов: 1) древесного угля; 2) порошка аморфного γ -оксида алюминия собственного синтеза; 3) стандартного автомобильного каталитического конвертера с сотовой структурой с предварительной обработкой раствором царской водки для удаления платины и палладия или без предварительной обработки. Аморфный γ -оксид алюминия получали термическим разложением AlCl₃ · 6H₂O (99.8%) (Alfa Aesar) при 823 K на воздухе. Размеры кусков каталитического конвертера и древесного угля: $\sim(30 \times 15 \times 15)$ мм; размер зерна порошка γ -оксида алюминия $\sim 300\text{--}500$ мкм. Удельная поверхность каталитического конвертера составляла 100 м²/г, тогда как для порошка γ -оксида алюминия и древесного угля она составляла 70 и 40 м²/г соответственно.

Методы. Термическое разложение COS проводили в течение ≤ 2 ч в лабораторной печи с регулируемой температурой при температуре 773–1273 K (рис. 1).

Изготовленный по индивидуальному заказу кварцевый трубчатый реактор диаметром (D) = 3.6 см и длиной (L) = 100 см был помещен в печь с нагревательным элементом Kanthal (FeCrAl). Объем реактора в горячей зоне с постоянной температурой составлял 437 см³. Расход газа варьировался: 10, 20 или 60 мл/мин, и измерялся

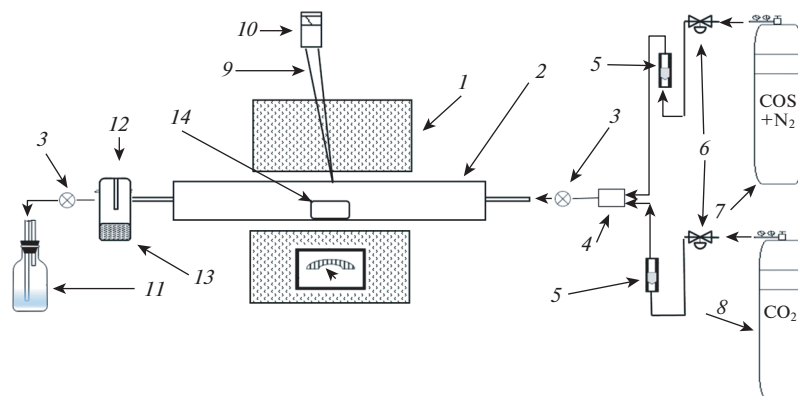


Рис. 1. Лабораторная установка: 1 – печь с терморегулятором, 2 – кварцевый проточный реактор, 3 – пробоотборники газа, 4 – смеситель газа, 5 – расходомеры, 6 – клапаны, 7 – баллон (COS + N₂), 8 – баллон с CO₂, 9 – хромель-алюмелевая термопара, 10 – датчик температуры, 11 – сосуд для очистки газа, 12 – ловушка для серы при комнатной температуре, 13 – кристаллы серы, 14 – катализатор (в некоторых экспериментах).

калиброванными расходомерами (*New-Flow (Golden Mountain Enterprise Co., Ltd.)*). При использовании катализаторов их помещали в середину горячей зоны печи (рис. 1). Среднее заполнение поперечного сечения реактора катализатором было следующим: для автомобильного катализатора и кусков угля – 40–60%; для порошка γ -оксида алюминия – 10–20%. Среднее время пребывания в горячей зоне печи при расходе 10 мл/мин составляло 44 мин; для расхода 20 мл/мин – 22 мин и для расхода 60 мл/мин – 7 мин. Газовая смесь (COS и N₂) в некоторых экспериментах с примесью CO₂ вводилась в реакционную зону печи. Для отбора проб газа было две точки: первая – после смесителя, но перед входом в реактор; а вторая – после выхода из печи. Любой твердый материал, образовавшийся в результате термического разложения, осаждался в ловушке при комнатной температуре, расположенной перед второй точкой отбора проб.

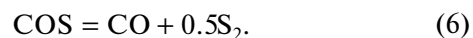
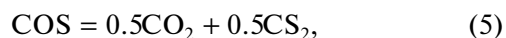
Состав газовых смесей (рассматриваемых как идеальные газы) как до, так и после прохождения через горячую зону реактора был количественно определен с помощью газового хроматографа *SRI 8610C (SRI Instruments, США)* с детектором теплопроводности и двумя колонками: *Molecular-Sieve®* (для газов с низким молекулярным весом) и *HayeSep®* (для газов с более высоким молекулярным весом) (*SRI Instruments, США*). Температура колонок варьировалась от 343 до 393 К. Калибровка газового хроматографа была выполнена путем ввода чистых газов с известным временем удерживания на колонке. Каждый из этих газов потенциально присутствовал в газовой фазе: N₂, CO₂, COS, O₂ и CO (Компания *Gas Technologies, Израиль*: чистота газа 99.99%). Жидкий CS₂ вводили непосредственно в реактор для калибровки газового хроматографа и измерения времени

удерживания его хроматографической колонкой. В качестве газа-носителя использовался гелий. Объем пробы для анализа составлял 1 мл. Точность определения газов составляла примерно ± 3 об. %.

Элементарная сера, собранная из ловушки при комнатной температуре, была исследована и проанализирована с помощью *energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDS, Leo Supra SEM, Zeiss, Germany)* и методом *powder X-ray diffraction (Rigaku, TTRAX III theta-theta goniometer; fixed monochromator; 10kW, Cuanode; variable divergence slit, step size, 0.02°; speed, 1°permin.)*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет энергии Гиббса и константы равновесия для термического разложения чистого газообразного COS. Расчеты проводились с использованием компьютерной программы, основанной на стандартных значениях энтальпии разложения соединения (ΔH) и энтропии (ΔS) для чистых (100 мол. %) веществ [15], а также на значениях из *NIST-JANAF Thermochemical Tables* [16]. Как отмечалось выше, газообразный карбонилсульфид, скорее всего, разлагается по двум вариантам:



Например, энергия Гиббса в реакции (3) рассчитывалась как сумма энергий Гиббса для реакций 5(a)–(с):

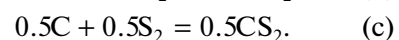
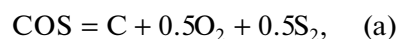


Таблица 1. Расчеты энергии Гиббса и константы равновесия как функции температуры для двух наиболее вероятных путей разложения чистого (100 мол. %) газа COS

Температура, К	COS (g) → 0.5CO ₂ (g) + 0.5CS ₂ (g)		COS (g) → CO (g) + 0.5S ₂ (g)	
	энергия Гиббса (кДж/моль)	константа равновесия	энергия Гиббса (кДж/моль)	константа равновесия
673	7.3	2.70E-01	41.4	6.10E-04
773	7.9	2.90E-01	33.5	5.50E-03
873	8.5	3.10E-01	25.6	3.00E-02
973	9.1	3.20E-01	17.7	1.10E-01
1073	9.8	3.40E-01	9.9	3.30E-01
1173	10.4	3.50E-01	2.1	8.00E-01
1273	11.0	3.50E-01	-5.6	1.70E+00

Отметим, что в интересующем температурном диапазоне (773–1273 К) сера существует в основном в виде димера S₂, а не в виде более часто наблюдаемого (при комнатной температуре) окта-

мера S₈ или промежуточных аллотропных форм. Результаты термодинамических расчетов, т.е. энергия Гиббса и константы равновесия для двух конкурирующих реакций, представлены в табл. 1 и на рис. 2. Из этих расчетов очевидно, что реакция (4) доминирует при температуре ниже 1073 К, а выше этой температуры реакция (3) термодинамически более благоприятна. Разбавление COS инертным газом-носителем, а также кинетика реакций во внимание не принимались.

Влияние продолжительности пребывания газа в реакторе и температуры в рабочем пространстве реактора на степень разложения COS. Для изучения термического разложения COS в диапазоне температур 773–1273 К с концентрацией исходного газа COS 30 мол. % в смеси с азотом использовались стандартные протоколы газовой хроматографии (см. раздел Обсуждение результатов). Результаты показаны на рис. 3.

При более низких температурах и относительно быстром потоке газа через горячую зону печи 60 мл/мин (время пребывания 7 мин) не наблюдалось значительной степени разложения COS (рис. 3, кривая 3). Однако с повышением температуры степень разложения COS также увеличивалась и при 923 К составила 52% (рис. 3, кривая 3). Увеличение времени пребывания при фиксированной температуре печи привело к резкому увеличению степени термического разложения COS (рис. 3, кривые 1, 2). Степень разложения тем больше, чем выше температура, и она максимальна при самых низких скоростях потока, при более длительном времени пребывания газа в зоне реакции. Кривая 4 (пунктирная линия) на рис. 3 представляет собой кривую равновесного разложения чистого COS по данным [13]. Кривая 5 на рис. 3 взята из данных [13]. Очевидно, что для равновесного разложения чистого COS время печи должно быть более 7 мин, что согласуется с данными [11, 13]. Ни при какой температуре и продолжительности опыта в реакторе не образовывались какие-либо другие продукты реакции, кроме

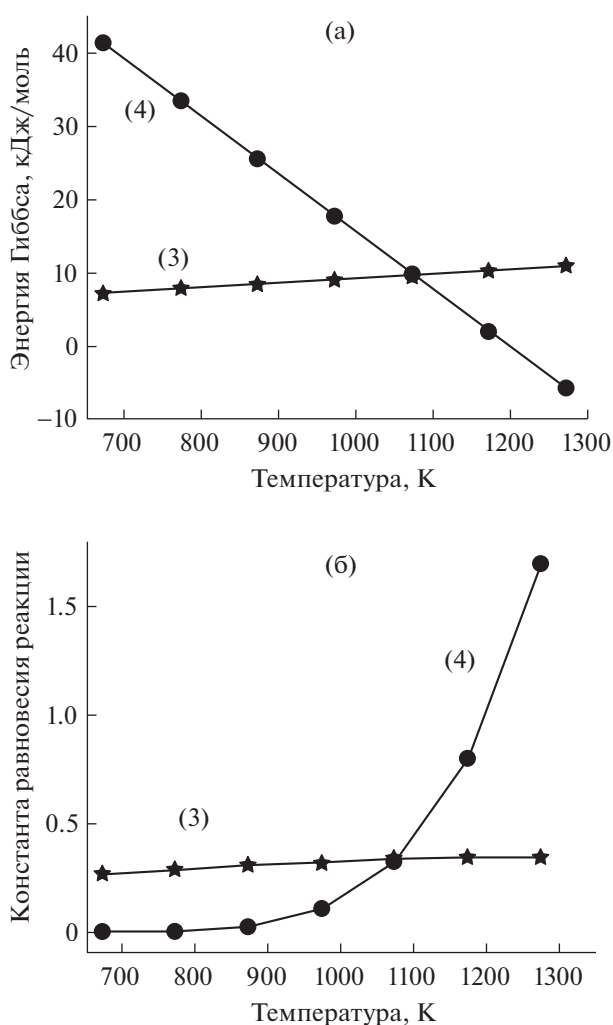


Рис. 2. Энергия Гиббса (а) и константа равновесия (б) как функция температуры для термического разложения чистого (100 мол. %) исходного газа COS по реакциям (3) и (4) с использованием стандартных значений из *NIST-JANAF Thermochemical Tables* [16].

