

ISSN 0023-1177

Номер 1

Январь - Февраль 2024



ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 1, 2024

Редкие элементы и цветные металлы в палеогеновых буроугольных месторождениях Зейско-Буреинского осадочного бассейна (Приамурье, Дальний Восток): модели накопления, условия обогащения, критерии оценки ресурсного потенциала (обзор) <i>А. П. Сорокин, С. В. Дугин</i>	3
Регенерация активированных углей после адсорбции на них некоторых биологически активных органических соединений (обзор) <i>М. Д. Веденяпина, А. Ю. Курмышева, С. А. Кулайшин</i>	25
Состав углей Тувы и их экстрактов по данным пиролиза и ТГА <i>Н. С. Бурдельная, Д. А. Бушнев, С. А. Ондар, Д. В. Кузьмин, В. А. Белый</i>	43
Рений и сопутствующие ценные металлы в горючих сланцах волжского бассейна <i>В. И. Вялов, Т. А. Дю, А. В. Наставкин, Е. П. Шишов</i>	50
Термические превращения графита и антрацита в присутствии карбоната лития <i>А. Н. Лопанов, Е. А. Фанина</i>	57
Влияние торрефикации на характеристики топливных смесей из биомассы и высокосоле- ных углеродсодержащих отходов <i>Я. Д. Пудова, В. А. Синельщиков, Г. А. Сычев</i>	64
Исследование процессов воспламенения и горения смесевых топлив на основе угля и древесины в различных условиях термического воздействия <i>А. Д. Мисюкова, С. А. Янковский, А. К. Берикболов, Н. С. Янковская</i>	72
Кинетические параметры термического разложения биотоплива и нефтесодержащих композитов на их основе <i>А. А. Пономарева, Д. Д. Ларюшкина, Д. А. Логачева, В. Е. Ситникова, С. Н. Мокрин, М. В. Успенская</i>	82
Оценка содержания ценных металлов в продуктах сжигания углей Дальнего Востока России методом ИНАА с радионуклидным источником нейтронов <i>С. И. Иванников, Н. С. Маркин, А. В. Таскин, О. А. Агеев, Л. А. Земскова</i>	92

УДК 550.43: 553.96

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПАЛЕОГЕНОВЫХ БУРОУГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЗЕЙСКО-БУРЕЙНСКОГО ОСАДОЧНОГО БАССЕЙНА (ПРИАМУРЬЕ, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК): МОДЕЛИ НАКОПЛЕНИЯ, УСЛОВИЯ ОБОГАЩЕНИЯ, КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА (ОБЗОР)

© 2024 г. А. П. Сорокин*, С. В. Дугин**

ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, 675000 Россия

*e-mail: sorokinap@ignm.ru

**e-mail: duservad@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Разработана модель формирования редкоземельных, включая иттрий, редких элементов и цветных металлов в платформенных и активизированных структурах Верхнего Приамурья. Рассмотрены генетические типы и степень обогащения лантаноидов, показана неравномерность их распространения по разрезу пластов угля и в продуктах их сгорания. В углях доминируют легкие редкоземельные элементы. Доказаны высокие сорбционные свойства торфа и углей из водных растворов. Рассмотрены критерии предварительной оценки угля в качестве сырья для извлечения лантаноидов и проанализированы перспективы их выявления.

Ключевые слова: осадочный бассейн, горный массив, бурогольные месторождения, уголь, угольная зола, продукты сгорания углей, перенос и накопление рудных микрокомпонентов, редкоземельные, редкие элементы, цветные металлы, гуминовые кислоты, перспективность месторождений

