СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2022

Особенности распределения ароматических углеводородов-биомаркеров и дибензотиофенов в угле Сергеевского месторождения

Л. П. Носкова 3

Структурно-групповой состав и биологическая активность фульвокислот бурых углей

К. С. Вотолин, С. И. Жеребцов, Н. В. Малышенко, К. М. Шпакодраев, З. Р. Исмагилов 10

Влияние неоднородности структуры угольного вещества на склонность угля к самовозгоранию

Е. В. Ульянова, О. Н. Малинникова, А. И. Докучаева, Б. Н. Пашичев 18

Новые данные о металлоносности углей Сахалина

В. И. Вялов, А. В. Наставкин, Е. П. Шишов 25

Нетрадиционные технологии и новые виды сырья для получения углеродных сорбентов

П. Н. Коновалов, Н. П. Коновалов 30

Магнитные активированные угли для адсорбции типичного гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты из водной среды

А. Ю. Курмышева, М. Д. Веденяпина, С. А. Кулайшин 35

Сравнительный анализ переработки различных видов биомассы в синтез-газ методом двухстадийной пиролитической конверсии

В. М. Зайченко, В. А. Лавренов, В. А. Синельщиков, Ю. М. Фалеева 42

Расчет процесса прямоточной газификации антрацитового штыба с жидким шлакоудалением

М. Х. Сосна, Ю. А. Соколинский, Д. С. Худяков, А. Л. Лапидус 51

Оценка риска загрязнения в зоне действующей угольной ТЭС

М. В. Густова, С. П. Каплина, Н. С. Густова, Н. Балжинням, Ч. Бадамгарав 56

Физико-химические и антиоксидантные свойства гуминовых веществ из углей месторождений Ой-Карагай и Киякты Республики Казахстан

И. М. Джелдыбаева, Ж. К. Каирбеков, А. С. Малолетнев, Д. З. Абильмажинова, С. М. Суймбаева 65

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

EDN: YISGJD
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 3–9

УДК 550.43:552.576.1

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ И ДИБЕНЗОТИОФЕНОВ В УГЛЕ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2022 г. Л. П. Носкова[1,*]

[1] *ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 675000 Благовещенск, Россия*

**e-mail: noskova@ascnet.ru*

Поступила в редакцию 27.07.2022 г.
После доработки 27.07.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии в составе ароматических углеводородов-биомаркеров сергеевского бурого угля идентифицированы фенантрены, моно- и триароматические стероиды, а также дибензотиофены. Установлено их распределение по разрезу в зависимости от природы исходного биоматериала. Показано, что органическое вещество угля представлено как остатками хвойных пород деревьев, так и растительным материалом аквагенного происхождения.

Ключевые слова: *бурый уголь*, *фенантрены*, *ароматические стероиды*, *дибензотиофены*, *хромато-масс-спектрометрия*

DOI: 10.31857/S002311772206007X

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие физико-химических методов исследования химического строения органических веществ позволяет расширитьвозможности идентификации высокомолекулярных углеводородов-биомаркеров – источников информации о происхождении органического вещества (ОВ) горючих полезных ископаемых и о процессах угле- и нефтеобразования. Соединения, которые рассматриваются в качестве биологических меток, присутствуют в растворимой части ОВ углей – битумоидах. К числу важнейших реликтовых углеводородов (УВ) в составе битумоидов относятся н-алканы, ациклические изопреноиды, насыщенные тетра- и пентациклические нафтеновые УВ [1–4]. Наряду с насыщенными соединениями важную роль в органической геохимии играют ароматические углеводороды, широко распространенные в твердых топливах и нефти. Их использование в качестве биомаркеров обусловлено высокой термодинамической стабильностью и устойчивостью к воздействию таких природных факторов, как окисление и биодеградация [5].

Цель настоящей работы – выявление особенностей распределения ароматических углеводородов-биомаркеров и дибензотиофенов в буром угле Сергеевского месторождения.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – бурый уголь Сергеевского месторождения, расположенного в южной части Амуро-Зейского осадочного бассейна. Угленосные пласты в миоцене приурочены к бузулинской свите [6], которая залегает на палеоценовых туфопесчаниках, алевролитах, глинах, алевритах верхнецагаянской подсвиты и перекрыта миоценовыми песками сазанковской свиты. Бузулинские бурые угли – глинистые, плотные, массивные, с редкими включениями углефицированных растительных остатков – приурочены к средней части свиты, подстилаются болотными глинами и перекрыты плотными глинами [6]. Угли бурые, технологической группы Б1, среднезольные (18.9%), малосернистые (0.38%). Исследуемые образцы угля отбирали через каждые 0.5 м по глубине разреза и дробили до размерности 250 мкм. После обработки угля 10%-ным раствором соляной кислоты в полученном бескарбонатном веществе определяли содержание органического углерода на анализаторе АН-7529. Битумоиды извлекали хлороформом из исходных образцов угля. Определение группового состава полученных экстрактов осуществляли методом элюентной жидкостной хроматографии, выделяя фракции насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов [7, 8]. Освобожденные от асфальтенов битумоиды разделяли на углеводороды и смолы методом элюентной хрома-

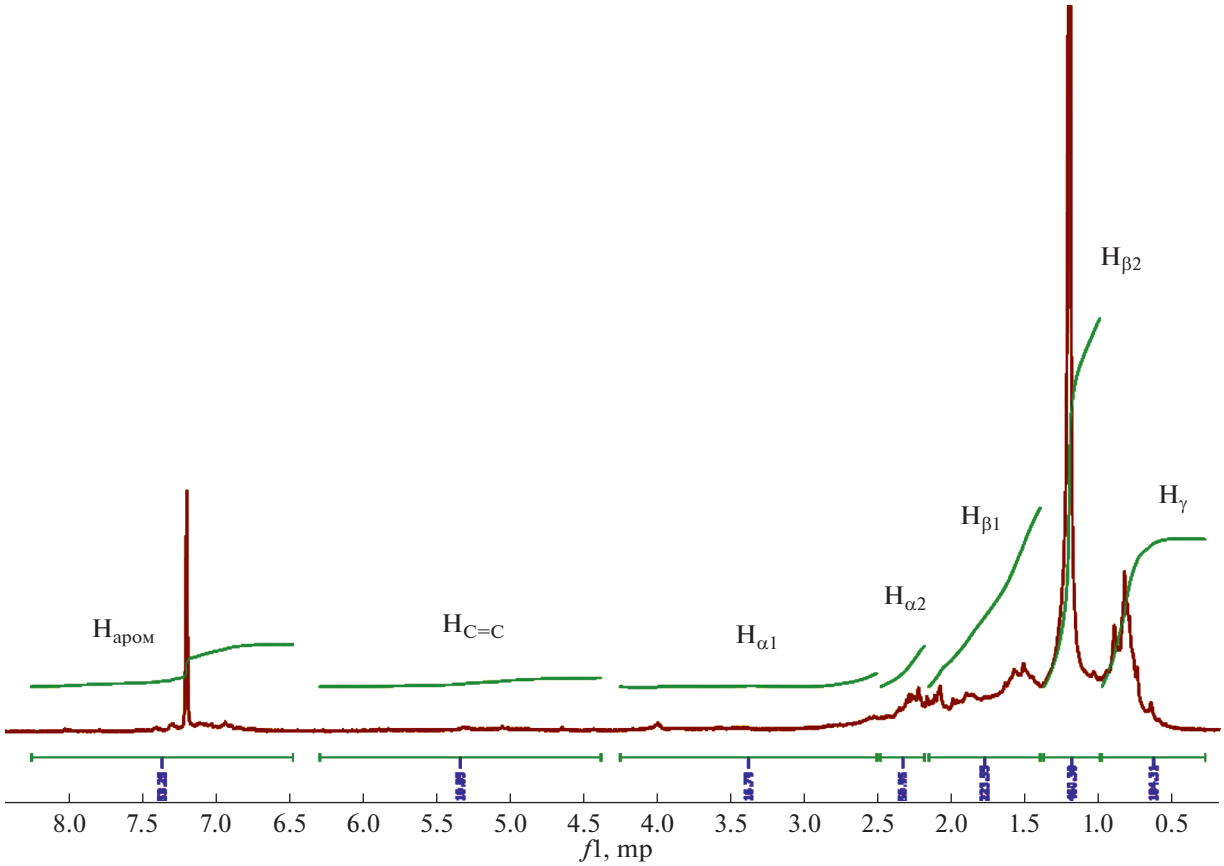


Рис. 1. ^{1}H ЯМР-спектр битумоидов.

тографии на стеклянных колонках, заполненных силикагелем АСК. Фракционирование углеводородов на насыщенные и ароматические компоненты проводили на колонках, заполненных силикагелем и оксидом алюминия. Последовательную десорбцию компонентов осуществляли петролейным эфиром и его смесью с бензолом [8]. Проверку точности разделения углеводородов осуществляли с помощью люминесцентной лампы и показателя преломления, измеренного на рефрактометре ИРФ-22 (граница фракций – значение $n_D^{20} = 1.48$).

Хромато-масс-спектрометрический анализ ароматической фракции проводили в режиме записи характерных осколочных ионов m/z 178, 192 (фенантрен и его метилзамещенные производные), m/z 184, 198 (дибензотиофен и его метилпроизводные), m/z 253 и 231 (моно- и триароматические стероиды). В соответствии с методикой расчета относительного распределения полициклических ароматических и сероароматических соединений [10] за меру количества фенантренов (Ф) принимали площади их пиков на масс-фрагментограммах по m/z 178 для фенантрена (Р) и по m/z 184 для метилзамещенных фенантренов (1МР, 2МР, 3МР, 9МР); количество дибензотиофенов (ДБТ) рассчитывали по площадям их пиков на масс-фрагментограммах: по m/z 192 для дибензотиофена (DBT) и по m/z 198 для метилзамещенных дибензотиофенов (1MDBT, 2+3MDBT, 4MDBT); для триароматических стероидов (ТАС) суммировались площади соответствующих им пиков на масс-фрагментограммах: по m/z 231, а моноароматических стероидов (МАС) – по m/z 253 (табл. 1.3, рис. 1.4). Относительное распределение каждого типа соединений рассчитывали как частное от деления его суммарной интенсивности к суммарной площади всех идентифицированных ароматических соединений.

Регистрацию спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{1}H осуществляли на ЯМР-спектрометре BrukerDRX-250. Образцы исследовали в форме растворов в дейтерохлороформе. Отнесение химических сдвигов проводили в соответствии с [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения информации о структурных составляющих битумоидов применяли метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – универсальный способ исследования таких многокомпонентных природных систем, как уголь, сланцы, нефть, природные газы. Типичный для исследуе-

Таблица 1. Групповой состав битумоидов

Горизонт	$C_{орг}$, %	β, %	Групповой состав, %				Насыщенные УВ/ ароматические УВ
			углеводороды		смолы	Асфальтены	
			насыщенные	ароматические			
1	52.9	15.6	9.6	5.0	39.7	45.7	1.9
2	50.9	15.3	9.4	4.9	39.3	46.4	1.9
3	51.7	15.6	9.4	5.1	38.8	46.7	1.8
4	52.4	15.2	9.5	5.2	40.5	44.8	1.8
5	50.8	15.6	9.2	4.9	42.2	43.7	1.9
6	53.5	8.7	8.7	5.0	51.2	35.1	1.7
7	55.7	8.4	8.1	5.3	52.9	33.7	1.5
8	54.6	4.2	6.6	4.8	54.8	33.8	1.4
9	49.9	7.7	7.5	5.1	50.5	36.9	1.5
10	42.1	8.9	9.2	8.2	60.4	22.2	1.1

мых битумоидов ^{1}H ЯМР-спектр, отражающий сигналы алкильных, нафтеновых, олефиновых и ароматических углеводородных фрагментов, приведен на рис. 1. Широкая область спектра 1.6–0.5 м.д. принадлежит *н*- и *изо*-алканам. Наибольшей интенсивностью в этом диапазоне выделяется сигнал 1.0–1.4 м.д., относящийся к полиметиленовым цепям и метильным заместителям в γ-положении к ароматическому кольцу ($H_{\beta 2}$). Диапазон 0.5–1.0 м.д. соответствует концевым CH_3-группам насыщенных соединений и CH_3-группам в β-положении к ароматическому кольцу (H_γ). Сигналы атомов водорода CH-групп *изо*-алкановых и нафтеновых фрагментов ($H_{\beta 1}$) проявляются в области 1.4–2.0 м.д. Диапазон 2.0–3.6 м.д. соответствует атомам водорода, находящимся в α-положении к ароматическому ядру или олефиновому фрагменту ($H_{\alpha 2}$). Сигналы атомов водорода CH, CH_2, CH_3 групп при гетероатомах ($H_{\alpha 1}$) определяются в диапазоне 3.6–4.0 м.д. Область 4.5–6.3 м.д. относится к олефиновым группам ($H_{C=C}$). Ароматическим углеводородам ($H_{ар}$) принадлежит область спектра от 6.5 до 8.0 м.д. Таким образом, согласно результатам ЯМР-исследования фрагментный состав битумоидов представлен алкановыми структурами нормального и *изо*-строения, некоторым количеством непредельных соединений, ароматическими и нафтеновыми циклами, связанными преимущественно с короткими алкильными заместителями или с кислородсодержащими группами.

Угли Сергеевского месторождения содержат 42.1–54.6% органического углерода $C_{орг}$. При исследовании группового состава установлено, что угли обогащены битумоидами (табл. 1). В зависимости от битумоидного коэффициента (β) в исследуемом разрезе идентифицированы все основные типы органического вещества. Верхняя часть месторождения (горизонты 1–5) представлена органическим веществом аллохтонной (вторичной) природы накопления (β = 16.4%). Горизонт 8 (β = 4.2%) является зоной накопления автохтонного ОВ из остатков растений-биопредшественников. Угли остальных горизонтов (6, 7, 9, 10) представлены органическим веществом смешанного происхождения и в сответствии с битумоидным коэффициентом располагаются между углями автохтонного и аллохтонного происхождения (7.7 < β < 8.9%). В битумоидах аллохтонного типа сконцентрированы асфальтены (43.7–46.7%), а в автохтонном и смешанном ОВ – смолы (50–60%). Содержание ароматических углеводородов изменяется от 4.8 до 8.2%.

Изучение состава ароматических углеводородов и дибензотиофенов показало (табл. 2, рис. 2), что из всех идентифицированных групп веществ на первом месте по содержанию находятся фе-

Таблица 2. Распределение ароматических и серосодержащих соединений (Ф – сумма фенантренов, ДБТ – сумма дибензотиофенов, МАС и ТАС – моно- и триароматические стероиды)

Уголь/горизонт	Содержание, отн. %				ТАСИ
	Ф	ДБТ	МАС	ТАС	
Аллохтонный/1–5	72.9	9.6	3.7	13.8	0.23
Автохтонный/8	52.8	19.8	3.2	24.2	0.16
Смешанный/9	33.3	11.8	5.3	49.6	0.08
Смешанный/10	43.9	32.7	2.2	21.2	0.08

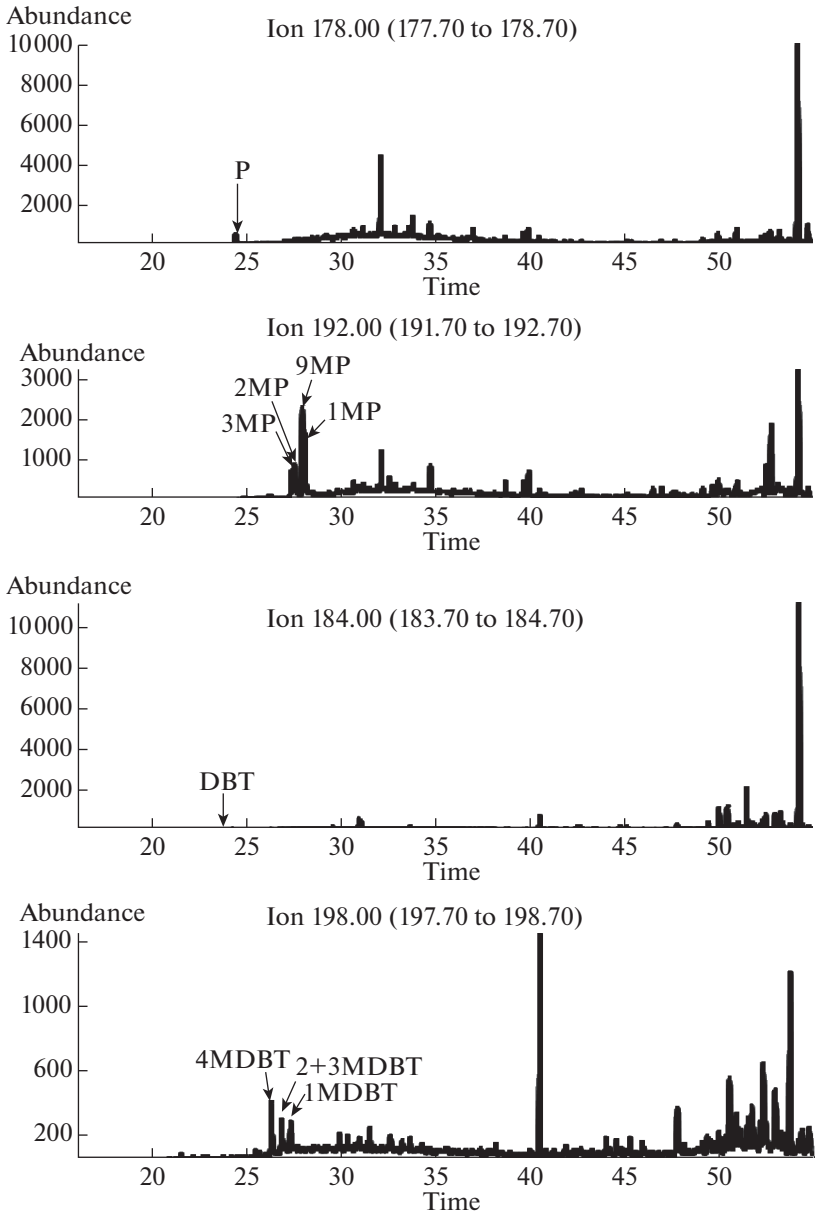


Рис. 2. Масс-фрагментограммы фенантренов *(m/z* 178 и 192) и дибензотиофенов (*m/z* 184 и 198) аллохтонного угля.

нантрены (33–73%), источником которых является континентальный растительный материал [10]. Однако такие низкие концентрации фенантренов скорее характерны для аквагенного биоматериала [8], но мало соответствуют параметрам террагенного органического вещества, установленным ранее по составу и распределению насыщенных углеводородов-биомаркеров: *н*-алканов, стеранов, групп терпанов, трицикланов [3]. Тем не менее в палиноспектре сергеевского угля (рис. 3, а) установлено значительное присутствие пыльцы хвойных (голосеменных) растений, индикатором вклада которых в исходную биомассу как раз и является незамещенный фенантрен – продукт превращения абиетиновой кислоты [11]. Данное несоответствие может быть связано с особенностями исходной биоты Сергеевского месторождения, либо низкой зрелостью исследуемого угля. Показателями малой степени биодеградации исходной биомассы является (табл. 3), во-первых, соотношение метилзамещенных фенантреновв пределах 0.4–0.7 и, во-вторых, преобладание МР над их незамещенным гомологом в большинстве горизонтов разреза [12]. Распределение метилфенантренов в порядке уменьшения их концентраций представляет следующий ряд: 9МР > 1МР > 3МР и не зависит от происхождения исходного биоматериала (табл. 3). Катагенетиче-

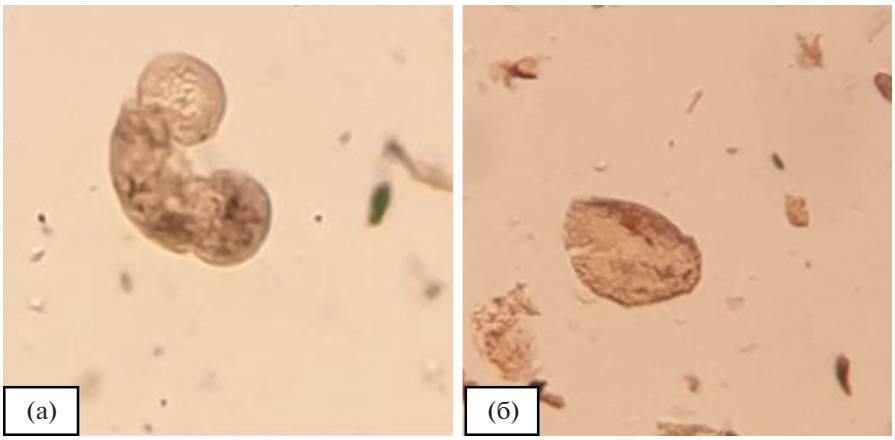


Рис. 3. Фрагменты палиноспектра Сергеевского буроугольного месторождения: пыльца хвойных (голосеменных) растений (а); водорослевый материал (б).

ский коэффициент, который был рассчитан по содержанию фенантрена и его гомологов: MPI = = 1.5 × (2MP + 3MP)/(P + 1MP +9 MP), изменяется в узком диапазоне (0.37–0.5), что соответствует катагенезу $\leq MK_1^1$ [13].

В ароматической фракции установлено высокое (в основном, более 3%), характерное для аквагенного ОВ [14] содержание моно- и особенно триароматических стероидов (табл. 2), а также более, чем двукратное преобладание ТАС над МАС (табл., рис.). Триароматические стероиды представлены соединениями C_{20}–C_{21} и C_{26}–C_{28} (рис. 4). Главным компонентом в более высокомолекулярной фракции является C_{28}.

Индекс ТАСИ = $ТАС_{20–21}/(ТАС_{20–21}+ТАС_{26–28})$, рассчитанный по доле не содержащих алкильных заместителей низкомолекулярных компонентов C_{20}–C_{21} в общем составе ТАС (табл. 2), подтверждает слабую преобразованность органического материала Сергеевского месторождения [15, 16]. В порядке убывания индекса ТАСИ (в зависимости от градаций уровня катагенеза) угли исследуемого разреза составляют следующую цепочку: аллохтонные (MK_1^2) > автохтонный (MK_1^1) > смешанные угли (ПК).

Таким образом, по биомаркерным параметрам ароматических углеводородов исходная биомасса характеризуется аквагенным типом ОВ. Подтверждением этому является присутствие в угле водорослевого биоматериала (рис. 3, б). Полученные сведения дополняют информацию о происхождении сергеевского угля [3] и свидетельствуют о разнообразии исходного растительного материала.

Что касается серосодержащих соединений, то в угле установлены (табл. 2) высокие концентрации дибензотиофенов (9.6–32.7%), которые свидетельствуют об избытке серы в придонных водах при диагенезе [14, 17]. Наименьшее количество дибензотиофенов зафиксировано в горизонтах аллохтонного происхождения. Содержание метилдибензотиофенов (МДБТ) возрастает в ряду 2+3MDBT < 1MDBT < 4MDBT (рис. 5), что также характеризует аквагенный биоматериал

Таблица 3. Соотношение ароматических и серосодержащих соединений (1MP – 1-метилфенантрен, 2MP – 2-метилфенантрен, 3MP – 3-метилфенантрен, 9MP – 9-метилфенантрен, Ф – фенантрен, DBT – дибензотиофен)

Уголь/горизонт	ТАС/МАС	Ф/ДБТ	1MP/P	3MP/P	9MP/P	2MP/1MP	(2MP+3MP)/(1MP+9MP)
Аллохтонный/1–5	3.8	7.6	2.2	0.7	2.9	0.6	0.4
Автохтонный/8	7.7	2.7	3.0	1.2	5.9	0.7	0.4
Смешанный/9	9.3	2.8	0.8	0.4	1.7	0.6	0.3
Смешанный/10	9.6	1.3	1.9	0.7	2.7	0.6	0.4

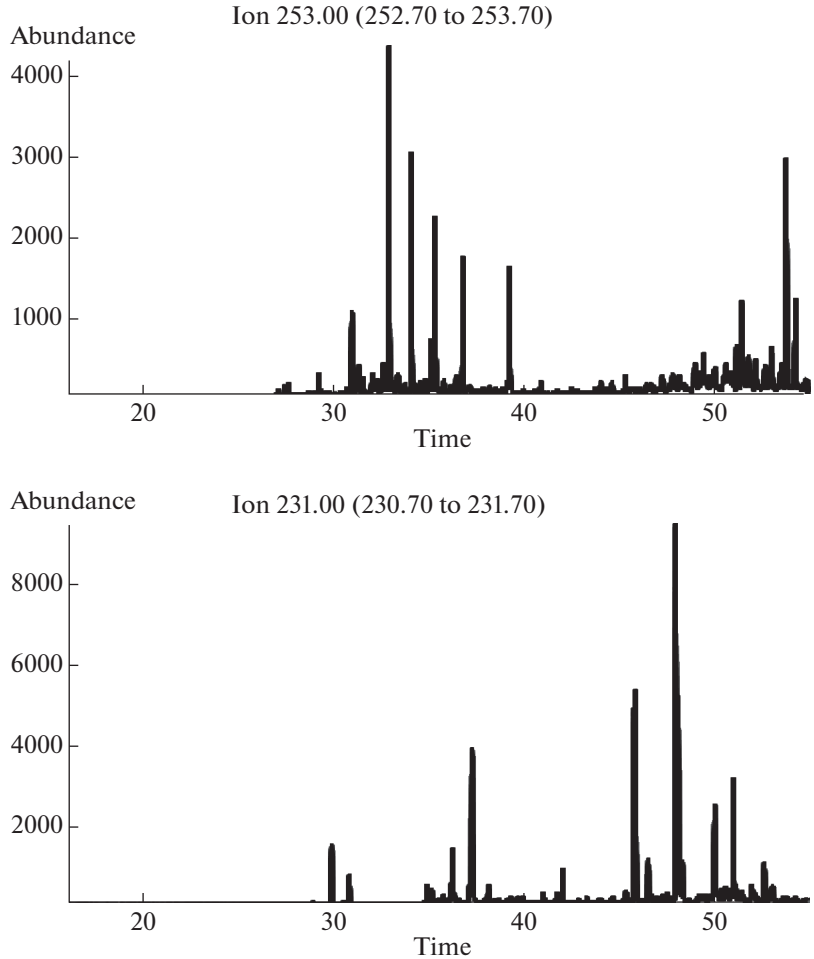


Рис. 4. Масс-фрагментограммы моноароматических (*m/z* 253) и триароматических (*m/z* 231) стероидов угля смешанного состава.

[18, 19]. В автохтонном и смешанных углях установлено V-образное распределение дибензотиофенов (рис. 5), что связано, вероятно, с незрелостью ОВ или со спецификой его состава [18, 19].

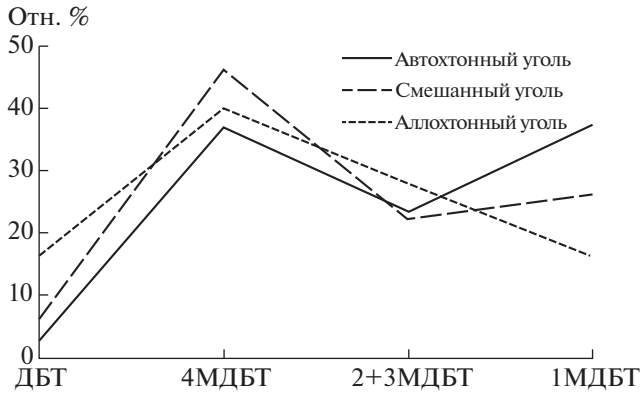


Рис. 5. Распределение дибензотиофенов.

Рассчитанная по метилдибензотиофенам температура максимального выхода углеводородов T_{max} = 5 · 4MDBT/1MDBT+423 [20] составляет 427–436°C, что соответствует градациям ПК-МК$^1_1$, наибольшая в аллохтонном битумоиде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование состава ароматических углеводородов-биомаркеров и дибензотиофенов, содержащихся в угле Сергеевского месторождения, выявило достаточно низкие, в большей степени присущие аквагенному органическому материалу концентрации фенантренов, и высокие, характерные для аквагенного ОВ содержания моно- и особенно триароматических стероидов. Соотношение ТАС/МАС соответствует незрелому ОВ, а судя по соотношениям дибензотиофенов, – градациям ПК-МК$^1_1$. Особенности органического вещества, а именно: террагенное происхождение угля, установленное по насыщенным углеводоро-

дам, и аквагенное – по ароматическим, могут быть связаны с принадлежностью этих групп УВ разным источникам, либо обусловлены неоднократной сменой режимов угленакопления с озерного на болотный и обратно. Не исключено, что специфичность исходной биоты Сергеевского месторождения характерна для ее географической локализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G.* // Organic-Geochemistry. 2000. V. 31. P. 745.
2. *Яндарбиев Н.Ш., Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Крылов О.В., Наумчев Ю.В.* // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 227–239.
3. *Носкова Л.П., Сорокин А.П.* // ХТТ. 2020. № 3. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 3. P. 125. https://doi.org/10.31857/S0023117720030093. https://doi.org/10.3103/S036152192003009X]
4. *Ким Н.С., Родченко А.П.* // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 8. С. 1236.
5. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы / Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. С. 15.
6. *Васильев И.А., Капанин В.П., Ковтонюк Г.П., Мельников В.Д., Лужнов В.Л., Данилов А.П., Сорокин А.П.* Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. Благовещенск: ПКИ Зея, 2000. 168 с.
7. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / Ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцева. Л.: Недра, 1984. 431 с.
8. *Конторович А.Э., Бабина Н.М., Богородская Л.И., Винокур Б.Г.* // Тр. СНИИГГ и МС: Сер. Нефтяная геология. Л.: Недра, 1967. Вып. 50. 223 с.
9. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
10. *Simoneit B.R.T.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41. № 4. P. 463–476.
11. *Bendoraitis J.G.* // Advances in Organic Geochemistry (eds B. Tissot and F. Bienner). Paris, 1973. P. 209–224.
12. *Бондарь Е.Б., Куузик М.Г.* // Горючие сланцы. 1988. Т. 5. № 4. С. 337–347.
13. *Radke M., Welte D.H.* // Advances in Organic Geochemistry. 1981. John Wiley & Sons, New York, 1983. P. 504.
14. *Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н.* // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 873.
15. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments // New Jersey, Prentice Hall, Englwood Cliffs, 1993. 363 p.
16. *Чахмахчев В.А., Карцев А.А., Прасолов Э.М.* // Геология нефти и газа. 2005. № 1. С. 47.
17. *Дахнова М.В.* Геохимия сераорганических соединений и ее роль в прогнозе нефтегазоносности: практическое пособие. Москва: Геоинформмарк, Геоинформ, 2000. 50 с.
18. *Radke M., Welte D.H., Willsch H.* // Organic Geochemistry. 1986. V. 10. P. 51.
19. *Schou L., Myhr M.B.* // Organic Geochemistry. 1988. V. 13. P. 61.
20. *Radke M., Willsch H.* // Geochimica et Cosmochimica. Acta. 1994. V. 58. P. 5223.

EDN: WBDNUL
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 10–17

УДК 662.73 547.992 631.811.98

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФУЛЬВОКИСЛОТ БУРЫХ УГЛЕЙ

© 2022 г. К. С. Вотолин[1,*], С. И. Жеребцов[1,], Н. В. Малышенко[1,***], К. М. Шпакодраев[1,****], З. Р. Исмагилов[1,*****]**

[1] *ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия*
**e-mail: votolin_ks@mail.ru*
***e-mail: sizh@yandex.ru*
**** e-mail: profkemsc@yandex.ru*
***** e-mail: shpakodraevkm@mail.ru*
******e-mail: zinfer1@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.
После доработки 07.07.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), выделенные из бурых углей Тисульского и Тюльганского месторождений, охарактеризованы с применением элементного и технического анализов. При помощи ИК-Фурье- и ^{13}С ЯМР (*CPMAS*)-спектроскопии показано существенное различие в структурно-групповом составе ГК и ФК. Представлены результаты тестирования биологической активности буроугольных ФК на примере семян пшеницы сорта “Ирень”. Показано, что максимальный эффект ФК проявляется на высоту проростков и длину корней семян пшеницы в сравнении с контролем. ФК естественно-окисленной формы бурого угля Тисульского месторождения проявили наибольшую биологическую активность.

Ключевые слова: *бурый уголь*, *гуминовые вещества*, *гуминовые кислоты*, *фульвокислоты*, *биологическая активность*, *индекс фитоактивности*, *спектроскопия*

DOI: 10.31857/S002311772206010X

ВВЕДЕНИЕ

Химическая переработка твердых горючих ископаемых с целью получения экологически чистых, эффективных и недорогих продуктов является в настоящее время актуальной задачей и отвечает современным требованиям рационального и безопасного использования природных ресурсов. Наиболее перспективное направление – получение гуминовых веществ (ГВ), которые представляют собой сложную смесь природных высокомолекулярных органических соединений, обладающих биологической активностью [1–3]. ГВ состоят из нескольких фракций: гуминовые кислоты (ГК) – фракция, растворимая в щелочах; фульвокислоты (ФК) – фракция, растворимая в щелочах и в кислотах; гиматомелановые кислоты (ГмК) – растворимая в этаноле часть ГК [4, 5]. Благодаря наличию в структуре различных кислородосодержащих групп (карбоксильные, карбонильные, фенольные, гидроксильные, метоксильные, хиноидные) ГВ обладают уникальными специфическими свойствами, что обусловливает их широкое и эффективное применение в различных областях промышленности, сельского хозяйства, медицины и экологии. Интенсификация производства продуктов питания без ущерба для окружающей среды стала одной из самых серьезных задач, стоящих перед сельскохозяйственными науками. Для их решения необходимы новые технологии, способствующие устойчивому и интенсивному сельскохозяйственному производству. Многочисленными исследованиями установлено стимулирующее действие гуминовых веществ, полученных из торфа, на рост и развитие растений, повышение их устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды, стимулирование прорастания семян, повышение продуктивности крупного рогатого скота и птицы [6]. Одним из способов повышения эффективности производства продуктов растениеводства и животноводства является использование природных биостимуляторов, таких как гуминовые и фульвокислоты, бактериальные и грибковые препараты [7, 8]. Благодаря своей низкой молекулярной массе ФК способны транспортировать вещества из почвы через поверхности органов растений в клетки, улучшая усвоение растениями питательных веществ. Их физиологическое воздействие

на растения аналогично действию ауксинов и антитранспирантов [9]. Всхожесть семян и характер роста проростков являются чрезвычайно важными факторами, определяющими урожайность. Использование ФК для замачивания или протравливания семян улучшает всхожесть семян и снижает повреждаемость проростков [10]. Кроме того, применение ФК способствует уменьшению средних сроков прорастания семян сельскохозяйственных культур (яровая пшеница, яровой ячмень, сахарная свекла), значительно снижает количество всходов, пораженных фузариозом [11]. Фульвокислоты оказывают положительное влияние на рост боковых корней и побегов, увеличивают их длину и воздушно-сухую массу, повышают урожайность и улучшают качественные показатели урожая растений [9, 11, 12]. ФК могут оставаться биологически активными в почвенном растворе даже при высокой концентрации солей и в широком диапазоне pH из-за своей низкой молекулярной массы. Положительное действие фульвокислот особенно проявляется в условиях засухи [13]. Имеются данные о том, что повышение концентрации фульвокислот при обработке семян приводит к снижению их всхожести [14].

Главным источником гуминовых и фульвокислот является органическое вещество почвы, торфа, угля, донных осадков. Самая представительная фракция ГВ – гуминовые кислоты – достаточно изучена. В то же время данные о природе биологической активности гуминовых кислот, ее взаимосвязи со структурными параметрами макромолекул ГК, природой и содержанием функциональных групп весьма противоречивы и неоднозначны. Исследований по изучению биологической активности ФК значительно меньше, они относятся в основном к ФК, выделенным из торфа и почвы. Состав и соответственно свойства ФК существенно зависят не только от источника, но и от методики их выделения [15]. Очевидно, что состав и свойства ФК, выделенных из почвы и торфа, в полной мере нельзя проецировать на буроугольные ФК. Изучение буроугольных ФК необходимо для определения перспективных направлений их использования в различных отраслях промышленности с учетом особенностей химического и структурно-группового состава.

Цель данной работы – изучение структурно-группового состава и биологической активности фульвокислот, выделенных из бурых углей.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был выбран бурый уголь Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС), его естественно-окисленная форма (БУТСО) и бурые угли с различных участков Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ30 и БУТ31).