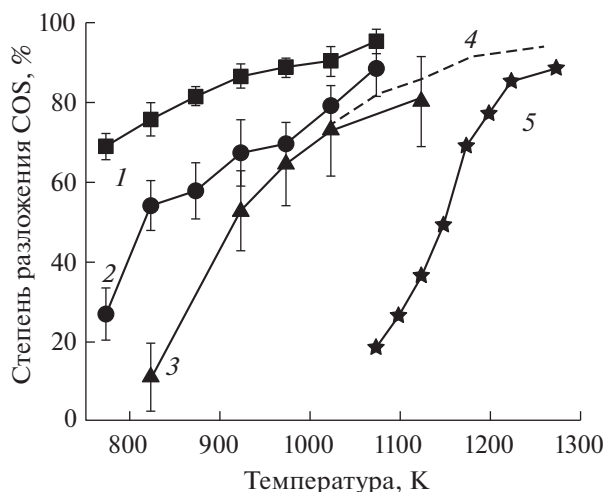


Рис. 3. Степень термического разложения COS (%) в зависимости от температуры и времени пребывания в печи: 1 – 44 мин; 2 – 22 мин; 3 – 7 мин (исходная концентрация COS составляла 30 мол. % в смеси с азотом; было выполнено 4–7 повторных измерений; погрешность измерений приведена на графике); 4 – расчетная равновесная степень термического разложения COS (%) по данным [13]; 5 – экспериментальные данные из работы [13]; время пребывания газа при температуре от 1.2 до 1.5 с; исходная концентрация COS 2 мол. %.

СО (обнаруженного на газовых хроматограммах) и элементарной серы (осажденной в ловушке при комнатной температуре).

Прогнозируемое и наблюдаемое разложение COS. Результаты данной работы, а также работ [10, 13] показывают, что степень разложения COS значительно выше, чем прогнозируемая на основе энергии Гиббса и констант равновесия, рассчитанных для чистых веществ. Прогнозируемая равновесная степень разложения COS может быть легко рассчитана из данных [16]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Подбор катализаторов для реакции термического разложения COS. Чтобы увеличить степень термического разложения COS и ускорить реак-

ции его разложения при более низких температурах процесса, были проведены эксперименты с добавлением возможных катализаторов. Несколько материалов были исследованы в качестве катализаторов разложения COS, их свойства описаны в экспериментальном разделе. В качестве катализаторов использовались древесный уголь; порошок аморфного γ -оксида алюминия собственного синтеза и стандартный автомобильный каталитический конвертер с сотовой структурой с предварительной обработкой царской водкой для удаления платины и палладия или без предварительной обработки. Время пребывания газа в горячей зоне реактора – 44 мин. Было выполнено 4–7 повторных измерений (погрешность измерений приведена на графике).

Не было обнаружено заметного каталитического эффекта на реакцию разложения COS среди всех протестированных катализаторов (рис. 4).

В работе [13] предполагалось, что стенка кварцевого реактора может действовать, как гетерогенный катализатор термического разложения COS, но авторы пришли к выводу, что лишь небольшая часть химических взаимодействий, связанных с термическим разложением COS, может быть катализирована при взаимодействии со стенкой реактора и подавляющее большинство этих химических взаимодействий были гомогенными газофазными реакциями, протекающими в газовом объеме.

Влияние CO_2 на разложение COS. Измерения проводились при различных температурах с добавлением CO_2 в исходную газовую смесь. Поскольку CO_2 – продукт регенерации карбонатно-сульфатного расплава после очистки отходящих газов угольных тепловых станций (уравнение (2)), он будет присутствовать в любой промышленной системе. В соответствии с результатами [10] наши измерения показали, что присутствие CO_2 увеличивает степень разложения COS на СО и элементарную серу при температурах ниже 923 К и при времени пребывания в газе 7 мин. При температуре выше 923 К такого увеличения степени раз-

Таблица 2. Сравнение расчетной степени термического разложения чистого (100 мол. %) COS из данных NIST-JANAF для чистых веществ [15, 16] и экспериментальных результатов для газовой смеси 30 мол. % COS с N_2 при времени пребывания в горячей зоне печи 44 мин

Температура, К	Расчетная степень термического разложения COS, %	Измеренная степень термического разложения COS, %
773	5.0	68.9 ± 2.6
823	8.7	75.4 ± 2.4
873	14.1	79.8 ± 0.9
923	21.1	83.7 ± 1.1
973	29.6	86.8 ± 0.8
1023	39.1	85.9 ± 1.6

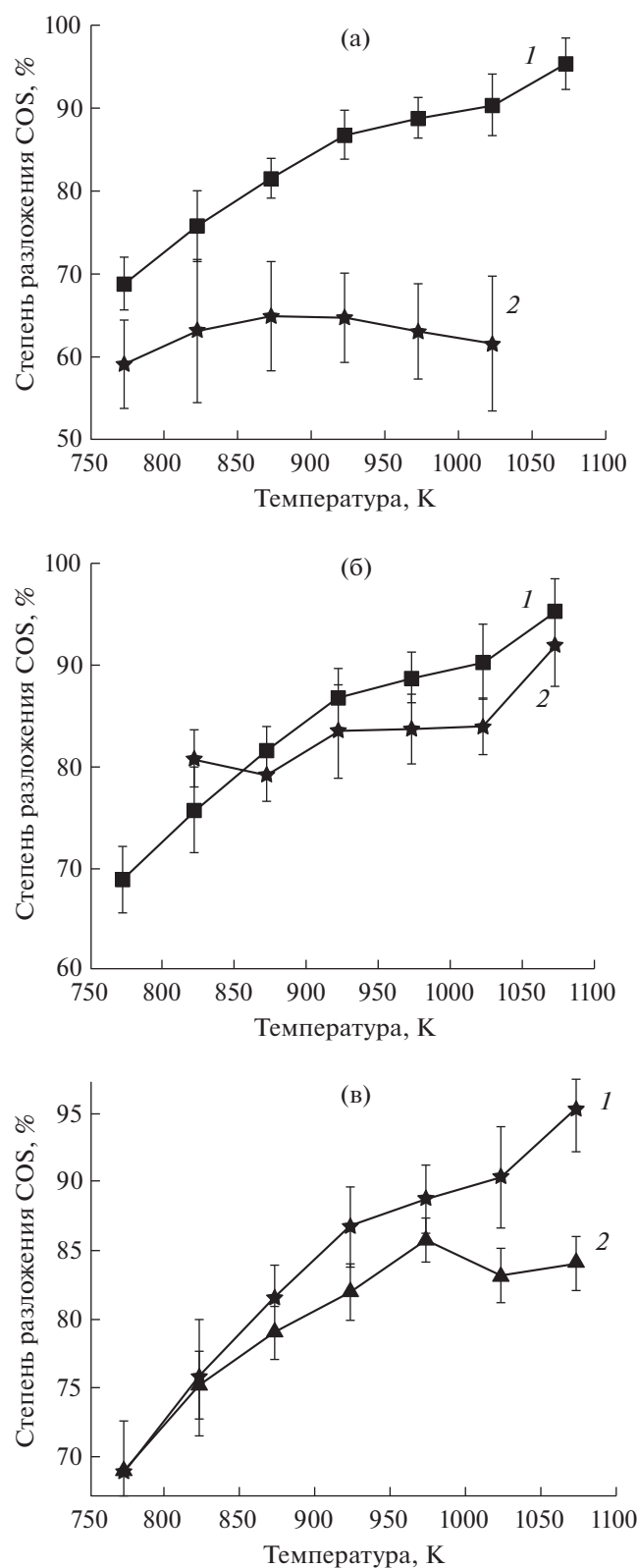


Рис. 4. Влияние потенциальных катализаторов на степень разложения COS в зависимости от температуры: 1 – при отсутствии катализатора; 2 – в присутствии катализатора; γ -оксид алюминия (а); уголь (б); автомобильный каталитический конвертер (в).

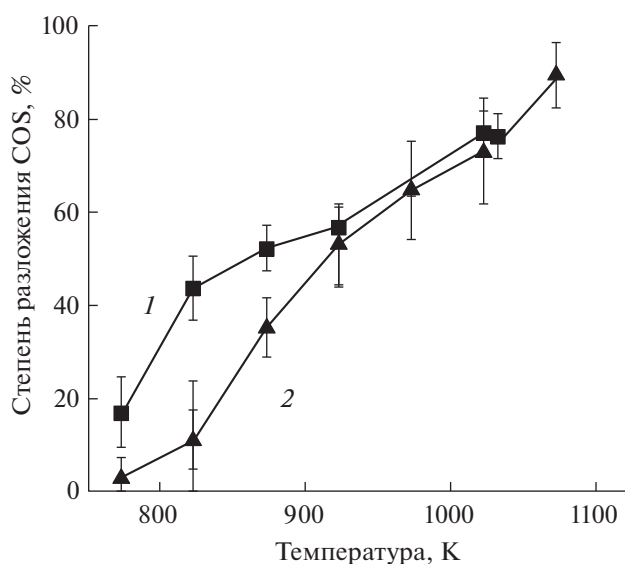


Рис. 5. Влияние добавки CO₂ к газовой смеси COS + N₂ на степень разложения COS в зависимости от температуры реактора (время пребывания 7 мин); концентрация исходного сырья COS 20 мол. %: 1 – (COS + N₂ + CO₂), 2 – (COS + N₂).

ложения COS не наблюдалось (рис. 5). Было выполнено 4–7 повторных измерений (погрешность измерений приведена на графике). Согласно результатам газохроматографического анализа, CO₂ действовал как разбавитель инертного газа при всех исследованных температурах: объем (%) CO₂ был постоянным в исходной и конечной газовых смесях с точностью до экспериментальной ошибки. По принципу Ле-Шателье, добавление CO₂ должно уменьшить степень разложения COS (см. уравнение (3)), но должно увеличить количество COS, который разлагается (см. уравнение (4)). Кроме того, в исходной смеси (COS + N₂ + CO₂) содержание COS меньше (20 мол. %), чем в смеси (COS + N₂), что, как отмечено выше, также способствует его термическому разложению.