DOI: 10.31857/S0023117724010011 EDN: OQWRDV

ВВЕДЕНИЕ

Изучение металлоносности угленосных отложений продолжается более 100 лет. Длительное время оно было направлено на исследование благороднометалльного оруденения, но с конца прошлого столетия в этот процесс были вовлечены Ce, Ga, U, V, редкоземельные элементы, Yb, Sc, Nb, Al и Mg [13]. Анализ тенденции развития мировой экономики свидетельствует о том, что спрос на эти металлы, в первую очередь на редкоземельные элементы и иттрий (REY), будет увеличиваться в течение последующих лет. Значительная часть их извлекается из руд черных и цветных металлов, нерудного сырья, углей и других полезных ископаемых [4]. Поэтому значительное внимание уделяется поискам альтернативных, по отношению к рудным месторождениям, источников рудных металлов. Они включают коры выветривания алюмосиликатных и изверженных щелочных пород, близкие к “ионным” глинам Китая, переотложенные их продукты, Y-земельные аргиллизиты, бурые

угли, обогащенные пирокластикой и в процессе гидротермальной деятельности [1–3, 5–13].

В настоящее время установлено широкое распространение высоких концентраций REY (>0.1%) во многих месторождениях угля, в том числе в угольной золе и во вмещающих породах. Разработана классификация генетических типов обогащения REY в угольных бассейнах: терригенный тип – с привносом REY поверхностными водами; туфогенный – связанный с поступлением и выщелачиванием кислых и щелочных вулканических пеплов; инфильтрационный – обусловленный подземными водами; гидротермальный – связанный с восходящими термальными и глубинными флюидами. Последние подразделяются на адсорбционные на поверхности органических веществ, растворенные в поровых водах и находящиеся в очень мелкозернистых минералах, заключенных внутри их или экранированных органическим веществом угля [14]. Но все же основные REY с высокими содержаниями локализованы в органических со-

единениях и в тонкозернистых аутигенных минералах: REY-содержащих фосфатах и сульфатах алюминиевой и алунитовой групп [1, 12–18].

На российском Дальнем Востоке угли с высоким содержанием редкоземельных элементов впервые установлены в конце прошлого века. Формирование их, по мнению В.В. Середина [16], происходило в эрозионно-тектонических впадинах с широко развитыми корами выветривания на торфяной стадии синхронно с бимодальным вулканизмом. В обзорной публикации И.Ю. Чекрыжова с соавторами [19] приведены данные по концентрациям REY целого ряда буроугольных месторождений Южного Приморья с содержанием $\geq 0.1\%$. Выделены три типа редкоземельной минерализации: терригенная, туфогенная и эксфильтрационная.

Металлоносность бурых углей Зейско-Буреинского бассейна изучается авторами статьи уже более 20 лет. Рассеянные, включая редкоземельные элементы, благородные и цветные, металлы установлены в палеогеновых (Ерковецкое, Райчихинское, Архаро-Богучанское), ниже-среднемиоценовых (Свободное, Сергеевское, Тыгдинское) месторождениях. Установлена связь распределения металлоносных углей с геодинамическими особенностями развития и палеогеографическими условиями формирования бассейна. Изучены генетические типы минерализации, условия миграции, формы переноса микрокомпонентов и взаимодействие их с органическим веществом, выделены типы обогащения REY и сопутствующих им металлов. В ряде районов выявлены закономерности накопления благородных и других металлов при сингенетических процессах россыпеобразования и торфонакопления. Установлено, что, кроме редкоземельных элементов, в углях и продуктах их сгорания (ПСУ) широко представлены также Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, W, Cu [18, 20–24].

Цель работы — разработка модели формирования рудных микрокомпонентов, в первую очередь REY, в углях, угольной золе и продуктах сгорания углей; расшифровка условий их обогащения; оценка как возможного сырья для промышленного извлечения; перспективы выявления новых типов редкоземельного оруденения.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Природные объекты (угленосные отложения, структуры обрамления). Раннекайнозойские металлоносные угли распространены преимуще-

ственно на южной половине Зейско-Буреинского бассейна в пределах Нижнезейской впадины, ограниченной с севера Амуро-Мамыньским выступом, а с запада и востока — соответственно Большим Хинганом и Туранским (Буреинским) массивом (рис. 1). Образование их связано с неотектоническим (инверсионным) палеоген-раннеогеновым этапом развития Амурского композитного массива, происходившим в обстановке одностороннего сжатия с юго-востока на северо-запад, связанного с движениями Евразийской и Индийской плит [25, 26]. Эти процессы сформировали современный структурный план Приамурья в составе Нижнезейской, Сунью-Цзяинской впадин, Сунью-Малохинганского и Полтавско-Воскресеновского поднятий [21, 27, 28].