ГВ выделяли согласно [16] обработкой измельченного бурого угля (помол менее 0.2 мм) 1%-ным водным раствором NaOH на кипящей водяной бане в течение 2 ч с последующим отделением твердого остатка непрореагировавшего угля. ГК отделяли от ФК осаждением путем подкисления раствора ГВ соляной кислотой до pH 1–2. Отфильтрованный осадок ГК промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при 90°C до постоянного веса. Фульвокислоты выделяли в виде порошка путем экстрагирования из водного солянокислого раствора *н*-бутанолом с последующей отгонкой экстрагента и сушкой ФК в вакуум-сушильном шкафу в соответствии со схемой (рис. 1) [17]. О завершении процесса экстракции судили по достижению постоянства показателя преломления (п.п.) водной фазы на значении $n = 1.343$ при 20°C (дистиллированной воды – 1.333, *н*-бутанола – 1.399). Показатель преломления контролировался на рефрактометре ИРФ-454. Спектры ^{13}C ЯМР (*CPMAS*) высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе "*Bruker Avance* III 300 *WB*" при частоте 75 МГц и с частотой вращения образца 5 кГц. Использовалась методика кросс-поляризации с вращением под "магическим" углом (*CPMAS*).

Запись ИК-спектров проводилась в сухом KBr на ИК-Фурье -спектрофотометрах "ИНФРАЛЮМ ФТ-801" при разрешении 4 см$^{-1}$ с накоплением 64 сканов в диапазоне 4000–500 см$^{-1}$. С целью снижения влияния молекулярной воды на интенсивность полосы поглощения в этой области исследуемые образцы предварительно высушивались до постоянной массы, KBr прокаливался (соотношение KBr : образец = 200:1). Интерпретация спектров проводилась, согласно литературным источникам [18, 19].

Оценку биологической активности ФК проводили по ГОСТ 12038-84 и 54221-2010 [20, 21].

Обработку семян пшеницы сорта "Ирень" проводили водными растворами ФК концентрации 0.00038 и 0.00025%, которые готовили путем разбавления дистиллированной водой раствора ФК (концентрации 0.6–1.4%). Выбор концентраций ФК основан на результатах предварительных экспериментов. Семена пшеницы проращивали при постоянной температуре 20°C в темноте в специальных растильнях-лотках. Биологическую активность ФК оценивали по величине интегрального индекса фитоактивности (ИФ) с учетом трех тест-функций [22]: энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). Величина ИФ – обобщающий индекс, отражает отклонения от контроля и вычисляется как средняя величина суммы по-

Рис. 1. Схема выделения ФК из водного солянокислого раствора (п.п. – показатель преломления).

казателей ЭП, ДК и ВП, выраженная в долях единицы:

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

где ЭП, ДК и ВП – средние величины по трем лоткам.

Повторность эксперимента трехкратная: 3 лотка по 50 семян пшеницы для каждого вида ФК и столько же при смачивании дистиллированной водой (контроль, ИФ = 1.0). ЭП, ВП и ДК, а также количество корней (КК) замеряли на 7-е сутки. Относительная ошибка во всех экспериментах составляла 3–5% для уровня значимости $\alpha = 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные технического и элементного анализа образцов исходных углей, гуминовых и фульвокислот, выделенных из гуматов натрия. Наименьший выход гуминовых веществ характерен для бурого угля Тисульского месторождения (БУТС): ГК – 22%, ФК – ~0.1%. Наибольший выход ГВ характерен для этого же угля в окисленной форме (БУТСО): ГК – 61%, ФК – 9% на *daf* угля. ФК, выделенные из всех образцов углей, отличаются от ГК более низким содержанием углерода и более высоким суммарным содержанием гетероатомов (кислорода, азота и серы). Полученные данные элементного анализа образцов ФК и ГК, выделенных из бурых углей, согласуются с результатами исследования стандартных образцов ФК и ГК торфа *(PahokeePeat*) и почвы *(ElliottSoil*) международного гуминового общества *IHSS* [23] и с усредненными результатами более двухсот образцов этих кислот торфа, почвы, природных вод и донных отложений [24]. Увеличение содержание гетероатомов (O, N и S) в ФК обеспечивается преимущественно за счет высокого содержания кислорода [23].

Для ИК-спектров поглощения исходных углей, ГК и ФК (рис. 2–4) характерно наличие интенсивной полосы поглощения в интервале частот 3500–3400 см$^{-1}$ – валентные колебания водородосвязанных O–H-групп; 2920–2960 и 2870 см$^{-1}$ – валентные колебания CH_3- и CH_2-групп; 1700–1740 см$^{-1}$ – валентные колебания C=O кислот; 1100–1040 см$^{-1}$ – C–O спиртов, эфиров. Полоса поглощения 1620 см$^{-1}$ относится к колебаниям ароматических C=C-связей. В этой области могут поглощать связи C=C, образующие линейную систему сопряжения, но нельзя полностью исключить колебания карбонильной группы C=C=O, включенной в систему сопряжения. На наличие ароматических структур указывает полоса поглощения в области 1460 см$^{-1}$, которая может перекрываться полосой поглощения деформационных колебаний CH_2-группы.

В отличие от ИК-спектров исходных углей для спектров ГК и ФК свойственно присутствие более интенсивных полос при частоте 1710 см$^{-1}$ – валентные колебания C=O-связи карбоновых кислот и 1240 см$^{-1}$ – валентные колебания C–O-свя-

Таблица 1. Технический и элементный анализ исходного угля, ГК и ФК, %

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O + N + S)^{daf}$	Выход, %
БУТС							
Уголь	8.3	10.3	48.3	61.4	5.1	33.5	
ГК	6.1	1.1	–	56.3	5.1	38.6	22.1
ФК	1.48	12.35	–	43.15	6.03	50.82	~0.1
БУТСО							
Уголь	10.0	43.5	–	69.3	6.0	24.7	
ГК	10.6	10.9	–	59.7	6.2	34.1	60.9
ФК	1.85	6.56	–	40.64	5.22	54.14	9.6
БУТ 30							
Уголь	21.5	26.7	71.5	66.7	8.5	24.8	
ГК	0.6	20.5	–	61.6	8.6	29.8	38.0
ФК	1.4	3.4	–	48.0	4.8	47.2	2.3
БУТ 31							
Уголь	9.1	21.5	64.4	63.7	5.9	30.4	
ГК	0.7	13.4	–	53.2	10.5	36.3	38.5
ФК	1.3	4.0	–	50.0	5.4	44.6	4.4

Примечание. Показатель *daf* – сухое беззольное состояние образца; W^a – влага аналитическая по ГОСТ Р 52917-2008; A^d – зольность на сухую пробу по ГОСТ 11022-95; V^{daf} – содержание летучих веществ по ГОСТ 6382-2001; C^{daf}, H^{daf} – содержание элементов по ГОСТ 2408.1-95; $(O + N + S)^{daf}$ – по разности; выход свободных кислот по ГОСТ 9517-94. Погрешность измерений – не более 2%.

зи карбоновых кислот, сложных эфиров и O–H-связи фенолов (рис. 2–4). Более интенсивные полосы в спектрах фульвокислот в области 2960 и 2870 см$^{-1}$, 1730 и 1240 см$^{-1}$ свидетельствуют о преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов с преобладанием карбоновых кислот, спиртов и эфиров.

В табл. 2 приведены данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии (CP/MAS) исследуемых образцов углей и выделенных из них ГК и ФК. Параметр $f_{ar/al}$ (аро-

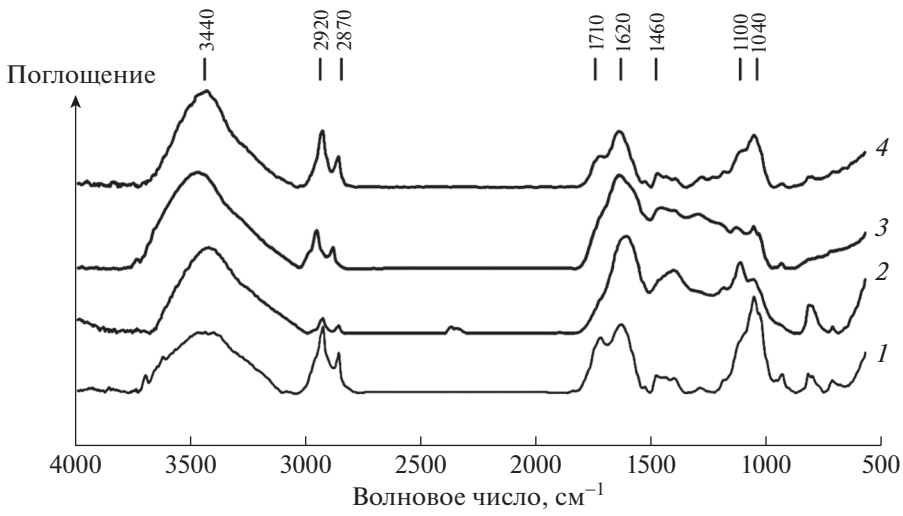


Рис. 2. ИК-спектры бурых углей: *1* – БУТ 30, *2* – БУТСО, *3* – БУТС, *4* – БУТ 31.

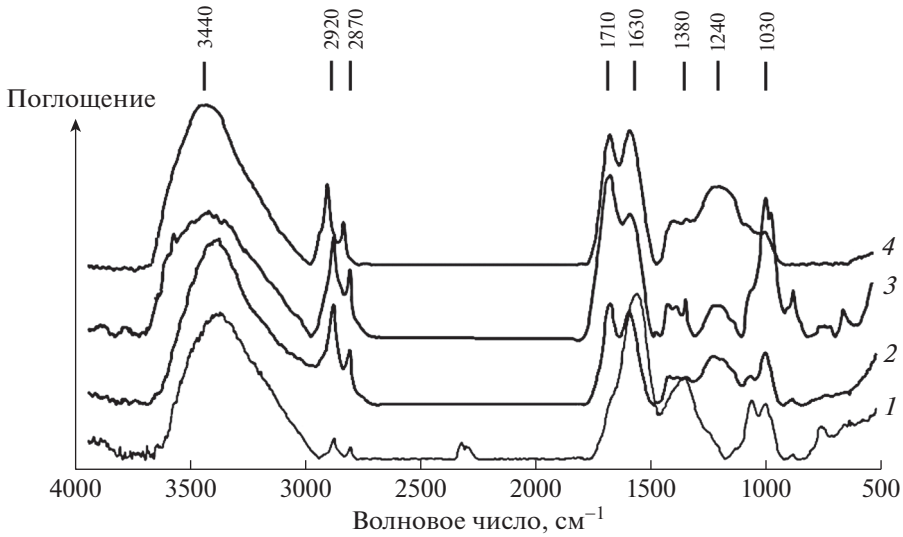


Рис. 3. ИК-спектры ГК: *1* – БУТСО; *2* – БУТ 31; *3* – БУТ 30; *4* – БУТС.

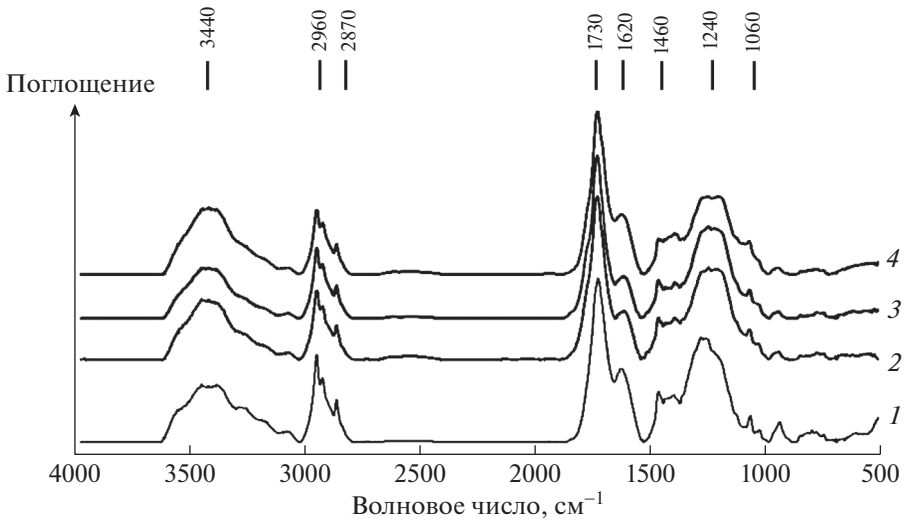


Рис. 4. ИК-спектры ФК: *1* – БУТСО; *2* – БУТ 31; *3* – БУТ 30; *4* – БУТС.

матичность/алифатичность) вычислен по интегральным интенсивностям в соответствующих спектральных областях [25, 26]:

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

По результатам ЯМР-спектроскопии в твердом теле можно заключить, что для ФК свойственно более высокое содержание углерода карбонильных групп C=O (220–187 м.д.), карбоксильных и сложноэфирных групп COOH(R) (187–165 м.д.), алифатического углерода C_{alk} (48–5 м.д.) в сравнении с исходным углем и ГК. Для ГК характерно более высокое содержание ароматического углерода C_{ar} (145–108 м.д.) и $C_{ar\text{-}O}$ (165–145 м.д.). Для всех образцов ФК характерно более низкое соотношение содержания ароматических фрагментов и алифатических ($f_{ar/al}$) по сравнению с ГК (табл. 2).

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, свидетельствующий о положительном влиянии биологической активности гуминовых веществ на урожайность и качество сельскохозяйственных культур. Однако взгляды на природу биологической активности ГВ неоднозначны и противоречивы, нет четкого понимания, какие структурные параметры являются определяющими. Поскольку фульвокислоты отличаются от гуминовых структурно-групповым составом и молекулярной массой, можно

Таблица 2. Интегральные интенсивности спектральных областей в ^{13}C ЯМР-спектрах образцов углей, ГК и ФК, %

Образец	220-187	187–165	165–145	145–108	108–90	90–48	48–5	$f_{ar/al}$
	C=O	COOH (R)	$C_{ar\text{-}O}$	C_{ar}	$C_{O\text{-}alk\text{-}O}$	$C_{alk\text{-}O}$	C_{alk}	
БУТС								
Уголь	0.4	3.2	7.0	54.9	3.3	10.1	21.1	1.79
ГК	1.0	8.2	6.7	51.1	3.4	7.3	22.4	1.75
ФК	4.7	10.0	5.6	14.3	4.5	20.8	40.1	0.30
БУТСО								
Уголь	2.6	6	8.9	31.9	5.4	12.7	30.3	0.84
ГК	3.5	7.4	8.2	31.7	6.3	14.8	26.8	0.83
ФК	5,0	8,6	5,6	16,6	3,5	18,7	42,0	0.34
БУТ 30								
Уголь	1.3	3.9	6.3	20.4	2.4	12.1	53.7	0.39
ГК	1.5	6.4	8.5	26.0	5.2	15.2	37.3	0.59
ФК	4.2	8.6	5.7	13.9	3.8	21.2	42.6	0.28
БУТ 31								
Уголь	1.2	3.4	6.6	24.6	5.5	20.4	38.3	0.48
ГК	2.4	7.6	8.5	25.2	4.2	12.2	39.9	0.60
ФК	4.1	9.4	5.9	14.7	3.8	20.6	41.5	0.31

предположить, что ФК и ГК будут проявлять биологическую активность неодинаково.

Данные исследования биологической активности ФК, выделенных из бурых углей, приведены в табл. 3. Все исследуемые образцы показали положительное влияние по отношению к семенам пшеницы “Ирень”. Для ФК, выделенных из естественно-окисленной формы бурого угля (БУТСО), наблюдается не только максимальный количественный выход (9.6%), но и индекс фитоактивности (1.39). ИФ для выбранных концентраций ФК изменяется в ряду углей: БУТСО > > БУТ31 > БУТ30 >БУТС (рис. 5).

Таблица 3. Биологическая активность ФК из бурых углей

Концентрация раствора ФК, %	ДК, %	ВП, %	ЭП, %	ИФ	КК, %
ФК ГумNa БУТС					
0.00038	94.4	138.6	73.6	1.02	102.1
0.00025	111.1	131.0	89.9	1.10	102.9
ФК ГумNa БУТСО					
0.00038	137.7	189.8	89.9	1.39	102.8
0.00025	151.3	168.6	95.8	1.38	101.8
ФК ГумNa БУТ 30					
0.00038	109.4	157.0	104.2	1.23	111.0
0.00025	113.9	145.0	101.7	1.20	110.2
ФК ГумNa БУТ 31					
0.00038	108.3	147.8	120.7	1.25	99.2
0.00025	133.6	158.9	107.8	1.33	102.4

Примечание. Указан прирост показателей ДК, ВП, ЭП и КК относительно контроля, %.

Основное увеличение ИФ обеспечивается за счет существенного роста показателей ВП (max = = 189.8% для ФК БУТСО, min =131.0% для ФК БУТС) и ДК (max = 151.3% также для ФК БУТСО) (табл. 3). Показатель КК во всех случаях увеличился незначительно. Наибольший прирост показателя КК относительно контроля характерен для ФК БУТ 30 (110.2–111.0%). Среднее количество корней для всех ФК составило 5.1, для контроля 4.9. Следует отметить, что влияние ФК на показатель ЭП (количество проросших семян) проявилось неоднозначно. Угнетающее действие на энергию прорастания семян (ЭП < 95.8%) проявили ФК, выделенные из углей БУТС и БУТСО. Положительное влияние (ЭП = 101.7–120.7%) оказали ФК из углей БУТ 30 и БУТ 31. Фульвокислоты стимулируют прорастание семян, но интенсифицируют поражение их плесневыми грибами, снижая тем самым долю жизнеспособных проростков и приводя к гибели растений [27]. Обработка семян битумными препаратами подавляет развитие гнилей. Наибольший фунгицидный

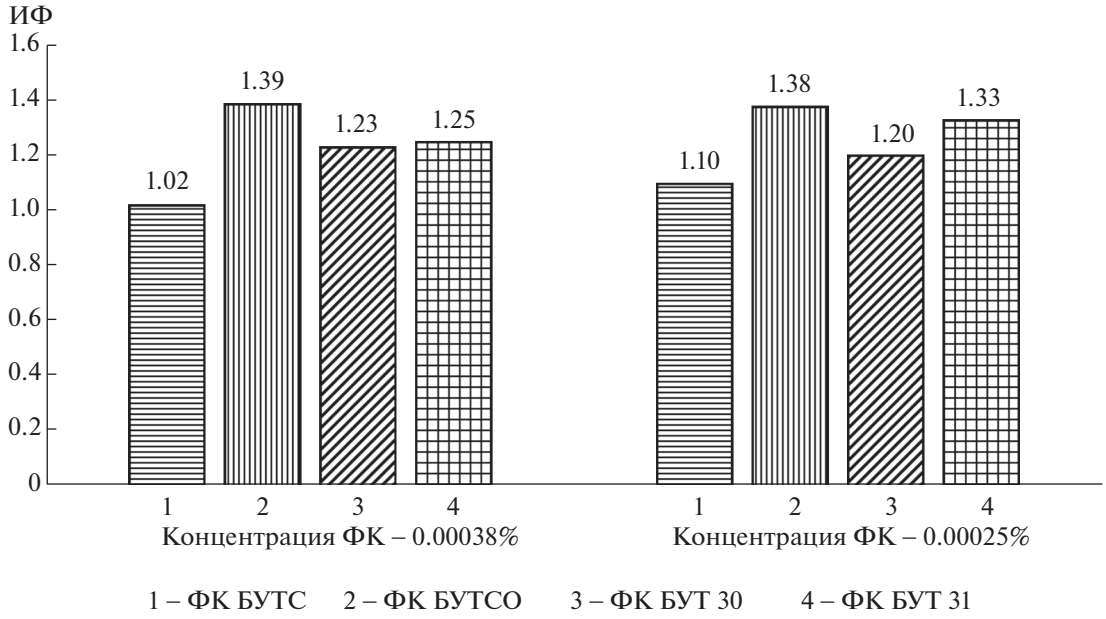


Рис. 5. Индекс фитоактивности (ИФ) фульвокислот из бурых углей.

эффект проявляет фракция смол [27]. Показано [28], что обработка семян пшеницы смолами, выделенными из битума (уголь БУТ), способствует увеличению показателя ЭП до 22%. В данной работе при выделении ГК и ФК не было проведено предварительное дебитуминирование углей БУТ 30 и БУТ 31 (содержание битумов до 16%), поэтому положительное влияние ФК на энергию прорастания семян может быть связано с присутствием примесей битумов, обладающих фунгицидными свойствами.

В работах [29, 30] была исследована биологическая активность гуматов натрия, выделенных из образцов исследуемых углей. Наиболее положительное действие на семена пшеницы оказывают гуматы концентрации 0.005%. Индексы фитоактивности ГумNa (1.14–1.27) сопоставимы с полученными в данной работе ИФ фульвокислот, выделенных из этих же углей, но при более низких концентрациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты технического и элементного анализа, ИК-Фурье и ^{13}С ЯМР (*CPMAS*)-спектроскопии показали, что буроугольные ФК и ГК имеют значимые отличия в химическом и структурно-групповом составе. ФК отличаются высоким содержанием кислородсодержащих алифатических групп, карбоновых кислот и сложных эфиров. Для них характерно более низкое содержание углерода и водорода, ароматических фрагментов и соотношения ароматичность/алифатичность $f_{ar/al}$.

Методом фитотестирования показано, что ФК, выделенные из всех исследуемых образцов бурых углей, проявляют биологическую активность по отношению к семенам пшеницы сорта “Ирень”. Во всех случаях ИФ превышал контроль в среднем от 2 до 40%. Наиболее выраженное стимулирующее влияние ФК проявляют на длину корней и высоту проростков. Присутствие в растворе ФК примесей битумов (для углей БУТ 30 и БУТ 31) оказывает фунгицидный эффект, что обеспечивает превышение показателя ЭП (энергия прорастания семян) над контролем. Это необходимо учитывать при практическом применении фракций буроугольных ГВ.

Полученные данные свидетельствуют о необходимости дальнейшего изучения влияния концентрации, структурно-группового состава фульвокислот, а также механизмов воздействия ФК на биометрические показатели роста растений. Это позволит создать эффективные препараты для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Андроханов В.А., Соколов Д.А., Дугаржав Ж., Исмагилов З.Р.* // ХТТ. 2019. № 3. С. 19. [Solid fuel chemis-

try, 2019. V. 53. № 3. P. 145. https://doi.org/10.3103/S0361521919030121].

2. *Dobbs L.B., Canallas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Peres L.E.P., Azevedo M., Spaccini R., Piccolo A., Facanha A.R.* // Agriculture and Food Chemistry. 2010. V. 58. P. 3681.
3. *Conselvan G.B., Pizzeghello D., Francioso O., Foggia M., Nardi S., Carletti P.* // Plant Soil. 2017. V. 420. P. 119.
4. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
5. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. N.Y.: John Wiley&Sons, 1982. 443 p.
6. *Юшкова Е.И.* Физико-химическая характеристика и биологическая активность биогумуса. Орел: Изд-во ОРАГС, 2007. 140 с.
7. *Berbara R.L.L., García A.C.* // Physiological Mechanisms and Adaptation Strategies in Plants under Changing Enviornoment. N. Y.: Springer Science+Business Media, 2014. V. 1. P. 297.
8. *Steinberg C.E.W., Meinelt T., Timofeyev M.A., Bittner M., Menzel R.* //Environ. Sci. Pollut. Control Ser. 2008. V. 15. P. 28.
9. *Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A.* // Sci. Hortic. 2015. V.196. P. 15.
10. *Kamel S.M., Afifi M.M.I., El-shoraky F., El-Sawy M.M.* // Intern. J. Phytopathology. 2014. V. 3. № 2. P. 101.
11. *Braziene Z., Paltanavicius V., Avizienyte D.* // Environment Res. 2021. V.195. P .110824.
12. *Eyheraguibel B., Silvestre J., Morard P.* // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 4206.
13. *Anjum S.A., Wang L., Farooq M., Xue L., Ali S.* // J. Agron. Crop Sci. 2011. V. 197. P. 409.
14. *Qin Y., Zhu H., Zhang M., Zhang H., Xiang C., Li B.* // Molecules. 2016. V. 21. P. 1363.
15. *Уланкина А.В.* // Почвоведение. 2001. №12. С. 1443.
16. *Тайц Е.М., Андреева И.А.* Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1984. 301 с.
17. *Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Шпакодраев К.М., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р.* // Кокс и химия. 2022. №. 5. С. 33.
18. *Беллами Л.Дж.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
19. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
20. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
21. ГОСТ Р 54221-2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.
22. *Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А.* // Агрохимия. 2012. № 6. С. 50.
23. International Humic Substances Society (https://humic-substances.org/)
24. *Rice J.A., Maccarthy P.* // Org. Geochem. 1991. V. 17. № 5. P. 635.
25. *Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A.* // Geochimicaet Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 947.
26. *Votolin K.S., Zherebtsov S.I., Smotrina O.V.* // Chem. Sustainable Development. 2019. V. 7. № 6. P. 576.
27. *Селянина С.Б., Понаморева Т.И., Ярыгина О.Н., Труфанова М.В., Зубов И.Н.* // Химия растительного сырья. 2020. № 1. С. 293.
28. *Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмагилов З.Р.* // ХТТ. 2022. № 4. С. 11.
29. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Шпакодраев К.М., Исмагилов З.Р.* // ХТТ. 2020. № 4. С. 3. [Solid fuel chemistry, 2020. V. 54. № 4. P. 191. https://doi.org/10.3103/S0361521920040096]
30. *Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р.* // ХИУР. 2020. Т. 28. № 6. С. 544.

EDN: JPTIPE
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 18–24

УДК 544.032.4:552.086

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА СКЛОННОСТЬ УГЛЯ К САМОВОЗГОРАНИЮ

© 2022 г. Е. В. Ульянова[1,*], О. Н. Малинникова[1,], А. И. Докучаева[1,***], Б. Н. Пашичев[1,****]**

[1] *ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр имени Н.В. Мельникова РАН (ИПКОН РАН), 111020 Москва, Россия*

**e-mail: ekaterina-ulyanova@yandex.ru*

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

****e-mail: ana.anastasia2015@yandex.ru*

*****e-mail: borisnik-pa@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.
После доработки 11.07.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Образцы ископаемого угля, отобранные в Печерском бассейне, исследовались с определением химической активности угля при сорбции кислорода *U*(*25*), термической устойчивости молекулярной структуры угля (методом ТГА) и неоднородности их микроструктуры методом расчета пространственной “энтропии – сложности”. Установлено, что заключение о самовозгораемости углей по значениям показателя *U*(*25*), близким к критерию, разграничивающему угли, склонные и не склонные к самовозгоранию, может быть ошибочным. Более надежным является термографическое исследование углей, позволяющее по анализу термограмм в диапазоне температур 130–250°C выделить образцы углей, склонные к самовозгоранию. Анализ цифровых изображений поверхности углей, полученных с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа при 1000-кратном увеличении, показал, что склонность углей к самовозгоранию зависит от упорядоченности их микроструктуры, что является ключевым фактором, определяющим эту склонность.

Ключевые слова: *ископаемый уголь*, *самовозгорание*, *термогравиметричекий анализ*, *цифровые изображения поверхности угля*, *энтропия*, *сложность*

DOI: 10.31857/S0023117722060093

ВВЕДЕНИЕ

Окисление угля при низких температурах вызывает самонагрев и провоцирует самовозгорание, что создает серьезные проблемы для угольной промышленности, а также существенно удорожает стоимость угля [1–13].

Известно, что изучением самовозгорания углей ученые начали заниматься еще в конце 19-го века [1, 4, 5]. Несмотря на большое число исследований, существующие знания все еще не позволили создать метод прогноза самовозгорания углей, полностью удовлетворяющий требованиям угольной промышленности [13–17]. Преобладавшая ранее пиритная теория самовозгорания углей и углистых пород утверждала, что включения пирита в составе глинистых минералов угля и пород, при взаимодействии с кислородом воздуха и воды, переходят в сульфат железа со значительным выделением тепла, под действием которого и происходит разогрев угольного вещества. Однако с этих позиций удавалось объяснить не все случаи самовозгорания, и пиритная теория была признана несостоятельной [5, 6]. Утверждение, что самовозгорание угля обязано только присутствию пирита, в настоящее время отвергается многими авторами, но факт того, что присутствие мелкодисперсного пирита в угле повышает его склонность к самовозгоранию, установлен экспериментально [5–7].

Самонагрев угля начинается тогда, когда количество кислорода, получаемое углем из воздуха, оказывается достаточным для поддержания реакции между углем и кислородом. Так как поглощение кислорода углем происходит с выделением тепла, а из-за низкой теплопроводности угля тепло, получаемое в этом процессе, недостаточно рассеивается, температура угля повышается [8–13].

Несомненно, что самонагревание вызывается окислением угля и накоплением выделяющегося при этом тепла, однако конкретные условия и механизм этого процесса еще недостаточно ясны, поэтому до сих пор нет надежного метода прогноза, позволяющего с уверенностью предсказать и

Таблица 1. Результаты технического анализа и значений химической активности углей

Номер образца	Наименование шахты, пласта	$U(25)$, см^3/г ч	V^{daf}, %	A^{daf}, %	W^a, %
1	Комсомольская, Четвертый	0.019	28.65	7.11	1.34
2	Комсомольская, Четвертый	0.020	28.56	7.45	1.17
3	Комсомольская, Четвертый	0.024	30.06	17.07	2.02
4	Воргашорская, Мощный	0.036	31.94	5.46	2.60
5	Воргашорская, Мощный	0.042	30.36	5.70	2.03
6	Воргашорская, Мощный	0.037	32.18	5.03	2.05
7	Воргашорская, Мощный	*0.024*	31.46	6.11	2.13
8	Воргашорская, Мощный	0.031	30.12	5.38	2.26

предотвратить самонагревание и самовозгорание углей. Промышленная практика показывает, что в большинстве случаев пожары в шахтах и на складах обнаруживаются неожиданно [8].

В работах [12, 15–20] сделана подробная оценка методов прогноза самовозгорания угля. Большинство этих методов обеспечивает относительно надежные результаты, но, зачастую, только для определенных месторождений и конкретных типов угля. То же относится и к нормативному методу определения склонности углей к самовозгоранию по их химической активности по поглощению кислорода [21], особенно при значениях показателей активности, близких к критическому значению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В нашей работе нормативный метод определения склонности угля к самовозгоранию, основанный на его окислении молекулярным кислородом в статических изометрических условиях, основанный на разработках В.С. Веселовского и соавт. [21] использовался для предварительного определения склонности углей к самовозгоранию. Сущность метода заключается в измерении скорости сорбции кислорода углем, определяемой по уменьшению концентрации кислорода в сорбционном сосуде и расчете показателя химической активности угля по сорбции кислорода $U(25)$. В соответствии с нормативным документом [21] угли считаются малоопасными по самовозгораемости, если значение $U(25)$ менее 0.025 см^3/г ч, опасными при значениях $U(25)$ в интервале 0.025–0.050, и весьма опасными – при $U(25)$ более 0.050 см^3/г ч.

Кроме того, определялось изменение массы углей при термогравиметрическом анализе и оценивалась неоднородность их микроструктуры методом расчета “энтропии–сложности”.

Метод анализа термической устойчивости молекулярной структуры угля. Изменения в угольных образцах при нагревании исследовались на термогравиметрическом анализаторе *TGA*-701 фирмы *Leco*. Метод термического анализа (ТГА) дает возможность получить сравнительные показатели исследуемых материалов одного класса, поэтому он успешно применяется при исследовании угольной структуры [22–26]. Сущность метода заключается в определении потери массы Δm исследуемой навески угля и скорости потери массы $\Delta m/\Delta t$ при нагревании угля с постоянной скоростью. Методика исследования угольных образцов на *TGA*-701 описана в работе [28].

Метод расчета пространственной “энтропии–сложности”, подробно описанный в работах [27–29], позволяет исследовать пространственную текстуру углей по цифровым изображениям их поверхности, полученным на растровом сканирующем электронном микроскопе *Jeol JSM*-6610*LV*, работающем в режиме регистрации вторичных электронов. Все анализируемые цифровые сканерные изображения получены при 1000-кратном увеличении, которое является наиболее информативным для проводимого исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались пробы каменных углей, отобранные из ш. “Комсомольская”, пл. Четвертый и ш. “Воргашорская”, пл. Мощный, АО “Воркутауголь”. Результаты технического анализа угля и лабораторного определения нормативным методом показателя химической активности по сорбции кислорода $U(25)$ этими углями представлены в табл. 1.

Исходя из полученных значений $U(25)$, образцы с номерами 1–3, 7 следует отнести к малоопасным углям по самовозгоранию ($U(25)$ менее 0.025 см^3/г ч), а образцы 4–6, 8 к опасным ($U(25)$ больше 0.025 см^3/г ч) [21]. Соответственно, для

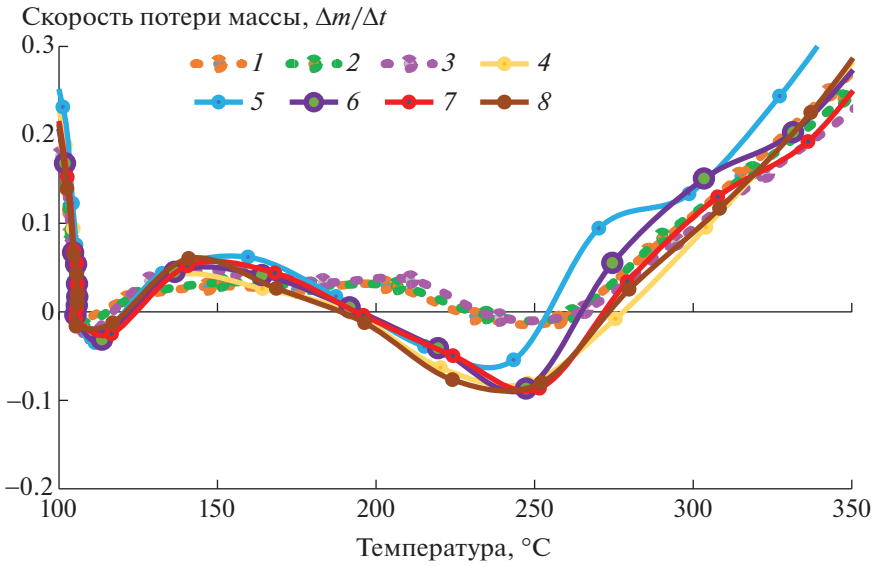


Рис. 1. Зависимость скорости потери массы в единицу времени $\Delta m/\Delta t$ (%/с) от температуры.

дальнейших исследований образцы углей были разделены на две группы: несклонные (№ 1–3, 7) и склонные к самовозгоранию (№ 4–6, 8).

Термогравиметрический анализ. Все образцы углей исследовались в термогравиметрическом анализаторе при нагревании до 1000°С (навеска в 1 г). Так как на процесс разложения угля при нагревании значительное влияние оказывают условия проведения экспериментов [22], повышение температуры проводилось с фиксированной скоростью – 10°С/мин, в окислительной среде (на воздухе), потеря массы угля определялась в процентах по отношению к первоначальной. Для исследования процесса самовозгорания углей интересным является область низких температур, поэтому был выделен результат нагревания в интервале температур от 100 до 300°С.

Температурная зависимость скорости потери массы углем в единицу времени, представленная на рис. 1, показывает, что процесс разложения углей происходит с разной скоростью на различных температурных участках. Так, образцы углей № 4–8 показывают большую скорость потери массы ($\Delta m/\Delta t$) в интервале температур 130–150°С, чем несклонные к самовозгоранию образцы № 1–3. При дальнейшем повышении температуры, начиная с 150°С, значения $\Delta m/\Delta t$ образцов № 4–8 уменьшаются, опускаясь в отрицательную область в интервале температур 200–250°С, происходит набор массы образцов.

Различие в поведении углей, склонных и несклонных (согласно исследованию по нормативной Инструкции [21]) к самовозгоранию, при повышении температуры от 100 до 300°С проявляется и на графиках потери массы Δm углями. Угли, склонные к самовозгоранию в интервале температур 200–250°С, активно окисляются, что видно по увеличению массы образца (рис. 2, б) в сравнении с несклонными к самовозгоранию углями (рис. 2, а), причем образец № 7 также активно набирает массу, как и склонные к самовозгоранию угли. Численные значения изменения массы образцов представлены в табл. 2. Видно, что в углях № 4–8 за счет окисления увеличение массы образца происходит, как минимум, на порядок больше, чем у углей № 1–3, которые отнесены к углям, не склонным к самовозгоранию, в соответствии с [21]. Причем уголь № 7 со значением $U(25) = 0.024$ (неопасное по самовозгоранию) при термографическом анализе показал изменения массы, аналогичные углям, склонным к самовозгоранию, в отличие от угля № 3, который при том же значении $U(25)$ разлагался при нагревании как несклонный к самовозгоранию (рис. 2).