Элементарная сера и СО – потенциально ценные побочные продукты регенерации расплава. На фотографии затвердевшего материала из ловушки при комнатной температуре видны ярко-желтые кристаллы (рис. 6, а). EDS-анализ затвердевших образцов выявил элементарную серу (рис. 6, б). К сожалению, не удалось идентифицировать источник кремния и кислорода, также присутствующих в спектре EDS. Порошковые дифрактограммы (рис. 6, в) подтвердили идентификацию кристаллической фазы как S₈, симметрия *Fddd*, пространственная группа № 70. Элементарная сера легко хранится и, кроме того, имеет множество применений: например, в аккумуляторных батареях, моющих средствах, фунгицидах, удоб-

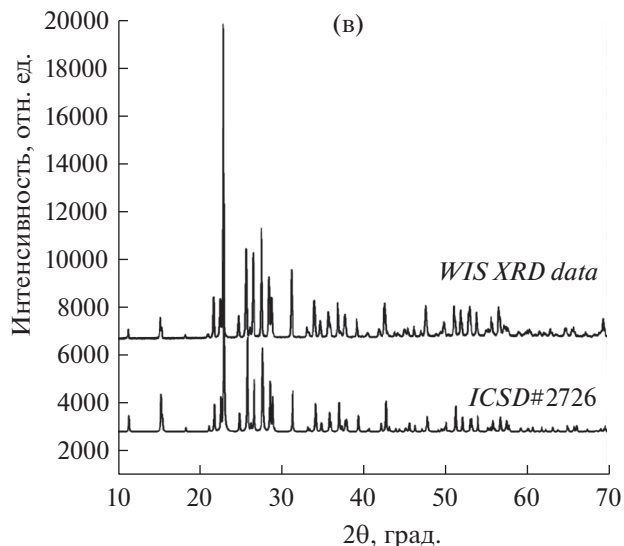
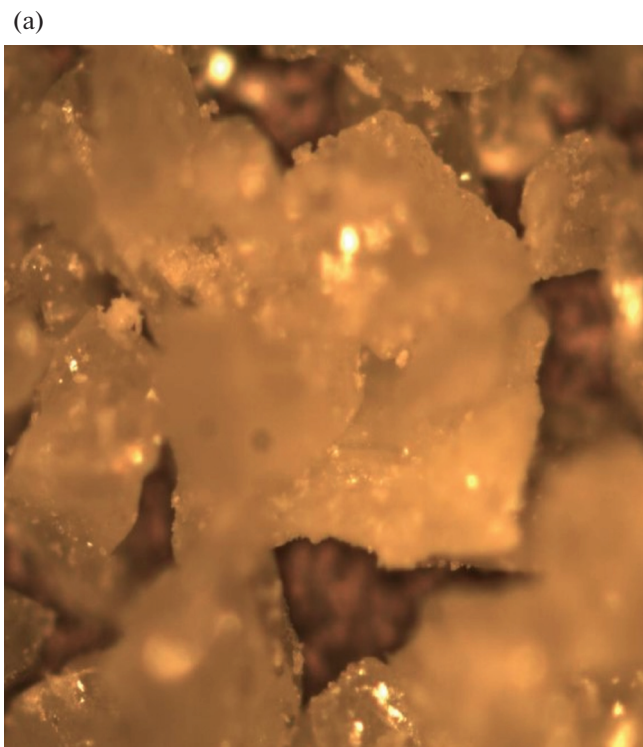


Рис. 6. Окончание.

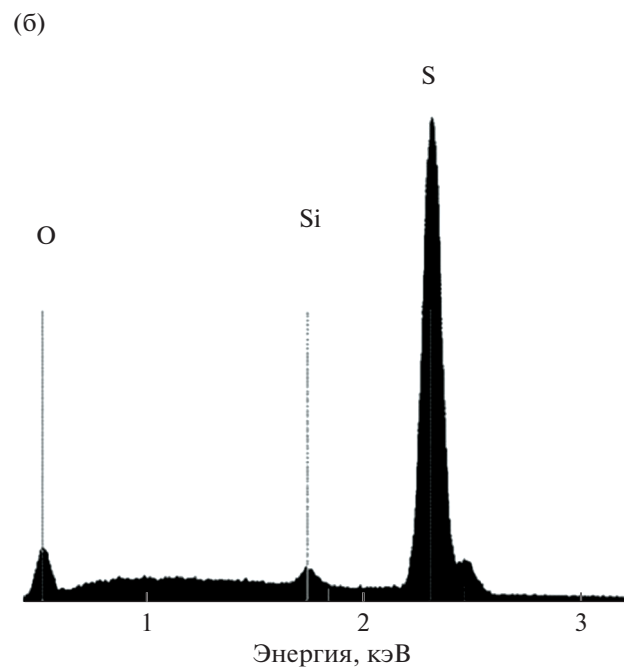


Рис. 6. Фотография кристаллов серы, собранных при комнатной температуре из ловушки (12) на рис. 1 при комнатной температуре. Ширина изображения соответствует 1 мм (а). EDS-спектр (SEM) твердого материала между 0.5 и 3 кэВ, демонстрирующий значительный пик серы между 2.2 и 2.4 кэВ. Источник пиков кислорода и кремния в спектре не идентифицирован (б). Картина дифракции XRD кристаллов серы, измеренная, как описано в разделе 2, и сравнение с картиной ICSD № 2726 для орторомбической S8, пространственная группа Fddd (№ 70) (в).

рениях, порохе или спичках. Переработанный монооксид углерода также потенциально ценен и может использоваться в коммерческих целях для обработки металлов, в производстве лекарств и продуктов питания. Однако, что более важно, в настоящее время предпринимаются усилия по разработке способов эффективного преобразования CO в синтетический газ для использования в зеленой энергетике [17, 18].

ВЫВОДЫ

Показана практическая значимость процесса очистки от серы отходящих газов угольных тепловых станций с помощью эвтектического расплава $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$. Уловленные расплавом сульфаты реагируют с CO, и вся присутствующая сера переходит в COS. Описана последняя стадия регенерации расплава, где опасный для здоровья и загрязняющий окружающую среду газообразный COS термически разлагается в температурном диапазоне 773–1123 К до элементарной нетоксичной серы. При низких температурах этого температурного диапазона и при времени пребывания 7 мин газовая хроматография не выявила значительного разложения COS. Однако при 973 К разложилось 52% COS. Добавление углекислого газа к исходной газовой смеси позволило увеличить степень термического разложения при температуре ниже 923К. Увеличение времени пребывания в печи до 44 мин привело к резкому увеличению термического разложения COS, т.е. степень разложения COS составила 90%. Сделан вывод, что в этих условиях реакция термического разложения COS близка к равновесной. Качественный элементный анализ EDS показал, что в результате реакции разложения COS получается элементар-

ная сера. Этот метод очистки от серы отходящих газов угольных тепловых станций может значительно уменьшить выбросы SO₂ в атмосферу на угольных электростанциях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят доктора Константина Гарцмана и доктора Ишая Фельдмана за их помощь в определении элементного состава и фаз кристаллов S₈, осажденных в охлаждаемой ловушке.

Это исследование стало возможным благодаря щедрости семьи Гарольда Перлмана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaplan V., Wachtel E., Dosmukhamedov N., Lubomirsky I.* // Int. J. Oil, Gas and Coal Technology. 2018. № 18 (1/2). P. 25.
2. *Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I.* // RSC Advances. 2013. № 3 (36). P. 15842.
3. *Yosim S.J., Grantham L.F., Mckenzie D.E., Stegmann G.C.* // Adv. Chem. Series. 1973. V. 127. P. 174.
4. *Salem A., Soliman A., El-Haty I.* // Air Quality, Atmosphere and Health, 2009. № 9 (2 (3)). P. 133.
5. *Lee J., Cho H., Moon I., Lubomirsky I., Kaplan V., Kim J., Ahn J.* // Computers & Chemical Engng, 2021, 146 (March 107227). P. 1.
6. *Nannen L.W., West R.E., Kreith F.* // J. Air Pollution Control Association. 1974. № 24 (1). P. 29.
7. *Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K.* // Extractive Metallurgy of Copper. Oxford: Pergamon Press, 2002. 432 p.
8. *Nolan P.* // Coal-Tech 2000 International Conference. Jakarta, Indonesia, 2000. P. 1.
9. *Klimont Z., Smith S.J., Cofala J.* // Environmental Research Letters. 2013. № 8 (014003). P. 1.
10. *Haas L.A., Khalafalla S.E.* // J. Catalysis. 1973. № 30. P. 451.
11. *Clark P.D., Dowling N.I., Huang M., Svrcek W.Y., Monnery W.D.* // Industrial & Engng Chem. Res. 2001. V. 40 (2). P. 497.
12. *Partington J.R., Neville H.H.* // J. Chem. Soc. London. 1951. P. 1230.
13. *Karan K., Megrotra A., Behie L.* // Chem. Engng Communications. 2005. V. 192. P. 370.
14. *Sames J.A., Paskall H.G.* // Sulphur. 1984. V. 172. P. 47.
15. *Turkdogan E.T.* // Physical Chemistry of High Temperature Technology. New York: Academic Press Inc., 1980. 462 p.
16. *Chase M.W.* // NIST-JANAF Thermochemical Tables, New York: Amer. Chem. Soc. and Amer. Inst. Phys., 1998. 1952 p.
17. *Cardona-Vargas A., Valencia D., Arrieta C.E., Amell A.* // J. Physics: Conference Series. 2020. V. 1708 (012013). P. 1.
18. *Steven S.C., Chuang S., Zhang L.* // Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. New York: Springer Science+ Business Media. 2015. 3297 p.

УДК 662.739

ОБОСНОВАНИЕ СНИЖЕНИЯ ВЫХОДА ОКСИДОВ СЕРЫ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕЙ С ДОБАВКОЙ ОТХОДОВ ЛЕСОПИЛЕНИЯ

© 2022 г. С. А. Янковский^{1,*}, Г. В. Кузнецов^{1,**}, А. Д. Мисюкова^{1,***}

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

*e-mail: jankovsky@tpu.ru

**e-mail: kuznetsovgv@tpu.ru

***e-mail: adm14@tpu.ru

Поступила в редакцию 27.07.2021 г.

После доработки 11.09.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Проведены экспериментальные исследования газообразных продуктов совместного пиролиза достаточно типичных и широко используемых в России и во многих других государствах энергетических углей и древесины (опил сосновых пород древесины). Установлено, что в газообразных продуктах пиролиза всех исследованных древесно-угольных смесей значительно (на 95% при высокой доле древесной биомассы) снижается выделение оксидов серы. Предложено использование древесины в составе смесевых топлив на основе типичных энергетических углей разных марок в качестве добавки, обеспечивающей существенное снижение выхода оксидов серы в газообразных продуктах сжигания таких топлив в топках паровых и водогрейных котлов.

Ключевые слова: уголь, древесина, пиролиз, газообразные продукты, десульфация

DOI: 10.31857/S0023117722010108

ВВЕДЕНИЕ

Установлено [1, 2], что пиролиз и горение углей с добавками различной биомассы приводят к снижению выхода оксидов серы в дымовых газах котельных установок различного назначения.

В Дании на энергоблоке электростанции *Amager 3* мощностью 250 МВт, работающей на угле, в 1994 г. проводились экспериментальные исследования по сжиганию смесевых топлив из угля и соломы [3], целью которых являлось достижение стабильности горения такого топлива. В ходе эксперимента солома смешивалась с углем в соотношении 10/90, с последующим увеличением ее доли до 20%. Тепловая мощность электростанции составляла 330 МДж, температура пара – 545°C при давлении 25 МПа. Котел энергоблока был оснащен 16 горелками с односторонним расположением в шахматном порядке. При проведении испытаний были выявлены серьезные проблемы поддержания стабильного горения. При этом наблюдалось постепенное и стабильное снижение выбросов SO_x, NO_x при увеличении концентрации соломы до 20%. Совместное сжигание соломы и угля на одном энергоблоке, в целом, не оказало существенного влияния на характеристики станции. Авторы работ [3, 4] сделали вывод о том, что при правильной подготовке со-

ломы совместное сжигание с углем на электростанции возможно без реконструкции основного оборудования.

В настоящее время успешно эксплуатируются три газификатора на псевдосжиженном слое: в *Lahti* (Финляндия), *Warkau* (Финляндия) и *Ruene* (Бельгия). В эксплуатируемых котельных установках 15% угля заменено соломой, что позволило снизить выбросы CO₂, NO_x, SO₂ на 6% [5].

В [6] проведен анализ влияния уровня выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при слоевом сжигании в энергетическом котлоагрегате дров, брикетов и пеллет, приготовленных из сосны. Сочетание режима верхового горения (присущего слоевым котлам) с сосновыми поленьями позволило достичь снижения выхода диоксида углерода (CO₂) и диоксида серы (SO₂) на 6%. Загрузку топлива осуществляли массой не менее 3 кг, но комбинация режимов зажигания (верхнее) с пеллетами и брикетами приводила к тому, что в эксплуатационных условиях концентрации CO₂ и SO₂ соответственно возрастали в несколько раз по сравнению с нижним зажиганием. Во время испытаний (в основном при верхнем воспламенении) были зарегистрированы значительные выбросы NO (до 400 см³/м³ при концентрации кислорода 10%). Авторы [6] утверждают, что по

результатам экспериментальных исследований нет достаточных обоснований влияния температуры в топке котла на концентрацию выбросов оксидов углерода и серы в дымовых газах при сжигании древесной биомассы.