Исследовалась Нижнезейская впадина, ограниченная с юга сложно построенным Полтавско-Воскресеновским инверсионным поднятием, формирующим южный склон раннекайнозойской области прогиба. В палеогене Нижнезейская впадина развивалась в виде асимметричной структуры с системами близширотных и северо-восточного направления прогибов и низковысотных валов (рис. 1). Палеогеновый чехол этих структур сложен верхнецагайскими терригенными породами и угленосными отложениями кивдинской свиты. На северном склоне Полтавско-Воскресеновского поднятия в разрезе палеогена доминируют верхнецагайские каолиносодержащие пески, гравийники и галечники с линзами алевроитов и глин общей мощностью 50–100 м. Отложения кивдинской свиты на этой территории установлены только на юго-восточной окраине впадины в зоне сопряжения с Туранским массивом. Они локализованы в дельтах палео-Буреи и Архары на участках выхода их на предгорную равнину, в пределах которых расположены Райчихинское и Архаро-Богучанское буроугольные месторождения [10, 23]. К общим закономерностям их строения можно отнести мульдобразную форму залегания отложений и концентрацию угольных пластов в толще глин (20–30 м) верхней части разреза кивдинской свиты. В Райчихинском месторождении установлено пять пластов угля: Первый, Верхний, Нижний, Четвертый, и Пятый. Основным промышленным пластом на месторождении Верхний мощностью от 2 до 7 м, сложного строения, содержит до шести прослоев, линз глин и алевроитов. Угленосные отложения Архаро-Богучанского месторождения (в среднем 50 м) содержат четыре промышленных пласта угля (сверху вниз): Великан, Проме-