Также следует отметить, что в углях, склонных к самовозгоранию, процесс окисления начинается при заметно меньших температурах, уже после

Таблица 2. Максимальный прирост массы Δm при окислении

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Δm, %	0.036	0.014	0.02	0.249	0.339	0.366	0.402	0.448

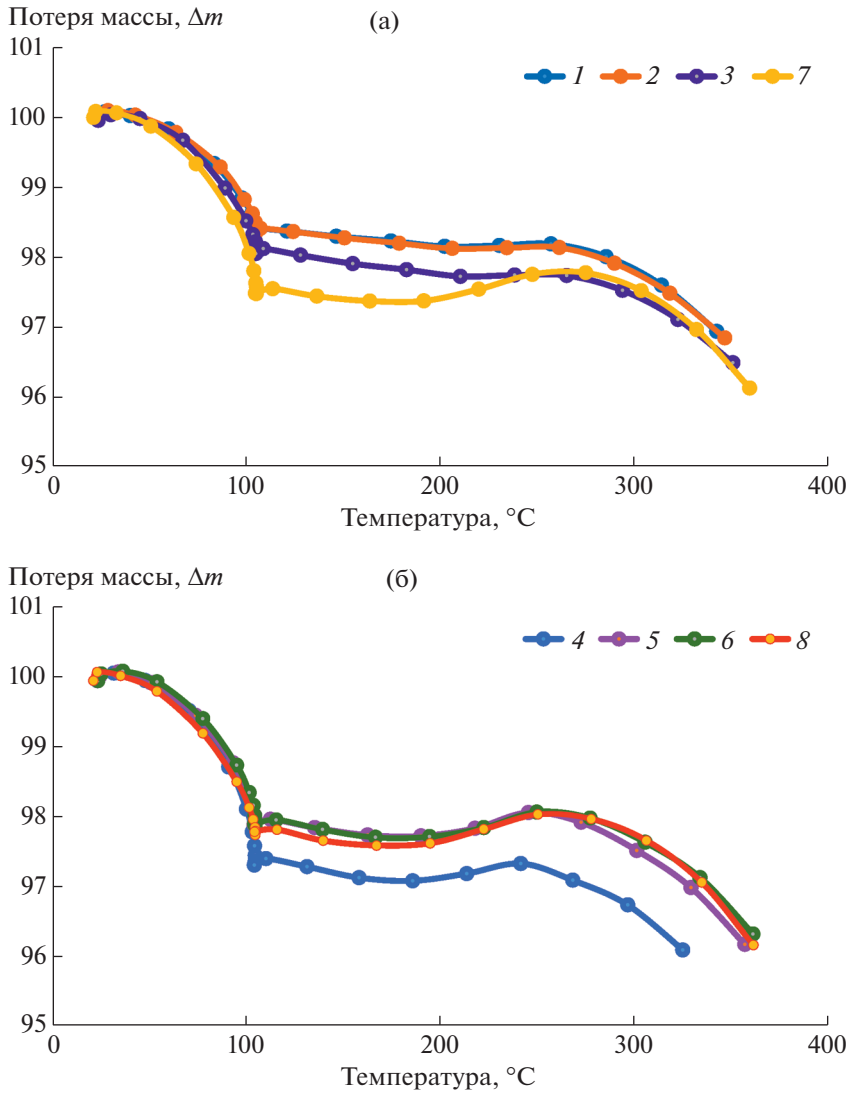


Рис. 2. Изменение массы угольных образцов (Δ*m*, %) при повышении температуры несклонных (а) и склонных к самовозгоранию (б).

160°С (табл. 3), и со значительно большей интенсивностью, что хорошо видно визуально на зависимостях, представленных на рис. 1, 2 и в табл. 3.

Для уточнения причин различного поведения образцов № 3 и 7 при нагревании, показавших одинаковые значения химической активности, определенных в соответствии с [21], но разные термограммы при нагревании, были проведены дополнительные исследования неупорядоченности микроструктуры всех углей методом построения диаграмм “энтропия–сложность”.

Таблица 3. Температура начала процесса окисления в углях (*T*)

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
T, °С	202	206	210	187	191	168	164	168

Метод диаграмм “энтропия–сложность”. Полученные цифровые изображения поверхности углей позволяют оценить степень упорядоченности их микроструктуры, используя метод расчета и построения диаграмм “энтропия–сложность”, основываясь на шиарлет-преобразовании данных цифровых изображений. В работе [27] показано, что нулевая энтропия и сложность соответствуют полностью регулярной структуре, а высокая энтропия и нулевая сложность – полностью случайному пространственно независимому шуму в структуре угля. Для расчетов использована программа “Shearlexity” [27] определения статистических энтропии и сложности на основе расхождения Йенсена–Шеннона между наблюдае-

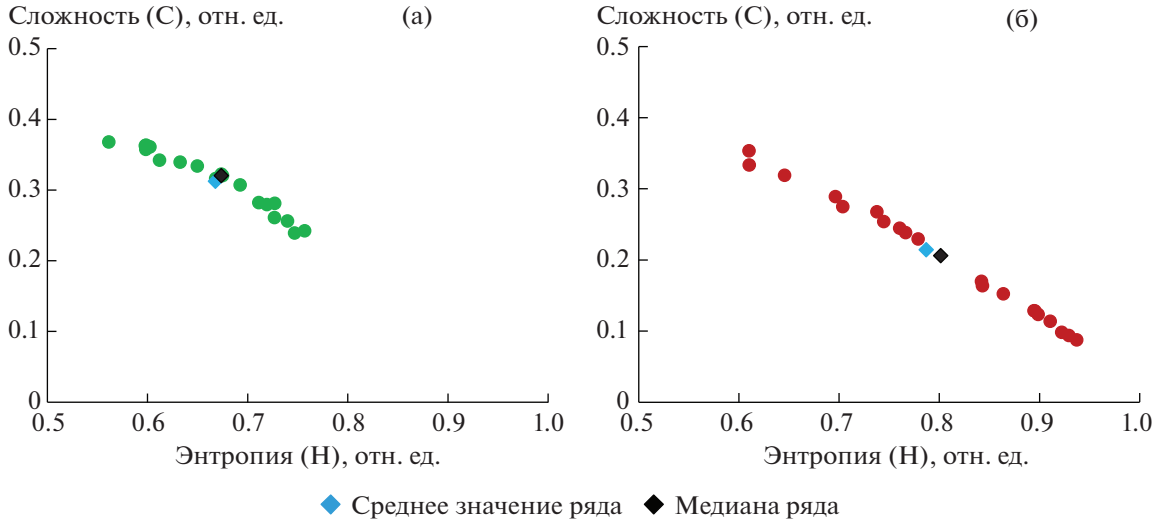


Рис. 3. Диаграммы “энтропия–сложность” для образцов углей № 3 (а) и № 7 (б); *U*(*25*) равно 0.024 см^3/г ч для обоих образцов.

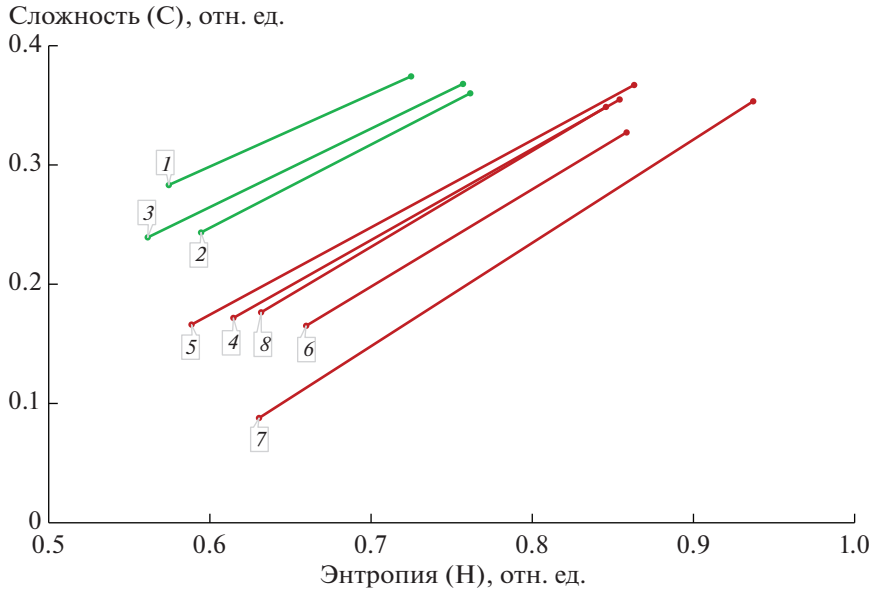


Рис. 4. Диапазон разброса значений энтропии и сложности для исследуемых углей, склонных к самовозгоранию (красные линии) и не склонных (зеленые).

мым и равновероятным распределением коэффициентов разложения шиарлет-данных, которыми описывалось исходное изображение [27–29]. Расчет значений энтропии и сложности выполнялся в каждом пикселе изображения, и затем определялись средние значения по всему снимку. На каждом образце, согласно методике, делалось от 30 до 40 снимков.

На рис. 3 приведены диаграммы “энтропия–сложность” для образцов углей № 3 (рис. 3,а) и № 7 (рис. 3,б), показывающие, что разброс значений энтропии *H* и сложности *C* для угля № 7 намного больше, чем для угля № 3, что говорит о большой неоднородности структуры угля № 7. Видимо, именно неоднородность микроструктуры образца № 7 явилась причиной такого же активного окисления этого угля при повышении температуры, как и углей № 4–6, 8, что позволило отнести его также к склонным к самовозгоранию углям.

Такие же диаграммы были получены для всех углей. По рассчитанным значениям энтропии и

сложности на диаграммах, для каждой выделенной группы углей были найдены диапазоны разброса энтропии и сложности (см. рис. 4).

Получено, что для углей, не склонных к самовозгоранию, диапазон значений энтропий *H* небольшой, примерно 0.2 отн. ед., тогда как для углей, склонных к самовозгоранию, диапазон значений составляет примерно 0.4 отн. ед. Из рис. 4 видно, что структура углей, склонных к самовозгоранию, представляет собой сочетание участков как со сравнительно упорядоченными элементами структуры (диапазон значений *H* от 0.5 до 0.6 отн. ед.), так и значительно более хаотично организованными структурными элементами (изменение значений *H* от 0.6 до 0.9 отн. ед.).

При хаотичной организации микроструктуры угля повышается его удельная поверхность и контакт угля с кислородом происходит на большей площади, также возможна и лучшая доступность к разупорядоченным элементам угля вблизи поверхности. Эти факторы, видимо, и способствует самовозгоранию. Угли, не склонные к самовозгоранию, обладают заметно более однородной микроструктурой.

ВЫВОДЫ

Угли, отличающиеся разной склонностью к самовозгоранию, характеризуются разной степенью упорядоченности их микроструктуры и различным поведением при нагревании в интервале температур от 100 до 250°C. В углях, склонных к самовозгоранию, процесс окисления начинается при заметно меньших температурах и происходит со значительно большей интенсивностью, причем склонные к самовозгоранию угли поглощают на порядок больше кислорода в условиях доступа воздуха.

Ключевым фактором в развитии процесса самовозгорания, на наш взгляд, может являться разная степень упорядоченности микроструктуры угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Печук И.М., Маевская В.М.* Эндогенные пожары в Донецком бассейне. М.: Углетехиздат, 1954. 276 с.
2. *Линденау Н.И., Маевская В.М., Крылов В.Ф.* Физические основы самовозгорания угля и руд. М.: Недра, 1977. 320 с.
3. *Саранчук В.И., Баев Х.А.* Теоретические основы самовозгорания угля. М.: Недра, 1976. 151 с.
4. *Игишев В.Г.* Борьба с самовозгоранием угля в шахтах. М.: Недра, 1987. 177 с.
5. *Глузберг Е.И., Гращенков Н.Ф., Шалаев В.С.* Комплексная профилактика газовой и пожарной опасности в угольных шахтах. М.: Недра, 1988. 181 с.
6. *Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф.* Структура ископаемых углей и их способность к окислению. К.: Наук. думка, 1980. 168 с.
7. *Зборщик М.П., Осокин В.В.* Предотвращение самовозгорания горных пород. К.: Техника, 1990. 165 с.
8. *Пашковский П.С.* Разработка способов прогноза и предотвращения эндогенных пожаров в глубоких шахтах: Автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.26.01 / Донецк: Донецк. политех. ин-т, 1992. 40 с.
9. *Ворошилов С.П., Ворошилов Я.С., Ворошилов А.С., Уварова В.А.* // Вестн. НЦ ВостНИИ. 2008. № 2. С. 68.
10. *Голынская Ф.А.* // ГИАБ. 2013. № 9. С. 183.
11. *Захаров Е.И., Качурин Н.М., Малахов Д.Д.* // Изв. ТулГУ. 2013. № 2. С. 42.
12. *Северина В.А., Тимофеев С.С.* // XXI век. Техносферная безопасность. 2020. № 5(2). С. 187. https://doi.org/10.21285/2500-1582-2020-2-187-197
13. *Суксова С.А., Тимофеева Ю.В., Долкан А.А., Попов Е.В.* // Вестн. Евразийской науки. 2021. № 1. https://esj.today/PDF/19NZVN121.pdf (доступ свободный). [The Eurasian Scientific Journal (online). 2021. № 1(13). Available at: https://esj.today/PDF/19NZVN121.pdf (in Russian)].
14. *Lu W., Cao Y.J., Tien J.C.* // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2017. V. 27. № 5. P. 839. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.07.018
15. *Onifade M., Genc B.* // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2018. V. 28. № 6. P. 933. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.05.013
16. *Onifade M., Genc B.* // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2020. V. 30. № 3. P. 303. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.03.001
17. *Pan R., Li C., Yu M., Xiao Z., Fu D.* // Fuel. 2020. V. 261. № 1. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116425
18. *Zhou B., Wu J., Wang J., Wu Y.* // Process Safety and Environmental Protection. 2018. V. 119. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.011
19. *Onifade M., Genc B., Carpede A.* // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2018. V. 28. № 4. P. 649. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.05.012
20. *Wang X.* Spontaneous Combustion of Coal. Characteristics, Evaluation and Risk Assessment. CH: Springer, 2020. 240 p.
21. Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию. Введена приказом № 151 от 29 апреля 1998 г. Минтопэнерго РФ от 29 апреля 1998 г. № 151. М., 1998.
22. *Феоктистов А.В., Якушевич Н.Ф., Страхов В.М., Селянин И.Ф., Модзелевская О.Г.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 58, № 11. С. 837. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-11-837-845
23. *Mohalik N.K., Lester E., Lowndes I.S.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2021. № 143. P. 185. https://doi.org/10.1007/s10973-019-09237-x
24. *Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н., Пуревсурен Б., Авид Б.* // ХТТ. 2021. № 1. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 1, p. 3–10.

https://doi.org/10.3103/S0361521921010031]
https://doi.org/10.31857/S0023117721010035

25. *Исламова С.И., Тимофеева С.С., Хаматгалимов А.Р., Ермолаев Д.В.* // ХТТ. 2020. № 3. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 154–162.
https://doi.org/10.3103/S0361521920330010]
https://doi.org/10.31857/S0023117720030044

26. *Янковский С.А., Кузнецов Г.В.* // ХТТ. 2019. № 1. С. 26. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 1, p. 22–28.
https://doi.org/10.3103/S0361521919010087]
https://doi.org/10.1134/S0023117719010080

27. *Brazhe A.* // Physical Review E 97. 2018. V. 97. № 6. P. 061301(7).
https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.061301

28. *Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н.* // ГИАБ. 2020. № 2. С. 71.
https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-2-0-71-81

29. *Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н., Малинникова Е.В.* // ФТПРПИ. 2019. № 5. С. 10. [Journal of Mining Science, 2019, vol. 55, no. 5, pp. 701–707.
https://doi.org/10.1134/S1062739119056063]
https://doi.org/10.15372/FTPRPI20190502

EDN: MFYLXC
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 25–29

УДК 552.57:553.3.072

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МЕТАЛЛОНОСНОСТИ УГЛЕЙ САХАЛИНА

© 2022 г. В. И. Вялов[1,2,*], А. В. Наставкин[2,], Е. П. Шишов[1,***]**

[1] *ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, 199106 Санкт-Петербург, Россия*

[2] *ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", 344006 Ростов-на-Дону, Россия*

**e-mail: vladimir_vyalov@vsegei.ru*

***e-mail: nastavkin@sfedu.ru*

****e-mail: evgeny_shishov@vsegei.ru*

Поступила в редакцию 07.06.2022 г.
После доработки 26.07.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Проведено изучение уровней концентраций ценных элементов-примесей в углях ряда месторождений Сахалина. Установлено, что все изученные месторождения являются потенциально промышленно металлоносными в отношении Sc, REE, Cs, Rb, Sr. Для Новиковского германий-угольного месторождения (участки Восточный 1, Резервный) выявлен широкий спектр ценных металлов с минимальными промышленными концентрациями: Ge, Sc, Mo, Y, W, Cs, Rb, Sr, Sb. Выполнена оценка прогнозных ресурсов ценных металлов этого месторождения, сделан вывод о крупном ресурсном потенциале ценных металлов в углях Сахалина.

Ключевые слова: *уголь*, *металлоносность*, *промышленно*, *потенциально ценные микроэлементы*, *элементы-примеси*, *концентрация*

DOI: 10.31857/S0023117722060123

ВВЕДЕНИЕ

Сахалинская область – крупный угледобывающий регион России с добычей около 10 млн т бурых и каменных углей (в соотношении примерно 2 : 1), запасами углей около 2.6 млрд т (примерно в равном соотношении бурых и каменных). Однако только одно Новиковское месторождение разрабатывалось на германий. Отсюда понятие "металлоносные угли" должно связываться с потенциальной возможностью их промышленного использования для рентабельного извлечения металлов, содержащихся в них на достаточных для этого уровнях концентраций. Рационально провести исследование металлоносности углей Сахалина и на другие ценные элементы, используя следующий подход: если эти элементы имеют в углях концентрации, достигающие или превышающие так называемые минимальные промышленные содержания тех или иных элементов в специальных типах промышленных руд [1], тогда они должны подлежать количественной оценке и, соответственно, их ресурсы должны быть обязательно оценены и учтены.

Ранее [2] для Новиковского месторождения уже были установлены в угольной золе промышленные содержания *REE* (в пересчете на оксиды), Rb_2O, Cs_2O, SrO. С.И. Арбузовым и соавт. [3] изучалась геохимия семи редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в сахалинских углях. В.П. Нечаевым и соавт. [4] такие работы проводились по Горнозаводскому месторождению, но лишь по одной пробе.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Авторами статьи проведено опробование углей Новиковского (82 пробы), а также других месторождений (Углегорское, Лопатинское, Макаровское, Горнозаводское, Вахрушевское, Первомайское, Солнцевское, Тихоновичское, Най-Найское, по которым было отобрано еще 117 проб).

Микроэлементный состав образцов определен и изучен в основном с использованием: 1) масс-спектрометрии, атомно-эмиссионного метода с индуктивно-связанной плазмой (*ICP AES*, сплавление), в том числе по углям – по специальной методике, позволяющей избежать потерь элементов-примесей традиционным (путем озоления) способом пробоподготовки для анализа методом *ICP MS* (полное кислотное выщелачивание); анализы производились в ЦЛ ФГБУ "ВСЕГЕИ" под руководством Г.А. Олейниковой; 2) углепетрографии (в Углепетрографической лаборатории ФГБУ "ВСЕГЕИ", аналитик Г.М. Волкова);

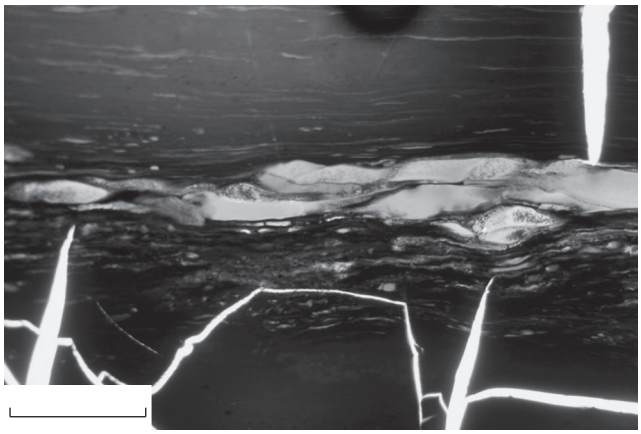


Рис. 1. Новиковское месторождение. Пласт II. Коллинит, в центре – скопление резинита (светло-серый). Проходящий свет. Увеличение 70.

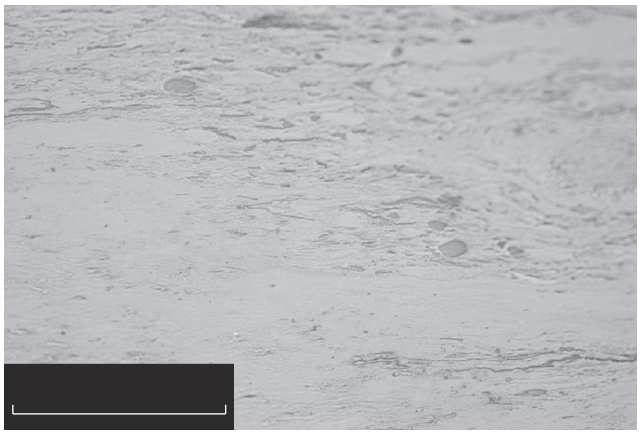


Рис. 2. Новиковское месторождение. Пласт II. Коллинит (основная масса) со спорринитом, обрывками кутинита и резинитом (темно-серые). Отраженный свет. Увеличение 70.

3) электронной микроскопии (в ЦКП “ЦИМС” ЮФУ, аналитик Ю.В. Попов).

Исходными аналитическими данными стали результаты анализов углей Новиковского месторождения, а также проб углей других указанных месторождений Сахалина.

Методика оценки состояла в сравнении и оценке полученных аналитических результатов с минимальными промышленными содержаниями ценных элементов [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Согласно вещественно-петрографической классификацией углей ВСЕГЕИ [5], изученные угли месторождений Сахалина относятся к классу гелитолитов с повышенным содержанием мацералов группы витринита (от 81 до 99%) и принадлежат к различным типам гелитов (ультрагелиты, гелиты и липоидо-гелиты, липоидо-фюзинито-гелиты), что благоприятно для концентрирования германия и сопутствующих ему ценных металлов [6]. Содержание мацералов группы инертинита не превышает 12%, обычно 2–3%, липоидные компоненты содержатся в количестве 3–13%, редко выше, водоросли в незначительном количестве. На рис. 1 и 2 показан петрографический состав углей Новиковского месторождения.

Среди минеральных компонентов преобладает тонкодисперсно-глинистое вещество, пирит, кварц, халцедон, сидерит, эпигенетический кальцит, а также пирокластический материал [7]. Результаты электронной микроскопии пробы тяжелой (1.6 и более г/см^3) фракции угля Новиковского месторождения, энергетический спектр образующих ее элементов, полученный на ЭДС-микроанализаторе, показаны на рис. 3.

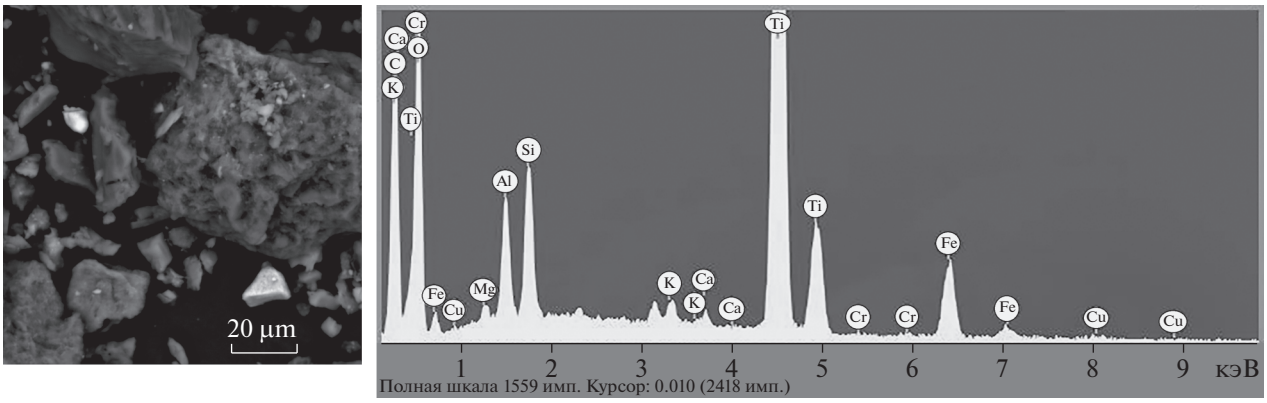


Рис. 3. Электронная микроскопия пробы тяжелой (1.6 и более г/см^3) фракции угля Новиковского месторождения и энергетический спектр образующих ее элементов, полученный на ЭДС-микроанализаторе.

Таблица 1. Средние содержания металлов в углях месторождений Сахалина, по данным масс-спектрометрии

Месторождение, количество проб	Среднее содержание металлов в золе/угле, г/т				
	REE	Cs	Rb	Sc	Sr
Новиковское, участок Восточный 1 (11 проб)	**383.0/84.3**	**20.9/4.6**	**131.6/29.0**	**26.8/5.9**	523.9/115.3
Новиковское, участок Резервный (71 проба)	192.7/28.9	**12.8/1.9**	**90.2/13.5**	**18.6/2.8**	**1417.9/212.7**
Углегорское (5 проб)	236.1/**44.7**	**12.2/2.5**	**113.0/23.9**	**29.7/5.7**	583.2/108.8
Лопатинское (4 пробы)	228.3/**57.6**	**9.2/2.7**	**129.4/37.0**	**29.1/7.7**	**747.3/136.1**
Побединская угленосная площадь, Леонидовский участок (5 проб)	222.6/**64.5**	**4.3/1.3**	57.4/16.9	**43.0/12.7**	233.4/63.3
Вахрушевское, Лермонтовский разрез-2 (5 проб)	215.1/**78.1**	**2.7/1.0**	32.5/11.1	**36.4/14.7**	145.2/47.0
Горнозаводское, поле шахты Горнозаводская (28 проб)	268.9/**49.3**	**5.4/1.3**	60.1/14.4	**27.2/5.4**	401.8/61.2
Макаровское (10 проб)	**383.8/43.2**	**2.6**/0.3	18.1/2.6	**47.3/5.8**	**1564.6/122.2**
Первомайское, участок Лесной (7 проб)	**418.8/77.4**	**6.6/1.6**	**71.2**/18.5	**46.3/8.6**	**5185.4/896.0**
Солнцевское, участок Южный (20 проб)	**310.4/62.7**	**6.3/1.8**	43.0/11.5	**51.0/10.7**	**692.1/104.3**
Тихоновичское (8 проб)	**410.6/129.1**	**8.9/3.4**	**73.0/30.2**	**48.9/15.6**	**1227.3/342.2**
Най-Найское (25 проб)	**312.2/69.5**	**8.5/2.2**	55.1/**14.6**	**32.1/7.7**	441.6/96.0

Примечание. Полужирным шрифтом выделены минимальные промышленные концентрации в сравнении с [1].

В соответствии с результатами измерений показателя отражения витринита (ГОСТ 12113-94 и ГОСТ 21489-76) изученные угли относятся к 0, I, I–II, II и II–III стадиям метаморфизма (бурые, длиннопламенные, газовые и газово-жирные), классам 04, 05, 06, 08, 09. В соответствии с ГОСТ 25543-2013 угли наиболее детально изученного объекта исследований – участков Новиковского месторождения – бурые (марка Б), группа ЗБ, подгруппа ЗБВ (третий бурый витринитовый), кодовый номер углей 0402010.

Средние содержания ценных металлов в углях месторождений и их участков Сахалина, концентрации которых достигают высоких значений, по данным масс-спектрометрии, представлены в табл. 1 (минимальные промышленные концентрации, в сравнении с [1], выделены жирным шрифтом).

Таким образом, практически все изученные на содержание элементов-примесей угольные месторождения Сахалина являются металлоносными. Их основная специализация – на потенциально промышленные ценные элементы. Это преимущественно Sc, *REE*, Cs, Rb, Sr.

Результаты анализа целого ряда элементов-примесей как в угле, так и в золе углей по участкам Новиковского месторождения представлены в табл. 2. Что касается германия на указанных участках, то при содержании 10 г/т и более в буром угле он уже должен рассматриваться в качестве промышленного [1].

Таким образом, угли участков Новиковского месторождения характеризуются потенциально промышленными концентрациями целого ряда ценных элементов-примесей.

Однако потенциально промышленная специализация углей на ценные металлы разных участков месторождения несколько различается: для участка Восточного 1 – Ge, *REE* (Y), Sc, Cs, Rb, Sr, W, Mo, V, Sb, Cr, а для участка Резервного – Ge, Cs, Rb, Sr, W, V, Sb.

Таблица 2. Содержание в угле или в золе углей ценных элементов-примесей на участках Новиковского месторождения, г/т

Элемент	Участок месторождения (количество проб)	
	Восточный 1 (11)	Резервный (71)
Ge (в угле)	0.3–**11.6** (2.6)	0.20–**14.0** (2.01)
REE (в золе)	172.5–**483.2** (309.8) (без Y)	63.1–245.8 (153.5)
Y (в золе)	37.6–**166.0** (**74.9**)	10.8–54.8 (29.2)
Sc (в угле)	2.4–**14.9** (**6.3**)	0.54–**8.1** (2.8)
Ga (в золе)	25.9–38.8 (30.7)	7.2–32.4 (22.8)
Cs (в золе)	**5.3–45.4** (**16.8**)	1.3–**30.7** (**12.8**)
Rb (в золе)	57.0–**165.0** (**120.7**)	10.6–**182.0** (**90.2**)
Sr (в золе)	309–**2660** (**911**)	251–**12900** (**1418**)
Zr (в золе)	158–275 (200.8)	51.3–292 (159.2)
Hf (в золе)	5.07–7.9 (5.9)	1.3–7.2 (4.2)
Li (в угле)	2.1–44.2 (12.1)	1.0–23.2 (6.5)
Be (в золе)	3.1–28.7 (10.5)	1.5–13.4 (4.2)
W (в золе)	1.5–**551** (**58.6**)	1.97–**174** (28.6)
Mo (в золе)	3.8–**715.0** (**99.4**)	1.5–55.1 (7.4)
Nb (в золе)	8.9–32.5 (19.3)	3.1–20.0 (13.1)
Ta (в золе)	0.7–2 (1.3)	0.2–1.4 (0.9)
V (в золе)	148–**220** (181)	38.9 -**302** (152)
Sb (в угле)	0.1–**18.6** (2.7)	0.1–**17.1** (1.0)
Cu (в угле)	3.7–68.7 (31.1)	<1.0–39.1 (9.5)
Zn (в угле)	6.8–43.6 (23)	4.3–43.1 (13.4)
Cr (в угле)	92.4–**7604** (804)	18.1–169 (92.2)
Co (в угле)	1.8–10.1 (3.6)	<0.5–16.1 (3.2)
Ni (в угле)	5.5–222 (56)	2.9–38.8 (10.1)
Pb (в угле)	1.6–11 (6.1)	1.4–80.4 (6.1)
Ag (в угле)	<0.01–0.07 (0.03)	<0.01–0.074 (0.02)

Примечание. В скобках – среднее значение. Полужирным шрифтом выделены минимальные промышленные концентрации в сравнении с [1].

Рационален вопрос об оценке прогнозных ресурсов ценных металлов в углях Сахалина. Пример оценки редкометалльного ресурсного потенциала углей для участков Новиковского месторождения приведен в табл. 3. Оценка выполнена по известным методикам оценки прогнозных ресурсов и критериям выбора их определенной категории.

Соответственно, возможна оценка ресурсного потенциала ценных элементов- примесей в углях и других месторождений Сахалина (с учетом данных табл. 1 и запасов углей).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все изученные месторождения угля Сахалина являются потенциально промышленно металлоносными в отношении Sc, *REE*, Cs, Rb, Sr (табл. 1). Наибольшая металлоносность, большее разнообразие ценных элементов-примесей с минимальными промышленными концентрациями характерны для участков германиеносного Новиковского месторождения (табл. 2). Спектр ценных металлов здесь наиболее широкий: Ge, *REE* (Y), Sc, Cs, Rb, Sr, W, Mo, V, Sb, Cr. Германиеносный потенциал Новиковского месторождения не исчерпан, оценка его прогнозных ресурсов по Ge по участкам (Резервному, Восточному 1 и Южному) составляет 182 т. Кроме того, на месторождении оценены прогнозные ресурсы Sc, *REE* (в пересчете на оксиды) и некоторых других ценных металлов (табл. 3).

Оценка прогнозных ресурсов ценных металлов возможна и по другим изученным месторождениям углей с использованием усредненных данных по концентрациям элементов (табл. 1). Очевидно, что прогнозный ресурсный потенциал ценных элементов-примесей в углях Сахалина будет весьма крупным из-за наличия значительных запасов углей на месторождениях. Его конкретная количественная и геолого-экономическая оценка – задача дальнейшего изучения.

Таблица 3. Прогнозные ресурсы ценных металлов в углях участков Новиковского месторождения, т

Участок	Запасы угля по категориям A + B + C_1, млн т	Прогнозные ресурсы металлов по категории P_2, т					
		Sc	Ge	Rb_2O	SrO	Cs_2O	*REE* (в оксидах)
Резервный	4.307	10.1	130.9	54.3	741.9	7.4	–
Восточный 1	0.49	2.4	14.9	12.9	–	1.6	40.7
Южный	0.249	–	36.4	–	–	–	–
Всего		12.5	182.2	67.2	741.9	9.0	40.7

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-17-00004, https://rscf.ru /project/18-17-00004/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вялов В.И., Наставкин А.В.* // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 5, p. 314. https://doi.org/10.3103/S0361521919050112] https://doi.org/10.1134/S0023117719050116
2. *Вялов В.И., Богомолов А.Х., Шишов Е.П., Чернышев А.А.* // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 256. https://doi.org/10.18599/grs.19.25
3. *Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V.* // Intern. J. Coal Geology. 2019. V. 206. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.10.013
4. *Nechaev V.P., Bechtel A., Dai S., Chekryzhov I.Yu., Pavlyutkin B.I., Vysotskiy S.V., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Guo W., Tarasenko I.A., Nechaeva E.V., French D., Hower J.C.* // Appl. Geochem. 2020. V. 117. 104602. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104602
5. Петрография углей СССР. Вещественно-петрографический состав угольных пластов и качество углей основных бассейнов СССР. Л.: Недра, 1986. С. 222.
6. *Вялов В.И., Олейникова Г.А., Наставкин А.В.* // ХТТ. 2020. № 3. С. 42. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 163. https://doi.org/10.3103/S0361521920030118] https://doi.org/10.31857/S0023117720030111
7. Петрологический атлас ископаемого органического вещества России // Гл. редактор О.В. Петров. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. С. 205.

EDN: WIAZWY
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 30–34

УДК 661.183

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫЕ ВИДЫ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

© 2022 г. П. Н. Коновалов[1,*], Н. П. Коновалов[1,]**

[1] *ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074 Иркутск, Россия*

**e-mail: isknp@rambler.ru*

***e-mail: knp@istu.edu*

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.
После доработки 31.05.2022 г.
Принята к публикации 08.06.2022 г.

Рассматривается технология получения углеродных сорбентов из композитов на основе фенолформальдегидной смолы для извлечения благородных металлов из пульпы. Приведены режимы процесса карбонизации и последующей активации сорбентов воздействием СВЧ-излучения в среде пара и инертного газа.

Ключевые слова: *активные угли*, *фенолформальдегидная смола*, *сорбент*, *СВЧ-излучение*

DOI: 10.31857/S0023117722060056

При промышленном производстве активных углей (АУ) традиционными методами при использовании стандартных способов нагрева сложно выдерживать такие показатели, как скорость нагрева и температуру в заданных пределах, что делает технологию трудно воспроизводимой и отражается на стабильности качества конечного продукта. При этом стадии получения АУ стандартным способом характеризуются значительными затратами механической (прессование, дробление) и тепловой (карбонизация, активация) энергии.

Процесс карбонизации проходит в инертной среде или в вакууме при температуре процесса от 700 до 900°С и зависит от типа получаемого сорбента и исходного материала. Температура активации может достигать 900°С, что так же, как и при карбонизации, зависит от вида исходного сырья и типа получаемого сорбента [3, 4].