В работе [7] были исследованы газообразные продукты и характеристики горения отдельных гранул смеси бурого угля с отходами первичной обработки оливкового дерева, торрефицированной первичной обработки оливкового дерева, отходами жизнедеятельности домашней птицы (ОЖДП) и торрефицированными отходами жизнедеятельности домашней птицы. Результаты анализа состава продуктов горения сравнивали с результатами, полученными при сжигании однородного бурого угля. Показано, что выделение SO_2 после первичной обработки оливкового дерева практически не зависело от температуры в диапазоне 900–1100°C. В то же время для всех других видов топлива установлено увеличение выхода SO_2 с ростом температуры. В торрефицированной биомассе содержание серы установлено выше, а выбросы SO_2 после сгорания торрефицированной биомассы ниже, чем у биомассы первичной обработки оливкового дерева. Совместное сжигание бурого угля и торрефицированной биомассы показало снижение концентрации SO_2 в дымовых газах. В то же время снижения NO_x не обнаружено для смесей топлив на основе торрефицированной биомассы с бурым углем. Несмотря на то что содержание связанного азота в отходах жизнедеятельности домашней птицы, подвергнутых торрефикации, было ниже, чем в не торрефицированных ОЖДП, выбросы NO_x в результате сжигания помета птицы, подвергнутого термической обработке, были заметно выше.

В [8] был проведен анализ выхода антропогенных газов SO_x , NO_x , O_2 и летучей золы по результатам экспериментальных исследований на угольной ТЭС *Jaworzno III Tauron Wytwarzanie* (Польша) при совместном сжигании биомассы с углем. В экспериментальных исследованиях [8] использовали каменный уголь, а в качестве биомассы – отходы древесины и сельскохозяйственных культур в массовой концентрации биомассы от 5 до 10%. Результаты исследований показали значительное увеличение скорости процесса десульфации дымовых газов при снижении доли кислорода. Установлено снижение концентрации кислорода почти в 2 раза по сравнению с сжиганием однородного угля и снижением концентрации оксидов серы при совместном сжигании угля и биомассы. Эти результаты дают возможность снизить стоимость устанавливаемых на ТЭС очистных фильтров.

Авторы [9] исследовали процессы секвестирования диоксида углерода и оксида серы с применением моноэтаноламина (МЭА) при сжигании

каменных углей. Установлено, что при содержании SO_2 , равном 3000 ($\text{см}^3/\text{м}^3$), система МЭА позволяет улавливать 95%. При этом скорость образования сульфатов термостабильна, но концентрации солей в растворе МЭА не приведены. Представление данных имеет значение для оценки возможности секвестирования CO_2 , SO_2 дымовых газов. Несмотря на то что типичные параметры систем очистки таких газов достаточно просты, пока нет описания скорости реакции термостабильного образования сульфатов при взаимодействии кислых газообразных продуктов с МЭА, в результате которого происходит снижение концентрации SO_2 до 10 $\text{см}^3/\text{м}^3$. Вопрос об эффективной десульфации загрязняющих атмосферу газов достаточно актуален, так как хранение CO_2 , например в подземных бункерах с высоким содержанием примесей, таких как SO_2 , SO_3 , NO_2 , HCl , приводит к загрязнению грунтовых вод [9].

В [10] проведены исследования процессов совместного сжигания каменного угля с торрефицированной биомассой (сосна, черный тополь и щепка каштана). Смешение проводили в соотношении компонент уголь/биомасса (до 40% биомассы в смеси). Установлено, что увеличение доли торрефицированной биомассы до 10% не привело к снижению концентрации SO_2 в газообразных продуктах сгорания таких топлив. Увеличение же доли биомассы в смеси до 40% привело к значительному (на 44.4%) снижению выхода SO_2 в продуктах сгорания таких топливных смесей.

В [11] показано, что частичная замена каменного угля биомассой (отходы деревопереработки) приводит к снижению концентрации в газообразных продуктах сгорания оксидов серы и хлороводорода за счет низкого содержания исходных элементов в биомассе. Установлено, что разные распределения частиц угля и биомассы по размерам существенно не влияют на технические характеристики топливных смесей. Увеличение доли древесной биомассы в топливной смеси до 13% не приводит к коррозии поверхностей топливной горелки, так как при формировании потока топливной смеси происходит истирание мягких древесных частиц более твердыми угольными частицами, что приводит к равномерному распределению по размерам частиц топливной смеси.

В [12] исследованы процессы воспламенения, проведен газовый анализ и определены характеристики золы биомассы и топливных смесей на основе бурого угля и биомассы (древесные опилки). Показано, что в результате добавления биомассы в низкосортный уголь увеличивается скорость воспламенения смеси. Но концентрации NO_x и N_2O в дымовых газах при совместном сжигании угля и биомассы не изменяются по сравне-

нию с однородным углем. Установлено, что при сжигании биомассы образуются частицы золы размером менее 2 мкм. Сжигание биомассы с углем смещает распределение частиц по размерам от мелких к крупным, которые могут задерживаться системами улавливания пыли.

В [13–17] выполнены исследования влияния добавок сточного ила и сахарного тростника на процессы шлакования при сжигании топлив на основе угля. Установлено, что эти компоненты увеличивают скорость отложения золы. Добавление в топливо древесины, проса, соломы снижает скорость отложений, что подтверждает положительный синергетический эффект. Однако результаты работ [18–22] пока не могут быть использованы для анализа закономерностей процессов термического разложения и горения смесевых топлив при разных соотношениях компонент древесины и угля, что обусловлено отсутствием экспериментально установленных закономерностей влияния многих факторов на физико-химические процессы при сжигании таких топлив.

Процессы слоевого сжигания смесевых топлив на основе каменного угля и биомассы (проса, щепы и др.) при разных концентрациях компонент исследованы в [18–22]. Методами термогравиметрического анализа определены кинетические характеристики процессов интенсивного тепловыделения, а также выполнен анализ возможности применения таких смесевых топлив в энергетических установках, сжигающих топливо в слое [18–22].

На основе анализа современного состояния проблемы сжигания смесей угля с биомассой в топках паровых и водогрейных котлов можно сделать вывод, что пока нет экспериментального или теоретического обоснования механизмов влияния добавок биомассы на происходящие физические и химические процессы, приводящие в результате к снижению концентрации оксидов серы в дымовых газах предприятий энергетики, сжигающих такие смеси. Получение таких результатов необходимо для разработки модели десульфации дымовых газов при сжигании угля совместно с диспергированной древесиной (наиболее перспективны отходы переработки деловой древесины).

Цель статьи – экспериментальное обоснование значительного снижения концентрации оксидов серы в газообразных продуктах высокотемпературного термического разложения энергетических смесевых топлив в результате совместного пиролиза смесей группы типичных углей (существенно отличающихся по своим свойствам) и древесины (отходы лесопиления и деревообработки).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

Для формирования смесевых топлив исходными были выбраны типичные и широко используемые в энергетике угли марок бурый (2Б) (месторождение “Бородинское” Красноярск, Россия), бурый (3Б) (месторождение “Балахтинское” Красноярск, Россия), тощий (Т) (месторождение “Алардинское”), длиннопламенный (Д) (месторождение “Егозово-Красноярское” Кузбасс, Россия), использующиеся в качестве основного топлива на многих электростанциях (например, Березовская ГРЭС, Приморская ГРЭС, Хабаровская ТЭЦ-3, Комсомольская ТЭЦ-2). Добавкой к углю при подготовке смесевых топлив была мелкодисперсная древесина (сосновые опилки), остающаяся после лесопиления и обработки деловой древесины.

Эксперименты проводились в лабораторных условиях при влажности воздуха 75%, температуре окружающей среды 20°C и давлении 101.4 кПа [23].

Топливные смеси предварительно готовили по следующей схеме.

Исследуемые угли на первой стадии подготовки размалывались в шаровой барабанной мельнице до порошкообразного состояния. Угольная пыль после размолта просеивалась через сита, соответствующие ГОСТ Р 51568-99 (средний, использующийся в экспериментах размер частиц менее 80 мкм).

Отходы лесопиления и деревообработки (сосновые опилки) в первую очередь проходили стадию предварительной очистки от древесной коры и веток. Для снижения рассеяния результатов экспериментов древесина использовалась одной смены лесопиления со средним размером частиц менее 200 мкм. Необходимость контроля однородности состава древесины (опилки одного дерева) была установлена экспериментально. Древесина деревьев разного времени роста отличается по своему составу достаточно существенно (по крайней мере эти отклонения по долям основных компонент могут составлять до 12%).

После измельчения и фракционного отбора угли разных марок и древесина смешивались в соотношении компонент уголь/древесина 90/10; 75/25; 50/50. Для этого подготовленные навески топлив помещались в оцинкованный барабан планетарной мельницы *Pulverisette 6* с шарообразными мелющими телами диаметром 5 мм. Смешение происходило при скорости вращения планетарной мельницы 500 об/мин в течение семи минут [23]. Для исходных углей был выполнен анализ элементного состава с применением элементного анализатора *Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США)*. Распределение частиц по размерам выполнено с применением лазерного

Таблица 1. Элементный состав исходных образцов углей

Характеристика	Образец исследуемых углей			
	2Б	3Б	Д	Т
Элементный состав, мас. %				
С	64.7	67.4	73.0	80.0
Н	4.6	5.1	3.5	2.2
N	1.5	1.8	2.0	2.5
S	<1	<1	<1	<1
O	28.2	24.7	20.5	14.3
Распределение частиц по размерам, мкм				
X10	2.8	3.2	3.6	4.6
X50	13.9	16.2	21.1	20.4
X90	34.8	40.8	53.2	57.6
Средний объемный диаметр	18.3 ± 0.07	19.3 ± 0.11	25.3 ± 0.13	26.5 ± 0.09
Пористость				
Средний размер пор, нм	20.5	18.4	16.6	11.9
Суммарный объем пор, см ³ /г	0.03	0.02	0.02	0.01

дифракционного анализатора частиц *Analysette 22 (Fritsch, Германия)*. Пористость исследуемых частиц определяли методом низкотемпературной

адсорбции/десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе *3Flex (Micromeritics, США)*.

Таблица 2. Теплота сгорания, влажность, зольность, выход летучих веществ

Топливо (древесина/ уголь_марка), %	Теплота сгорания, Q, МДж/кг	Технический анализ, %		
		W ^a	A ^d	V ^{daf}
100/0	21.73	5.35	0.29	80.25
0/100_3Б	25.79	5.41	3.45	40.09
10/90_3Б	23.91	8.82	3.2	44.89
25/75_3Б	23.83	14.21	3.11	47.41
50/50_3Б	23.75	12.87	2.75	54.75
0/100_2Б	23.72	5.55	7.42	43.39
10/90_2Б	23.68	12.29	4.68	47.93
25/75_2Б	23.44	10.45	4.53	51.7
50/50_2Б	23.35	10.29	3.82	66.17
0/100_Т	25.72	5.52	18.37	25.56
10/90_Т	25.6	5.42	14.24	26.46
25/75_Т	25.22	5.34	13.65	28.33
50/50_Т	24.79	5.41	11.08	39.95
0/100_Д	26.20	5.83	15.76	12.36
10/90_Д	24.92	5.42	14.00	14.55
25/75_Д	24.31	5.23	11.91	38.89
50/50_Д	23.84	5.35	10.44	40.96

В табл. 1 приведены элементный состав, распределение частиц по размерам и пористость исходных образцов углей.