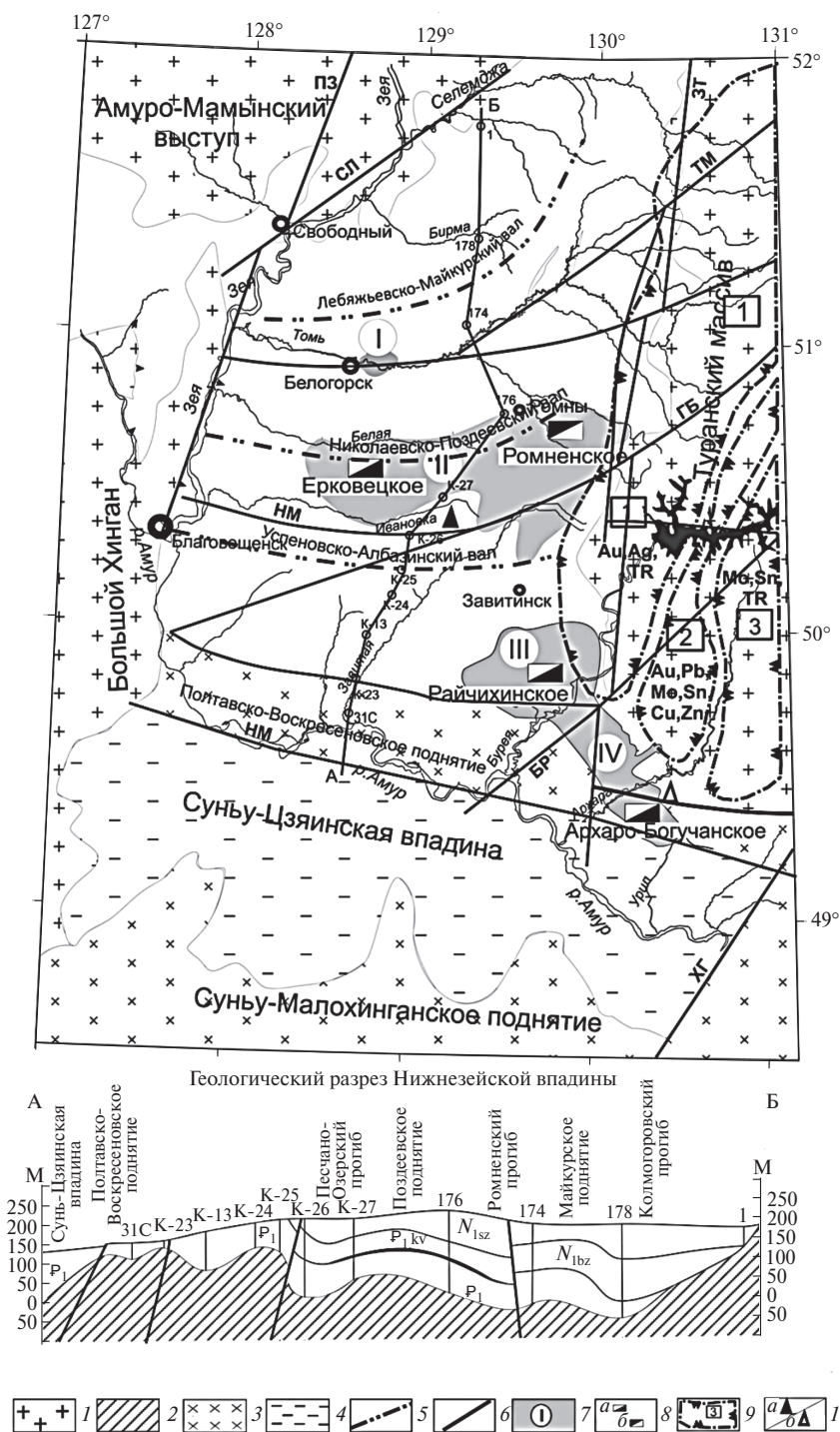


Рис. 1. Структурная схема Нижнезейской впадины Зейско-Буреинского бассейна с элементами минерации: 1 – горно-складчатое обрамление Нижнезейской впадины: Амуро-Мамынский выступ, Туранский массив, Большой Хинган; 2 – докайнозойский фундамент; 3–5 – инверсионные палеогеновые структуры: Полтавско-Воскресенское и Сунью-Малохинганское поднятия (3), Сунью-Цзяинская впадина (4), валы (5); 6 – основные тектонические нарушения: ПЗ – Призейское, ЗТ – Западнотуранское, СЛ – Селемджинское, ТМ – Томское, БР – Бурейское, ГБ – Горбыльское, НМ – Намуэрхэ, ХГ – Хинганское; 7 – угленосные площади: Белогорская (I), Ерковецко-Ромненская (II), Райчихинская (III), Архаро-Богучанская (IV); 8 – буроугольные месторождения (а), углепроявления (б); 9 – минерогенические зоны (1 – Западнотуранская цеолит-редкоземельно-серебро-золоторудно-россыпная, 2 – Центральнотуранская олово-молибденово-ураново-золоторудно-россыпная, Нимано-Мельгинская редкоземельно-олово-молибденово-рудная); 10 – проявления инфильтрационного типа обогащения углей REY установленные (а), предполагаемые (б). Индексы на разрезе: нижнепалеогеновые отложения (P1), в том числе кивдинской свиты (P1kv), неогеновые отложения бузулинской (N1bz) и сазансковской (N1sz) свит. Граница между РФ и КНР проходит по р. Амур.