Проблема получения сорбентов, обладающих высокими показателями сорбционной емкости и механической прочности, особенно актуальна при организации пульпового противоточного процесса извлечения благородных металлов. По результатам промышленных испытаний и из опыта эксплуатации угольно-сорбционной технологии установлено, что при приемлемых показателях по сорбционно-кинетической активности прочность применяемых сорбентов должна составлять не менее 85% [1, 2]. В противном случае неизбежны повышенные затраты на сорбент и безвозвратные потери сорбированных металлов за счет уноса продукта с твердой фазой пульпы.

Указанным требованиям по прочности не отвечает ни одна из серийных отечественных марок активных углей, получаемых из традиционных видов сырья по традиционной технологии переработки. Дело в том, что все традиционные виды сырья, в первую очередь ископаемые угли, имеют высокий выход летучих веществ при термообработке, что неизбежно приводит к образованию микро-, мезо- и макропор, а в дробленных материалах – микротрещин, что значительно снижает механическую прочность термообработанного сорбента [6]. Порообразование при активации дополнительно снижает механическую прочность получаемого сорбента. Для применяемого углеродного сырья характерно значительное содержание минеральных компонентов, количество которых в процессе переработки в АУ увеличивается в 3–4 раза за счет потери углеродной массы в виде летучих веществ при карбонизации и обгара при активации, что и увеличивает потерю прочности [7].

Все это является одной из основных причин поиска новых видов сырья и технологий получения углеродных сорбентов. Еще одним стимулом к разработке новых технологий получения УС является высокая энергоемкость существующих промышленных технологий [3].

Относительно новое сырье для получения углеродных сорбентов – синтетические смолы. Из большого их разнообразия, выпускаемого промышленностью, наибольшее внимание исследователей, получающих УС, уделяется азотсодержа-

щим, фуриловым и фенолформальдегидным смолам.

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) в основном используются для получения различных пластмасс и пластиков [8]. Кроме того, они представляют собой перспективное сырье для целевого получения углеродных сорбентов, проявляющих сорбционную способность к ионам благородных металлов. Углеродные сорбенты получали из промышленных марок фенольных смол с использованием твердой новолачной смолы СФ-011, жидкой резольной К-6 [9], резольной с низким молярным отношением фенола к формальдегиду 0.85, феноланилино-формальдегидных смол [10] и исследовали их структуру. Работы проводились с целью получения УС с направленно регулируемой пористой структурой для сорбции крупных органических молекул. Было установлено, что объем пор в таких сорбентах и распределение их по размерам можно регулировать на всех стадиях получения: при синтезе смол, карбонизации, активации.

Отвержденные ФФС обладают жесткой сетчатой структурой, образованной за счет большого числа связей химического и физического характера. При их карбонизации выход углеродного остатка достигает 55–60%. Полученный карбонизат содержит большое количество пор, образуемых продуктами термического разложения фенольных смол.

Экспериментально доказано [2], что из композиционных материалов на основе ФФС, армированных углеродсодержащими наполнителями, имеющих жесткую сетчатую структуру за счет большого числа регулярных межмолекулярных связей, могут быть получены уникальные углеродные адсорбенты. Развитая пористая структура материалов приобретает дополнительную упорядоченность в результате карбонизации наполнителя. Медленная скорость выхода летучих веществ и невысокие темпы подъема температуры карбонизации способствуют достижению равномерного распределения напряжений в материале и сохранению прочности адсорбентов свыше 80% при общей пористости не менее 0.55 см^3/г. Основу карбонизованного материала составляет углеродный скелет с содержанием углерода более 94%. Количество зольных компонентов в карбонизате не превышает 2.5%.

Углеродные сорбенты, полученные из материалов на основе фенолформальдегидных смол, проявляют высокую избирательность по отношению к ионам благородных металлов. Сорбционные процессы в гетерофазных системах, с участием комплексных ионов благородных металлов и углеродных сорбентов на основе ФФС, характеризуются невысокими энергиями активации (9.6–10.2 кДж/моль) [2].

Таким образом, на основе полимеров из фенолформальдегидных смол, а также отходов их производства и промышленного использования возможно получение высококачественных углеродных сорбентов для целевого применения в гидрометаллургии.

Технологические схемы получения УС на основе ФФС условно можно разделить на четыре стадии: подготовка сырьевых компонентов и формование исходных заготовок; карбонизация заготовок при высокой температуре без доступа воздуха; активация гранулированного карбонизированного материала при температуре 800–1000°С с помощью одного или нескольких активирующих газов; фракционирование и упаковка готового материала.

Для изготовления фенолформальдегидных смол применяют фенолы различного происхождения и формальдегид. Поликонденсацию этих материалов осуществляют в присутствии катализатора. Характер и свойства продуктов реакции поликонденсации зависят от состава сырья, мольного соотношения компонентов и типа катализатора; в зависимости от этих факторов могут быть получены термопластичные новолачные или термореактивные резольные смолы.

На отвержденные фенолформальдегидные смолы не действуют холодные и горячие масла, разбавленные минеральные кислоты, растворы солей, водяной пар и хлор. Разрушаются смолы под действием щелочей, крепкой серной кислоты и сильных окислителей типа азотной кислоты. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные различными добавками, приобретают специфические свойства, например, повышенную механическую прочность или монолитность.

Увеличение сорбционной емкости углеродных сорбентов возможно за счет увеличения открытой пористости и развития микропористой структуры. Повышение же механической прочности углеродных сорбентов может быть достигнуто упорядочением структуры продукта. Чем больше упорядоченность в расположении пор, тем выше прочностные свойства.

Сформировать упорядоченную структуру пор и сделать ее открытой можно посредством введения в синтетические смолы армирующего наполнителя. В качестве таких наполнителей применяются волокнистые материалы органического происхождения (бумага, хлопчатобумажная ткань, древесная мука и т.д.). Смола заполняет промежутки между волокнами и, впитываясь в них, связывает слой волокнистой основы в монолитную массу. Если эту отвердевшую массу подвергнуть термообработке, то на месте волокон наполнителя при их выгорании будут образовываться каналы и поры. Причем с учетом того, что наполнитель имеет упорядоченную структуру и

не имеет разрывов, пористость будет равномерной и открытой. Таким образом, равномерность распределения пор целевого продукта будет определяться структурой и строением наполнителя. При пропитке наполнителя раствор связующего, в роли которого выступают синтетические смолы, не только проникает в поры между волокнами наполнителя, но и пропитывает сами волокна.

В процессе горячего прессования синтетические смолы (связующее) претерпевают ряд превращений. Размягчение и расплавление их начинаются при температуре около 80°С. Под воздействием давления, создаваемого при прессовании, связующее вдавливается в поры наполнителя. Структурирование и отверждение смол, вызванные полимеризацией, начинаются при 110–120°С и заканчиваются, например, для фенол-формальдегидных смол при 160°С. Выше этой температуры не наблюдается существенного увеличения скорости отверждения. Время выдержки при прессовании составляет 5 мин на 1 мм толщины прессуемой заготовки. Горячее прессование позволяет получить плотный, монолитный и очень прочный материал.

Режим отверждения смолы составляет: 60–80°С – 8 ч; 80–140°С – 8 ч; 140–160°С – 8 ч; 160–180°С – 4 ч; 180–200°С – 4 ч.

При получении сорбентов из полимеров на основе фенолформальдегидных смол, так же как и из традиционного сырья, процесс карбонизации является одной из основных стадий в технологии производства УС. Условия карбонизации (температура и скорость нагрева материала) определяют выход углеродного остатка, степень развития первичной пористой структуры и механическую прочность карбонизата. Немаловажное значение имеют время выдержки при конечной температуре, способ и время охлаждения обработанных изделий. Совокупность всех перечисленных факторов является определяющей в формировании механической прочности УС.

По результатам исследований [12], процесс карбонизации резольных фенолформальдегидных смол следует ограничить температурой 700°С, а новолачных фенолформальдегидных смол – 600°С.

Углеродные остатки, карбонизованные при температурах 600–700°С, отвечают максимальному содержанию парамагнитных центров, что, вероятно, соответствует периоду наиболее полного исчезновения образовавшихся на ранних стадиях температурного нагрева промежуточных ароматических радикалов в результате слияния их в конденсированные ароматические системы. При температуре выше 700°С наблюдается резкое падение концентраций парамагнитных центров в углеродных материалах из полимеров на основе фенолформальдегидных смол, объясняемое процессами упорядочения первичной структуры, с образованием и ростом пакетов углеродных сеток и их сшивкой ароматическим и линейно полимеризованным углеродом.

Карбонизация заготовок осуществляется в инертной засыпке в печах с электрообогревом. Скорость подъема температуры не должна превышать 1 град/мин. Время карбонизации определяется выдержкой материала при температуре печи на входе 330–540°С и на выходе 250–400°С со скоростью прогрева материала в печи 20–50 град/ч и составляет, как правило, не менее 30 мин. Карбонизированный материал охлаждается в водяной ванне, после чего сушится в барабанной печи при температуре 200–250°С, дробится в стандартных щековых дробилках до размеров гранул неправильной формы в пределах 2–5 мм. Разделение фракций проводится на грохотах.

Активация в процессе получения УС из полимеров на основе ФФС – основная стадия развития пористой структуры сорбентов. Активирующими агентами в большинстве случаев служат углекислый газ или водяной пар; при этом продукт реакции (оксид углерода) используется для обогрева реакционной зоны. Обычно режим активации разделяют на четыре стадии по основным изменениям углеродного скелета и пористости активируемого материала, при этом наблюдаются такие же закономерности развития пористой структуры, как и при активации карбонизированного традиционного сырья [5]. При обгаре менее 20% происходит расширение входов в поры, при обгаре 20–45% равномерно развиваются микро- и мезопоры, при обгарах 45–74% появляются супермикропоры, увеличивается объем мезопор, снижается механическая прочность частиц. При обгаре выше 70% увеличиваются объемы мезо- и макропор и резко уменьшается механическая прочность сорбента.

Активация подготовленного карбонизата проводится в промышленных многополочных печах активации МПА парогазовой смесью с получением полуфабриката углеродного сорбента с последующим его додрабливанием до фракции 2–4 мм.

Температурный режим активации в пределах 850–920°С регулируется подачей воздуха для дожигания газов активации. Расход водяного пара составляет 6.0–8.0 кг/ч (на килограмм выгруженного сорбента в час).

Процессы карбонизации достаточно ограничивать скоростями подъема температуры 2 град/мин и конечной температурой 600–700°С. Процессы активации целесообразно проводить перегретым водяным паром или его смесью с углекислым газом при температурах 850–920°С до степени обгара не более 45%.

Однако колебания температуры печи на каждой стадии производства сорбента приводят к заметной неоднородности карбонизированного продукта по основным физико-химическим и механическим свойствам.

Для повышения качества материала требуется более жесткое соблюдение температурного режима работы печи. В условиях промышленного производства жесткое соблюдение режимов работы печи – задача невыполнимая ввиду высокой инерционности традиционных методов нагрева.

Современные исследования в области изыскания новых видов нагрева с большим коэффициентом полезного действия выявили наиболее перспективный вид энергии, позволяющий сократить время и энергозатраты на технологический процесс. Таким видом энергии является энергия электромагнитных волн сверхвысокой частоты (СВЧ). Под СВЧ-излучением принято принимать участок электромагнитного спектра с частотами колебаний, лежащими в диапазоне от 300 до 30 ГГц, и с длинами волн от 1 м до 0.1 мм, расположенных между областью “обычных” радиоволн и участком инфракрасного излучения [14].

Новые направления применения энергии СВЧ-излучения в промышленности отличаются тем, что в них полнее используются такие параметры, как рассеяние энергии в объеме образца, селективность рассеяния в зависимости от диэлектрических свойств материала, возможность модулирования энергии в пространстве и времени, использование ее в сочетании с традиционными источниками энергии для получения оптимальных температурных профилей [15].

Научные исследования по использованию электрофизических методов воздействия на вещество с целью сокращения времени проведения технологического процесса показали эффективность использования СВЧ-излучения, так как при этом достигается объемный нагрев материала, что позволяет значительно интенсифицировать процесс и повысить экономические показатели.

Первые работы по использованию энергии электромагнитного поля были проведены в 1886 г. И.И. Боргманом [16], а уже в 1914 г. во Франции была построена первая установка для сушки древесины, работавшая на использовании токов промышленной частоты 20–30 Гц [17]. В 30-е годы советские инженеры использовали токи высокой частоты для прогрева бетона в зимнее время. Этот метод получил широкое распространение в строительстве [18].

Разработанные советскими учеными методы вулканизации каучука и подогрева пластмасс перед прессованием эффективно применялись в годы второй мировой войны во Франции и США [19].

Дальнейшие работы по совершенствованию метода воздействия токами высокой частоты на материал позволили существенно улучшить технологические показатели процессов сушки (ускорение миграции жидкости), плавки металлов (сокращение времени плавки и возможность полностью автоматизировать данный процесс), протекания теплохимических реакций (сокращение времени реакций и иногда использование электромагнитного поля в качестве катализатора) за счет изменения частоты и конструкции аппаратов [14]. Все эти процессы в настоящее время активно используются в деревообрабатывающей, металлургической, химической и пищевой промышленности, а также в биологии [14]. Объектом первых исследований по высокочастотному нагреву неметаллических материалов были ткани живых организмов. Этот метод нашел свое применение в медицине (диатермия) [14].

Тепломеханическое воздействие при высоких скоростях нагрева приводит к возникновению больших давлений паров в нагреваемом материале, вызываемых тепловым расширением, и приводящим к разрушению материала [20]. Теоретические и экспериментальные исследования в области использования этого метода при добыче углей были проведены Московским энергетическим институтом (МЭИ) совместно с ВУГИ [20]. В результате было дано объяснение причинам разрушения угля в электрическом поле, основанное на анализе неоднородности его структуры, и намечено направление дальнейших исследований, связанное с повышением частоты источника.

Исторически первыми областями применения СВЧ-генераторов принято считать радиолокацию и ускорительную технику. Однако появление источников СВЧ-излучения большой мощности и сравнительно небольших размеров, таких как клистроны и магнетроны, позволило в настоящее время распространить СВЧ-установки на промышленных предприятиях (в основном в пищевой промышленности) и в быту.

Для использования таких установок в технологических процессах переработки твердых материалов необходимо знать электрофизические свойства этих материалов и принцип воздействия на них энергии поля СВЧ.

ВЫВОДЫ

1. Низкая сорбционная емкость и механическая прочность УС, получаемых из углеродного сырья по традиционной технологии, не обеспечивают требуемой эффективности процесса извлечения благородных металлов из пульп, особенно по современной технологии пульпового противоточного процесса.

2. Альтернативными сорбентами для извлечения благородных металлов по технологии пульпового противоточного процесса являются УС, полученные из композитов на основе фенолформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения, что значительно снижает энергетические затраты на их производство и обеспечивает полный контроль и управление процессом нагрева, что исключает возможность перегрева и потери продукта.

3. Разработка дешевого, прочного УС, высокоэффективного в процессе извлечения благородных металлов из пульп, является актуальной задачей, имеющей большую научную и практическую значимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чернов В.К., Елшин В.В., Суринова С.И.* Сорбционное извлечение благородных металлов из цианистых пульп активированными углями. // Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980. С. 88.
2. *Дударев В.И.* Углеродные адсорбенты для извлечения металлов из растворов и пульп. Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МХТИ, 2001. 269 с.
3. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.М.* Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 238 с.
4. *Олонцев В.Ф.* Российские угли. Пермь. Изд-во “Мультиграф”, 1996. 89 с.
5. *Dubinin M.M.* //Proc. Fourth. Intern. Symposium on Reactivity of Solids. Amsterdam. 1961. P. 643.
6. *Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А.* Петрография и физические свойства углей. М.: Недра, 1980. 253 с.
7. ГОСТ 25543-88. Угли бурые, каменные и антрациты. М., 1988. 18 с.
8. *Канцельсон М.Ю., Балаев Г.А.* Пластические массы: Свойства и применение. Справочник. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1978. 384 с.
9. *Иванова Л.С., Грабчак С.Л.* Структура и свойства углеродных адсорбентов, полученных на основе ФФС. //Синтез и физико-химические свойства неорганических сорбентов. Киев: Наук. думка. 1986. С. 100.
10. *Плаченов Т.Г., Севрюгов Л.Б.* // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 1. С. 97.
11. *Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев Ю.Э.* Получение и применение синтетических углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов. Иркутск, 1997. С. 26.
12. *Баскаков А.П., Берг Б.В., Витт О.Е.* Теплотехника: Учебник для вузов / Под. ред. *А.П. Баскакова.* 2-е изд., перераб. М.: Энергоатомиздат, 1991.С. 77.
13. СВЧ—энергетика (Пер. с англ. *Э.Д. Шлиферс*) / Под ред. *Э. Окресса*. М.: Мир, 1971. Т. 1. 463 с.; Т. 2. 312 с.; Т. 3. 248 с.
14. *Lefeuvre S.*. Lesapplications nowellesdesmicroondesdans l'industriealalumieredu Symposiumde Monaco. 9-e Congres International UIEg. Cannes, Oct. 20—24. 1979. P. 3.
15. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников / Под ред. *А.В. Нетушил*. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1959. 480 с.
16. *Семочин Н.С., Абраменко С.Н.* Сушка и нагрев древесины в поле высокой частоты. М.: Гослестехиздат, 1938. 402 с.
17. *Вегенер Р.В.* Электроподогрев бетонных и железобетонных конструкций. М.—Л.: Гос. изд-во по строительству и архитектуре, 1953. 144 с.
18. *Cable J.W.* Induction and dielektrik. N. Y. 1954.
19. *Табаке К.К.* Некоторые вопросы нагрева неоднородных сред в электрическом поле высокой частоты: Дис. .... д-ра техн. наук. М., 1952. 308 с.

EDN: OPLDEU
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 35–41

УДК 661.183.2; 537.622; 66.067.081.3

МАГНИТНЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ДЛЯ АДСОРБЦИИ ТИПИЧНОГО ГЕРБИЦИДА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ

© 2022 г. А. Ю. Курмышева[1,*], М. Д. Веденяпина[1,], С. А. Кулайшин[1,***]**

[1] *ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), 119991 Москва, Россия*

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

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

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

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.
После доработки 21.07.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Изучена адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на образцах активированных углей, модифицированных соединениями железа для приобретения этими образцами магнитных свойств. Методом РФА установлено образование на поверхности адсорбента магнитных частиц соединений оксидов железа, что позволяет технологически упростить систему разделения фаз после проведения адсорбции. Незначительное снижение адсорбционной емкости модифицированных соединениями железа образцов позволяет использовать их для очистки сточных вод от исследованного в работе гербицида.

Ключевые слова: *адсорбция*, *активированный уголь*, *магнитные адсорбенты*, *2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота*, *изотерма адсорбции*, *очистка сточных вод*

DOI: 10.31857/S0023117722060068

ВВЕДЕНИЕ

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) является доступным и эффективным гербицидом, который широко используется в сельском хозяйстве [1]. 2,4-Д хорошо растворима в воде; поэтому она легко выщелачивается и обнаруживается в поверхностных, грунтовых водах [2] и даже в питьевой воде [3]. Этот гербицид обладает низкой биоразлагаемостью и токсичностью [4, 5]. Существует множество методов очистки сельскохозяйственных стоков, таких как фотокатализ [6], биодеградация [7], электробиодеградация [7], электрокаталитическая деградация [1], процесс Фентона [8], химическое окисление [9] и адсорбция [10]. Среди перечисленных методов адсорбция является наиболее предпочтительной из-за простоты аппаратурного оформления, низкой стоимости и эффективности [11]. Более того, углеродсодержащие адсорбенты, такие как активированный уголь (АУ), предпочтительнее других адсорбентов из-за лучших поверхностных характеристик и селективности [12].

Извлечение отработанного адсорбента из очищенных растворов является сложной задачей, особенно, если адсорбент используется в виде порошка или гранул [13]. В результате фильтрации и центрифугирования сорбент не удаляется полностью, а его остаточное количество в стоках может повлиять на естественные процессы в водных экосистемах. Поэтому в настоящее время популярна функционализация или включение на поверхность адсорбента магнитных наночастиц, с целью отделения адсорбента из очищаемой жидкости в магнитном поле [11]. Необходимое условие для придания магнитных свойств углеродсодержащим сорбентам – это нанесение на них частиц оксидов металлов [14]. Для этой цели можно использовать соединения на основе железа (Fe), никеля (Ni) и кобальта (Co). Из-за относительно низкой стоимости и большой доступности обычно используются соединения на основе железа, в частности соли железа [15]. Ряд исследований продемонстрировали применимость магнитных АУ для адсорбции красителей [16, 17], лекарственных препаратов [18, 19], тяжелых металлов [20, 21]. Однако содержание на поверхности АУ оксидов железа может привести к уменьшению площади поверхности и адсорбционной способности сорбента [22].

Целью настоящей работы является исследование адсорбционных свойств магнитных активированных углей для извлечения 2,4-Д из водных растворов.

Таблица 1. Порометрические характеристики образцов АУ и МАУ

Характеристика образца сорбента (площадь поверхности адсорбента по БЭТ и объем пор)	Образец		
	АУ	МАУ-1	МАУ-2
$S_{БЭТ,}$ м^2/г	835	629	698
$V_{общ}$, см^3/г	0.700	0.630	0.560
$V_{микро}$, см^3/г	0.372	0.289	0.266
$V_{мезо}$, см^3/г	0.328	0.341	0.294

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была использована 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) производства фирмы *Sigma-Aldrich Chemie* (*США*). В качестве исходного сорбента был взят активированный уголь (АУ) фирмы *Merck* (*Германия*). Из исходного АУ было приготовлено два образца магнитных адсорбентов с разным массовым содержанием железа. Процесс нанесения оксидов железа на поверхность исходного АУ для обоих образцов включал в себя следующие стадии: в раствор, содержащий смесь солей $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$, добавляли навеску исходного АУ; перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин с последующим добавлением 10 М NaOH до установления значения pH 10–11 и выдерживали суспензию при комнатной температуре 24 ч. Твердую часть суспензии отфильтровывали и промывали в дистиллированной воде до нейтрального значения pH, а затем промывали этанолом. Массовое соотношение солей железа к АУ для образца магнитного активированного угля МАУ-1 составило 0.5, для образца МАУ-2 – 0.35. Полученные таким образом МАУ-1 и МАУ-2 сушили при 85°С 24 ч.

Текстурные характеристики образцов исследовали с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе газовой сорбции "*Autosorb iQ*", *Quantachrome inst.* (*США*). Содержание Fe на поверхности образцов МАУ-1 и МАУ-2 определяли методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с градуировкой по методу фундаментальных параметров на спектрометре "*ARL PFX*-101". Структуру оксидов железа на поверхности образцов МАУ-1 и МАУ-2 определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на спектрометре "*PANalytical Empyrean*". Наличие функциональных групп на поверхности образцов АУ определяли методом ИК-спектроскопии при помощи ИК-Фурье спектрометра "*Bruker Alpha*". Измерения pH точки нулевого заряда (pH_{pzc}) образцов АУ и МАУ проводили методом потенциометрического титрования, как в работах [23–25].

Адсорбцию 2,4-Д на образцах АУ из водных растворов с заданной концентрацией (25–200 мг/л) проводили в термостатированной ячейке с обратным холодильником при постоянном перемешивании магнитной мешалкой (150 об/мин) при 25°С. Концентрацию 2,4-Д в течение эксперимента определяли методом УФ-спектроскопии по поглощению при 283 нм на спектрофотометре "*Hitachi U*-1900". Величину адсорбции q_e (массу адсорбированной кислоты, приходящейся на 1 г адсорбента) рассчитывали по формуле:

$$q_e = (c_0 - c_t)V/m_c,$$

где m_c – масса сорбента, г; V – объем раствора, л; c_0 и c_t – концентрации 2,4-Д, мг/л в начале эксперимента и через время t, ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований порометрических характеристик образцов сорбентов представлены в табл. 1, из данных которой видно, что площадь поверхности, определенная по методу БЭТ ($S_{БЭТ}$), общий объем пор, как и объем микро- и мезопор, уменьшается для образцов угля, содержащих на своей поверхности соединения железа.

Методом РФА были определены кристаллические структуры оксидов железа на поверхности образцов МАУ-1 и МАУ-2. Было установлено, что положение пиков и соотношение их интенсивностей на дифрактограмме подтверждают образование ромбоэдрических наночастиц α-Fe_2O_3 [26] на образце МАУ-1 и кубического магнетита Fe_3O_4 на образце МАУ-2 [27]. Пики на рис. 1, а имеют следующие значения $2\theta \approx 24.12°$, 33.12°, 35.61°, 40.88°, 49.51°, 54.22°, 57.63°, 62.45° и 64.11°, соответствующие плоскостям (012, 104, 110, 113, 024, 116, 018, 214 и 300). Это согласуется с ромбоэдрически центрированной гексагональной структурой α-Fe_2O_3 [28]. Для образца МАУ-2 рентгенограмма характеризуется пиками $2\theta \approx 18.3°$, 30.2°, 35.6°, 43.2°, 53.5° и 57°, соответствующими плоскостям (111, 220, 311, 400, 422 и 511) (рис. 1, б). Все плоскости образца МАУ-2 могут быть отнесены к гранецентрированному кубическому инверсному магнетиту Fe_3O_4 [29].

Методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии определено содержание железа (%) на поверхности образцов: МАУ-1 – 3.36; МАУ-2 – 4.75. Согласно спецификации образца АУ (CAS No 7440-44-0), содержание железа в образце 0.03%.

На рис. 2 представлены результаты ИК-спектроскопии исходного АУ и МАУ-1, МАУ-2. Для всех образцов характерен пик при 3400–3450 см$^{-1}$,

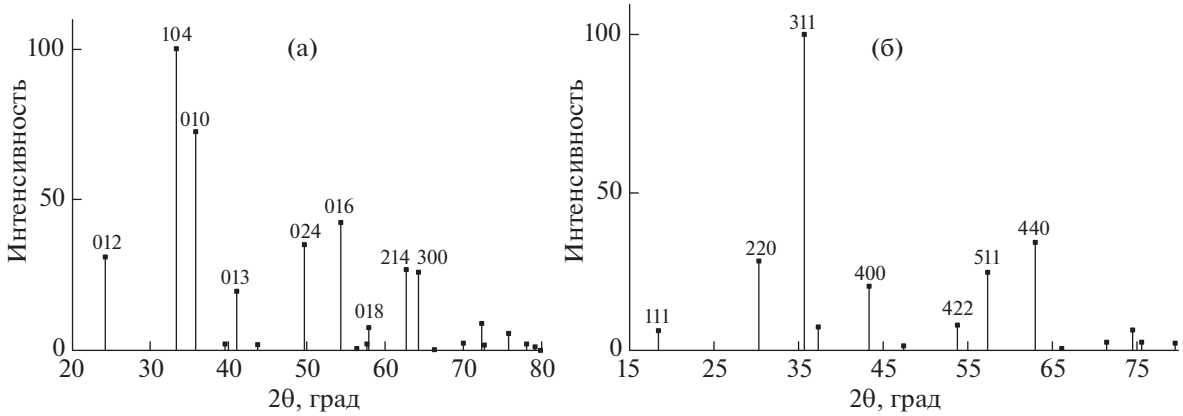


Рис. 1. Рентгенограммы образцов МАУ-1 (а), МАУ-2 (б).

который обусловлен колебанием водорода гидроксильной группы. Полосы в диапазоне 1630–1400 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям C=O в ароматическом кольце [30, 31]. Также на спектрограмме всех образцов присутствуют полосы поглощения 1139 и 1137, что соответствует пикам колебания C–H. Выраженный пик в диапазоне 585–620 см$^{-1}$ появляется на обоих образцах МАУ, не наблюдаемый на исходном АУ. Этот пик обусловлен колебанием связи Fe–O [32, 33], что указывает на присутствие феррочастиц на МАУ.

На рис. 3, а–в приведены кинетические зависимости адсорбции 2,4-Д на образцах АУ (а), МАУ-1 (б) и МАУ-2 (в) для различных исходных концентраций 2,4-Д (200–25 мг/л) и массой адсорбентов, равной 0.025 г. Кинетику адсорбции изучали по изменению концентрации 2,4-Д во времени.

На кинетических кривых адсорбции 2,4-Д на АУ и МАУ наблюдается быстрый рост, а затем приближение к некоторому предельному значению адсорбции (q_e), более высокому для больших начальных концентраций субстрата. Быстрый рост величины адсорбции в первые минуты эксперимента можно объяснить наличием мезопор на поверхности образцов АУ.

Образец АУ обладал большей величиной адсорбционной емкости относительно МАУ-1 и МАУ-2, по-видимому, за счет меньшего содержания Fe на поверхности адсорбента (табл. 2).

Из результатов адсорбционных экспериментов были построены изотермы адсорбции (рис. 4). Более продолжительный участок изотермы адсорбции в области Генри для образца АУ в сравнении с образцами МАУ объясняется большим адсорбционным сродством молекул 2,4-Д для этого образца.

Были рассчитаны изотермы по трем моделям: Ленгмюра (1), Темкина (2), Фрейндлиха (3). Уравнения изотерм приведены ниже:

$$q_e = q_m b_L c_e/(1 + b_L c_e), \quad (1)$$

где q_m – максимальная емкость монослоя, (мг/г) и b_L – адсорбционный коэффициент, (л/мг);

$$q_e = (RT/b_T)\ln(Ac_e), \quad (2)$$

где b_T – адсорбционный коэффициент, Дж/моль, R – универсальная газовая постоянная – 8.314 Дж/(моль K); A – константа, л/г; T – абсолютная температура, K.

$$q_e = K_F c_e^{1/n}, \quad (3)$$

где K_F – коэффициент распределения или адсорбционный коэффициент, л/г.

Рассчитанные параметры изотерм адсорбции по уравнениям (1)–(3) представлены в табл. 3, из данных которой следует, что изотерма адсорбции 2,4-Д на образцах с высокой точностью может быть описана изотермой Ленгмюра (1) и с меньшей точностью изотермами Темкина (2) и Фрейндлиха (3).

Таблица 2. Адсорбционная емкость образцов АУ и МАУ в зависимости от содержания железа на их поверхности

Образец	Fe, %	q_e^*, мг/г
АУ	0.03	332
МАУ-1	3.36	302
МАУ-2	4.75	295

* Определено для c_0 = 200 мг/л.

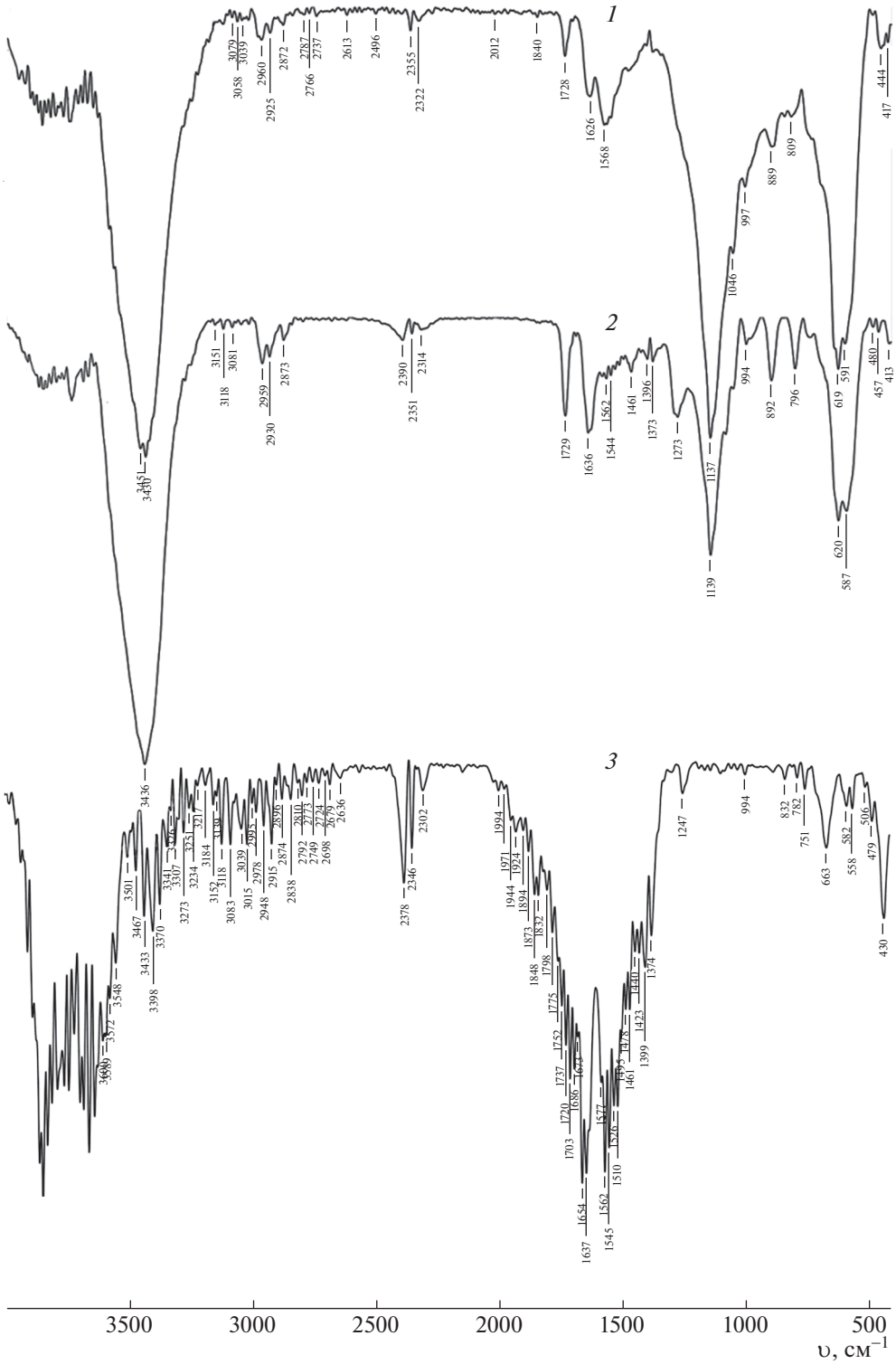


Рис. 2. ИК-спектры образцов МАУ-2 (1), МАУ-1 (2), АУ (3).

Влияние pH на адсорбционную емкость образцов АУ и МАУ изучали при определении адсорбционной емкости при различных значениях pH. Результаты исследований представлены на рис. 5. Из данных рисунка видно значительное снижение эффективности адсорбции 2,4-Д по мере увеличения pH. Это указывает на то, что pH раствора является важным параметром, который следует

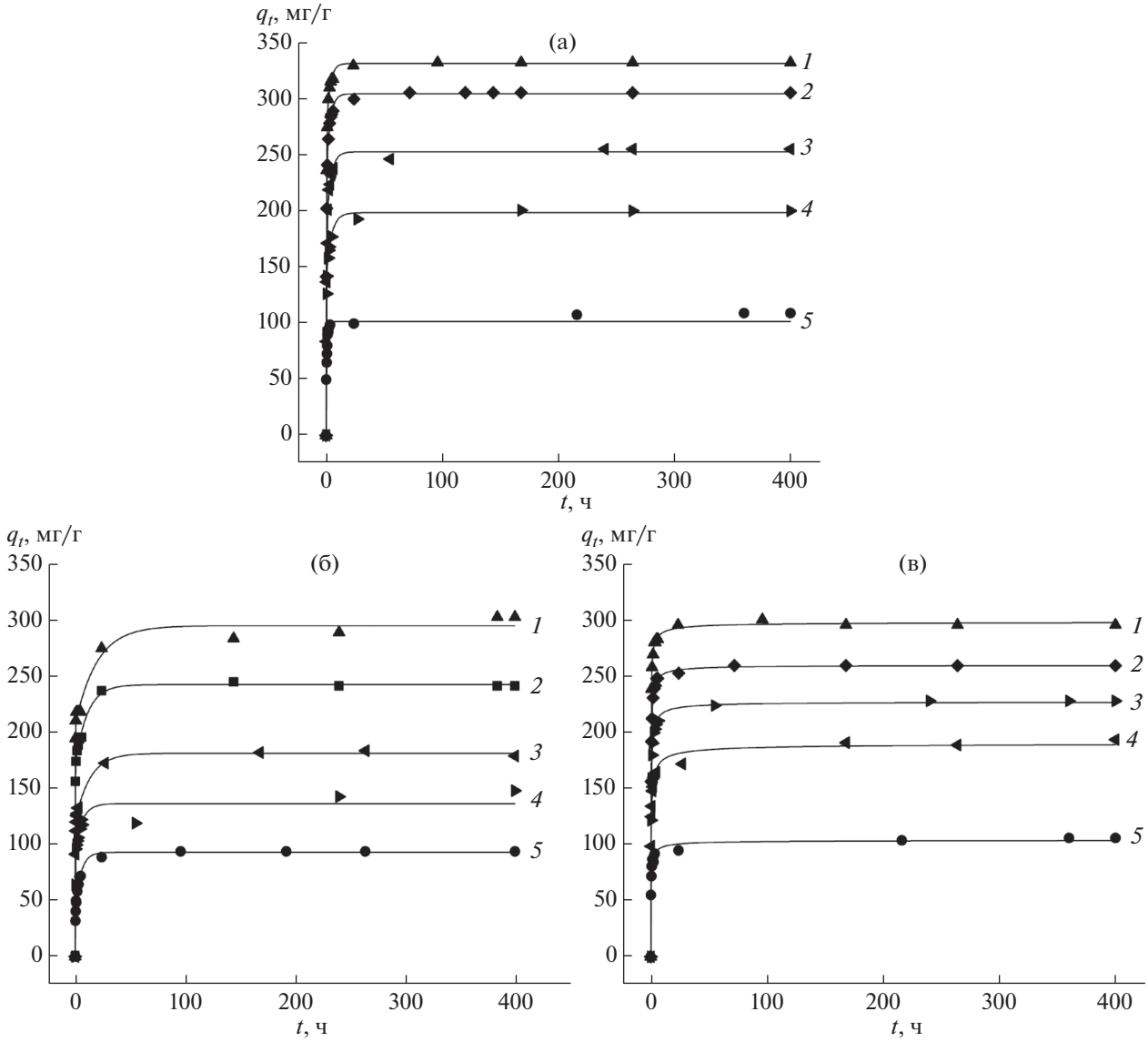


Рис. 3. Кинетика адсорбции 2,4-Д на АУ (а), МАУ-1 (б), МАУ-2 (в): c_0 – 200-25 мг/л (*1–5*).