После смешения топлив определялись технические характеристики полученных смесей (калорийность, зольность, влажность и выход летучих). Результаты приведены в табл. 2. Выполнены оценки систематических и случайных погрешностей определения этих характеристик, которые не превышали 3%. Установлена удовлетворительная повторяемость результатов экспериментов при использовании навесок идентичных по своему происхождению исследовавшихся смесевых топлив (отличающихся только концентрациями двух основных компонент).

Результаты выполненных исследований показали, что при малых по массе (от 1 до 3 г) навесках результаты экспериментов имеют достаточную повторяемость. Анализ случайных погрешностей показал стабильную повторяемость от опыта к опыту концентраций компонент газообразных продуктов пиролиза исследовавшихся смесей, что приемлемо в рассматриваемых диапазонах изменения основных значимых факторов эксперимента.

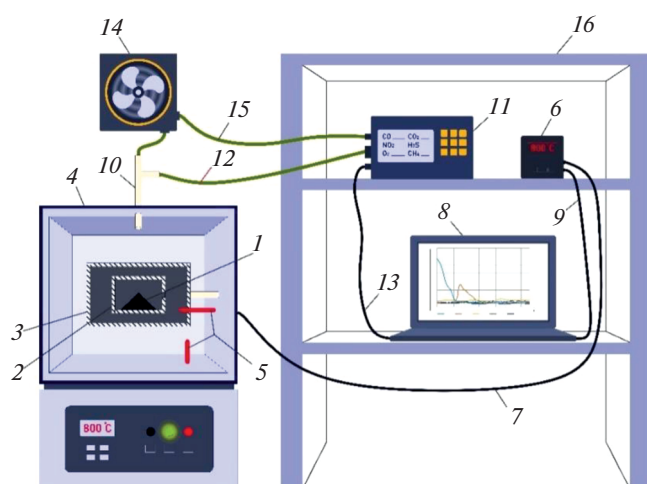


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – топливная навеска, 2 – тигель с топливной навеской, 3 – камера с нагреваемой средой, 4 – камера с регулируемой температурой, 5 – термопары, 6 – преобразователь сигналов термопар, 7 – линия связи термопар с преобразователем сигналов от термопар, 8 – регистратор анализируемых параметров, 9 – линия связи преобразователя сигналов термопар с регистратором, 10 – отвод газов, 11 – газоанализатор, 12 – канал подачи газообразных продуктов в газоанализатор, 13 – линия связи газоанализатора с регистратором, 14 – система вентиляции, 15 – линия транспорта избытка летучих газов в вентиляцию, 16 – многофункциональный стол с полками.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принципиальная схема экспериментальной установки, используемой при проведении исследования процессов термического разложения древесно-угольных топливных смесей в окислительной среде (Воздух), приведена на рис. 1.

Навеску топливной смеси помещали в тигель, расположенный в специализированной камере. Тигель с навеской нагревали до температуры 600°C. Непрерывно в период проведения эксперимента проводили газовый анализ с целью контроля выделяемых при термическом разложении топлив газов. Контроль температурного поля в терморегулируемой камере осуществляли с помощью двух термопар (термоэлектрические преобразователи платиновой-платина, рабочий диапазон температур 0–1350°C) непрерывно в течение всего эксперимента с методической погрешностью не более $\pm 1\%$.

Газовый анализ проводили непрерывно до полного прекращения выхода летучих продуктов термического разложения исследуемых топливных смесей.

Целью проведенных экспериментов было обоснование устойчивого снижения концентрации оксидов серы в газообразных продуктах термического разложения группы разных по своим свойствам углей и древесины. Основной задачей анализа газов было определение концентрации оксидов серы при термическом разложении углей разных марок в смеси с биомассой при различных концентрациях последней. Можно отметить, что ранее [23] была сформулирована гипотеза о механизме взаимодействия газообразных и твердых продуктов пиролиза угля и древесины между собой в золе смеси, в результате которого растет концентрация серы, кальция и алюминия в твердых продуктах пиролиза по сравнению с продуктами пиролиза однородного угля и однородной древесины. Важным при этом является анализ исследуемых процессов при температуре интенсивного разложения угольной и древесной компонент.

Изменение концентрации оксидов серы при пиролизе смесевых топлив на основе угля марки 2Б и мелкодисперсной древесины с ростом концентрации последней в смеси приведены на рис. 2.

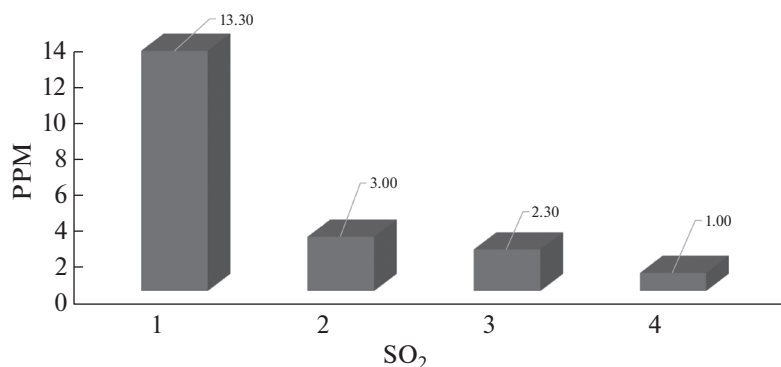


Рис. 2. Изменение концентрации оксидов серы при пиролизе смесевых топлив на основе угля марки 2Б и мелкодисперсной древесины с ростом концентрации последней в смеси: 1 – уголь 100%, 2 – уголь 90 + древесина 10%, 3 – уголь 75 + древесина 25%, 4 – уголь 50 + древесина 50%.

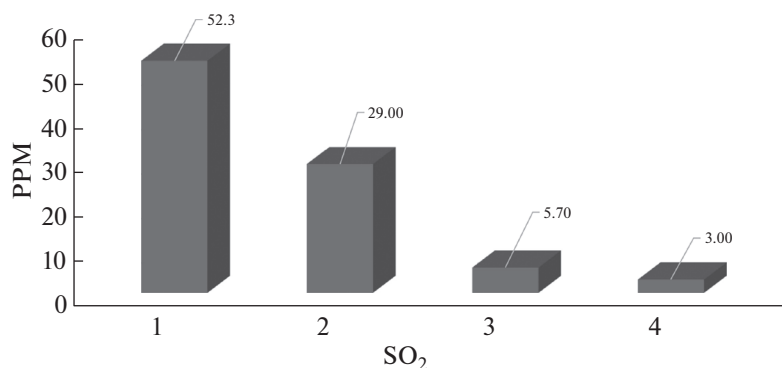


Рис. 3. Изменение концентрации оксидов серы при пиролизе смесевых топлив на основе угля марки 3Б и мелкодисперсной древесины с ростом концентрации последней в смеси: 1 – уголь 100%, 2 – уголь 90 + древесина 10%, 3 – уголь 75 + древесина 25%, 4 – уголь 50 + древесина 50%.

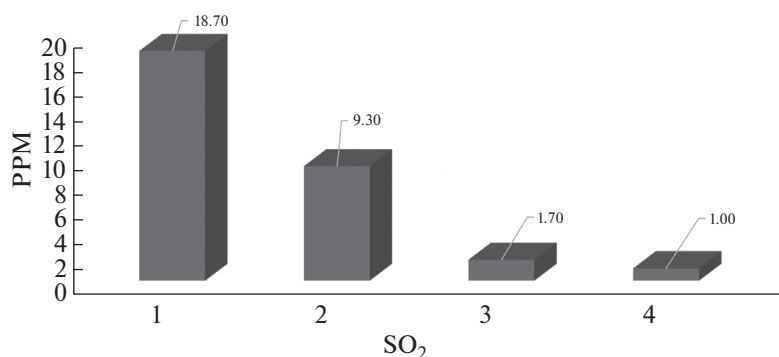


Рис. 4. Изменение концентрации оксидов серы при пиролизе смесевых топлив на основе угля марки Т и мелкодисперсной древесины с ростом концентрации последней в смеси: 1 – уголь 100%, 2 – уголь 90 + древесина 10%, 3 – уголь 75 + древесина 25%, 4 – уголь 50 + древесина 50%.

Хорошо видно (рис. 2), что увеличение доли древесины до 50% приводит к снижению концентрации оксидов серы в летучих продуктах пиролиза на 92.5%. Такое масштабное снижение не может быть следствием только замещения угля древесиной. Достаточно очевидно, что проявляется синергетический эффект – следствие взаимодействия газообразных и твердых продуктов термического разложения углей и древесины.

Также выполнен газовый анализ концентрации оксидов серы в продуктах пиролиза смесевых топлив на основе бурого угля марки 3Б и мелкодисперсной древесины. Из рис. 3 видно, что увеличение доли древесины до 50% в такой смеси приводит к снижению образования оксидов серы на 94.3%. Следует отметить, что эти два достаточно широко распространенных на многих территориях вида углей отличаются по своим составам (табл. 1) и свойствам. Но, как показали проведенные эксперименты, при их совместном пиролизе с древесиной достигается устойчивый эффект

снижения концентрации оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза.

На рис. 4 показаны результаты анализа изменения концентрации оксидов серы при пиролизе смесевых топлив на основе угля марки Т и мелкодисперсной древесины с ростом концентрации последней в смеси.

Аналогично анализ выполнен и для смеси на основе угля марки Д. Из рис. 5 видно, что секвестирование органической части летучей серы с увеличением доли древесины до 50% приводит к снижению образования оксидов серы на 94.7%.

Сравнение рис. 3–5 показывает, что эффект снижения доли оксидов серы в продуктах пиролиза смесей угля с древесиной достигается при использовании не только бурых углей, но и типичных для теплоэнергетики каменных.

Анализ рис. 5 позволяет сделать вывод, что секвестирование органической части летучей серы с увеличением доли древесины до 50% приводит к

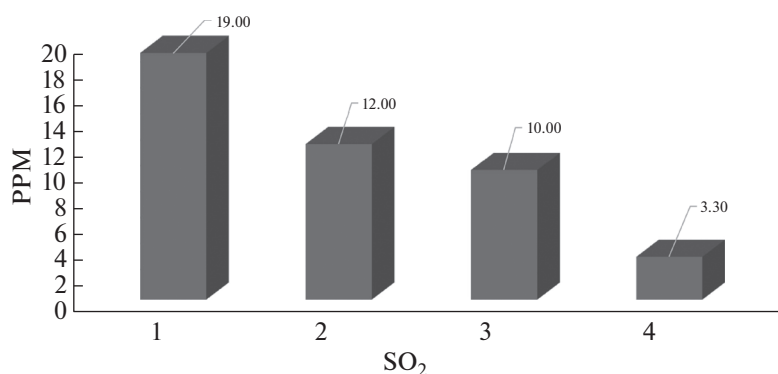


Рис. 5. Изменение концентрации оксидов серы при пиролизе смесевых топлив на основе угля марки Д и мелкодисперсной древесины с ростом концентрации последней в смеси: 1 – уголь 100%, 2 – уголь 90 + древесина 10%, 3 – уголь 75 + древесина 25%, 4 – уголь 50 + древесина 50%.