учитывать в процессе адсорбции. Такую зависимость можно объяснить составом поверхностных групп сорбентов. Для всех образцов была определена точка нулевого заряда pH_{pzc}, равная 5. При pH < 5 поверхность образцов сорбентов будет заряжена положительно, а при pH > 5 отрицательно. При pH раствора больше 4.5 большая часть молекул 2,4-Д находится в ионизированной форме с преобладанием 2,4-дихлорфеноксиацетат-ионов [34]. Это приводит к электростатическому отталкиванию этих ионов от отрицательно заряженной поверхности сорбента. Кроме того, в щелочной среде высокая подвижность ионов OH^- может конкурировать с 2,4-дихлорфеноксиацетат-ионов за адсорбционные центры поверхности АУ [35–37]. Поскольку константа диссоциации 2,4-Д составляет 2.73 [38], то при pH 2-3 часть молекул 2,4-Д протонирована или имеет нейтральный заряд, тогда как АУ и МАУ будут иметь положительно заряженную поверхность. Следовательно, максимальная адсорбция 2,4-Д при pH 3 не ограничивается только электростатическим притяжением, но также может включать водородные и π-π связи [39]. Данные ИК-спектроскопии указывают на вклад водородных связей в процесс адсорбции наличием характеристических полос соответствующих функциональных групп C–H и C=O.

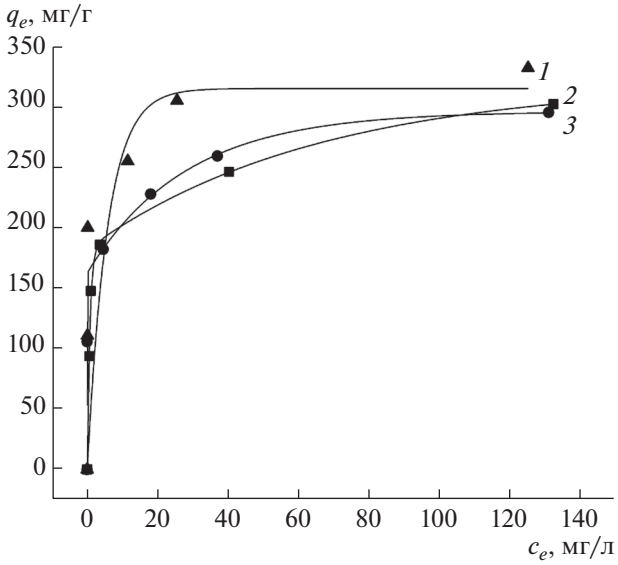


Рис. 4. Изотермы адсорбции 2,4-Д на АУ (*1*), МАУ-2 (*2*), МАУ-1 (*3*).

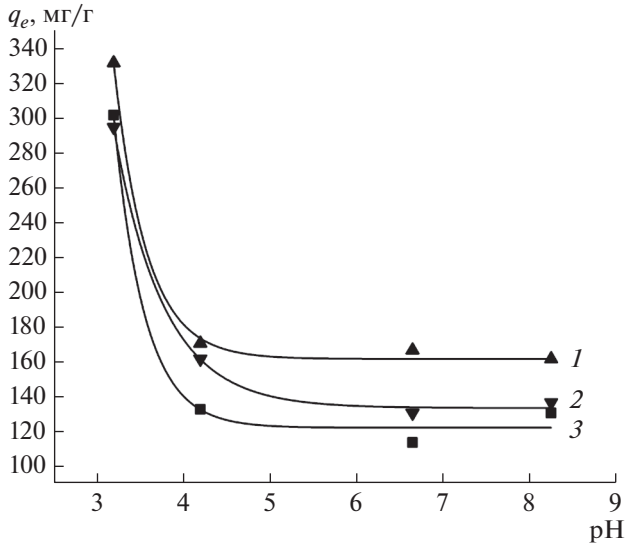


Рис. 5. Зависимость pH раствора от адсорбционной емкости по 2,4-Д на образцах сорбентов: *1* – АУ; *2* – МАУ-1; *3* – МАУ-2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования РФА позволили установить образование на поверхности образцов адсорбентов МАУ-1 и МАУ-2 кислородных соединений железа, обладающих магнитными свойствами. Так, для МАУ-1 получена дифрактограмма, которая подтверждает наличие на его поверхности ромбоэдрических наночастиц α-Fe_2O_3, а для МАУ-2 гранецентрированного кубического инверсного магнетита Fe_3O_4. Магнитные частицы, содержащиеся на поверхности исследуемых углей, хотя и незначительно, снижают их адсорбционную емкость по отношению к 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, но являются эффективными в технологическом процессе отделения отработанных сорбентов от очищаемого раствора.

Таблица 3. Параметры уравнения изотерм адсорбции для образцов АУ и МАУ

Образец	Изотерма Ленгмюра		Изотерма Темкина		Изотерма Фрейндлиха	
АУ	q_m, мг/г	300	b_T, Дж/моль	2.67	K_F, л/г	211
	b_L, л/мг	27.9	A, л/г	1.06	1/n	0.1
	R^2	0.97	R^2	0.75	R^2	0.83
МАУ-1	q_m, мг/г	278	b_T, Дж/моль	1.456	K_F, л/г	122.8
	b_L, л/мг	0.468	A, л/г	1.04	1/n	0.179
	R^2	0.98	R^2	0.92	R^2	0.77
МАУ-2	q_m, мг/г	287	b_T, Дж/моль	5.78	K_F, л/г	130
	b_L, л/мг	0.312	A, л/г	1.174	1/n	0.174
	R^2	0.995	R^2	0.94	R^2	0.82

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников Ганноверского университета им. Лейбница (*Institutefor Sanitary Engineeringand Waste Management, Leibniz University Hannover)* Дирка Вайхгребе и Рахула Рамеш Наира за представленные образцы активированных углей.

Авторы благодарят Центр перспективных каталитических технологий ИОХ РАН за исследование текстурных характеристик образцов.

Исследования РФА были выполнены центром коллективного пользования “Государственный инжиниринговый центр” ФГБОУ ВО “МГТУ “СТАНКИН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dargahi A., Shokoohi R., Asgari G., Ansari A., Nematollahi D., Samarghandi M.R.* // RSC Adv. 2021. I. 16. P. 9608.
2. *Dargahi A., Ansari A., Nematollahi D., Asgari G., Shokoohia R., Samarghandi M.R.* // RSC Adv. 2019. I. 9 . P. 5064.
3. *Pirsaheb M., Dargahi A., Hazrati S., Fazlzadehdavil M.* // Desalin. Water Treat. 2014. V. 52. P. 4350.
4. *Ha D.D.* // Biodegradation. 2018. V. 29 (5). P. 499.
5. *Islam F., Wang J., Farooq M.A., Khan M.S.S., Xu L., Zhu J., Zhao M., Muños S., Li Q.X., Zhou W.* // Environ. Int. 2018. V. 111. P. 332.
6. *Sin J.-C., Lam S.-M., Zeng H., Lin H., Li H., Kumaresan A.K., Mohamed A.R., Lim J.-W.* // Separ. Purif. Technol. 2020. V. 250. 117186.
7. *Zhang J., Cao Z., Zhang H., Zhao L., Sun X., Mei F.* // J. Hazard Mater. 2013. V. 262. P. 137.
8. *Zhang Y., Xu X., Cai J., Pan Y., Zhou M.* // Chemosphere. 2021. V. 266. 129063.
9. *Hashimoto M., Taniguchi S., Takanami R., Giri R.R., Ozaki H.* // Water Sci. Technol. 2010. V. 62. I. 3. P. 484.
10. *Trivedi N.S., Mandavgane S.A.* // Separ. Purif. Rev. 2018. V. 47. I. 4. P. 337.
11. *Vinayagam R., Pai S., Murugesan G., Varadavenkatesan T., Narayanasamy S., Selvaraj R.* // Chemosphere. 2022. V. 286. I. 3. 131938.
12. *Tran T.K.N., Le T.T.N., Le H.S., Tran D.L., Nguyen Q.V., Pham T.M.*, Le V.T. // J. Nano Res. 2020. V. 61. P. 1.
13. *Astuti W., Sulistyaningsih T., Kusumastuti E., Thomas G.Y.R.S., Kusnadi R.Y.* // Biores. Technol. 2019. V. 287. 121426.
14. *Reguyal F., Sarmah A.K.* // Environ. Pollut. 2018. V. 233. P. 510.
15. *Siddiqui M.T.H., Nizamuddin S., Baloch H.A., Mubarak N.M., Al-Ali M., Mazari S.A., Bhutto A.W., Abro R., Srinivasan M., Griffin G.* // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. I. 1. 102812.
16. *Vahdati-Khajeh S., Zirak M., Tejrag R.Z., Fathi A., Lamei K., Eftekhari-Sis B.* // Surf. Interf. 2019. V. 15. P. 157.
17. *Zhu R., Xia J., Zhang H., Kong F., Hu X., Shen Y., Zhang W.-H.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. I. 6. 1065.
18. *Baghdadi M., Ghaffari E., Aminzadeh B.* // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. I. 3. P. 330.
19. *Labuto G., Carvalho A.P., Mestre A.S., Santos M.S., Modesto H.R., Martins T.D., Lemos S.G., Silva H.D.T., Carrilho E.N.V.M., Carvalho W.A.* // Sust. Chem. Pharm. 2022. V. 28. 100703.
20. *Rodríguez-Sánchez S., Díaz P., Ruiz B., González S., Díaz-Somoano M., Fuente E.* // J. Environ. Manage. 2022. V. 312. 114897.
21. *Kazak O.* // Environ. Technol. Innovation. 2021. V. 24. 101856.
22. *Juang R., Yei Y., Liao C., Lin K., Lu H.* // J. Taiwan Inst. Chem. E. 2018. V. 90. P. 51.
23. *Miyittah M.K., Tsyawo F.W., Kumah K.K., Stanley C.D., Rechcigl J.E.* // Commun. Soil Sci. Plan. 2016. V. 47. I. 1. P. 101.
24. *Mosai A.K., Chimuka L., Cukrowska E.M., Kotzé I.A., Tutu H.* // Water Air Soil Pollut. 2019. V. 230. A. 188.
25. *Dávila-Jiménez M.M., Elizalde-González M.P., Guerrero-Morales M.A., Mattusch J.* // Process. Saf. Environ. Protect. 2018. V. 120. P. 195.
26. *Fouad D.E., Zhang C., El-Didamony H., Yingnan L., Mekuria T.D., Shah A.H.* // Results Phys. 2019. V. 12. P. 1253.
27. *Torres J.A., Silva M.C., Lopes J.H., Nogueira A.E., Nogueira F.G.E., Corrêa A.D.* // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 114. P. 1279.
28. *Lassoued A., Lassoued M.S., Dkhil B., Ammar S., Gadri A.* // Phys. E Low-Dimension Syst. Nanostruct. 2018. V. 97. P. 328.
29. *Yu B.Y., Kwak S.-Y.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 8320.
30. *Oh W.D., Lua S.-K., Dong Z., Lim T.-T.* // J. Hazard. Mater. 2015. V. 284. P. 1.
31. *Saleh S., Kamarudin K.B., Ghani W.A.W.A.K., Kheang L.S.* // Procedia Eng. 2016. V. 148. P. 228.
32. *Peng X., Hu F., Zhang T., Qiu F., Dai H.* // Bioresour. Technol. 2018. V. 249. P. 924.
33. *Kumar A., Patra C., Kumar S., Narayanasamy S.* // Environ. Res. 2022. V. 206. 112604.
34. *Njoku V.O., Foo K.Y., Hameed B.H.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 215–216. P. 383.
35. *Flores P.E.D., Ramos R.L., Mendez J.R.R., Ortiz M.M., Coronado R.M.G., Barron J.M.* // J. Environ. Eng. Manage. 2006. V. 16. P. 249.
36. *Hameed B.H., Salman J.M., Ahmad A.L.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 163. P. 121.
37. *Salman J.M., Hameed B.H.* // Desalination. 2010. V. 256. I. 1–3. P. 129.
38. *Hazrin H.M.M.N., Lim A., Li C., Chew J.J., Sunarso J.* // Mater. Today: Proceed. 2022. V. 64. P. 4. P. 1557.
39. *Rambabu K., Yammahi J.A., Bharath G., Thanigaivelan A., Sivarajasekar N., Banat F.* // Chemosphere. 2021. V. 282. 131103.

EDN: BAZALC
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 42–50

УДК 662.7

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЕРЕРАБОТКИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ БИОМАССЫ В СИНТЕЗ-ГАЗ МЕТОДОМ ДВУХСТАДИЙНОЙ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ

© 2022 г. В. М. Зайченко[1,*], В. А. Лавренов[1,], В. А. Синельщиков[1,***], Ю. М. Фалеева[1,****]**
[1] *ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия*
**e-mail: zaitch@oivtran.ru*
***e-mail: v.a.lavrenov@gmail.com*
****e-mail: sinelshchikov@mail.ru*
*****e-mail: faleeva.julia@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.
После доработки 15.07.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Представлены экспериментальные и расчетные данные по характеристикам синтез-газа, который можно получать методом двухстадийной пиролитической конверсии из различных видов биомассы, относящейся к отходам деревообрабатывающей промышленности и сельскохозяйственного производства, а также к промышленно-бытовым органическим отходам. Разнообразие свойств исследованных видов углеводородного сырья позволило установить влияние характеристик перерабатываемой биомассы на характеристики получаемого синтез-газа (состав, объемный выход, теплота сгорания). Показано, что отношение H_2/CO в получаемом синтез-газе можно целенаправленно изменять за счет выбора сырья с соответствующим атомным отношением H/O. В качестве параметра, определяющего энергетическую эффективность процесса двухстадийной пиролитической конверсии биомассы в синтез-газ, предлагается использовать содержание летучих продуктов в перерабатываемом сырье, рассчитанное на сухое беззольное состояние. Установлен диапазон содержания летучих продуктов, соответствующий максимальным значениям степени энергетической конверсии.

Ключевые слова: *биомасса*, *синтез-газ*, *газификация*, *пиролиз*
DOI: 10.31857/S0023117722060111

Интерес к исследованиям, направленным на разработку и совершенствование технологий использования биомассы в энергетических целях, связан со стремлением к улучшению экологической обстановки за счет уменьшения негативного влияния топливно-энергетического сектора экономики на окружающую среду. Поскольку сжигание биомассы, являющейся возобновляемым углеводородным ресурсом, считается нейтральным с точки зрения выбросов двуокиси углерода, то использование любых биотоплив на ее основе автоматически приводит к уменьшению вредных выбросов в расчете на единицу выработанной мощности. Кроме того, биомасса является достаточно универсальным видом энергетического сырья, которое может быть использовано как в качестве твердого топлива для прямого сжигания, так и для получения жидкого и газообразного топлив [1, 2].

Технологии, применяемые для улучшения потребительских свойств биомассы как твердого топлива, направлены на повышение ее объемной плотности, теплоты сгорания и гидрофобности. Для повышения плотности используются брикетирование и пеллетизация исходного сырья [3]. Увеличение теплоты сгорания твердого биотоплива и придание ему гидрофобных свойств достигаются за счет сухого и влажного пиролиза, называемых, соответственно, торрефикацией [4] и гидротермальной карбонизацией [5]. Получаемый в результате применения этих методов биоуголь по своим характеристикам приближается к ископаемым углям, что дает возможность сжигать его в пылеугольных котлах без их существенной модификации и снижения мощности [6].

Технологии получения жидкого и газообразного топлив из биомассы основаны на использовании процессов газификации и пиролиза [7–9]. При газификации, являющейся автотермическим процессом, конверсия биомассы проводится в среде газифицирующего агента. При воздушной и паровоздушной газификации теплота сго-

рания получаемого газа обычно не превышает 7 МДж/нм^3. Использование кислорода в качестве газифицирующего агента позволяет существенно увеличить теплоту сгорания получаемого газа, но требует дополнительных затрат на его получение. Недостатком технологий, основанных на использовании пиролиза (аллотермический процесс), является относительно низкая степень конверсии исходного сырья в газообразное состояние, обусловленная наличием значительной доли пиролизной жидкости в конечных продуктах. Кроме того, присутствие конденсирующейся фракции в газе, получаемом с помощью различных термических методов конверсии биомассы, существенно ограничивает возможности его дальнейшего использования и требует применения специальных методов очистки [10]. От этого недостатка свободен метод двухстадийной пиролитический конверсии биомассы, первоначально предложенный в [11] для переработки древесины и исследованный в [12, 13] применительно к другим видам биомассы. Процесс переработки исходного сырья указанным методом состоит из двух стадий, проводимых в различных зонах реактора, пространственно разделенных между собой. Летучие продукты, образовавшиеся на первой стадии при нагреве исходного сырья в зоне пиролиза, на второй стадии переработки поступают в зону крекинга, в которой они фильтруются через пористую углеродную среду при температуре порядка 1000°C. Такой подход позволяет достигать высокой степени конверсии исходного сырья в синтез-газ за счет гетерогенного крекинга как неконденсирующихся, так и конденсирующихся летучих продуктов пиролиза при их взаимодействии с нагретой углеродной поверхностью. В результате полученный газ содержит незначительное количество жидкой фракции, что существенно расширяет возможности его дальнейшего использования без предварительной очистки [14]. Одновременно обеспечивается достаточно высокое значение теплоты сгорания получаемого газа за счет уменьшения в нем доли негорючих составляющих (например, азота, являющегося неотъемлемым компонентом газовой смеси, получаемой при воздушной и паровоздушной газификации). Указанная технология была реализована на пилотной установке производительностью 5–6 кг/ч по древесной биомассе и позволяла получать около 7 м^3/ч синтез-газа с суммарным содержанием H_2 и CO, превышающем 90 об. %, и высшей теплотой сгорания на уровне 11.5 МДж/м^3 [15].

Следует отметить, что подход, связанный с пространственным разделением зон пиролиза и газификации, используется в так называемых многоступенчатых газификаторах [16]. В частности, в [17, 18] он был успешно применен с целью уменьшения содержания смол в получаемом газе. В газификаторах, исследованных в работах [17, 18], первая стадия аналогична первой стадии в методе двухстадийной пиролитической конверсии. Однако на второй стадии требуемая температура в зоне крекинга достигалась за счет сжигания части летучих продуктов пиролиза. Подача в зону крекинга воздуха, необходимого для сжигания, приводила к наличию большого количества азота в получаемом газе и, соответственно, снижению его теплоты сгорания до 6.5 МДж/м^3.

Цель работы – демонстрация возможности использования метода двухстадийной пиролитической конверсии применительно к широкому кругу видов биомассы и установление закономерностей, связывающих свойства перерабатываемого углеводородного сырья с характеристиками как самого процесса переработки, так и получаемого синтез-газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования процесса двухстадийной пиролитической конверсии биомассы проводились на лабораторной установке, аналогичной использованной авторами в предыдущих работах [12, 13]. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Реактор, представлявший собой металлическую трубу диаметром 37 мм и длиной 850 мм, помещался в двухсекционную печь с независимыми нагревателями. В зоне пиролиза и расположенной над ней зоне крекинга устанавливались тигли, плотно прилегавшие к стенкам реактора. Тигель, расположенный в зоне крекинга, имел газопроницаемое перфорированное дно. В тигель, расположенный в зоне пиролиза, помещалась перерабатываемая биомасса. Тигель, расположенный в зоне крекинга, наполнялся биоуглем, полученным путем пиролиза древесины. Объем зоны крекинга, заполненной биоуглем, выбирался таким образом, чтобы при выбранной скорости нагрева перерабатываемого сырья время взаимодействия летучих продуктов пиролиза с биоуглем составляло несколько секунд. Согласно [12, 19], этого времени было достаточно для полной конверсии конденсирующихся летучих продуктов в газовую фазу, о чем свидетельствовало отсутствие жидкой фракции в водоохлаждаемом холодильнике, установленном на выходе из реактора.

Перед началом эксперимента реактор и весь газовый тракт продувались аргоном для обеспечения инертной газовой среды. В начале эксперимента зона крекинга нагревалась до температуры 1000°C и поддерживалась при этой температуре в процессе всего эксперимента. Затем установка еще раз продувалась аргоном, после чего нагрева-

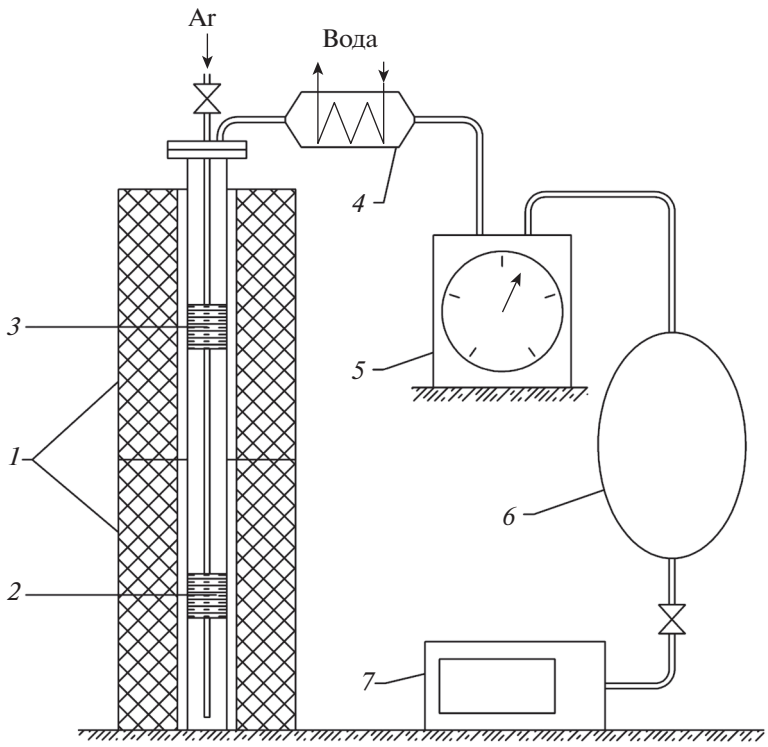


Рис. 1. Схема установки: *1* – двухсекционная печь, *2* – зона пиролиза, *3* –зона крекинга летучих продуктов пиролиза, *4* – холодильник, *5* – газосчетчик барабанный, *6* – газгольдер, *7* – газовый анализатор.

лась зона пиролиза до 1000°С со скоростью 7°С/мин. Выходящая из реактора газовая смесь направлялась в холодильник, затем поступала в барабанный счетчик с жидкостным затвором и собиралась в газгольдере. При достижении в зоне пиролиза температуры 1000°С установка еще раз продувалась аргоном для того, чтобы вся образовавшаяся в реакторе смесь газов поступила в газгольдер. После этого состав газовой смеси определялся с помощью анализатора газа *MRU Vario Plus Industrial*. Результаты измерений состава и объемного выхода газа пересчитывались таким образом, чтобы исключить объемную долю аргона. На основе полученных данных определялся объемный выход синтез-газа V_{exp}^{sg}, отнесенный к единице массы органической составляющей образца, и рассчитывалась высшая теплота сгорания Q_H^{sg} полученного газа:

$$Q_H^{sg} = (12.75V_{\text{H}_2} + 12.62V_{\text{CO}} + 39.82V_{\text{CH}_4})/100 \text{ [МДж/нм}^3\text{]}, \quad (1)$$

где V_{H_2}, V_{CO} и V_{CH_4} – содержание водорода, окиси углерода и метана в полученном газе, об. %.

В качестве сырья для получения синтез-газа использовались различные виды биомассы: древесные опилки, кора различных пород деревьев, торф, лузга подсолнечника, отходы переработки кофе, иловый осадок коммунальных сточных вод и осадок сточных вод целлюлозно-бумажного комбината. При необходимости сырьевой материал измельчался, так что максимальный размер его частиц не превышал 5 мм. Перед проведением экспериментов образцы высушивались при температуре 105°С до влажности менее 1%. Измерения проводились с помощью анализатора влажности *Ohaus-MB45*. Элементный состав биомассы определялся с помощью HCNS-анализатора *Vario MACRO Cube*. Зольность *A* и содержание летучих продуктов M_{vp} определялись с помощью термоанализатора *SDT Q600*. Высшая теплота сгорания биомассы рассчитывалась по формуле Менделеева [20] на основе данных элементного анализа:

$$Q_H^b = 4.18 \cdot 10^{-3}(81C_{\text{C}} + 300C_{\text{H}} + 26(C_{\text{S}} - C_{\text{O}})) \text{ [МДж/кг]}, \quad (2)$$

где C_{C}, C_{H}, C_{S} и C_{O} – содержание углерода, водорода, серы и кислорода в сырье, мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики видов биомассы, рассмотренных в данной работе, приведены в табл. 1. Из диаграммы Ван-Кревелена, построенной на основе данных элементного анализа и приведенной на рис. 2, видно, что для рассмотренных видов био-

Таблица 1. Характеристики исходного сырья

Исходное сырье	Доля летучих, мас. % на *daf*	Зольность, мас. % на сухое состояние	Элементный состав, мас. % на *daf*					Высшая теплота сгорания, МДж/кг на *daf*
	M_{vp}	A	C	H	N	O	S	Q_H^b
Древесные опилки (ДО)	82.04	0.5	49.15	5.93	0.10	44.82	–	19.20
Кора березы (КБ)	91.41	0.47	67.80	9.96	0.67	21.51	0.06	33.12
Кора осины (КО)	87.77	1.51	54.26	8.06	1.06	36.43	0.19	24.54
Кора сосны (КС)	67.88	2.18	55.68	6.33	0.28	37.62	0.09	22.71
Кора ели (КЕ)	69.04	4.39	54.11	6.09	0.54	39.02	0.25	21.74
Кора клена (КК)	76.39	7.58	49.43	6.86	0.91	42.73	0.08	20.7
Кора тополя (КТ)	79.93	7.76	50.11	6.78	0.65	42.41	0.05	20.87
Торфяные пеллеты (ТП)	64.1	3.3	55.7	6.9	1.7	35.7	<0.05	23.6
Лузга подсолнечника (ЛП)	74.9	2.5	51.38	6.26	0.72	41.64	–	20.72
Шелуха кофе (ШК)	81.54	7.74	48.93	6.21	1.64	43.01	0.22	19.70
Пергаментная оболочка кофе (ПОК)	79.18	1.61	50.78	6.29	0.36	42.53	0.03	20.46
Осадок сточных вод (ОСВ)	81.7	25.18	48.22	6.92	8.50	35.2	1.16	21.3
Скоп (Ск)	85.12	10.71	52.02	6.56	0.09	40.81	0.52	21.46

Примечание. Данные по ТП взяты из [13], по ШК и ПОК – из [21], по Ск – из [22].

массы атомное отношение водород/углерод и кислород/углерод лежит в диапазоне 1.3–1.8 и 0.2–0.7 соответственно. Отметим, что кора березы характеризуется наибольшим содержанием водорода и наименьшим – кислорода. Достаточно большой диапазон изменения относительного содержания водорода и кислорода давал основание рассчитывать на то, что использование метода двухстадийной пиролитической конверсии для переработки рассмотренных видов биомассы позволит получить синтез-газ с различным объемным отношением H_2 к CO.

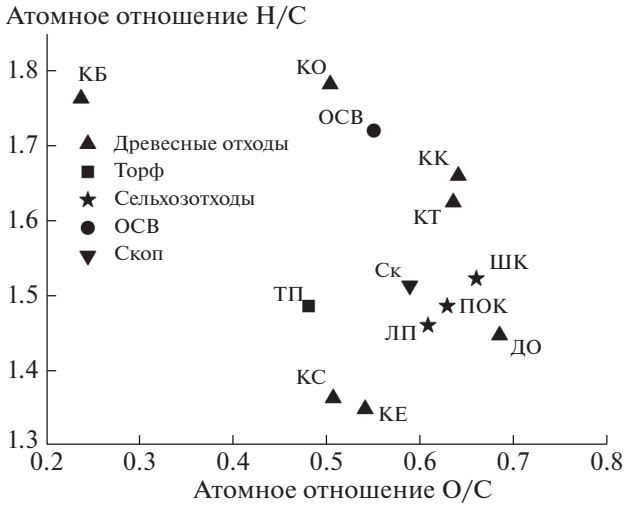


Рис. 2. Диаграмма Ван Кревелена для исследованных видов биомассы: древесные опилки – ДО, кора березы – КБ, кора осины – КО, кора сосны – КС, кора ели – КЕ, кора клена – КК, кора тополя – КТ, торфяные пеллеты – ТП, лузга подсолнечника – ЛП, шелуха кофе – ШК, пергаментная оболочка кофе – ПОК, иловый осадок коммунальных сточных вод – ОСВ, скоп (волокно, собираемое из сточных вод целлюлозно-бумажного комбината) – Ск.

Для качественной оценки состава и объемного выхода синтез-газа можно предположить, что при использовании указанного метода переработки в результате гетерогенного крекинга летучих продуктов пиролиза на поверхности биоугля весь водород и кислород, содержащиеся в перерабатываемом сырье, конвертируются в молекулярный водород и окись углерода. Подтверждением допустимости такого предположения является, во-первых, отсутствие жидкой фракции в холодильнике на выходе из реактора, и, во-вторых, приведенный в табл. 2 экспериментальный состав газа, полученного в результате переработки рассмотренных видов биомассы. Как видно из табл. 2, суммарное содержание водорода и окиси углерода в синтез-газе превышает 90 об. %.

В рамках высказанного предположения отношение объемных долей H_2/CO в синтез-газе будет определяться атомным отношением H/O в исходном сырье. Удельный объемный выход синтез-газа V_{cal}^{sg} в расчете на кг перерабатываемого сырья, в свою очередь, зависит от суммарного содержания

Таблица 2. Характеристики синтез-газа, полученного при двухстадийной пиролитической переработке различных видов биомассы

Исходное сырье	Удельный объемный выход синтез-газа нм^3 из кг сырья в расчете на *daf*		Состав синтез-газа, об. %, эксперимент					Высшая теплота сгорания синтез-газа, МДж/нм^3	Степень энергетической конверсии
	эксперимент V_{exp}^{sg}	расчет V_{cal}^{sg}	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Q_H^{sg}	Эксперимент η
Древесные опилки (ДО)	1.26	1.29	1.8	45.89	49.38	2.93	–	13.26	0.87
Кора березы (КБ)	1.28	1.42	0.20	23.62	70.12	6.06	–	14.33	0.55
Кора осины (КО)	1.28	1.41	0.33	30.60	65.06	4.01	–	13.75	0.72
Кора сосны (КС)	1.17	1.24	1.26	46.87	51.34	0.53	–	12.67	0.65
Кора ели (КЕ)	1.19	1.23	1.75	45.64	52.14	0.47	–	12.59	0.69
Кора клена (КК)	1.28	1.37	1.64	47.30	50.60	0.46	–	12.60	0.78
Кора тополя (КТ)	1.27	1.35	1.64	46.29	51.60	0.47	–	12.61	0.77
Торфяные пеллеты (ТП)	1.25	1.27	–	41.0	49.0	1.0	–	11.82	0.63
Лузга подсолнечника (ЛП)	1.25	1.28	1.43	46.40	50.32	1.85	–	13.01	0.78
Шелуха кофе (ШК)	1.36	1.30	1.08	47.39	49.95	0.52	1.06	12.56	0.87
Пергаментная оболочка кофе (ПОК)	1.26	1.30	1.39	48.26	48.4	0.88	1.07	12.61	0.77
Осадок сточных вод (ОСВ)	1.32	1.27	0.2	35.7	57.4	1.0	5.7	12.22	0.76
Скоп (Ск)	1.28	1.31	0.5	46.46	52.64	0.4	–	12.73	0.76

Примечание. Данные по ТП взяты из [13], по ШК и ПОК – из [21], по Ск – из [22].

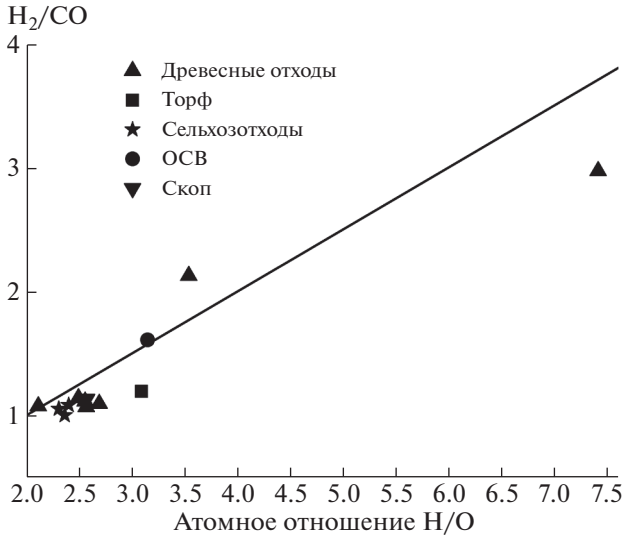


Рис. 3. Зависимость отношения объемных долей H_2/CO в синтез-газе от атомного отношения H/O в исходной биомассе: расчет – линия; эксперимент – символы (▲ – ДО, КБ, КО, КС, КЕ, КК, КТ; ★ – ЛП, ШК, ПОК; ■ – ТП; • – ОСВ; ▼ – Ск).

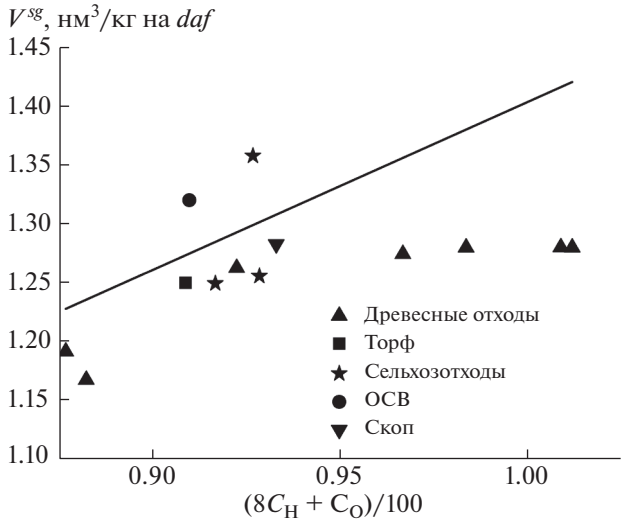


Рис. 4. Зависимость объема синтез-газа, полученного из кг биомассы в расчете на *daf*, от величины, пропорциональной суммарному содержанию мольных долей H_2 и O в исходной биомассе: расчет – линия; эксперимент – символы (обозначения те же, что и на рис. 3).

водорода и кислорода в исходном сырье и может быть оценен по формуле:

$$V_{\text{cal}}^{sg} = 22.4\left(\frac{C_{\text{H}}}{\mu_{\text{H}_2}} + \frac{C_{\text{O}}}{\mu_{\text{O}}}\right)/100 = \\ = 1.4(8C_{\text{H}} + C_{\text{O}})/100 \ [\text{нм}^3/\text{кг}], \quad (3)$$

где μ_{H_2} и μ_O – молекулярный вес H_2 и O, а C_H и C_O – содержание водорода и кислорода в биомассе, мас. %. Сопоставление экспериментальных результатов с результатами оценок, выполненных на основе упомянутого выше предположения, приведено на рис. 3 и 4. Из представленных данных видно удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными значениями. Максимальное различие H_2/CO составляет 20% (рис. 3), а V^{sg} – 10% (рис. 4) и соответствует образцам из коры березы и осины, для которых в составе синтез-газа наблюдалось наибольшее содержание CH_4 (табл. 2).

Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что отношение H_2/CO в синтез-газе, получаемом методом двухстадийной пиролитической конверсии, определяется атомным отношением H/O в исходной биомассе. Максимальное значение отношения H_2/CO, равное трем, получено при переработке коры березы. Таким образом, за счет выбора перерабатываемого сырья с определенным атомным отношением H/O или использования смесей из биомассы с различным отношением H/O можно в широких пределах изменять соотношение между объемными долями H_2 и CO в получаемом синтез-газе. Такая возможность существенно расширяет область его дальнейшего практического использования в качестве сырья для ряда химических технологий, в частности, для производства жидких моторных топлив [23].

Поскольку при двухстадийной пиролитической переработке отсутствует внешний газифицирующий агент, в газовую фазу конвертируются только летучие продукты пиролиза. При организации непрерывного технологического цикла углеродный остаток может использоваться в зоне крекинга, однако его расход за счет взаимодействия с парами воды и двуокисью углерода невелик [15]. Исходя из этого, количественные показатели процесса конверсии фактически определяются содержанием летучих продуктов в перерабатываемом сырье и этот параметр можно взять за основу при систематизации результатов исследований по двухстадийной пиролитической конверсии различных видов биомассы. Как видно из табл. 1, для рассмотренных видов биомассы содержание летучих продуктов изменяется в диапазоне от 64 до 91 мас. %. Так как в процессе пиролиза участвует только органическая составляющая биомассы, то все удельные показатели, рассмотренные ниже, приведены в расчете на сухое беззольное состояние (*daf*) перерабатываемого сырья.

Важным показателем процесса переработки биомассы в газ, характеризующим его эффективность, является степень энергетической конвер-

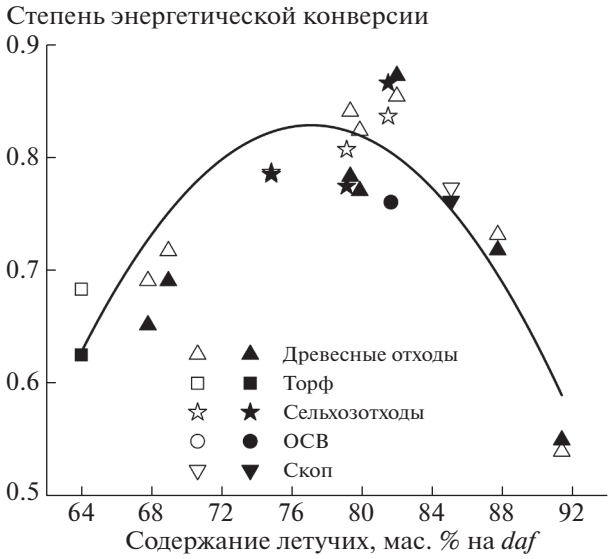


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные значения степени энергетической конверсии η в зависимости от содержания летучих в исходной биомассе: эксперимент – залитые символы, расчет – незалитые символы (обозначения те же, что и на рис. 3); линия – аппроксимация расчетных данных.

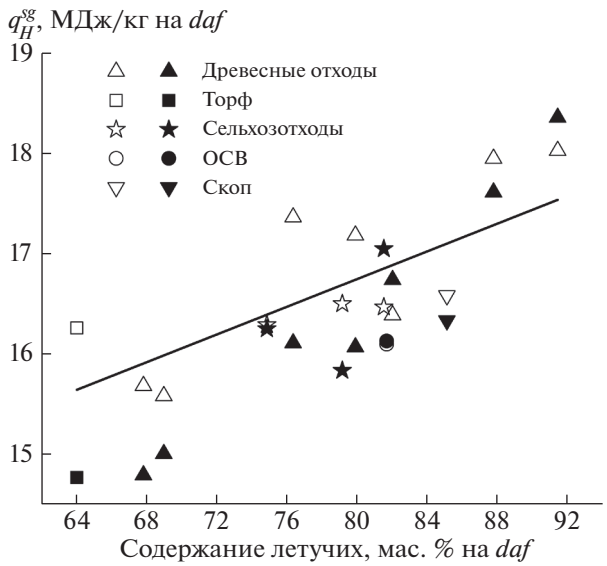


Рис. 6. Зависимость высшей теплоты сгорания q_H^{sg} синтез-газа, полученного из 1 кг биомассы в расчете на *daf*, от содержания летучих: эксперимент – залитые символы, расчет – незалитые символы (обозначения те же, что и на рис. 3); линия – аппроксимация расчетных данных.

сии η, которая определяется как отношение высшей теплоты сгорания синтез-газа, полученного из 1 кг органической массы исходного сырья, $q_H^{sg} = Q_H^{sg} V^{sg}$ к высшей теплоте сгорания 1 кг органической массы исходного сырья:

$$\eta = \frac{Q_H^{sg}}{Q_H^b} V^{sg}. \quad (4)$$

На рис. 5 представлены рассчитанные и измеренные значения степени энергетической конверсии в зависимости от содержания летучих продуктов в исходной биомассе. В обоих случаях для определения η использовалась формула (4). Расчетные значения степени энергетической конверсии были получены путем подстановки в формулу (4) значений высшей теплоты сгорания и удельного объемного выхода синтез-газа, рассчитанных на основе данных элементного анализа исходной биомассы и уже использованного выше предположения о переходе всего водорода и кислорода, содержащихся в ней, в H_2 и CO. Экспериментальные значения η определены с использованием результатов измерений состава и объемного выхода синтез-газа. Как видно из рис. 5, как рассчитанная, так и измеренная зависимости носят немонотонный характер и качественно согласуются между собой. Максимальное различие между расчетными и экспериментальными значениями η не превышает 8%, что является дополнительным аргументом в пользу предположения, на котором основан расчет. Наибольшие значения степени энергетической конверсии соответствуют видам биомассы с содержанием летучих продуктов пиролиза в окрестности 74–82 мас. %.

Для объяснения причины немонотонного характера поведения степени энергетической конверсии в зависимости от содержания летучих продуктов пиролиза в исходной биомассе рассмотрим аналогичные зависимости для высшей теплоты сгорания синтез-газа, полученного из 1 кг биомассы в расчете на *daf* (числитель в формуле (4)), и теплоты сгорания самой биомассы также в расчете на *daf* (знаменатель в формуле (4)). Из данных, представленных на рис. 6, следует, что для рассмотренных видов биомассы с увеличением содержания летучих продуктов наблюдается увеличение высшей теплоты сгорания синтез-газа q_H^{sg}, полученного из 1 кг перерабатываемой биомассы в расчете на *daf*.

Таким образом, немонотонный характер зависимости, представленной на рис. 5, и наличие на ней экстремума могут быть связаны только с немонотонностью зависимости высшей теплоты сгорания биомассы Q_H^b от содержания летучих продуктов M_{vp}. Соответствующая зависимость, построенная на основе данных элементного анализа и результатов измерения содержания летучих, представлена на рис. 7, из которого видно, что указанная зависимость с хорошей степенью точности может быть описана полиномом второй

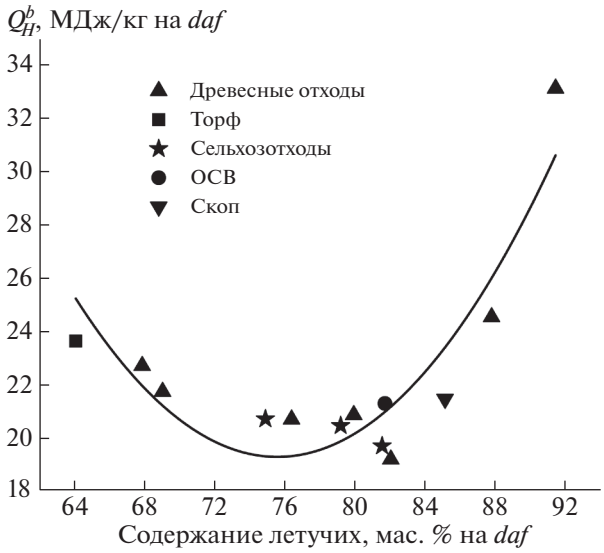


Рис. 7. Зависимость высшей теплоты сгорания биомассы в расчете на *daf* от содержания летучих: эксперимент – залитые символы (обозначения те же, что и на рис. 3), линия – аппроксимация экспериментальных данных.

степени (коэффициент детерминации $R^2 = 0.8$), а минимальные значения Q_H^b соответствуют видам биомассы с содержанием летучих продуктов в диапазоне 74–82 мас. % в расчете на *daf*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе исследований процесса двухстадийной пиролитической конверсии различных видов биомассы, состава и объемного выхода получаемого синтез-газа показано, что соотношение объемных долей H_2/CO в синтез-газе определяется атомным отношением H/O в перерабатываемом сырье. В результате за счет целенаправленного выбора сырья можно получать синтез-газ с заданным соотношением H_2/CO и изменять это соотношение в широких пределах, что существенно расширяет возможности дальнейшего использования синтез-газа, в частности для получения компонентов жидких моторных топлив. Степень энергетической конверсии для рассмотренного метода переработки биомассы определяется содержанием летучих продуктов пиролиза в исходном сырье и достигает своего максимального значения на уровне 85% для видов биомассы с содержанием летучих продуктов в области 74–82 мас. % в расчете на *daf*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Technologies for Converting Biomass to Useful Energy. Series: Sustainable Energy Developments. V. 4. Editor: Dahlquist E. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. 497 p.
2. *Lewandowski W.M., Ryms M., Kosakowski W.* // Processes. 2020. V. 8. P. 516. https://doi.org/10.3390/pr8050516
3. *Tumuluru J.S., Wright C.T., Kenney K.L., Hess J.R.* A Review on Biomass Densification Technologies for Energy Application. Idaho National Laboratory, 2010. 96 p. https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc840657
4. *Nunes L.J.R., Matias J.C.O., Catalão J.P.S.* Torrefaction of Biomass for Energy Applications. From Fundamentals to Industrial Scale.Academic Press, 2017. 245 p. https://doi.org/10.1016/C2015-0-04530-0
5. *Libra J.A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M.M., Fuhner C., Bens O., Kern J., Emmerich K.H.* // Biofuels. 2011. V. 2. P. 71. https://doi.org/10.4155/bfs.10.81
6. *Bergman P.C.A., Boersma A.R., Zwart R.W.W., Kiel J.H.A.* Torrefaction for Biomass Co-firing in Existing Coal-fired Power Stations “BIOCOAL”. ECN Tech. Report ECN-C–05-013, 2005. 71 p.
7. *Basu P.* Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Practical Design and Theory. 2nd ed. Elsevier, 2013. 530 p.
8. *Molino A., Larocca V., Chianese S., Musmarra D.* // Energies. 2018. V. 11. P. 811. https://doi.org/10.3390/en11040811
9. *Bahng M.K., Mukarakate C., Robichaud D.J, Nimlos M.R.* // Anal. Chem.Acta. 2009. V. 651. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.08.016
10. *Rios M.L.V., González A.M., Lora E.E.S., Almazándel Olmo O.A.* // Biomass and Bioenergy. 2018. V. 108. P. 345. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002
11. *Chembukulam S.K., Dandge A.S., Kovilur N.L., Seshagiri R.K., Vaidyeswaran R.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981. V. 20. P. 714.
12. *Батенин В.М., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* // ДАН. 2012. Т. 446. № 2. С. 179. [*Batenin V.M., Zaichenko V.M., Kosov V.F., Sinel’shchikov V.A.* // Dokl. Chem. 2012. V. 446. P. 196. https://doi.org/10.1134/S0012500812090030]
13. *Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А.* // ТВТ. 2016. Т. 54. № 6. С. 950. [*Lavrenov V.A., Larina O.M., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A.* // High Temp. 2016. V. 54. P. 892. https://doi.org/10.1134/S0018151X16060092] https://doi.org/10.7868/S0040364416060090
14. *Зайченко В.М., Лавренов В.А., Синельщиков В.А.* Альтернативная энергетика и экология. 2016. № 23–2. С. 42. https://doi.org/10.15518/isjaee.2016.23-24.029-042
15. *Ivanin O.A., Zaichenko V.M., Sytchev G.A, Sinelshchikov V.A., Lavrenov V.A., Larina O.M.* Chapter 2. Two-Stage Pyrolytic Conversion of Biomass. In: Gasification. Editors *Silva V., Tuna C.E.* IntechOpen. 2021. 22 p. http://doi.org/10.5772/intechopen.96670

16. *Heidenreich S., Foscolo P.U.* // Prog. Energy and Comb. Sci. 2015. V. 46. P. 72. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002

17. *Brandt P., Larsen E., Henriksen U.* // Energy & Fuels. 2000. V. 14. P. 816. https://doi.org/10.1021/ef990182m

18. *Henriksen U., Ahrenfeldt J., Jensen T.K., Gøbel B., Bentzen J.D., Hindsgaul C., Sørensen L.H.* // Energy. 2006. V. 31. P. 1542. https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.05.031

19. *Kosov V.V., Kosov V.F., Zaichenko V.M.* // Chem. Eng. Trans. 2015. V. 43. P. 457. https://doi.org/10.3303/CET1543077

20. Энергетическое топливо СССР: (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ). Справочник. М.: Энергия, 1979. 128 с.

21. *Faleeva Y.M., Zaichenko V.M.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. 1683:052017. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/5/052017

22. *Зайченко В.М., Сычев Г.А., Фалеева Ю.М.* // Кокс и химия. 2019. № 11. С. 50. [*Zaichenko V.M., Sytchev G.A., Faleeva Y.M.* // Coke and Chemistry. 2019. V. 62. № 11. P. 539. https://doi.org/10.3103/S1068364X19110085]

23. *Wang L., Weller C.L., Jones D.D., Hanna M.A.* // Biomass and Bioenergy. 2008. V. 32. P. 573. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.12.007

EDN: HFAAGR
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 51–55

УДК 662.765

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ПРЯМОТОЧНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ АНТРАЦИТОВОГО ШТЫБА С ЖИДКИМ ШЛАКОУДАЛЕНИЕМ

© 2022 г. М. Х. Сосна[1,*], Ю. А. Соколинский[1,], Д. С. Худяков[1,***], А. Л. Лапидус[1,2]**
[1] *ФГАОУ ВО "РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина", 119991 Москва, Россия*
[2] *ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), 119991 Москва, Россия*
**e-mail: dr.michael.sosna@gmail.com*
***e-mail: Jas1933@yandex.ru*
****e-mail: khudiakov.d@gubkin.ru*

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.
После доработки 06.06.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Рассмотрена программа расчета процесса газификации, основанная на математической модели прямоточной газификации угля с жидким шлакоудалением, в которой в качестве дутья применяется смесь кислорода и водяного пара. Расчеты были проведены для сырья – антрацитового штыба угольного бассейна "Восточный Донбасс".

Ключевые слова: *математическая модель*, *парокислородная газификация*, *антрацитовый штыб*, *жидкое шлакоудаление*

DOI: 10.31857/S0023117722060081

Как было показано ранее [1], в настоящее время промышленное использование процесса газификации угля в России отсутствует ввиду экономической нецелесообразности, обусловленной сложностью технологического процесса и экологических проблем, связанных с использованием угля.

В мире производят более 200 млн т аммиака в год [2], из него получают азотные удобрения, различные пластики, взрывчатые вещества и многое другое. На рисунке представлены блок-схемы производства аммиака из различного углеродного сырья.

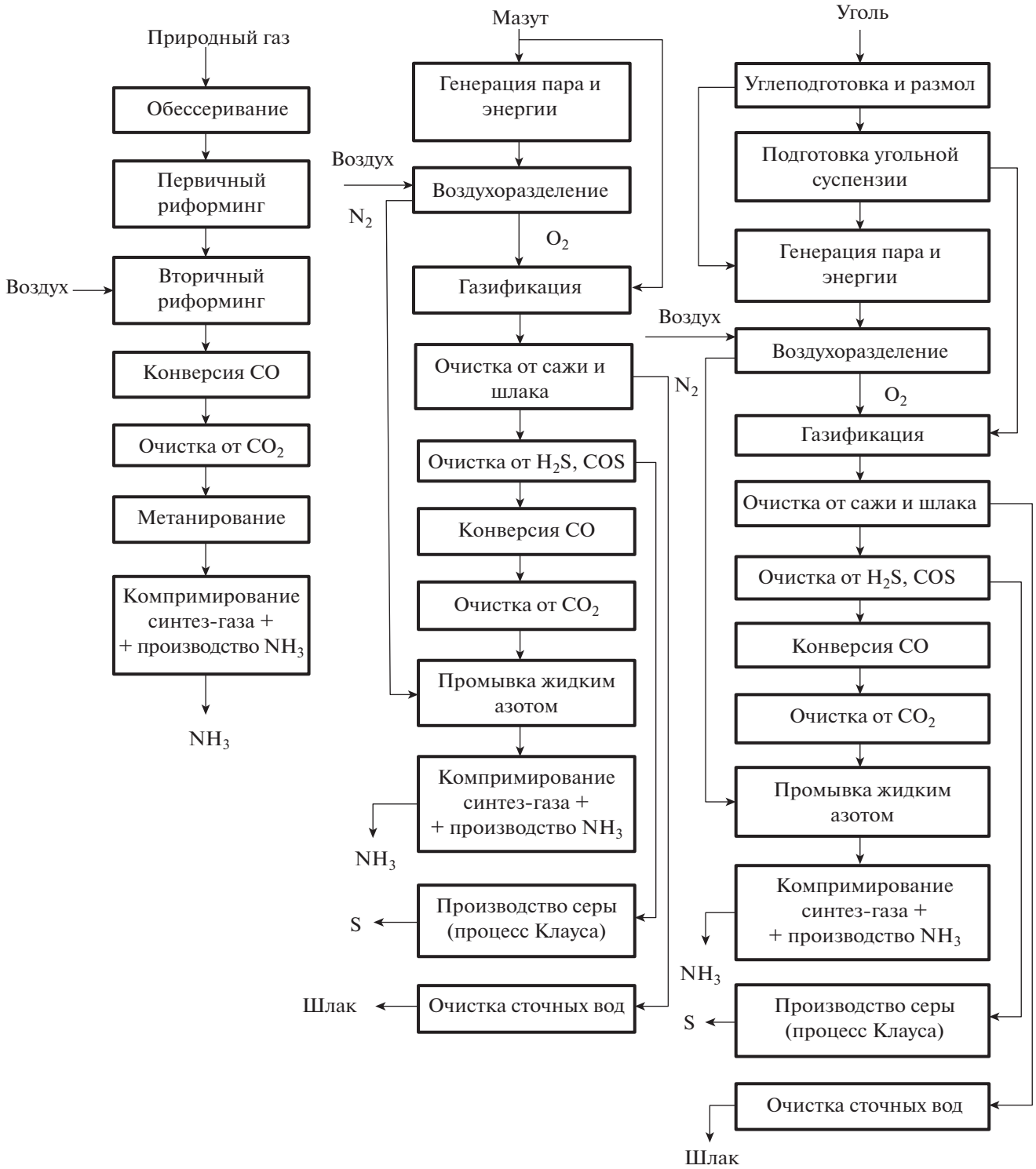
Из сравнительного анализа различных схем видно, что число технологических стадий при производстве аммиака из угля ~в 2 раза больше, чем из природного газа, что неминуемо ведет к увеличению капитальных затрат. Все производство продукта в России базируется исключительно на природном газе.

Однако существуют варианты, когда экономическая целесообразность не является основным фактором, определяющим выбор исходного сырья для организации многотоннажного производства химического продукта с высокой добавленной стоимостью, например социальные (см. Конституцию РФ).

В России существуют районы с высоким уровнем безработицы, к числу которых можно отнести российскую часть восточного угольного бассейна "Донбасс", поэтому создание промышленного производства химических продуктов с высокой добавленной стоимостью позволит не только создать новые рабочие места в химической промышленности, но и увеличить угледобычу, значительно сократившуюся после перехода экономики России на рыночные условия.

Добываемые в Донбассе угли относятся к классу антрацитового штыба, в котором отсутствуют или присутствуют в незначительных количествах углеводородные соединения. Этот факт не позволяет использовать ранее разработанную математическую модель и программы расчета процесса прямоточной газификации с жидким шлакоудалением для технико-экономических проработок.

Характеристики углей Донецкого бассейна и топлив на их основе приведены в табл. 1, из которой видно, что содержание летучих в антрацитовом штыбе значительно меньше, чем в газовых углях, поэтому в случае использования балансовой модели процесса газификации, приведенной в [1], расчет усложнится. В связи с этим данная модель расчета была скорректирована в п. 2 заменой этана на углерод. Также приведены исходные данные (табл. 2–4) и результаты расчета (табл. 5–12) процесса газификации антрацитового штыба (угольный бассейн "Восточный Донбасс"). Отметим, что равновесие химической реакции заклю-



Блок-схемы производства аммиака из различного углеродного сырья [3].

чается в равенстве константы равновесия K_P, зависящей от температуры, и “закона действующих масс” Z, который выражается через парциальные давления компонентов реакции (табл. 13).

Особенностями антрацитового штыба как сырья для процесса газификации являются его высокая зольность и высокое содержание минеральных компонентов в антрацитовом штыбе, спо-

Таблица 1. Характеристики углей Донецкого бассейна* и топлив на их основе [4]

Марка угля	Класс или продукт обогащения	Показатель рабочей массы топлива, %								Максимальное значение зольности ($A^p_{макс}$), %	Выход летучих на горючую массу ($V^г$), %	Низшая теплота сгорания ($Q^p_н$), МДж/кг
		W^p	A^p	S^p_k	S^p_{op}	C^p	H^p	N^p	O^p			
Д	Р	13.0	21.8	1.5	1.5	49.3	3.6	1.0	8.3	31.5	44.0	19.6
Д	Отсев	14.0	25.8	2.5	1.4	44.8	3.4	1.0	7.1	34.0	44.0	17.7
Г	Р	8.0	23.0	2.0	1.2	55.2	3.8	1.0	5.8	31.5	40.0	22.0
Г	Отсев	11.0	26.7	1.9	1.2	49.2	3.4	1.0	5.6	35.0	40.0	19.8
Г	Промпродукт мокрого обогащения	9.0	34.6	3.2	3.2	44.0	3.1	0.8	5.3	45.0	42.0	17.5
Т	Р	5.0	23.8	2.0	0.8	62.7	3.1	0.9	1.7	31.5	15.0	24.2
А	Ш, СШ	8.5	22.9	1.0	0.7	63.8	1.2	0.6	1.3	31.5	3.5	22.6
ПА	Р, отсев	5.0	20.9	1.7	0.7	66.6	2.6	1.0	1.5	31.5	7.5	25.2
Ж, К, ОС	Промпродукт мокрого обогащения	9.0	35.5	1.9	0.6	45.5	2.9	0.9	3.7	45.0	30.0 20.0–34.0	18.0

* В районе Восточного Донбасса в настоящее время добываются преимущественно антрациты (штыбы, рядовой уголь) [4]. Действующие шахты: “Садкинская”, “Обуховская” [5]. АО “Донской антрацит” планирует объединить выработку шахт “Дальняя” и № 410 [6]. В 2022 г. в Ростовской области начнет работать шахта “Садкинская – Восточная”, в настоящее время ведутся проектные работы по строительству шахты “Садкинская – Северная” [7].

Таблица 2. Основные исходные данные

Показатель	Значение
Давление, ати	30.0
Расход водяного пара, нм^3/ч	60000
Температура пара, °C	350.0
Расход чистого кислорода, нм^3/ч	100500
Температура технического кислорода, °C	250.0
Состав технического кислорода, об. %:	
O_2	98.00
N_2	1.50
Ar	0.50
Температура угля, °C	150.0
Содержание в угле, мас. %:	
зола	23.22
сера	2.12
Остаточный уголь, % (от газифицированного)	0.50
Тепло на сторону, % (от тепла сгорания)	0.19
Степени приближения к равновесию реакций газификации, %:	
$C + CO_2 = 2CO$	100.000
$C + H_2O = CO + H_2$	100.000
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	100.000

Таблица 3. Состав и расход технического кислорода

Компонент	об. %	мас. %	нм^3/ч	кг/ч
N_2	1.500	1.314	1538.3	1922.9
Ar	0.500	0.625	512.7	914.0
O_2	98.000	98.061	100500.0	143507.4
Итого	100.000	100.000	102551.0	146344.3

Таблица 4. Состав и расход парокислородной смеси (T^* = 290.4°C; P = 30.00 ати)

Компонент	об. %	мас. %	нм^3/ч	кг/ч
H_2O	36.911	24.788	60000.0	48231.1
N_2	0.946	0.988	1538.3	1922.9
Ar	0.315	0.470	512.7	914.0
O_2	61.828	73.754	100500.0	143507.3
Итого	100.000	100.000	162551.0	194575.3

* Температура парокислородной смеси 290.4°C обусловлена смешением пара с температурой 350 °C и технического кислорода с температурой 250°C.

Таблица 5. Основные показатели

Показатель	Значение
Температура газификации, °C	1441.0
Расход целевого продукта ($CO + H_2$), нм^3/ч	314879.2
Эффективность по $O_2 + H_2O$, %	98.093
Удельный расход на 1 кг угля, нм^3/кг	1.6826
Отношение $CO:H_2$	4.6164
Расход угля суммарный, кг/ч в том числе, %:	187137.5
на сжигание*	38.147
на газификацию	61.545
остаточный уголь	0.308
Расход золы, кг/ч	43319.6
Содержание золы в выходном газе:	
массовое, кг/кг	0.128
объемное, кг/нм^3	0.135
Тепло на сторону, ГДж/ч	3.347
Тепло сгорания угля, ГДж/ч	1760.154

* В начальный период процесса часть угля подвергают сжиганию в техническом кислороде с целью получения тепла, необходимого для проведения самой газификации антрацитового штыба.

Таблица 6. Состав и расход газа после газификации (T = 1441.0°C; P = 30.00 ати; V = 321372.8 нм^3/ч; соотношение пар : газ = 0.00191; $V_{сухой\ газ}$ = 320759.7 нм^3/ч)

Компонент	об. %	об. % (на сухой газ)	нм^3/ч	кг/ч
H_2O	0.191	0.000	613.1	492.8
CO	80.533	80.688	258815.0	323501.4
H_2	17.445	17.478	56064.2	5041.0
CO_2	0.245	0.245	785.9	1543.5
CH_4	0.087	0.087	279.2	199.9
H_2S	0.860	0.862	2764.3	4203.7
N_2	0.479	0.480	1538.3	1922.9
Ar	0.160	0.160	512.8	914.0
Итого	100.000	100.000	321372.8	337819.2

Таблица 7. Состав газа на выходе из системы охлаждения (квенч-системы*) установки (T = 220.0°C; P = 30.00 ати; V = 807796.2 нм^3/ч; соотношение пар:газ = 1.518; $V_{сухой\ газ}$ = 320759.7 нм^3/ч)

Компонент	об. %	об. % на сух. газ	нм^3/ч	кг/ч
H_2O	60.292	0.000	487036.5	391552.6
CO	32.041	80.688	258815.0	323501.4
H_2	6.940	17.478	56064.2	5041.0
CO_2	0.097	0.245	785.9	1543.5
CH_4	0.035	0.087	279.2	199.9
H_2S	0.342	0.862	2764.3	4203.7
N_2	0.190	0.480	1538.3	1922.9
Ar	0.063	0.160	512.8	914.0
Итого	100.000	100.000	807796.2	728879.0

* В квенч-системе охлаждения используется впрыск воды.

Таблица 8. Расчетный расход и состав угля (T = 150.0°C; $G_{угля}$ = 187137.5 кг/ч)

Компонент	мас. %	кг/ч	моль/ч
Зола	23.220	43453.3	
Углерод	74.660	139716.9	11632.41
Сера	2.120	3967.3	123.73
Итого	100.000	187137.5	11756.14

Таблица 9. Расход и состав остаточного угля (T = 1441.0°C; $G_{ост.угля}$ = 575.9 кг/ч)

Компонент	мас. %	кг/ч	к моль/ч
Зола	23.220	133.7	
Углерод	74.660	429.9	35.80
Сера	2.120	12.2	0.38
Итого	100.000	575.8	36.18

Таблица 10. Состав газовой смеси после стадии сжигания угля

Компонент	об. %	мас. %	нм^3/ч	кг/ч
H_2O	36.911	19.340	60000.0	48230.3
CO_2	61.177	78.310	99442.2	195294.7
N_2	0.946	0.771	1538.3	1922.9
Ar	0.315	0.367	512.8	914.0
SO_2	0.651	1.212	1057.7	3023.7
Итого	100.000	100.000	162551.0	249385.6

Таблица 11. Равновесие реакций газификации в процессе парокислородной газификации антрацитового штыба

Реакция	Закон действующих масс Z	Константа равновесия, K_P	$Z/K_P \cdot 100$
$C + CO_2 = 2CO$	7961.6239	7961.4978	100.002
$C + H_2O = CO + H_2$	2210.7923	2210.9732	99.992
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	0.0000004	0.0000004	100.000

Таблица 12. Влияние зольности антрацитового штыба (угольный бассейн “Восточный Донбасс”) на технологические показатели процесса его парокислородной газификации

Показатель процесса на 1000 нм^3(H_2 + CO)	Значение зольности ($A^p_{макс}$), %			
	31.5	28.5	25.5	22.9
Расход угля, кг	671.3	670.2	614.3	589.2
Расход кислорода, нм^3	321.4	320.8	320.2	319.7
Расход пара, кг	141.4	141.1	140.9	140.7

Таблица 13. Закон действующих масс для реакций, протекающих в процессе газификации

Реакция	Формула Z
$C + CO_2 = 2CO$	$\frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}}$
$C + H_2O = CO + H_2$	$\frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}}$
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	$\frac{P_{CH_4}P_{H_2O}}{P_{CO}P^3_{H_2}}$

собное влиять на технологические показатели (удельный расход кислорода и органической части угля) получения 1000 нм^3 смеси H_2 + CO.

Усредненное значение зольности для данного антрацитового штыба оценивается как 22.9% при максимальном ее значении 31.5% [8].

В табл. 12 приведены основные технологические показатели процесса газификации антрацитового штыба в зависимости от его зольности.

Таким образом, скорректированная модель расчета процесса парокислородной газификации антрацитового штыба с жидким шлакоудалением может быть использована для оценки точности решения системы уравнений материального и теплового баланса, химической стехиометрии и уравнений химического равновесия, которые описывают данный процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сосна М.Х., Соколинский Ю.А., Худяков Д.С., Лапидус А.Л.* // ХТТ. 2020. № 5. С. 19. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 5, P. 269. https://doi.org/10.3103/S0361521920050092] https://doi.org/10.31857/S0023117720050096
2. URL: https://www.kommersant.ru/doc/4603818(дата обращения: 10.01.2022).
3. *Max Appl*. Modern production technologies: ammonia, methanol, hydrogen, carbon monoxide: a review. L.: Nitrogen, 1997. 140 p.
4. *Терентьев Б.Д., Мухин С.Е.* // ГИАБ. 2013. № 12. С. 36.
5. URL: https://www.nvgazeta.ru/news/12373/567797 (дата обращения: 25.04.2022).
6. URL: https://expertsouth.ru/news/rekonstruktsiya-shakht-dalnyaya-i-410-v-rostovskoy-oblasti-oboydetsya-v-15-mlrd-rubley(дата обращения: 25.04.2022).
7. URL: https://www.interfax-russia.ru/south-and-north-caucasus/news/donskoy-antracit-obedinil-v-edinuyu-set-gornye-vyrabotki-dvuh-shaht-v-rostovskoy-oblasti (дата обращения: 25.04.2022).
8. Тепловой расчет котельных агрегатов (Нормативный метод). Под ред. Кузнецова Н.В. М.: Энергия, 1973. 296 с.

EDN: GDSNCL
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 56–64

УДК 662.613.1: 504.064.2

ОЦЕНКА РИСКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ЗОНЕ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ УГОЛЬНОЙ ТЭС

© 2022 г. М. В. Густова[1,*], С. П. Каплина[1,], Н. С. Густова[1,***], Н. Балжинням[2,****], Ч. Бадамгарав[2,*****]**

[1] *Лаборатория ядерных реакций имени Г.Н. Флерова, ОИЯИ, 141980 Дубна, Россия*
[2] *Центральная геологическая лаборатория, 18080 Улан-Батор, Монголия*
**e-mail: gust@jinr.ru*
***e-mail: sv_kap@mail.ru*
****e-mail: nataliagust@jinr.ru*
*****e-mail: nn_baljka@yahoo.com*
******e-mail: badbaa_sci@yahoo.com*

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.
После доработки 15.06.2022 г.
Принята к публикации 03.08.2022 г.

Представлены данные элементного и радионуклидного (^{40}K, ^{137}Cs, радионуклиды U- и Th-рядов) состава образцов углей, шлака, зол-уноса крупнейшей тепловой электростанции ТЭС-4, расположенной в Улан-Баторе (Монголия), а также образцов почвы и растительности в зоне ее воздействия. Аналитические определения проводили методами рентгенофлуоресцентного, гамма-активационного и гамма-спектрометрического анализа. Показано, что используемые угли обогащены токсичными элементами-примесями, в зольных фракциях происходит значительное по отношению к исходному топливу концентрирование таких элементов, как V, Zn, As, Pb, Bi, Th, U и естественных радионуклидов, в том числе ^{210}Pb. Проведена оценка степени загрязнения почв и радиационной опасности влияния ТЭС для населения, а также уровня потенциальной опасности (класса материала) золошлаковых отходов. Рекомендовано проведение регулярного мониторинга.

Ключевые слова: *бурый уголь*, *шлак*, *зола-уноса*, *тепловая электростанция*, *радионуклиды*, *Монголия*, *загрязнение*, *окружающая среда*, *почва*, *растительность*

DOI: 10.31857/S0023117722060044

Теплоэнергетические установки значительно загрязняют атмосферу населенных пунктов. Известно [1, 2], что в угле концентрируются различные элементы, которые при его сжигании могут попадать в окружающую среду и создавать угрозу для здоровья населения. Особый интерес для оценки риска загрязнения окружающей среды представляют токсичные элементы, в частности тяжелые металлы (V, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi), мышьяк и природные радионуклиды уранового (^{238}U и продукты его распада: ^{234}Th, ^{226}Ra, ^{214}Bi, ^{210}Pb, ^{210}Po и т.д.) и актиноуранового (^{235}U и продукты его распада) рядов, ториевого ряда (^{232}Th и продукты его распада: ^{212}Pb, ^{228}Ac, ^{212}Bi и т.д.), а также долгоживущий радиоактивный изотоп ^{40}K, содержащиеся в угле [3]. По данным Научного комитета ООН по действию атомной радиации, средние глобальные концентрации радионуклидов в угле следующие: ^{238}U – 37 Бк/кг; ^{226}Ra – 35 Бк/кг; ^{232}Th – 30 Бк/кг; ^{40}K – 400 Бк/кг. Однако следует учитывать, что удельная активность природных радионуклидов различных месторождений может отличаться на несколько порядков. Относительно высокие уровни естественных радионуклидов зафиксированы в ряде угольных месторождений США, Китая, России и Сербии, где активность ^{238}U может достигать 3600 Бк/кг. В месторождениях Сибири, Дальнего Востока, Казахстана и Монголии содержание урана колеблется от 0.6 до 32.8 г/т, а тория от 0.8 до 32 г/т [4]. Исследования радиоактивности в угле и первые оценки поступления радионуклидов в окружающую среду после его сжигания появились еще в 1960-х гг. [5], но до сих пор существует необходимость в более детальных оценках радиологического влияния работающих угольных ТЭС в зависимости от их территориального расположения, качества применяемого угля, технологии его подготовки и сжигания [6–8].