снижению образования оксидов серы на 82.6%. В связи с тем, что в древесине сосны сера практически отсутствует, можно на основании результатов проведенных экспериментов утверждать, что термическое разложение смесевых топлив на основе углей различных марок приводит к существенной десульфации продуктов пиролиза смеси по сравнению с газами, образующимися при термическом разложении однородных углей.

Полученные результаты позволяют сформулировать еще один важный вывод.

Основная (по данным на 2019 г. [24]) доля электроэнергии вырабатывается на теплоэлектростанциях при сжигании твердого топлива – угля [25–33]. Основной задачей таких ТЭС является борьба с выбросами в окружающую среду, которые влекут за собой образование кислотных дождей [34]. Применение многокомпонентных топлив (в состав которых входит биомасса), сжигаемых в топках паровых котлов, приведет к существенному снижению выхода паров серной кислоты в продуктах сгорания и, соответственно, к снижению интенсивности антропогенного воздействия работающих на угле энергоустановок большой и малой энергетики не только на атмосферу окружающей среды, но и на растения, почву, водоемы.

Анализ результатов выполненных экспериментальных исследований позволяет также обосновать целесообразность теоретического анализа химических реакций между газообразными и твердыми продуктами термического разложения частиц измельченных углей различных марок (2Б, 3Б, Т, Д) и мелкодисперсной древесины. Экспериментальное изучение таких процессов достаточно затруднено в связи с их многофакторностью и распределением в реальных условиях топок котлоагрегатов частиц первой и второй компонент по всем трем координатным направлениям. Современное развитие вычислительной

техники позволяет выполнять математическое моделирование тепломассопереноса в системе нескольких частиц угля и древесины при учете процессов изменения концентраций газообразных и твердых веществ и соединений в результате их химического взаимодействия между собой со скоростями, зависящими от температуры и концентраций реагирующих компонент.

Также необходимо отметить, что современной энергетике нужна достаточно серьезная перестройка в связи с тем, что угольные электростанции (от которых ведущие государства мирового сообщества – Китай, США, Индия – не могут отказаться в ближайшие десятилетия) являются основными источниками загрязнения окружающей среды, что может привести в будущем к масштабной экологической катастрофе. Рано или поздно энергетикам придется существенно менять подход к сжиганию углей, обеспечивающий существенное снижение концентрации антропогенных оксидов в дымовых газах ТЭС. Как показали приведенные в статье результаты экспериментов, наиболее эффективным из всех возможных вариантов композитных топлив являются смеси углей с отходами лесопиления и деревообработки. При этом даже небольшие потери в теплоте сгорания древесно-угольных смесей по сравнению с однородными углями будут компенсироваться очень низкой стоимостью древесных отходов. Стоимость 1 ГВт электроэнергии в этом случае может быть даже ниже по сравнению со стоимостью электроэнергии, вырабатываемой при сжигании однородного угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью экспериментальных исследований установлено, что совместное сжигание смесей частиц четырех широко распространенных бурых и каменных углей марок 2Б, 3Б, Т, Д и дре-

веса сосны приводит к существенному снижению оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза таких смесей по отношению к однородным углям (более 80%). Такой значимый экологический эффект достигается стабильно и устойчиво для смесей отходов лесопиления и деревообработки с углями, существенно отличающимися по своим свойствам и химическому составу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-24099\18).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gold B.A., Tillman D.A. // Biomass and Bioenergy. 1996. V. 10. P. 71. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00062-3)
2. Chao C.Y.H., Kwong P.C.W., Wang J.H., Cheung C.W., Kendall // Bioresource Technology. 2008. V. 99. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.051>
3. Pedersen L.S., Nielsen H.P., Kiil W., Hansen L.A., Dam-Johansen K., Kildsig F., Christensen J., Jespersen P. // Fuel. 1996. V. 75. P. 1584.
4. Growing Power – Advanced solutions for bioenergy technology from Finland, Tekes & VTT Processes & Teosana Oy. Lahti 2002. P. 34.
5. Kraszkiewicz A., Przywara A., Sotirios A. // Energies. 2020. V. 13. P. 2664. <https://doi.org/10.3390/en1312664>
6. Yanik J., Duman G., Karlström O., Brink A. // J. Environmental Management. 2018. V. 227 (1). P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.068>
7. Weizkol-Ryk A., Krzemien A., Smolinsky A., Lasheras F.S. // Sustainability (Switzerland), 2018. V. 10 (4). P. 923. <https://doi.org/10.3390/su10040923>
8. Lee J.Y., Keener T.C., Yang Y.J. // Journal of the Air & Waste Management Association. 2014. V. 59 (6). P. 725. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.6.725>
9. Gil M.V., García R., Pevida C., Rubiera F. // Bioresource Technol. 2018. V. 191. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.117>
10. Mylläri F., Karjalainen P., Taipale R., Aalto P., Häyrynen A., Rautiainen J., Rönkkö T. // Combustion and Flame. 2017. V. 176. P. 554. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.10.027>
11. Fouad A., Zuwala J. // Biomass and bioenergy. 2010. V. 5. P. 620. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.004>
12. Plis A., Kotyczka-Morańska M., Kopczyński M., Łabojko G. // Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. V. 125. P. 1357. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5611-7>
13. Van der Stelt M.J.C., Gerhauser H., Kiel J.H.A. // Biomass Bioenergy. 2011. V. 35. P. 3748. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>
14. Nunes L.J.R., Matias J.C.O., Catalo J.P.S. // Renew Sustain Energy Rev. 2014. V. 40. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.181>
15. Robinson A.L., Junker H., Baxter L.L // Energy Fuels. 2002. V. 16. P. 343. <https://doi.org/10.1021/ef010128h>
16. Annamalai K., Sweeten J., Freeman M., Mathur M., O'Dowd W., Walbert G., Jones S. // Fuel. 2003. V. 82. P. 1195. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00025-5)
17. Turn S.Q., Jenkins B.M., Jakeway L.A., Blevins L.G., Williams R.B., Rubenstein G., Kinoshita Ch.M. // Biomass Bioenergy. 2006. V. 30. P. 565. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.12.008>
18. Xiao H., Ma X., Lai Z. // Apply Energy. 2009. V. 86. P. 1741. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.11.016>
19. Aboukhas A., El harfi K., El bouadili A., Nadifiyine M., Benchanaa M., Mokhlisse A. // Fuel Process Technology. 2009. V. 90. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.016>
20. Abreu P., Casaca C., Costa M. // Fuel. 2010. V. 89. P. 4040. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.012>
21. Sonobe T., Worasuwannarak N., Pipatmanomai S. // Fuel Process Technology. 2008. V. 89. P. 1371. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.006>
22. Kazagic A., Smajevic I. // Energy. 2009. V. 34. P. 699. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.10.007>
23. Янковский С.А., Кузнецов Г.В. // ХТТ. 2019. № 1. С. 26. [Yankovsky S.A., Kuznetsov G.V. // Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 1. P. 22–28. <https://doi.org/10.1134/S0023117719010080>. <https://doi.org/10.1134/S0023117719010080>
24. Jingjing L., Nechaev V.P., Shifeng D., Hongjian S., Nechaeva E.V., Jiang Y., Graham I.T., French D., Yang P., Hower J.C. // Intern. J. Coal Geology. 2020. V. 223. P. 103468. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103468>
25. Zhuang X., Querol X., Zeng R., Xu W., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F. // Intern. J. Coal Geology. 2000. V. 45. P. 21. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00019-7](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00019-7)
26. Zhuang X., Querol X., Alastuey A., Plana F., Moreno N., Andres J.M., Wang H.L. // Intern. J. Coal Geology. 2007. V. 71. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.09.005>
27. Zhuang X., Su S., Xiao M.G., Li J., Alstuey A., Querol X. // Intern. J. Coal Geology. 2007. V. 94. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.01.002>
28. Zou J., Tian H., Wang Z. // Metals. 2017. V. 7. № 5. P. 174. <https://doi.org/10.3390/met7050174>

29. *Mahidin, Saifullah, Erdiwansyah, Hamdani, Hisbullah, Hayati A.P., Zhafran M., Sidiq M.A., Rinaldi A., Fitria B., Tarisma R., Bindar Y.* // *Chemosphere*. 2020. V. 253. P. 126714.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126714>
30. *Wahid A., Saleh, S., Samad A.* // *Energy Procedia*. 2017. V. 138. P. 307.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.102>
31. *Archer S.A., Murphy R.J., Steinberger-Wilckens R.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 94. P. 694.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.066>
32. *Adánez J., De Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A., Palacios J.M.* // *Energy and Fuels*. 2004. V. 18. P. 371.
<https://doi.org/10.1021/ef0301452>
33. *Fanni M., Panu K., Raili T., Pami A., Anna H., Jani R., Liisa P., Risto H., Jorma K., Topi R.* // *Combustion and Flame*. 2017. V. 176. P. 554.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.10.027>
34. *Winstanley D., Robert T.* // *Environmental Science & Policy*. 1998. V. 1. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(98\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(98)00006-9)

УДК: 665.77, 661.666

ХАРАКТЕРИСТИКИ САЖ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ

© 2022 г. А. И. Николаев^{1,*}, Б. В. Пешнев^{1,**}, А. С. Филимонов^{1,***}

¹ ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), 119454 Москва, Россия

*e-mail: nicolaevai@mail.ru

**e-mail: peshnebv@mail.ru

***e-mail: filimonov999@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 04.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Представлены результаты исследования эволюции характеристик дисперсного углерода, образующегося при разложении жидких углеводородов в электрической дуге. Показано, что при увеличении степени разложения сырья (оцениваемого по выходу газа) наряду с изменением его группового состава изменяются характеристики сажи – увеличиваются диаметры частиц и возрастает ее структурность, сажа становится менее реакционноспособной. Эти изменения необходимо учитывать при разработке процесса.

Ключевые слова: *электрическая дуга, электрокрекинг углеводородов, дисперсный углерод, сажа*

DOI: 10.31857/S0023117721060128

Химические реакции, протекающие в органических средах под действием электрических разрядов, давно привлекают внимание исследователей. Так, по одной из версий [1], образование жизни на Земле возникло именно благодаря электрическим разрядам. Значительно большее внимание уделялось разложению углеводородов в электрической дуге с целью получения ацетилена [2–4], на котором долго базировалась нефтехимическая промышленность. Этот метод (электрокрекинга) считался менее энергоемким и более экологичным, чем карбидный способ получения ацетилена, и позволял получать газ с большей концентрацией ацетилена, чем термоокислительный пиролиз.

После переориентации нефтехимии на этилен и пропилен интерес к процессу электрокрекинга как к способу получения ацетилена угас, но его рассматривали как метод утилизации отходов химической промышленности и отработанных масел [5–8]. В последние годы прослеживается возобновление интереса к этому процессу, причем не только как к способу утилизации отходов, но и как к одному из вариантов переработки тяжелых, высоковязких нефтей, а наряду с электрической дугой рассматривают и иные способы создания плазмы [9–12].

Разложение в электрической дуге углеводородов, особенно высокой молекулярной массы, приводит к образованию не только ацетиленосодержащего газа, но и значительных количеств сажи. В работах [13–17] предложены схема комплексного использования продуктов электрокрекинга и результаты исследований, подтверждающих возможность получения на их основе широкого спектра различных материалов. Большое место среди них занимают материалы, синтезированные с участием дисперсного углерода, образующегося в процессе разложения.

Этому углероду (саже) всегда уделялось внимание [18, 19]. Большой вклад в его изучение внес Р.И. Эстрин [20, 21]. В результате статистической обработки образцов сажи, полученной при электрокрекинге различных классов углеводородов и гетероатомных соединений, установлено, что при сопоставимом числе атомов углерода в сырье выход сажи в ряду алканы – нафтены – арены увеличивается. При этом дисперсность сажи, полученной из ароматических углеводородов, выше, чем из алканов, но ниже дисперсности сажи, образовавшейся из гетероатомных ароматических соединений. Информация о влиянии молекулярной массы и строения углеводорода на свойства сажи достаточно противоречивая. Так, в ряду алканов октан – тридекан прослеживалась тенден-

Таблица 1. Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатель	Образец						
	УВ-1	УВ-2	УВ-3	УВ-4	УВ-5	УВ-6	УВ-7
Плотность, г/см ³	0.7163	0.7298	0.7563	0.7858	0.7971	0.8089	0.8155
Коэффициент рефракции	1.4400	1.4449	1.4495	1.4464	1.4499	1.4530	1.4667
Температура начала кипения, °С	32	40	55	149	150	249	245
Температура 10%-го отгона, °С	39	67	87	169	202	282	281
Температура 50%-го отгона, °С	48	98	123	194	253	314	310
Температура 90%-го отгона, °С	115	133	170	233	300	310	350
Температура конца кипения, °С	154	161	207	280	310	360	362

ция к увеличению дисперсности сажи при увеличении числа атомов углерода в молекуле; дисперсность сажи, полученной разложением спиртов C₃–C₁₀, была практически одинакова, а для аренов C₆–C₉ скорее следует говорить о снижении дисперсности сажи при увеличении молекулярной массы углеводорода.

Представленные результаты не позволяют однозначно говорить о связи между строением углеводорода и характеристиками дисперсного углерода. Вероятно, это связано с допущением о том, что продуктами электрокрекинга являются только газ (состав и выход которого зависят от природы сырья) и дисперсный углерод. Между тем в работе [22] на примере разложения индивидуальных углеводородов показана возможность образования в процессе электрокрекинга жидких углеводородов, отличающихся строением и молекулярной массой от исходного сырья.

Эти результаты позволяли предположить, что информация о характеристиках сажи электрокрекинга различного сырья носит характер “моментальной фотографии”, не учитывающей эволюции жидкой фазы в процессе электрокрекинга. Между тем анализ публикаций [18–20] показывает, что при изменении сырья изменяются дисперсность сажи, шероховатость поверхности ее частиц, уровень структурности, что может отразиться и на конечной продукции, получаемой на базе такой сажи (РТИ, краски, углерод-углеродные композиты).

Учитывая широкие перспективы использования дисперсного углерода, образующегося при разложении углеводородов в электрических разрядах (плазме), представляется необходимым исследование эволюции его характеристик в процессе разложения сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе представлены некоторые результаты исследований изменений жидкой фазы и образующейся сажи в процессе электрокрекинга светлых нефтяных фракций.

В качестве сырья использовались бензиновые (УВ-1 – УВ-3), керосиновые (УВ-4, УВ-5) и дизельные (УВ-6, УВ-7) фракции нефти. Некоторые их физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

Образцы сырья также различались групповым составом. Так, содержание алканов в образце УВ-1 составляло, мас. %: 41.9, нафтеннов – 33.3, аренов – 23.4. Для образца УВ-2 эти показатели были равны, соответственно, 16.0, 11.3 и 71.1 мас. %, а для образца УВ-3 – 11.1, 0.7 и 86.5 мас. %.

Электрокрекинг проводился в низковольтных нестационарных разрядах по методике, описанной в работах [4–6].

В качестве показателя, характеризующего степень разложения сырья и продолжительность процесса, использовали объем газа (л), который выделяется в процессе электрокрекинга одного литра сырья (выход газа л/л).

После проведения процесса жидкую фазу, содержащую жидкие и твердые продукты крекинга, фильтровали. Извлечение сажи из осадка, осевшего на фильтре (сажевой пасты), осуществляли в аппарате с насадкой Сокслета, используя в качестве экстрагента керосин марки ТС-1.

Групповой и компонентный составы жидкой фазы определяли на хроматографе марки 6890N, укомплектованном пламенно-ионизационным детектором (предел определения $5 \cdot 10^{-12}$ г/л), масс-селективным детектором (предел определения $2 \cdot 10^{-13}$ г/л) и детектором по теплопроводности (предел определения $1 \cdot 10^{-9}$ г/л). Хромато-

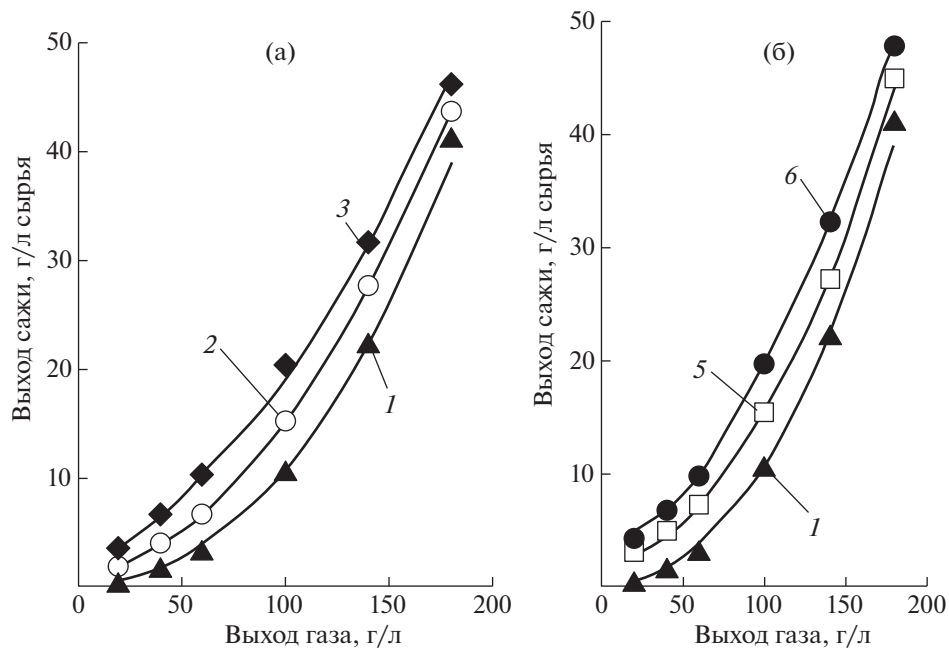


Рис. 1. Изменение выхода сажи в процессе разложения сырья: 1, 2, 3 – образцы сырья УВ-1, УВ-2, УВ-3 (а); 1, 5, 6 – образцы сырья УВ-1, УВ-5 и УВ-6 (б).

граф оснащен аппаратно-программным комплексом *ChemStation* и имеет масс-спектрометрическую базу данных *NIST98* для автоматической идентификации веществ.

Удельную поверхность сажи, ее структурированность, оцениваемую по конечной степени пироуплотнения, и средний диаметр сажевых частиц определяли методом КомпАС [20, 21].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием K_{α} -излучения и графитового кристалла-монокроматора. Съемка проводилась по схеме Брегга-Брентано. Регистрация отражения осуществлялась сцинтиляционным счетчиком СРС-4. Режим работы дифрактометра ДРОН-2: угол записи – $1^{\circ}/\text{мин}$, напряжение 35 кВ, сила тока 20 мА.

Реакционную способность саж определяли их окислением диоксидом углерода по методике, описанной в работе [23]. Изменение состава газа и физико-химических характеристик жидкой фазы (плотности, фракционного состава) в процессе электрокрекинга аналогично описанному в работе [24].

В данной статье основное внимание уделено характеристикам дисперсного углерода (сажи), образующегося при разложении углеводородов в электрических разрядах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано изменение выхода сажи в процессе электрокрекинга. Эти данные соответствуют установленным ранее закономерностям – при увеличении содержания в сырье ароматических углеводородов (рис. 1, а), также как и при повышении молекулярной массы сырья (рис. 1, б), выход сажи возрастает.

Более важен нелинейный характер зависимостей, описывающих выход сажи. Объяснить его можно только изменением группового состава сырья, а именно снижением содержания в нем алканов и увеличением концентрации аренов (табл. 2).

Таблица 2. Изменение группового углеводородного состава образца УВ-1 в процессе электрокрекинга

Степень разложения образца УВ-1, л/л	Содержание групп, мас. %			
	алканы	нафтены	алкены	арены
0	41.9	33.3	0.0	23.4
20	33.4	27.7	5.0	32.8
60	24.8	20.5	2.2	51.2
100	6.8	13.0	1.0	77.6
180	1.1	11.5	1.0	85.3

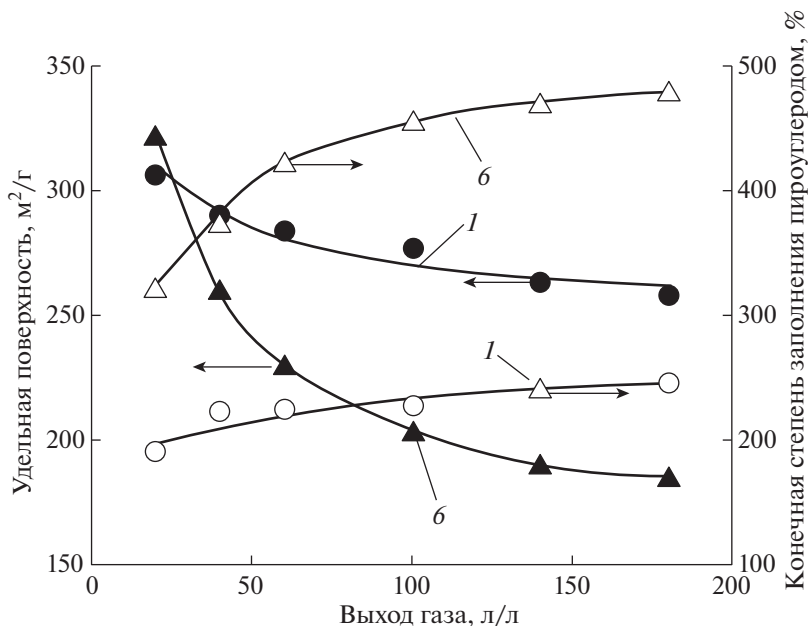


Рис. 2. Изменение удельной поверхности и структурности сажи в процессе электрокрекинга: 1, 6 — образцы сырья УВ-1 и УВ-6 соответственно.

Накопление в жидкой фазе ароматических структур сопровождается существенным увеличением выхода сажи.

В образце УВ-3 содержание аренов значительно выше (85,6 мас. %), изменение его группового состава в ходе процесса менее выражено (концентрация аренов при степени разложения 180 л/л — 91,6 мас. %), соответственно менее заметно и изменение выхода сажи.

Следует отметить, что в процессе электрокрекинга изменялся не только выход сажи, но и ее характеристики (рис. 2).

Видно, что по мере увеличения степени разложения сырья увеличивается структурированность сажи (возрастает конечная степень ее пироуплотнения) и снижается дисперсность сажевых частиц, что приводит к снижению адсорбционной поверхности. Прослеживается связь между составом жидкой фазы и характеристиками образующегося углерода — ароматизация сырья сопровождается снижением дисперсности сажевых частиц и повышением структурности сажевых агрегатов. Такая же закономерность отмечена при сопоставлении образцов саж, полученных из сырья различного группового состава (выход газа во всех случаях равен 20 л/л). Так, диаметр сажевых частиц, полученных из УВ-1, был равен 23,3 нм, УВ-2 — 25,6 нм, а УВ-3 — 27,5 нм. Эти результаты несколько противоречат приведенным в работе [19], авторы которой не учитывали изменения

группового состава сырья в процессе электрокрекинга.