В процессе сжигания угля образуются: несгорающий остаток в виде топливного шлака, мел-

кодисперсная летучая зола-уноса, которая на 97–99% улавливается системой газоочистки, и дымовые газы. В шлаке и золе-уноса происходит концентрирование большого количества элементов, в том числе токсичных (As) и потенциально токсичных (Pb, V, Ni). Смесь золошлака и золы-уноса принято называть золошлаковыми отходами (ЗШО), в среднем в их общей массе 75% приходится на золу-уноса и 25% – на золошлак [1]. При удовлетворении требованию безопасности для здоровья человека и окружающей среды ЗШО являются потенциальным вторичным сырьем для строительной отрасли. Кроме того, при горении угля в результате реакций с компонентами дымовых газов возможно образование летучих соединений отдельных радионуклидов, в частности ^{210}Pb и ^{210}Po [9]. Значительная часть микроэлементов, содержащихся в угле, поступает в атмосферу не с золой, а с субмикронными аэрозолями, которые практически не улавливаются электрофильтрами. При выгорании органического вещества угля на ТЭС происходит испарение металлов, содержащихся в угле, часть из которых конденсируется на аэрозолях и улетучивается с дымовыми газами. Другая часть испарившегося металла конденсируется на частицах летучей золы. Мелкие частицы летучей золы имеют наибольшую поверхность, на которой происходят конденсация и трансформация паров металлов, поэтому с уменьшением размеров частиц обычно увеличивается содержание некоторых микроэлементов по сравнению с более крупными фракциями летучей золы. Так, более мелкая зола, не уловленная золоуловителями ТЭС, содержит больше микроэлементов, чем средняя по составу зола исходного топлива, при этом их концентрация в летучей золе возрастает на 1–2 порядка. Аналогично распределению микроэлементов по фракциям летучей золы возрастает с уменьшением размеров частиц золы и удельная радиоактивность образца [3]. Расстояния, на которые могут разноситься и осаждаться вместе с атмосферными осадками частицы золы-уноса, зависят от физических свойств золы, погодных условий, розы ветров и т.д. Частицы диаметром 10 мкм и более осаждаются довольно быстро, их воздействие проявляется в непосредственной близости от источника – на расстоянии до 3 км. Частицы менее 10 нм и особенно менее 2.5 нм могут преодолевать сотни километров и воздействовать на все компоненты окружающей среды [2, 10–12]. Исследования, проведенные во многих странах, показали, что радиоактивность почв и воздуха на территориях, прилегающих к тепловым электростанциям, превышали не только фоновые значения, но и предельно допустимые [4, 13].

Почва является депонирующей средой и индикатором геохимической обстановки. Антропогенная, т.е. вторичная, составляющая почв формируется, главным образом, за счет атмотехногенного поступления пылевых частиц, аэрозолей, растворенных форм соединений различного происхождения и, как следствие, самый верхний почвенный горизонт несет основную информацию о техногенном воздействии. Металлы сравнительно быстро накапливаются в почве и крайне медленно из нее выводятся. Период полуудаления тяжелых металлов варьируется для различных элементов, но составляет весьма продолжительное время, например для Zn – от 70 до 510 лет; для Cd – от 13 до 1100 лет, для Cu – от 310 до 1500 лет и для Pb – от 740 до 5900 лет [14].

Помимо почвы твердые частицы, содержащие различные элементы, выброшенные ТЭС в атмосферный воздух, оседают на поверхности растений. Наземные растения способны поглощать тяжелые металлы двумя путями – через корни и через поверхность листовых пластинок. Следовательно, химический состав растений отражает элементный состав почв и аэрозольных загрязнений [15]. Находящиеся в почве тяжелые естественные радионуклиды переходят в растения и включаются в биологический круговорот.

Радиационный риск – вероятность возникновения у человека или его потомства какого-либо вредного эффекта в результате облучения. Средняя эквивалентная доза внешнего облучения, которую человек получает от земных источников естественной радиации, составляет 0.35 мЗв в год [16]. Активность на загрязненной поверхности почвы является источником радиоактивных аэрозолей в приземном слое атмосферы. Хотя эти источники по размерам локальны, но они могут вызвать резкое увеличение вторичного загрязнения, поэтому имеется потенциальная вероятность получения высокой дозы облучения. Данные изучения динамики радиоактивного загрязнения воздуха в совокупности с результатами исследований загрязнения подстилающей поверхности являются основой для прогнозирования содержания радионуклидов в воздухе, оценки доз ингаляционного поступления радионуклидов в организм человека, планирования мероприятий по их уменьшению [17]. Наиболее серьезным из всех последствий облучения человека при малых дозах является дополнительный риск развития злокачественных опухолей, который для обоих полов и всех возрастов оценивается как 10^{-2} Зв$^{-1}$ [16].

Согласно плану развития энергетики Монголии, уголь еще долгое время будет основным топливом для производства электроэнергии как для обеспечения внутренних нужд, так и для экспорта [18]. В связи с этим необходимость проведения исследований по определению содержания токсичных элементов и естественных радионуклидов в углях, продуктах их сжигания и компонен-

тах окружающей среды вокруг действующих угольных ТЭС, а также оценка риска для населения, проживающего в непосредственной близости от станций, приобретает особую актуальность.

Цель данного исследования – оценка риска загрязнения токсичными элементами и радионуклидами, содержащимися в зольных частицах и способными неконтролируемо попадать в окружающую среду в результате работы угольной ТЭС.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования выбрана тепловая электростанция ТЭС-4, расположенная в Улан-Баторе (Монголия), которая является крупнейшей в монгольском энергетическом секторе: вырабатывает более 67.8% электроэнергии и 60.3% тепла для потребления города. Текущая рабочая мощность составляет 700 МВт электроэнергии и 1373 Гкал тепловой энергии в целом. В качестве основного топлива на станции используется смесь бурого угля марки Б2 из монгольских месторождений Багануур и Шивэ-Ово. Угли данных месторождений малосернистые, с невысоким содержанием золы и относятся к раннемеловому периоду [19]. Качественные характеристики углей: зольность (A^d), общая влага (W_p), выход летучей золы (V^d), содержание серы (S), теплота сгорания (Q) представлены в табл. 1 [18, 20]. Годовое использование угля на ТЭС-4 составляет около 2.4 млн т.

Для очистки отходящих газов на данной станции применяется электростатический осадитель типа ЭГА-2-58-12-6-4 с эффективностью очистки от 97 до 99%.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для рекогносцировочной оценки влияния ТЭС-4 на окружающую среду в 2018 г. были отобраны: образцы бурого угля (четыре образца с площадки складирования твердого топлива станции, два образца из смеси угля, непосредственно поступающего в топку), образец шлака, образец золы-уноса, по четыре образца почвы и растительности на различных расстояниях от объекта. Каждая проба почвы представляла собой смешанный образец (из пяти точечных проб), отобранный с площадки площадью 25 м^2 методом “конверта”. Пробы почвы отбирались из верхнего горизонта (0–20 см). Вес пробы составлял 1 кг [21]. Образцы растительности (разнотравья) отбирались с наземной части в тех же точках, что и почва. Образцы были высушены до воздушно-сухого состояния при температуре 105°С, измельчены и гомогенизированы в агатовой ступке, подготовлены для дальнейшего анализа согласно методикам [22, 23]. Многоэлементный анализ всех

Таблица 1. Качественные характеристики углей

Месторождение	A^d,%	W_p,%	V^d, %	S, %	Q, кал/кг
Багануур	12	36	41	0.50	3330
Шивэ-Ово	9	42	41	0.53	3000

образцов проводился в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ, Дубна) с применением рентгенофлуоресцентного (РФА), гамма-активационного метода анализа (ГАА), для определения содержания U и Th (с использованием реакций ^{238}U(γ, n)^{237}U ($T_{1/2}$ = 6.8 сут, E_γ = 59.7 и 208 кэВ), ^{232}Th(γ, n)^{231}Th ($T_{1/2}$ = 25.5 ч, E_γ = 25.65 и 84.17 кэВ)), и гамма-спектрометрии – для регистрации удельной естественной активности. Согласно методу РФА, для возбуждения рентгеновского излучения использовали стандартные кольцевые радиоизотопные источники ^{109}Cd (E = 22.16 кэВ, $T_{1/2}$ = 453 сут) с активностью 0.2 ГБк и ^{241}Am (E = 59.6 кэВ, $T_{1/2}$ = 458 лет) с общей активностью 27.3 ГБк. Характеристическое рентгеновское излучение регистрировали полупроводниковым Si(Li)-детектором с разрешением 145 эВ на линии $K\alpha$ Fe (6.4 кэВ). Время измерений варьировалось от 10 до 30 мин. Обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения для РФА *WinAxil Canberra*. В качестве эталонных образцов использовали стандартные образцы состава, близкие по матричным эффектам к анализируемым образцам. Для определения элементов, отсутствующих в эталонных образцах, была использована методика одновременного определения в насыщенных слоях вещества всех элементов, возбуждаемых радиоизотопным источником, по единой калибровочной кривой [22]. В методе ГАА исследуемые образцы и стандарт облучали тормозным излучением 22 МэВ (средний ток электронов 10 А) в течение 4 ч на микротроне МТ-25. Затем облученные образцы были измерены с использованием детектора *HPGe Canberra* с разрешением 1.5 кэВ и эффективностью регистрации гамма-излучения порядка 1% на линии 1332.5 кэВ (^{60}Co) (диапазон энергий до 3000 кэВ). Время измерений составляло 300, 900 и 3600 с. Гамма-спектрометрические измерения образцов для определения содержания естественных радионуклидов и ^{137}Cs проводили с использованием *HPGe* детектора, а также тонкого Ge-детектора с разрешением 0.55 кэВ и эффективностью регистрации гамма-излучения порядка 7% на линии 122 кэВ (диапазон энергий до 300 кэВ). Время измерений составляло 15 ч.

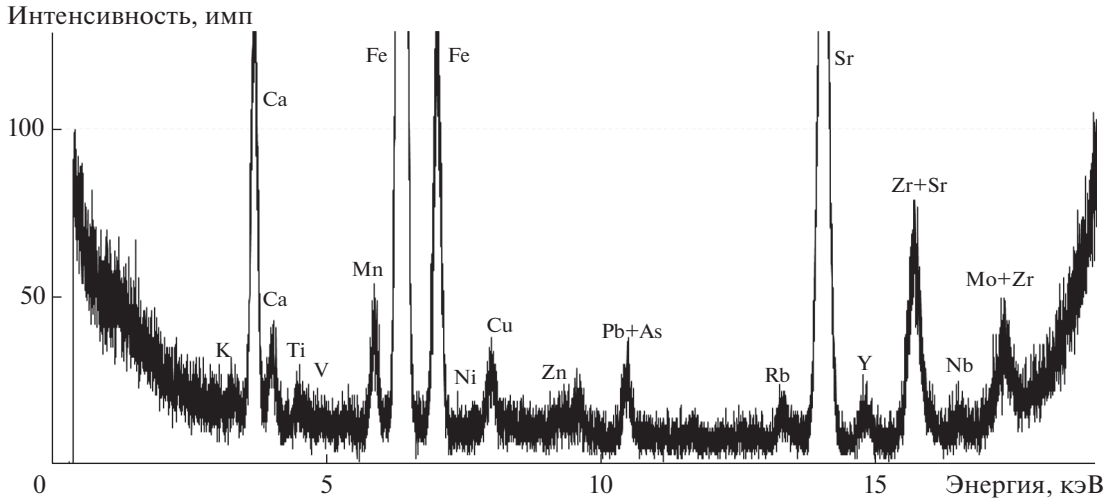


Рис. 1. Расшифровка РФА-спектра образца золы-уноса; время измерения 600 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом характеристик фильтров ТЭС-4 и их реальной эффективности 1–3% золы-уноса неконтролируемо попадает в окружающую среду. Установлено, что при средней зольности угля 12% и выходе летучей золы 41% ежегодно в атмосферный воздух выбрасывается порядка 2.4 тыс. т различных веществ.

Во всех образцах было определено содержание 34 химических элементов (Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Bi, Th, U) и радионуклидов (U- и Th- рядов, ^{40}K, ^{137}Cs). Всего было выполнено более 240 аналитических определений. На рис. 1 представлена расшифровка спектра, полученного при проведении РФА образца золы-уноса.

Результаты исследования показали (табл. 2), что угли, используемые на ТЭС-4, значительно обогащены V, Ni, Cu, Pb и Bi, а также U по сравнению с принятыми среднемировыми значениями. При этом угли, поступающие на станцию из месторождения Багануур, значительно более обогащены V, As и U по сравнению с углями, поступающими с месторождения Шивэ-Ово.

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов, As, Th и U в образцах углей, используемых на ТЭС-4 (г/т)

Элемент	Багануур	Шивэ-Ово	Кларк для бурых углей [24]
V	430 ± 20	180 ± 20	22 ± 2
Ni	40 ± 10	40 ± 10	9.0 ± 0.9
Cu	150 ± 10	130 ± 10	14 ± 1
Zn	≤10	≤10	18 ± 1
As	6.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	7.4 ± 1.4
Pb	50 ± 10	60 ± 10	6.7 ± 1.0
Bi	28 ± 5	26 ± 5	0.92 ± 0.09
Th	2.6 ± 0.1	2.0 ± 0.1	3.8 ± 0.2
U	9.7 ± 0.1	1.5 ± 0.1	2.7 ± 0.3

Обнаружено (табл. 3), что при сжигании углей на ТЭС-4 в различных фракциях золы происходит концентрирование по отношению к исходному углю таких элементов, как V, Zn, As, Pb, Bi, Th и U. При этом в золе-уноса в основном концентрируются: Zn – в 1.7 раза, As – 26.2 и Pb – 1.2. В шлаке в 1.4 раза концентрируется Bi. Такие элементы, как V, Th и U – накапливаются и в шлаке, в 6.5, 4.2 и 3.7 раза соответственно, и в золе-уноса, в 6.6, 5.8 и 4.3 раза соответственно. Содержание V в среднем превышает кларковые значения для зол бурых углей более чем в 13 раз, Bi – 7, Cu и As – 2, Pb и U – 1.5, а содержание Ni, Zn и Th ниже кларка.

В золе-уноса обнаружено значительное содержание долгоживущих изотопов уранового ряда (^{226}Ra и ^{210}Pb) по сравнению с исходным углем (табл. 4). Удельная активность ^{226}Ra в золе-уноса в 7.8 раза превышает его содержание в исходном угле, а ^{210}Pb – в 12 [25]. Уровни активности ^{40}K в угле, шлаке и золе-уноса ниже среднемировых значений, при этом активность ^{40}K в шлаке и золе-уноса в 4.5 раза выше его содержания в исходном угле. Удельная активность ^{137}Cs в образцах угля, шлака и золы-уноса – на уровне предела обнаружения.

На рис. 2 представлены фрагменты гамма-спектров естественной радиоактивности в образцах золы-уноса и исходного угля.

Полученные результаты измерений образцов почвы (табл. 5), сравнивались с региональным

Таблица 3. Содержание тяжелых металлов, As, Th и U в образцах угля, поступающего в топку ТЭС-4, шлака и золы-уноса (г/т)

Элемент	Кларк для золы бурого угля [24]	Уголь	Шлак	Зола-уноса
V	140 ± 10	290 ± 20	1890 ± 50	1910 ± 60
Ni	53 ± 5	50 ± 10	20 ± 10	30 ± 10
Cu	72 ± 4	150 ± 10	140± 20	165 ± 20
Zn	110 ± 10	40 ± 10	≤10	50 ± 10
As	49 ± 8	3.8 ± 0.1	5.1 ± 0.1	99.7 ± 0.4
Pb	39 ± 2	60 ± 10	50 ± 10	70 ± 10
Bi	5.7 ± 0.7	31 ± 5	42 ± 6	28 ± 6
Th	19 ± 1	2.5 ± 0.1	10.6 ± 0.3	14.6 ± 0.4
U	15 ± 1	5.2 ± 0.1	19.3 ± 0.3	22.5 ± 0.4

Таблица 4. Содержание естественных радионуклидов и ^{137}Cs в образцах угля, поступающего в топку ТЭС-4, шлака и золы-уноса

Ряд	Радионуклид	Естественная активность, Бк/кг		
		уголь	шлак	зола-уноса
U	^{234}Th	≤7	179 ± 11	244 ± 12
	^{214}Pb	4.4 ± 0.4	285 ± 18	291 ± 20
	^{210}Pb	10 ± 2	31 ± 4	118 ± 4
	^{226}Ra	39 ± 4	305 ± 15	317 ± 18
	^{214}Bi	6.3 ± 0.5	164 ± 2	192 ± 2
Th	^{212}Pb	4.6 ± 0.5	41.5 ± 0.6	52.7 ± 0.4
	^{228}Ac	7.0 ± 0.9	45 ± 2	67 ± 2
	^{212}Bi	10.5 ± 1.2	345 ± 12	≤12
	^{208}Tl	85 ± 5	50 ± 8	34 ± 22
–	^{40}K	38 ± 5	170 ± 14	172 ± 15
–	^{137}Cs	0.5 ± 0.1	≤0.1	≤0.1

фоном [26] и предельно допустимыми концентрациями (ПДК), принятыми в Монголии [27]. При выборе значений ПДК учитывалось, что исследуемые почвы характеризуются супесчаным и легкосуглинистым гранулометрическим составом, высокой водопроницаемостью, низким содержанием гумуса (0.5–1.5%), реакцией среды от нейтральной до щелочной (pH 7.5–9.0) и содержанием $CaCO_3$ от 0.7 до 5.0% [28].

Обнаружено, что в районе действия ТЭС-4 содержание в почве V превышает ПДК в 164–224 раза и соответствует чрезвычайно опасному уровню загрязнения почв (≥1000 мг/кг) [27], содержание Cu – в 2.5, As – в 1.6–2.1, Pb – в 1.2–1.4 раза. Для Bi ПДК отсутствует, но его содержание превышает региональный фон в 60–80 раз. Содержание таких элементов, как Ni и Zn, не превышает ПДК, но выше регионального фона: для Ni в 2 раза, содержание Zn – на уровне фона. Анализ зависимости концентрации элементов в почве и расстояния от источника воздействия показал, что максимальные концентрации Ni, Cu и As наблюдаются на расстоянии 1 км, Zn, Pb и Bi – на расстоянии 5 км, а V – на расстоянии 10 км. Содержание U и Th в почве выше принятого кларка для почв по Виноградову [29] в 2.4–3 раза и в 1.3–1.9 раз соответственно. Максимальная концентрация в почве U (3.0 ± 0.2 мг/кг) и Th (11.4 ± ± 0.5 мг/кг) отмечается в непосредственной близости от электростанции на расстоянии 1 км [25], с увеличением расстояния происходит снижение концентрации урана на 16.7% и тория на 34%. Несмотря на то что микрочастицы золы, с которыми ассоциируются микроэлементы и радионуклиды, попадающие в атмосферу, могут распространяться на довольно большие расстояния от источника, наши исследования показали, что большинство исследованных элементов обнаруживаются в пределах 5 км зоны. Вероятно, это связано с особенностями месторасположения объекта, вы-

Таблица 5. Содержание тяжелых металлов, As, Th и U в почвах на различном расстоянии от ТЭС-4 (мг/кг)

Элемент	Расстояние от ТЭС-4, км			ПДК	Региональный фон
	1	5	10		
V	1640 ± 30	2040 ± 40	2240 ± 40	100–130	83
Ni	64 ± 17	52 ± 17	53 ± 17	60–100	33
Cu	162 ± 16	149 ± 16	153 ± 16	60–80	25
Zn	43 ± 10	64 ± 10	50 ± 10	100–150	60
As	4.2 ± 0.1	3.3 ± 0.1	3.3 ± 0.1	2–4	12
Pb	60 ± 10	70 ± 10	60 ± 10	50–70	20
Bi	30 ± 10	40 ± 10	30 ± 10	–	0.5
Th	11.4 ± 0.5	7.5 ± 0.4	8.9 ± 0.5	–	Н/д
U	3.0 ± 0.2	2.5 ± 0.2	2.4 ± 0.2	–	Н/д

Примечание. Прочерк – не нормируется; н/д – нет данных.

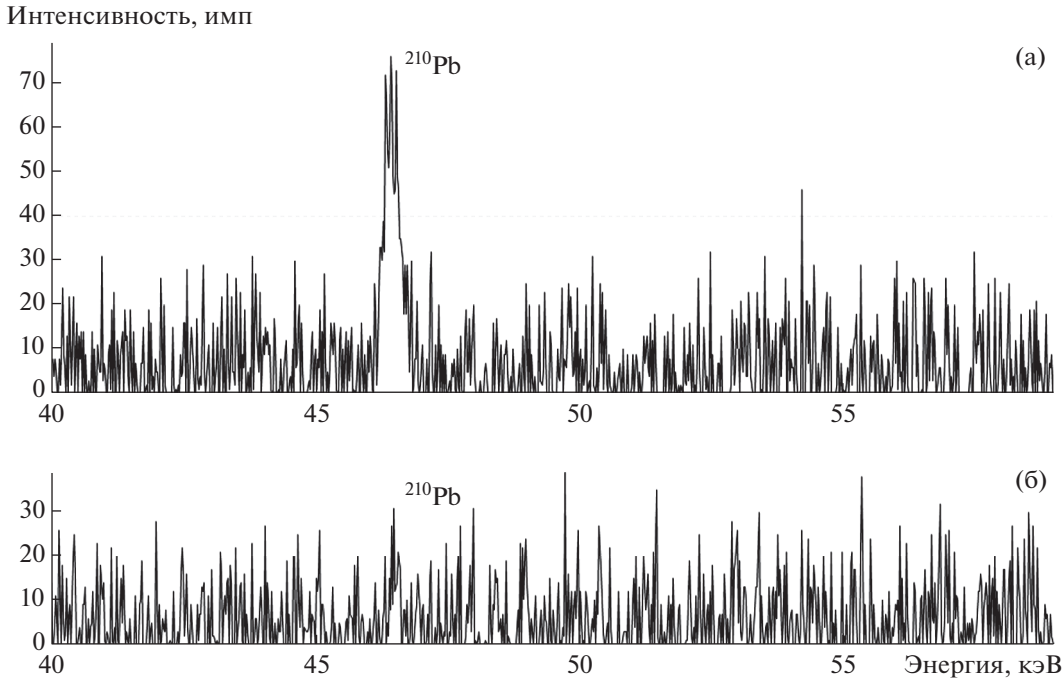


Рис. 2. Фрагменты гамма-спектров естественной радиоактивности образцов: золы-уноса (а) и исходного угля (б); время измерения 15 ч.

соты трубы, отходящих газов и метеорологических условий, влияющих на дисперсию твердых частиц в атмосфере. Частицы диаметром менее 2 мкм, которые в основном попадают в атмосферу после очистки электрофильтрами, могут агломерироваться, ускоряя осаждение вблизи источника. Схожие выводы сделали авторы работы [12], проводившие аналогичные исследования.

Таблица 6. Содержание естественных радионуклидов и ^{137}Cs в образцах почвы

Ряд	Радионуклид	Естественная активность, Бк/кг		
		1 км	5 км	10 км
U	^{234}Th	25 ± 8	27 ± 6	≤5
	^{214}Pb	16.7 ± 0.8	16.6 ± 0.6	20.2 ± 0.7
	^{210}Pb	14 ± 3	5 ± 3	14 ± 3
	^{226}Ra	18 ± 5	21 ± 6	36 ± 2
	^{214}Bi	17.4 ± 0.6	16.2 ± 1.1	18.1 ± 0.8
Th	^{212}Pb	18.7 ± 0.4	13.0 ± 1.1	20.7 ± 0.7
	^{228}Ac	21 ± 2	17 ± 2	22 ± 2
	^{224}Ra	35 ± 2	12 ± 7	25 ± 7
	^{212}Bi	≤ 2	19 ± 2	12 ± 7
	^{208}Tl	80 ± 5	9.8 ± 1.1	54 ± 12
–	^{40}K	696 ± 16	567 ± 18	559 ± 11
–	^{137}Cs	1.5 ± 0.2	1.8 ± 0.2	2.1 ± 0.2

Результаты гамма-спектрометрии естественной активности и ^{137}Cs в образцах почвы, отобранных на различном расстоянии от ТЭС-4, представлены в табл. 6. Содержание ^{40}K в почвах в 1.3–1.7 раза выше среднемирового значения, принятого на уровне 420 Бк/кг [30]. Удельная активность ^{137}Cs была определена на уровне 1.5–2.1 Бк/кг. Проскакивание тонкодисперсных частиц с повышенным содержанием радионуклида ^{210}Pb через газоочистное оборудование ТЭС приводит к увеличению его концентрации в воздухе и, как следствие, возможному загрязнению почв. Однако явного нарушения векового равновесия в сторону аномального увеличения содержания ^{210}Pb, подтверждающего наличия внешнего депонирования, в проанализированных образцах почв не обнаружено. Данное обстоятельство объясняется изначальным нарушением равновесия за счет потери газообразного ^{222}Rn – предшественника ^{210}Pb. На расстоянии 1 и 10 км от станции удельная активность ^{210}Pb в почве определена на уровне 14 Бк/кг, на расстоянии 5 км – на уровне 5 Бк/кг.

Исследования показали, что наиболее высокая концентрация в растениях в районе ТЭС-4 (табл. 7) характерна для V (более 250 мг/кг), Cu и Zn аккумулируются в растениях на уровне 30–70 мг/кг, Ni, Pb и Bi – на уровне 10–20 мг/кг, As – на уровне до 1 мг/кг. Ряды содержания исследованных элементов в растительности выглядят

следующим образом: V > Zn > Cu > Pb > Ni > Bi > > Th > U> As. Выявлено, что максимальные концентрации в растительности наблюдаются: для Zn и U – на расстоянии 1 км от источника загрязнения, для As, Pb и Bi – на расстоянии 5 км, для V, Ni, Cu, Th – на расстоянии 10 км.

Результаты гамма-спектрометрии естественной активности и ^{137}Cs в образцах растительности, отобранных на различном расстоянии от ТЭС-4, представлены в табл. 8. Обнаружено, что удельная активность ^{210}Pb в растительности в непосредственной близости от станции выше удельной активности данного радионуклида в почве в тех же точках. Данное обстоятельство позволяет предположить, что источник поступления ^{210}Pb в окружающую среду – аэрогенный. Удельная активность ^{137}Cs в образцах растительности ниже предела обнаружения [25].

Для оценки радиационного риска удельные активности U и Th (Бк/кг) в исследуемых образцах были рассчитаны исходя из определенного содержания этих элементов в образцах (табл. 3, 5, 7). Расчеты были произведены для изотопов: ^{238}U, содержание которого в природном уране составляет 99.3%, и ^{232}Th, изотопная распространенность которого практически 100%. Результаты расчетов удельной активности радионуклидов ^{238}U, ^{232}Th в образцах угля, шлака, золы-уноса, почвы и растительности на различном расстоянии от ТЭС-4, представлены в табл. 9.

Величиной, учитывающей радиационный риск для человека и другой биоты, является общая мощность поглощенной дозы в воздухе, которая была рассчитана с использованием коэффициентов пересчета для преобразования удельной активности A_U, A_{Th} и A_K в мощность поглощенной дозы (D, нГр/ч) на высоте 1 м над подстилающей поверхностью по формуле, используемой в мировой практике [16, 31]. Для расчета были использованы максимальные значения измеренной для ^{40}K (табл. 6) и рассчитанной для ^{238}U, ^{232}Th (табл. 9) удельной активности в почве, отобранной на расстоянии 1 км от станции. Мощность поглощенной дозы составила 73.39 нГр/ч, что выше глобального среднего значения 59 нГр/ч [16]. Для оценки радиологической опасности была рассчитана эквивалентная активность радия (Ra_{eq}) в почве [31], которая составила 155.13 Бк/кг, что не превышает установленного значения 370 Бк/кг. Влияние на радиационную обстановку изотопа ^{137}Cs в данных расчетах не учитывалось, поскольку его удельная активность в образцах почвы определена на уровне ≤2 Бк/кг. Рассчитанный индекс внешней опасности (H_{ex}) [31], который составил 0.419, не превышает установленного значения, равного 1.

Таблица 7. Содержание тяжелых металлов, As, Th и U в растительности (мг/кг сухого вещества)

Элемент	Расстояние от ТЭС-4, км		
	1	5	10
V	227 ± 20	290 ± 20	300 ± 20
Ni	13 ± 4	18 ± 4	19 ± 4
Cu	28 ± 4	30 ± 4	53 ± 4
Zn	73 ± 3	31 ± 2	34 ± 3
As	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.1	≤0.1
Pb	14 ± 1	16 ± 1	12 ±1
Bi	6 ± 1	9 ± 1	8 ± 1
Th	3.2 ± 0.8	2.0 ± 0.3	4.3 ± 0.8
U	1.1 ± 0.3	0.8 ± 0.3	0.3 ± 0.2

Таблица 8. Содержание естественных радионуклидов и ^{137}Cs в образцах растительности

Ряд	Радионуклид	Естественная активность, Бк/кг		
		1 км	5 км	10 км
U	^{234}Th	34 ± 8	≤8	≤8
	^{214}Pb	4.3 ± 0.4	≤0.4	≤1.01
	^{210}Pb	34 ± 4	28 ± 6	6 ± 4
	^{226}Ra	20.0 ± 0.5	≤0.5	≤0.5
	^{214}Bi	4.9 ± 0.4	≤ 0.4	4.2 ± 0.9
Th	^{212}Pb	6.5 ± 0.3	4.9 ± 0.6	4.6 ± 0.7
	^{228}Ac	≤1.1	8.6 ± 1.1	8.8 ± 1.2
	^{212}Bi	18 ± 3	21 ± 3	≤1.9
	^{208}Tl	211 ± 23	104 ± 11	45 ± 12
–	^{40}K	212 ± 14	138 ± 18	479 ± 12
–	^{137}Cs	≤0.1	≤0.1	≤0.1

Таблица 9. Удельная активность радионуклидов ^{238}U, ^{232}Th в образцах угля, шлака, золы-уноса, почвы и растительности

Образец	Удельная активность, Бк/кг	
	^{238}U	^{232}Th
Уголь	62.5 ± 12.5	8 ± 4
Шлак	237.5 ± 12.5	45 ± 4
Зола-уноса	275.0 ± 12.5	53 ± 4
Почва, 1 км	37.5 ± 12.5	45 ± 4
Почва, 5 км	37.5 ± 12.5	33 ± 4
Почва, 10 км	37.5 ± 12.5	37 ± 4
Растительность, 1 км	7.5 ± 3.8	≤4
Растительность, 5 км	10.0 ± 3.8	8 ± 4
Растительность, 10 км	≤3.8	16 ± 4

Для оценки дозы внешнего облучения населения на открытой местности от подстилающей поверхности была рассчитана годовая эффективная доза (H, мЗв) по формуле [31]: $H = D \cdot 0.7 \cdot 0.2 \cdot 8760$, где D – мощность, дозы излучения (нГр/ч); 0.7 – коэффициент перехода от значения поглощенной дозы в воздухе на высоте 1 м к величине эффективной дозы (Зв/Гр); 0.2 – коэффициент пребывания взрослого населения на открытом воздухе; 8760 – количество часов в 1 год. Рассчитанная потенциально возможная годовая эффективная доза для населения, проживающего в районе расположения ТЭС-4, составляет 90 мкЗв, что почти на 30% выше среднего мирового значения 70 мкЗв [16], но ниже максимального ограничивающего значения дозы 1.0 мЗв в год, представленного Международной комиссией по радиологической защите [32]. Также был рассчитан дополнительный риск развития рака в течение жизни ($ELCR_{outdoor}$) по следующей формуле: $ELCR_{outdoor} = H \cdot LS \cdot PC$, где LS – продолжительность жизни (в среднем 70 лет) и PC – коэффициент номинального риска с учетом вреда рака и наследственных заболеваний 0.055 $Зв^{-1}$ для всего населения [32]. В этот риск включено число дополнительных раковых заболеваний, ожидаемых у людей, подвергшихся воздействию канцерогена в определенной дозе. Дополнительный риск рака в течение жизни $ELCR$ (на открытом воздухе) составил $0.35 \cdot 10^{-3}$.

Актуальной проблемой для угольных ТЭС является наличие золоотвалов, которые занимают значительные площади и являются потенциальным источником загрязнения окружающей территории вследствие пылеобразования и переноса аэрозолей, а также в результате смыва, фильтрации и выщелачивания токсичных элементов [12]. Одно из решений проблемы накопления ЗШО – утилизация. В зависимости от величины уровня потенциальной опасности (класса материала) вещество золоотвалов может использоваться в строительстве жилых зданий или дорожном строительстве, например, в настоящее время перспективно использование для производства бетонных блоков [33]. Удельная эффективная активность ($A_{эф}$) для золы-уноса, шлака и их смеси 3:1 (ЗШО) [1] рассчитана по формуле [34]: $A_{эф} = A_{Ra} + 1.31\ A_{Th} + 0.085\ A_K$, где A_{Ra}, A_{Th}, A_K – удельные активности (Бк/кг) изотопов ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K (табл. 4 и 9). Величина удельной эффективной активности составила: для золы-уноса 422.6 Бк/кг, для шлака – 325.4 Бк/кг и ЗШО – 398.3 Бк/кг. На основании полученных данных к I классу строительных материалов, область применения которых распространяется на все виды строительства, можно отнести только шлак. Зола-уноса и ЗШО (смесь 3 : 1) относятся ко II классу материалов, использование которых допустимо в дорожном строительстве в пределах населенных пунктов и зон перспективной застройки, а также в строительстве производственных сооружений [34]. Однако авторы работ [4, 11, 13] отмечают, что даже при сжигании на ТЭС углей с небольшим содержанием урана и тория, при использовании полученных золошлаков для отсыпки дорог и в качестве искусственных грунтов, радиоактивный фон возрастает в два-три раза относительно местного фона. На данный факт необходимо обратить внимание при использовании материалов золоотвалов в строительстве в пределах населенных пунктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что во время технологического процесса на ТЭС-4 происходит обогащение по отношению к исходному топливу зольных фракций токсичными элементами и естественными радионуклидами: As до 26 раз, ^{210}Pb – до 12, V – до 7, ^{232}Th – до 6 и ^{238}U – до 4. Данное обстоятельство необходимо учитывать при хранении зольных отвалов, а решение о дальнейшем их использовании для народно-хозяйственных нужд необходимо принимать после аналитического контроля в каждом конкретном случае. Повышенное содержание исследованных элементов обнаружено также в почве и растительности района действия ТЭС-4. Потенциальный радиационный риск воздействия ТЭС-4 на окружающую среду и население на данный момент – в пределах допустимых норм, однако необходимо проведение регулярного мониторинга содержания токсичных элементов, естественных и техногенных радионуклидов в углях, продуктах их сжигания и различных компонентов окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с.
2. *Шпирт М.Я., Рашевский В.В.* Микроэлементы горючих ископаемых. Т. 5, Кн. 4. М.: Кучково поле, 2010. 384 с.
3. *Сидорова Г.П., Крылов Д.А.* Проблемы радиационной опасности в угольной энергетике // ГИАБ. 2017. № 11. С. 200.
4. *Pak Iu., Pak D., Nuguzhinov Zh., Tebaeva A.* Natural radioactivity of coal in the context of radioecological safety and rational use // Изв. вузов. Горный журнал. 2021. № 1. P. 97. https://doi.org/10.21440/0536-1028-2021-1-97-106
5. *Tadmor J.* Radioactivity from Coal-Fired Power Plants: A Review // J. Environ. Radioactivity. № 4. 1986. P. 177.
6. *Charro E., Pardo R., Peña V.* Statistical analysis of the spatial distribution of radionuclides in soils around a coal-fired power plant in Spain // J. Environ. Radioactivity. 2013. V. 124. P. 84.