Изменение характеристик сажи может быть вызвано не только изменением состава сырья, но и продолжением роста сажевых частиц, усложнением структур. В этой связи были проведены исследования, в которых каждый раз после выхода газа 20 л/л, сажа выводилась из реакционной массы, а жидкая фаза подвергалась дальнейшему разложению. Условно такие эксперименты обозначены как эксперименты “с циркуляцией сырья”. В табл. 3 для сравнения приведены результаты, полученные при различных условиях проведения процесса.

При проведении процесса с “циркуляцией сырья” характер изменения среднего диаметра сажевых частиц (удельной поверхности сажи) и конечной степени пироуплотнения (структурность сажи) при увеличении степени разложения сырья аналогичен отмеченному ранее: с увеличением степени разложения (повышением ароматизации жидкой фазы) структурность сажи и средний диаметр ее частиц увеличиваются, а удельная поверхность снижается, но средний диаметр сажевых частиц, полученных при “циркуляции сырья”, был меньше. Это свидетельствует о том, что при проведении процесса без циркуляции сырья и промежуточного вывода сажи в реакционной зоне наряду с образованием новых сажевых частиц продолжается рост сформировавшихся ранее. В этом случае сажи, полученные при различной ор-

Таблица 3. Влияние условий проведения процесса электрокрекинга на характеристики сажи (сырье УВ-4)

Показатель	Выход газа, л/л	Условие проведения процесса	
		без циркуляции сырья	с циркуляцией сырья
Средний диаметр сажевых частиц, нм	20	15.1	15.1
	40	17.5	15.9
	60	21.1	17.4
Конечная степень пироуплотнения, %	20	289	289
	40	294	314
	60	298	365

ганизации процесса, должны отличаться не только размерами сажевых частиц и сложностью структур.

Действительно, все сажи, полученные в экспериментах “с циркуляцией сырья”, были рентгеноаморфны. Однако если время пребывания сажи в реакционной зоне не ограничивалось, то в дисперсном углероде появлялись кристаллические фазы (рис. 3), интенсивность отклика которых возрастала при увеличении времени контакта.

Это согласуется с результатами определения реакционной способности саж, полученных при различном времени их пребывания в реакционной зоне. Энергия активации реакции окисления сажи, полученной электрокрекингом образца УВ-7 при степени разложения ~ 35 л/л, составляла 545 кДж/моль; после увеличения степени разложения до 100 л/л, энергия активации возросла до 660 кДж/моль, а при выходе газа 160 л/л энер-

гия активации реакции окисления превышала 800 кДж/моль.

Очень важно отметить изменение структурности сажи в процессе электрокрекинга (рис. 2, табл. 3). В работах [13, 16] указывалось на возможность получения коксов из паст электрокрекинга. Установлено, что в процессе разложения концентрация сажи в пасте снижается (рис. 4). Отмеченное снижение содержания сажи в пасте связано с увеличением объема пористого пространства сажевых структур, в котором адсорбируется жидкая фаза, также изменяющаяся в ходе процесса. Так, экстракт, полученный из пасты электрокрекинга УВ-6 при выходе газа 100 л/л, содержал 23.6% алканов и 69.1% аренов. При степени разложения того же сырья 120 л/л, содержание аренов в экстракте возросло до 75.5%, а алканов снизилось до 15.5%.

Изменение структурности сажи электрокрекинга и адсорбированных ею жидких продуктов

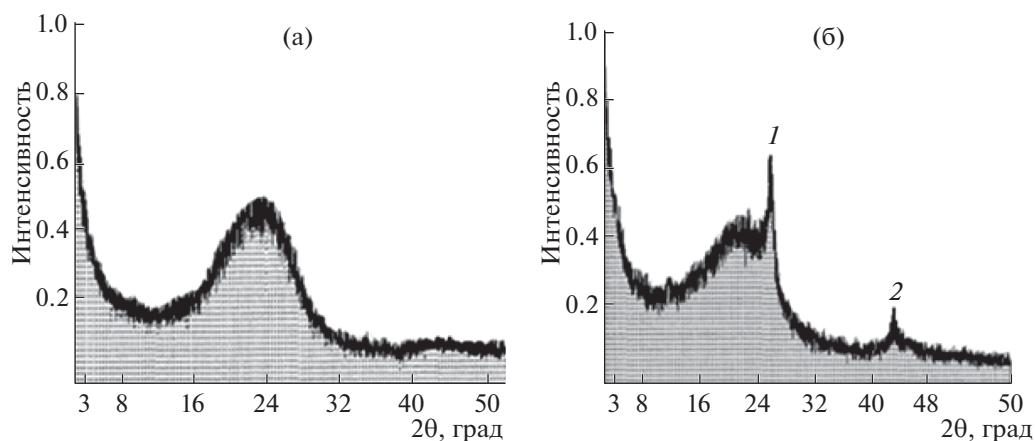


Рис. 3. Дифрактограммы образцов саж, полученных электрокрекингом УВ-3 (без циркуляции сырья): выход газа 40 л/л (а); выход газа 80 л/л (б).

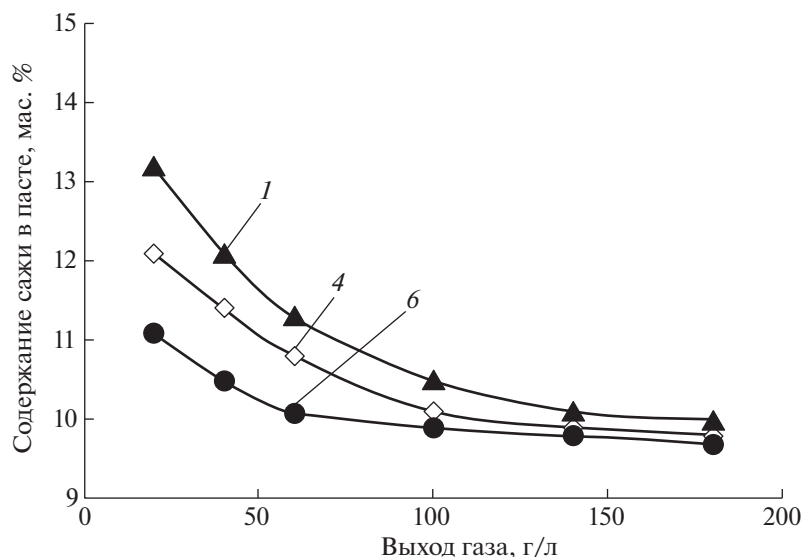


Рис. 4. Изменение содержания сажи в пасте в процессе электрокрекинга: 1, 4, 6 – образцы сырья УВ-1, УВ-4 и УВ-6 соответственно.

уплотнения в ходе процесса необходимо учитывать при коксовании пасты. Согласно [16, 25], наличие дисперсного углерода в углеводородном сырье не только увеличивает выход кокса, но и влияет на его характеристики.

Изменение характеристик пасты следует принимать во внимание и при других возможных направлениях ее использования [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о том, что в процессе электрокрекинга углеводородного сырья изменяются не только состав газообразных продуктов и жидкой фазы, но и характеристики дисперсного углерода – его удельная поверхность снижается, а структурность возрастает. Обусловлено это не только изменением группового состава сырья, но и продолжающимся ростом сажевых частиц, усложнением структур. Увеличение времени пребывания сажевых структур в зоне электрических разрядов приводит к появлению в дисперсном углероде кристаллической фазы, снижению его реакционной способности. Все эти факторы необходимо учитывать при разработке технологии переработки нефти в электрической дуге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатенков А.Т., Ле Туан Ань, Чыонг Хонг Хиеу, Никитина Е.В., Аларкон Х.Р., Мамырбекова-Бекро Ж.А. Природные биологически активные вещества. Прикладная органическая химия. Ханой: Изд-во Знания, 2016. 376 с.
2. Милославский С.Е., Глизманенко Д.Л. // Автогенное дело. 1935. № 8. С. 29.
3. Gladish H. // Hydrocarbon Proc. & Petrol. Ref. 1962. V. 41. № 6. P. 159.
4. Печуро Н.С., Песин О.Ю. // Итоги науки и техники. 1984. Т. 9. С. 60.
5. Алемаскин С.Г. Исследование и разработка процесса переработки жидких хлорорганических отходов в электрических разрядах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1978. 195 с.
6. Петрусенко А.П. Разложение жидких азотсодержащих органических соединений и отходов химических производств в электрических разрядах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1984. 193 с.
7. Эстрин Р.И. Способ переработки отходов: А. с. 233346 СССР // Б.И. 1986. С. 19.
8. Прокопьев И.А., Чулков И.П., Лихтерова Н.М., Французов В.К. Способ получения пластической смазки: Пат. 2160767 РФ // Б.И. 2000. С. 6.
9. Ганиева Г.Р., Галеев И.Г., Гисматуллин Н.К., Зиганшин Д.И., Тимеркаев Б.А. // Вестн. Казанск. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2012. № 4. С. 184.
10. Бодыков Д.У., Салахов Р.Х. // Горение и пламя. 2020. Т. 18. № 1. С. 29.
11. Тимеркаев Б.А., Ганиева Г.Р. // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т. 1. № 10. С. 126.
12. Латышенко К.П., Гарелина С.А. // Изв. МГТУ МАМИ. 2014. Т. 3. № 1. С. 10.
13. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Абу Д.О., Асимова Н.Ю. // Хим. пром-ть сегодня. 2011. № 7. С. 3.

14. *Пешнев Б.В., Магомедов Р.Н., Полушина О.В., Николаев А.И., Асилова Н.Ю.* // Вестн. МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 69.
15. *Николаев А.И., Пешнев Б.В., Третьяков В.Ф.* // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. 2014. № 4. С. 8.
16. *Николаев А.И.* // Вестник МИТХТ. 2014. № 4. С. 56.
17. *Николаев А.И., Пешнев Б.В.* // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. 2014. № 5. С. 8.
18. *Кокурин А.Д., Колодин Э.А.* // ХТТ. 1966. № 9. С. 5.
19. *Песин О.Ю., Эстрин Р.И.* // ХТТ. 1999. № 1. С. 60. [Solid Fuel Chemistry, 1999, no. 2, p. 42]
20. *Эстрин Р.И.* Разработка метода комплексного анализа саж (технического углерода): Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1988. 173 с.
21. *Песин О.Ю., Эстрин Р.И.* // ХТТ. 1997. № 3. С. 14. [Solid Fuel Chemistry, 1997, vol. 31, no. 3, p. 12]
22. *Бельченко И.Н., Петрусенко А.П., Песин О.Ю.* // Хим. пром-ть. 1992. № 7. С. 14.
23. *Пешнев Б.В., Николаев А.И., Пилипейко А.Ю., Эстрин Р.И.* // ХТТ. 2007. № 1. С. 59. [Solid Fuel Chemistry, 2007, vol. 41, no. 1, p. 52]
24. *Николаев А.И., Пешнев Б.В., Трофимова Н.Н.* // Вестн. МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 60.
25. *Абу Д.О.* Технология утилизации жидких органических отходов в электрической дуге с получением углеродных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУТХТ, 2014. 107 с.