7. *Ćujić M., Dragović S.* Assessment of dose rate to terrestrial biota in the area around coal fired power plant applying ERICA tool and RESRAD BIOTA code // J. Environ. Radioactivity. 2018. V. 188. P. 108.
8. *Sarap N., Krneta-Nikolić J., Meseldžija S., Janković-Mandić L., Janković M.* Quantification of radioisotopic pollution of soil from coal fired power plant surrounding // Romanian J. Phys. 2020. V. 65. № 802. P. 1.
9. *Бахур А.Е., Мануилова Л.И., Овсянникова Т.М.* Po-210 и Pb-210 в объектах окружающей среды. "Методы определения". АНРИ, 2009. № 1 (56). С. 29.
10. *Глущенко Н.Н., Ольховская И.П.* Экологическая безопасность энергетики. Свойства частиц летучей золы ТЭС, работающих на угле // Изв. РАН. Энергетика. 2014. № 1. С. 20.
11. *Сидорова Г.П., Крылов Д.А., Якимов А.А.* Экологическое воздействие угольных ТЭС на окружающую среду // Вестн. ЗабГУ. 2015. № 9 (124). С. 28.
12. *Dinis M.d.L., Fiúza A., Góis J., de Carvalho J.S., Meira Castro A.S.* Assessment of Natural Radioactivity, Heavy Metals and Particulate Matter in Air and Soil around a Coal-Fired Power Plant – An Integrated Approach // Atmosphere. 2021. № 12. P. 1433.
13. *Сидорова Г.П., Крылов Д.А.* Оценка содержания радиоактивных элементов в углях и продуктах их сжигания // ГИАБ. 2015. № 7. С. 369.
14. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. Пер. с англ., под ред. Ю.Е. Саета. М.: Мир, 1989. 439 с.
15. *Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 142 с.
16. Sources and Effects of Ionizing Radiation. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. V. I. N. Y: United Nations, 2000. 654 p.
17. Основные итоги выполнения научного раздела Государственной программы Республики Беларусь по минимизации и преодолению последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС на 1996–2000 гг. за 1996 год // Под ред. акад. Конопли Е.Ф., проф. Ролевича И.В. Минск: МЧС Республики Беларусь. Ин-т радиобиологии НАН Беларуси, ООО "Белсэнс", 1997. 202 с.
18. *Такайшвили Л.Н., Соколов А.Д., Батхуяг Содовын.* Перспективы развития угольной энергетики Монголии // Вестник ИрГТУ. 2019. Т. 23. № 1. С. 137. https://doi.org/10.21285/1814-3520-2019-1-137-147
19. *Арбузов С.И., Волостнов А.В., Машенькин В.С., Рыбалко В.И., Чингис Хаан Банк* Радиоактивные элементы (U, Th) в углях // Томск, Матер. IV Междунар. конф., 4–8 июня 2013. С. 56.
20. *Bolortuya D., Zuzaan P., Gustova M., Maslov O.D.* Study of the Correlation between the Coal Calorific Value and Coal Ash Content using X-RAY fluorescence analysis // Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т. 10. № 7 (184). С. 1184.
21. MNS 3298 – 90. Монгол улсын стандарт. Байгаль хамгаалал. Хөрс. Шинжилгээний дээж авахад тавигдах ерөнхий шаардлагууд. Бнмайын Үндэсний хөгжлийн яамны Үндэсний стандартчиллын эрдэм шинжилгээний хүрээлэн Улаанбаатар хот. 1991. 7 х.
22. Стандарт предприятия СТП 104–2002. Многокомпонентный инструментальный рентгенофлюоресцентный анализ почв и других объектов окружающей среды на токсичные и сопутствующие элементы. Дубна: ОИЯИ, 2002. 16 с.
23. Стандарт предприятия СТП 105-2004. Многокомпонентный инструментальный гамма-активационный анализ почв и других объектов окружающей среды на токсичные и сопутствующие элементы. Дубна: ОИЯИ, 2004. 15 с.
24. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Intern. J. Coal Geology. 2009. V. 78. № 2. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002
25. *Gustova N.S., Kaplina S.P., Gustova M.V., Baljinnyam N.* The Study of the Radioecological Situation in the Environment Surroundings the Coal Power Plant // PEPAN Letters, 2022. V. 19. № 3. P. 298. https://doi.org/10.1134/S1547477122030086
26. *Бямбасурэн Ц., Шабанова Е.В., Пройдакова О.А., Васильева И.Е., Хуухэнхуу Б., Отгонтуул Ц., Гуничева Т.Н.* Изучение степени загрязнения почвенного покрова города Улан-Батор // Современные проблемы геохимии: Матер. всер. совещания. Иркутск: ИГ СО РАН, 2012. В 3 томах. Т. 1. С. 128.
27. MNS 5850:2008 Монгол улсын стандарт. Хорсний чанар. Хорс бохирдуулагч бодис, элементуудийн зовшоорогдох дээд хэмжээ. Стадартчилал, хэмжилзуйн ундэсний тов. Улаанбаатар, 2008. 6 х.
28. *Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Сорокина О.И., Бажа С.Н., Гунин П.Д., Энх-Амгалан С.* Эколого-геохимическое состояние почв г. Улан-Батор (Монголия) // Почвоведение. 2011. № 7. С .771.
29. *Алексеенко В.А., Алексеенко А.В.* Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов: монография. Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2013. 380 с.
30. Summary of low-dose radiation effects on health. UNSCEAR 2010 Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 2010. N. Y.: United Nations, 2011. 99 c.
31. Ionizing Radiation: Sources and Effects. UNSCEAR 1982 Report to the General Assembly, with annexes. N. Y.: United Nations, 1982. 773 p.
32. ICRP – International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103 Annals ICRP 37(2–4), Amsterdam: Elsevier, 2007. 264 p.
33. *Герасимова Н.П.* Зола уноса как сырье для производства бетонных блоков при решении экологической проблемы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ // Вестн. ИрГТУ. 2016. № 6 (113). С. 122.
34. ГОСТ 30108-94. Межгосударственный стандарт. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. М.: Стандартинформ, 2007. 8 с.

EDN: HKWCPO
ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2022, № 6, с. 65–72

УДК 662.74:552

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОЙ-КАРАГАЙ И КИЯКТЫ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

© 2022 г. И. М. Джелдыбаева[1,2,*], Ж. К. Каирбеков[1,2,], А. С. Малолетнев[3,***], Д. З. Абильмажинова[2,4], С. М. Суймбаева[1,2]**

[1] *НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050012 Алматы, Казахстан*
[2] *НИИ новых химических технологий и материалов, 050012 Алматы, Казахстан*
[3] *Горный институт НИТУ МИСиС, 119049 Москва, Россия*
[4] *НАО Казахский национальный женский педагогический университет, 050000 Алматы, Казахстан*
**e-mail: indiko_87@mail.ru*
***e-mail: zh_kairbekov@mail.com*
****e-mail: anstanmal@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.
После доработки 15.06.2021 г.
Принята к публикации 21.07.2021 г.

Приведены результаты исследований физико-химических и антиоксидантных свойств гуминовых (ГК) и гиматомелановых (ГМК) кислот из бурых углей месторождений Республики Казахстан. Установлено, что ГК углей месторождений Ой-Карагай и Киякты имеют молекулярную структуру, структурными элементами которой являются функциональные группы карбонильной, гидроксильной и алифатической природы. Для исследованных образцов углей и ГК характерно наличие парамагнитных центров (ПМЦ) со значением фактора спектроскопического расщепления Ланде выше 2.00, что свидетельствует о наличии в молекулах углей и ГК свободных радикалов, обусловленных сильно делокализованным электронным облаком. Результаты амперометрического определения антиоксидантных свойств ГМК свидетельствуют о том, что они обладают антиоксидантной активностью, наличие которой позволит использовать их в качестве биологически активной добавки при производстве лекарственных препаратов.

Ключевые слова: *бурый уголь*, *гуминовые кислоты*, *ИК- и ЭПР-спектроскопии*, *амперометрический метод исследований*

DOI: 10.31857/S0023117721060037

ВВЕДЕНИЕ

Наибольшая сфера применения гуматов – это использование при бурении нефтедобывающих скважин для стабилизации промывочных глинистых растворов, а также для получения препаратов, используемых в сельском хозяйстве, главным образом в качестве стимуляторов роста растений. В КНР функционируют промышленные предприятия по производству безбалластных гуминовых удобрений из бурых углей, в том числе – *Double dragons humic acids Co., LTD, Xinjiang* (Синьцзянь-Уйгурский автономный район, г. Урумчи). Предприятие выпускает 50 тыс. т/г гуминовых удобрений десяти наименований [1].

Важным прикладным направлением, активно развивающимся в последнее время, является разработка препаратов на основе гуминовых веществ, обладающих антиоксидантной активностью, наличие которой позволит использовать их в качестве биологически активной добавки для лекарственных препаратов [2].

Для повышения эффективности выделения гуминовых кислот из бурых углей Подмосковного и Канско-Ачинского бассейнов в России (институт ФГУП ИГИ) проводились опытные работы по применению вибропомола (ВП), низкочастотного акустического воздействия (НАВ), ультразвуковой обработки (УЗО) и изостатической обработки углей высоким давлением (ИВД). Полученные данные позволили обосновать химический механизм процессов, происходящих при применении каждого из указанных методов предварительной обработки углей, и разработать проект установки по получению до 500 т/г сухого порошка безбалластного гумата натрия с заданными свойствами [3, 4].

Антиоксидантная активность – это один из фармакологических тестов для биологически активных веществ. Наличие кислородсодержащих

функциональных групп (–COOH, –OH) в макромолекулах ГК различных природных источников предполагает их способность к антиоксидантному действию. Приведены результаты исследования антиоксидантной активности гуминовых кислот из бурого угля Александрийского месторождения (Украина) в процессах радикально-цепного окисления модельных ароматических углеводородов [5], а также по определению антиоксидантной и антирадикальной активности низкотемпературной фракции гиматомелановых кислот из бурого угля Александрийского месторождения [6]. Однако результатов детальных исследований антиоксидантных свойств гуминовых кислот из бурых углей других месторождений, как ближнего, так и дальнего зарубежья, в литературе нет.

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям и опытным работам по получению новых сведений о структурных компонентах ГК углей с использованием методов ^{13}C ЯМР-, ИКС- и ЭПР-спектрометрии для установления особенностей молекулярной структуры гуминовых веществ, выделенных из углей [7–9].

Сравнительно недавно была выдвинута новая концепция молекулярной организации гуминовых веществ, основанная на представлении о супрамолекулярном строении ГК углей. При наличии внутри молекулы гуминовых веществ гидрофобных участков и внешних гидрофильных зон гипотеза о супрамолекулярном строении ГК логично приводит к мицеллярной модели их организации в водной среде [10].

Несмотря на то что физико-химические свойства и структура гуминовых кислот почв, торфов, бурых углей достаточно хорошо изучены, точных молекулярных формул у ГК нет. Отсутствие у гуминовых кислот химических формул объясняется их переменным составом, который многообразен и зависит от многих факторов, например от источников образования, механизма биохимических реакций, сопровождающих процесс формирования ГК, и условий их геохимической трансформации, поэтому обычные методы определения формул биоорганических молекул для гуминовых кислот оказались недейственными. Все предложенные варианты химических формул ГК имеют вид схем, в которых учтены только состав и некоторые свойства входящих соединений, расположение атомов, атомных групп определялось гипотетически.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований, выполненных с применеиием методов ИК-спектроскопии, ЭПР-спектрометрии и амперометрии, по определению физико-химических свойств гуминовых кислот и антиоксидантных свойств гиматомелановых кислот, выделенных из бурых углей перспективных месторождений Казахстана – Ой-Карагай и Киякты, для получения новых сведений о структурных компонентах и антиоксидантных свойствах этих гуминовых веществ.

Гиматомелановые кислоты (ГМК) – наименее изученная группа гуминовых веществ, представляет собой спирторастворимую фракцию гуминовых кислот и является интересным объектом исследований с точки зрения перспективности использования в качестве основы для получения разнообразных препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения.

Месторождение угля Ой-Карагай расположено в Алматинской области в 300 км к востоку от г. Алматы. Уголь бурый, фюзено-ксиленовый, относится к марке 3Б. По запасам угля, пригодным для открытой разработки, месторождение Ой-Карагай – одно из крупных в Южном Казахстане, может в полном объеме обеспечить снабжение углем население и предприятия юго-восточной части Алматинской области.

Кияктинское буроугольное месторождение находится в Улытауском районе Карагандинской области (Улытауская пустынно-степная зона), в 400 км от г. Кызылорда. Уголь бурый, часто фюзенизированный, относится к марке 2Б. Разведанные запасы угля составляют 113 млн т. Исходя из географического положения и близости к железной дороге, месторождение Киякты – наиболее выгодный поставщик топлива для Джезказганского комбината.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика углей месторождений Ой-Карагай и Киякты, гуминовых игиматомелановых кислот приведена в табл. 1, из которой видно, что содержание влаги в Ой-Карагайском угле составляет 7.8.%, минеральной составляющей, определенной по ГОСТ 29086-91 (ИСО 602-83) “Метод определения минерального вещества. Уголь”,– 12.0%, в кияктинском угле – 9.5 и 11.1% соответственно. Угли содержат незначительное количество серы (0.1–0.9%), а также (мас. %): SiO_2 30.2 и 36.7, Al_2O_3 25.8 и 21.9, Fe_2O_3 13.5 и 12.9, CaO 19.6 и 8.1, MgO 2.9 и 3.3, $Na_2O + K_2O$ 1.0 и 4.5, SO_3 2.0 и 11.9 соответственно. По элементному составу, соотношению C : H = 15.8; O/C = 0.20–0.26, содержанию летучих веществ V^{daf} = 35.8–41.2% угли пригодны для получения гуминовых веществ, содержание которых в угле месторождения Ой-Карагай составляет 43%, а месторождения Киякты – 78% (табл. 1).

Сравнение элементных составов ГМК и ГК (табл. 1) показывает, что ГМК содержит больше водорода, немного меньше азота и кислорода. Содержание углерода в ГК выше, чем у ГМК.

При проведении экспериментальных опытов измельчение проб углей на воздухе проводили в течение 30 мин в лабораторной шаровой мельнице со стальными шарами, помещенными в герметичные стальные стаканы (частота колебаний

3000 об/мин, амплитуда 1.0 мм). Гуминовые кислоты выделяли из углей методом водно-щелочной экстракции гидроксидом натрия с последующим их осаждением в кислой среде.

На основании как наших экспериментальных данных [7, 8], так и результатов, полученных другими научными коллективами исследователей [3, 4, 11], в качестве технологических параметров проведения процесса экстракции ГК из углей месторождений Ой-Карагай и Киякты были выбраны следующие: концентрация раствора NaOH 1.0%, температура нагрева реакционной смеси 80°С, время обработки 120 мин, соотношение угля и раствора щелочи 1:50.

ИК-спектры углей и гуминовых кислот регистрировали на ИК-спектрометре *Tensor II* фирмы *Bruker* (США) с использованием дифракционной решетки. При приготовлении образцов для ИК-анализа применяли стандартную методику: анализируемое вещество смешивали с 500 мг KBr, затем растирали в течение 0.5 ч, полученную смесь сушили в течение 1 ч при температуре 90°С, затем прессовали в таблетки массой 200 мг. В ИК-спектрах регистрировали интенсивность полосы поглощения в области частот 600–3600 см$^{-1}$. Обработку спектрограмм проводили по методике, описанной в работе [12].

Наличие парамагнитных центров (ПМЦ) определяли ЭПР-спектрометром *JEOL JES-FA200* при нормальных условиях (T = 26°С, $P_{атм}$), с рабочей частотой 9.3 ГГц при величине тока модуляции 0.10 А. Значение тока модуляции составляло 0.75 А. Концентрацию ПМЦ свободных радикалов получали сравнением площадей спектра исследуемого образца с площадью спектра точечного эталона, отградуированного по стандарту ДФПГ. В качестве стандарта использовали дифенилпикрилгидразил $(C_6H_5)_2{-}N{-}N{-}C_6H_5\ (NO_3)_2$, состоящий на 100% из радикалов, и у которого на 3.5 ВЭ^2 приходится 4.8–10^{15} КПЦ. Интенсивность резонансной линии определяли по площади под кривой поглощения.

Для определения массовой концентрации антиоксидантов, эквивалентную кверцетину исследованных образцов углей и ГМК, применяли амперометрический метод (ГОСТ Р 54037-2010), который основан на измерении силы электрического тока, возникающего при окислении молекул антиоксидантов на поверхности рабочего электрода анализатора при определенном потенциале, после усиления преобразующегося в цифровой сигнал. По полученным результатам построен градуировочный график зависимости площади пика (значение сигнала) от концентрации кверцетина, для чего последовательно регистрировали сигналы стандартных растворов кверцетина в порядке возрастания их концентрации.

Для приготовления анализируемых проб образцы исследованных гуминовых веществ измельчали до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм. Точную навеску (около 1 г) измельченного образца помещали в колбу объемом 100 см^3, добавляли 70%-ный этиловый спирт и встряхивали на перемешивающем устройстве в течение 1 ч. Затем содержимое

Таблица 1. Характеристика углей, гуминовых и гиматомелановых кислот

Показатель	Месторождение	
	Ой-Карагай	Киякты
	значение показателя	
Содержание влаги, W^a, %	7.8	9.5
Зольность, A^a, %	12.0	11.1
Выход летучих веществ, V^{daf}, %	35.8	41.2
Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	78.49	74.30
H^{daf}	4.97	4.70
S^{daf}	0.10	0.90
N^{daf}	0.10	0.80
O^{daf}(по разности)	16.34	19.30
Теплота сгорания низшая, Q_i^r, МДж/кг	15.6	14.6
Теплота сгорания высшая, Q_s^{daf}, МДж/кг	28.5	28.4
Выход гуминовых веществ*, %	43	78
Характеристика гуминовых кислот		
Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	58.63	60.06
H^{daf}	4.20	4.11
N^{daf}	1.47	1.28
$S + O^{daf}$	35.70	34.55
Удельная поверхность, м^2/г	18.43	21.82
Объем монослоя, м^2/г	4.23	5.05
Содержание активных кислых групп, мг-экв/г:		
карбоксильных	2.7	3.2
фенольных	4.3	3.6
Характеристика гиматомелановых кислот		
Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	57.54	59.38
H^{daf}	5.61	5.34
N^{daf}	1.40	1.16
$S + O^{daf}$	35.45	34.12

* Выход гуминовых веществ из углей определяли по ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) [10].

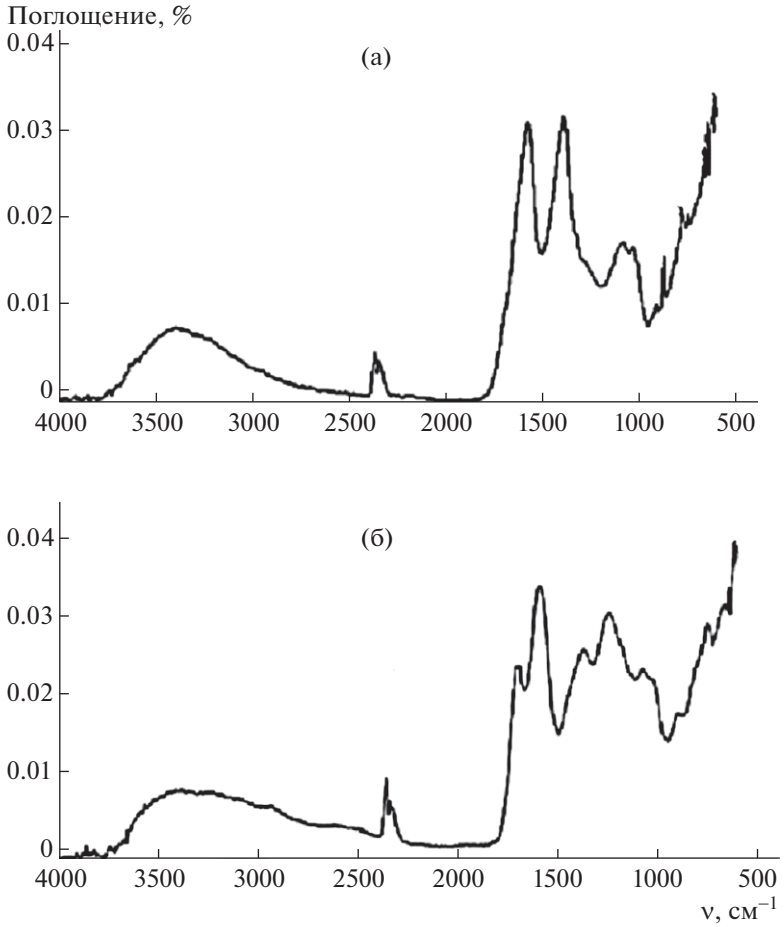


Рис. 1. ИК-спектры углей месторождений Ой-Карагай (а) и Киякты (б).

колбы фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 100 см^3, фильтр промывали этиловым спиртом и фильтрат доводили до необходимого количества добавлением этилового спирта. При необходимости фильтрат разбавляли бидистиллированной водой.

Регистрацию и математическую обработку результатов анализа осуществляли с помощью универсальной компьютерной системы сбора и обработки информации "*Z-lab*" и "Система обработки данных АД&КД".

Расчет массовой концентрации антиоксидантов гуминовых кислот (X, мг/дм^3) проводили по формуле (1):

$$X = X_r N, \quad (1)$$

где X_r – массовая концентрация антиоксидантов по градуировочному графику, мг/дм^3; N – кратность разбавления анализируемого образца.

В случае анализа твердых образцов массовую долю антиоксидантов X мг/г рассчитывают по формуле (2):

$$X = \frac{X_r V_n N}{m_n \cdot 1000}, \quad (2)$$

где X_r – массовая концентрация антиоксидантов по градуировочному графику, мг/дм^3; V_n – объем раствора (экстракта) анализируемой пробы, см^3; m_n – навеска анализируемого вещества, г; N – кратность разбавления анализируемого образца.

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия углей и гуминовых кислот. ИК-спектры углей месторождений Ой-Карагай и Киякты и гуминовых кислот приведены на рис. 1 и 2. В спектрах наблюдаются 12–16 полос поглощения: при 3500–3200 см$^{-1}$, отнесенные к гидроксильным группам (фенольные, спиртовые и ОН-группы в карбоксильных группах); при 2934–2933 см$^{-1}$ в спектрах ГК появились полосы поглощения, которые относятся к длинным метиленовым цепочкам. Полосы поглощения при длинах волн 1707–1713 см$^{-1}$ соответствуют карбоксильным группам (С=О в карбоксильных группах), при длинах волн 1576–1597 см$^{-1}$ свиде-

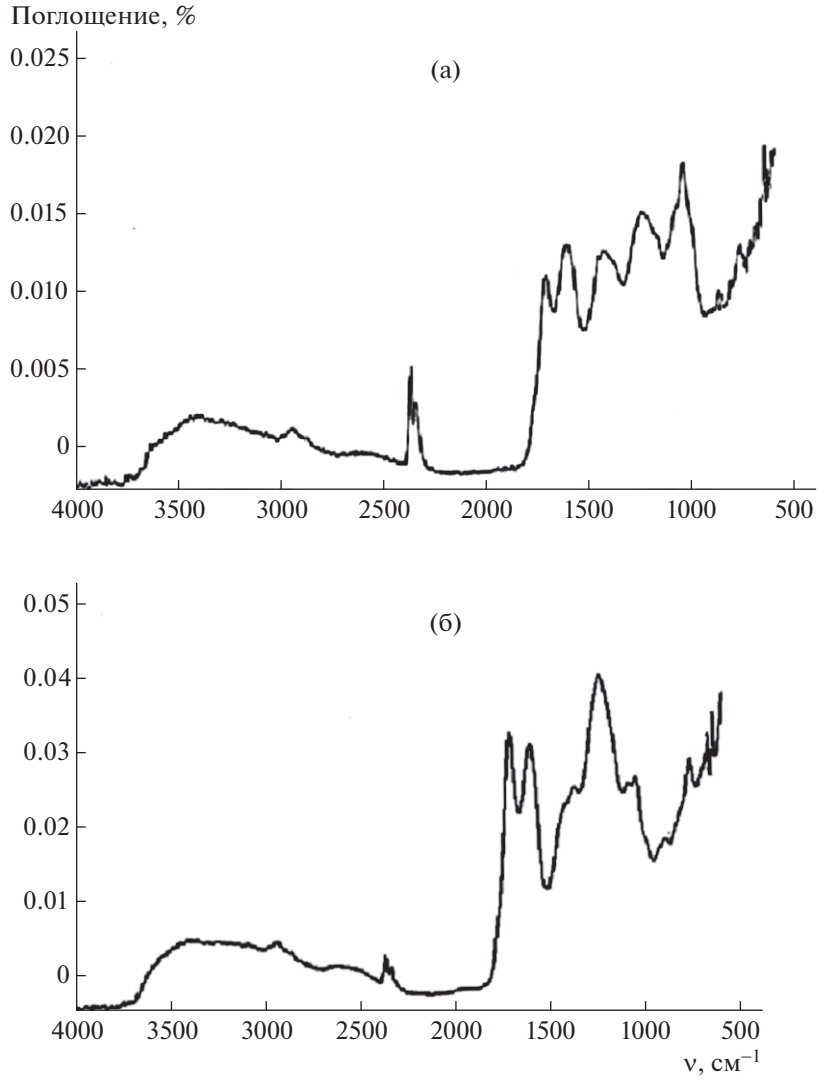


Рис. 2. ИК-спектры гуминовых кислот из углей месторождений Ой-Карагай (а) и Киякты (б).

тельствуют о наличии бензоидных структур (C=C в ароматических системах), а при1432–1367 см$^{-1}$ отмечены полосы переменной интенсивности колебаний гидроксильной группы и C–O-связей. При длинах волн 1253–1240 см$^{-1}$ полосы поглощения соответствуют OH-группам в карбоксильных группах, ~1100 (1050–1090) см$^{-1}$ (*R*–SO–OH) – серосодержащим функциональным группам; 1043–1036 см$^{-1}$ – OH-группам фрагментов углеводородов; 920–830 (913–873) см$^{-1}$ полосы переменной интенсивности нитросоединений *R*–NO_2, 854–723 см$^{-1}$ – нитратов *R*–O–NO_2, 692–609 см$^{-1}$– нитритов *R*O–N=O цис-форма, а при длинах волн 913–650 см$^{-1}$ и 1000–650 см$^{-1}$ отмечены внеплоскостные деформационные колебания C–H в ароматических соединениях.

Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров углей месторождения Ой-Карагай и Киякты показывает, что в соответствии с выявленными полосами поглощения угли по своим свойствам близки между собой, но в то же время имеют некоторые отличия, что должно сказаться на количестве и свойствах получаемых из них гуминовых кислот. ГК из углей обоих месторождений имеют молекулярную структуру, структурными элементами которой являются функциональные группы карбонильной, гидроксильной, карбоксильной и алифатической природы.

ЭПР-спектроскопия. Полученные ЭПР-спектры гуминовых кислот представлены на рис. 3, на которых идентифицирована одна интенсивная широкая линия (рис. 3,а) с $g = 2.0018$ (g – фактор спектроскопического расщепления Ланде) для ГК угля Ой-Карагай и $g = 2.0021$ для ГК Киякты (рис. 3,б), что свидетельствует о наличии парамагнитных центров в структуре ГК, а количественное содержание ($1.6 \cdot 10^{17}$ спин/г – для $ГК_{Киякты}$ и $1.9 \cdot 10^{17}$ спин/г – для $ГК_{Ой\text{-}Карагай}$) которых поз-

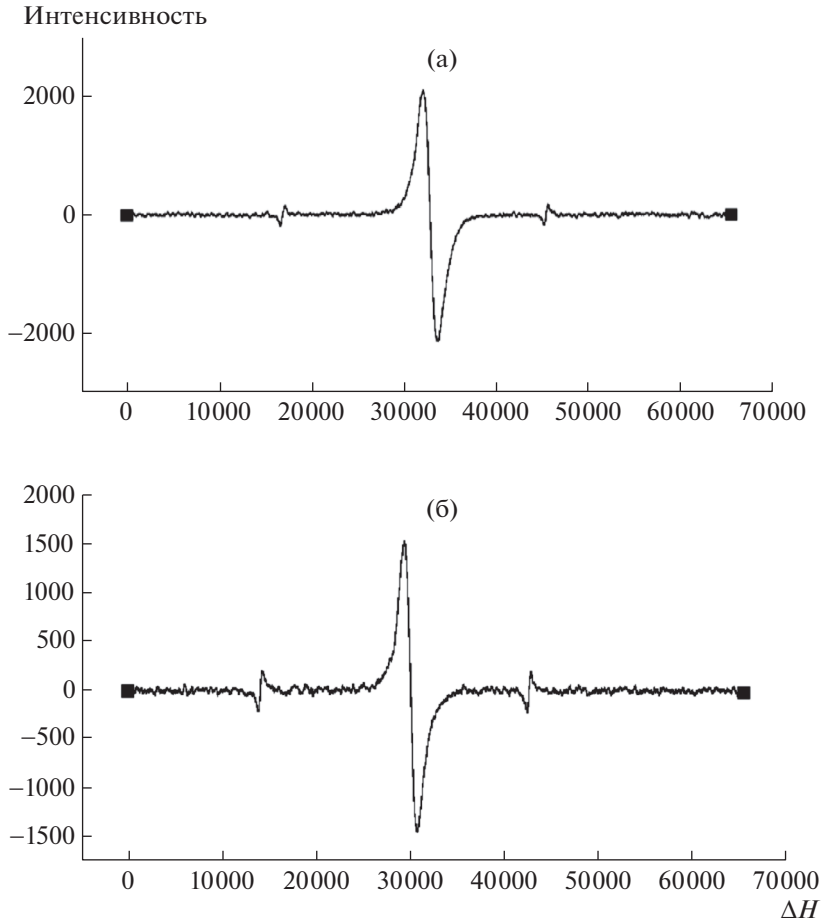


Рис. 3. ЭПР-спектры гуминовых кислот из углей месторождений Ой-Карагай (а) и Киякты (б).

воляет прогнозировать хорошую перспективность применения гуминовых кислот из углей исследованных месторождений в качестве природных антиоксидантов с высокой биологической активностью.

Кроме того, полученные значения *g*-фактора для ГК из угля Ой-Карагай и угля Киякты близки значению *g*-фактора свободного электрона ($g = 2.0023$), что указывает либо на существование сильно делокализованной молекулярной орбитали, либо на такое состояние, при котором орбитальная составляющая магнитного момента электрона близка к нулю [13, 14].

Антиоксидантная активность углей и гиматомелановых кислот. Одним из методов определения антиоксидантной активности углей, ГК, ГМК и других веществ, позволяющих непосредственно измерить суммарное содержание антиоксидантов в пробе, является амперометрический [15, 16], при котором измеряется электрический ток, возникающий при электрохимическом окислении исследуемого вещества на поверхности рабочего электрода при определенном его потенциале. Существуют и другие методы, которыми оценивается ингибирование реакционных смесей (в частности, свободных радикалов), генерированных в ходе реакций [17].

По полученным амперометрическим методом результатам определения суммарного содержания антиоксидантов в ГМК и углях месторождений Ой-Карагай и Киякты (табл. 2) и расчета площади пика на хроматограммах, полученных на хроматографе ЦветЯуза-01-АА с амперометрическим детектором, был построен градуировочный

Таблица 2. Результаты определения суммарного содержания антиоксидантов

Показатель	Концентрация раствора*, мас. %			
	0.001	0.010	0.100	1.000
Суммарное содержание антиоксидантов (ССА), 10^{-2} мг/мл				
$Уголь_{Ой\text{-}Карагай}$	0.02	0.82	3.91	29.68
$ГМК_{Ой\text{-}Карагай}$	0.31	1.97	7.63	54.82
$Уголь_{Киякты}$	0.03	0.94	4.28	30.10
$ГМК_{Киякты}$	0.56	2.01	8.02	56.24

*Растворитель – 70%-ный этиловый спирт.

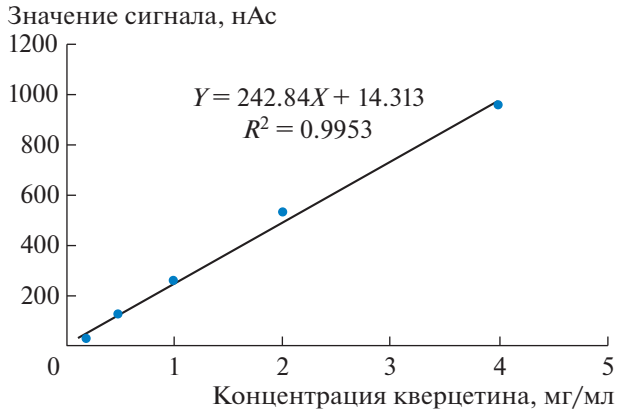


Рис. 4. Зависимость площади пика от концентрации кверцетина.

график (рис. 4) зависимости площади пика (значение сигнала) от концентрации кверцетина. За результат принимали среднее арифметическое значение из пяти измерений (относительное среднее квадратичное отклонение не более 5%).

Анализ графика (рис. 4) показал, что с увеличением концентрации ГМК значение цифровых сигналов, а следовательно, и суммарное содержание антиоксидантов, возрастает. При значении сигнала 35 нАс и концентрации ГМК 0.001% суммарное содержание антиоксидантов составляет $0.31 \cdot 10^{-2}$ мг/мл ($ГМК_{Ой\text{-}Карагай}$) и $0.56 \cdot 10^{-2}$ мг/мл ($ГМК_{Киякты}$). При концентрации гиматомелановых кислот 0.01% суммарное содержание антиоксидантов для $ГМК_{Ой\text{-}Карагай}$ и $ГМК_{Киякты}$ составляет $1.97 \cdot 10^{-2}$ и $2.01 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, при концентрации 0.1% – $7.63 \cdot 10^{-2}$ и $8.02 \cdot 10^{-2}$ мг/мл соответственно. При концентрации ГМК 1.0% суммарное содержание антиоксидантов достигает $54.82 \cdot 10^{-2}$ и $56.24 \cdot 10^{-2}$ мг/мл соответственно, т.е. общее количество антиоксидантов в ГМК постепенно увеличивается с возрастанием их концентрации в растворе.

Таким образом, установленная высокая антиоксидантная активность гиматомелановых кислот из бурых углей месторождений Казахстана в модельных процессах радикально-цепного окисления позволяет рассматривать ГК как природные полимеры (редокс-полимеры) с выраженной способностью к окислительно-восстановительным реакциям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением ИКС-, ЭПР-спектроскопии и амперометрического метода исследований получены новые сведения об особенностях молекулярной структуры гуминовых веществ из бурых углей месторождений Ой-Карагай и Киякты Казахстана.

Полученные данные ИК-спектроскопии углей показали, что в соответствии с выявленными полосами поглощения угли по своим свойствам близки между собой, но в то же время имеют некоторые отличия, что будет сказываться на количестве и свойствах получаемых из них гуминовых веществ.

Методом ЭПР-спектроскопии установлено наличие в молекулах углей и ГК свободных радикалов, обусловленных сильно делокализованным электронным облаком.

Показано, что количественное определение содержания гуминовых веществ в углях можно осуществлять амперометрическим методом по величине суммарного содержания антиоксидантов. Установленная высокая антиоксидантная активность гиматомелановых кислот из бурых углей месторождений Ой-Карагай и Киякты позволяет рассматривать ГМК в модельных процессах радикально-цепного окисления как природные полимеры (редокс-полимеры) с выраженной способностью к окислительно-восстановительным реакциям.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета Науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И.* // ХТТ. 2015. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 4, p. 201]. https://doi.org/10.3103/S0361521915040096
2. *Аввакумова Н.П., Глубокова М.Н., Катунина Е.Е.* // Изв. Самарск. научн. центра. Т. 15. 2013. № 3 (3). С. 1160.
3. *Екатеринина Л.Н., Мотовилова Л.В., Аляутдинова Р.Х., Родэ В.В.* Гуминовые препараты из углей для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. М.: Изд-во Центр. правл. Всесоюзн. научно-техн. горного общ-ва, 1989. 87 с.
4. *Родэ В.В., Рыжков О.Г.* // ХТТ. 1994. № 6. С. 43.
5. *Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В.* // ХТТ. 2011. № 6. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, no. 6, p. 367]. https://doi.org/10.3103/S036152191106005X
6. *Ефимова И.В., Хилько С.Л., Смирнова О.В., Бережной В.С., Рыбаченко В.И.* // ХТТ. 2013. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2013, vol. 47, no. 4, p. 193]. https://doi.org/10.3103/S036152 1913040058
7. *Каирбеков Ж.К., Токтамысов М.Т., Жалгасулы Н., Ешова Ж.Т.* Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана. Алматы.: Изд-во КазНУ, 2014. 278 с.
8. *Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Каирбеков А.Ж., Джелдыбаева И.М.* Комплексная переработка бурых углей Южного Казахстана. Алматы.: Изд-во КазНУ, 2018. 454 с.
9. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия. 2000. 408 с.

10. ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996. 10 с.

11. *Перминова И.В., Жилин Д.М.* // Зеленая химия в России: Сб. ст. / Под ред. В.В. Лунина, П. Тундо, Е.С. Локтевой. М.: МГУ, 2004. С. 146.

12. *Егорова Т.Ф., Клинкова В.В., Скрипченко Г.Б.* // ХТТ. 1985. № 4. С. 3.

13. *Вертс Дж., Болтон Дж.* Теория и практическое применение метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.

14. *Юшкова Е.И.* // Современные проблемы науки и образования. 2008. № 6. С. 134.

15. ГОСТ Р 54037-2010 Продукты пищевые. Определение содержания водорастворимых антиоксидантов амперометрическим методом в овощах, фруктах, продуктах их переработки, алкогольных и безалкогольных напитках. М.: ФГУП “Стандартинформ”, 2011. 7 с.

16. *Варламова Р.М.* Групповое и индивидуальное иммунохимическое определение некоторых биологически значимых соединений с амперометрическим детектированием. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань.: Казанский гос. ун-т, 2007. 26 с.

17. *Яшин Л.Л.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 2. С. 130.