жуточный, Двойной и Нижний 1 и 2, из которых эксплуатируется пласт Нижний 1 и 2 мощностью от 0.3 до 4 м.

В пределах северной части Нижнезейской впадины в разрезе палеогена доминируют терригенные породы верхнего палеогена. Угленосные отложения кивдинской свиты расположены в прогибах, освоенных широтными долинами рек Белая и Ивановка, ограниченных системами Лебяжьевско-Майкурского, Николаевско-Поздеевского и Успеновско-Албазинского валов (рис. 1). На территории отрицательных структур расположены Белогорская и Ерковецко-Ромненская угленосные площади с Ерковецким месторождением и Ромненским углепроявлением. Наиболее изучено Ерковецкое бурогольное месторождение, приуроченное к Константиноградовскому и Песчано-Озерскому прогибам, дренирующимся р. Ивановка. Промышленная угленосность кивдинской свиты месторождения связана с пластом 1 мощностью до 9 м, от которого вдоль южной границы месторождения отщепляются от одного до трех пластов средней мощностью от 1.1 до 2.8 м, при максимальной — до 6.1 м.

Структуры обрамления Нижнезейской впадины, непосредственно отвечающие за привнос в область седиментации терригенного, в том числе рудного, материала, представлены Туранским (Буреинским) массивом и частично погребенным Полтавско-Воскресеновским поднятием. Основу массива составляют палеозойские и раннемезозойские интрузивные образования преимущественно кислого состава. Более молодые породы представлены раннемеловыми эффузивами и реже — терригенными отложениями, развитыми вдоль Западно-Туранского разлома. Процессы неотектонической активизации в пределах массива в палеогене, после тектонической паузы в позд-

нем мелу и формирования кор выветривания химического типа, проявились в форме восходящих движений, с амплитудой от 300 до 500 м, которые существенно повлияли на вскрытие коренных источников питающих провинций массива, сформировав рудный потенциал массива в виде трех минерогенических зон. Вдоль периферии массива расположена Западнотуранская цеолит-редкометалльно-серебро-золоторудно-россыпная зона, связанная с раннемеловым магматизмом [29]. Восточнее выделяются Центральнотуранская олово-молибденово-ураново-золоторудно-россыпная и Нимано-Мельгинская редкоземельно-олово-молибденово-рудная зоны (рис. 1), сформированные в позднепалеозойский этап тектоно-магматической активизации.

1.2. Методы исследования металлоносных бурогольных месторождений Приамурья. Опробование углей и вмещающих их пород выполнялось по двум схемам. С целью получения общих характеристик месторождений сплошной бороздой по разрезу пластов отбирались крупнообъемные пробы весом от 50 до 200 кг. Поинтервальное опробование пластов углей проводилось с отбором проб через 0.2–0.5 м весом 12–15 кг, а по вмещающим породам — с интервалом 0.5–2.0 м. Дальнейшая обработка проб предусматривала раздельное изучение первичного угля и продуктов его сгорания. Выделенная из угля минеральная фракция пропусклась через мокрый магнитный сепаратор (ММС-0,1) и концентрационный стол (СКО-0,5), с разделением на тяжелую немагнитную, магнитную и легкую немагнитную фракции. Для получения раздельных продуктов сгорания угля (ПСУ) использовалась авторская установка — Экспериментально-технологический комплекс (ЭТК “Амур”), позволяющая выделять шлак, золу-уноса и шлак [23]. Выделение минеральных компонентов отдельных фракций ПСУ включали

Таблица 1. Технические и элементные характеристики бурых углей Приамурья

Месторождение	Номер пробы	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			
		W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d	C	H	N	O
Райчихинское	P21-2	8.1	6.6	51.0	0.5	74.7	4.1	0.9	19.8
	P21-13	7.6	8.3	52.8	0.3	74.7	4.6	0.9	19.7
	P21-14	7.7	7.5	53.7	0.3	70.8	5.1	0.9	22.9
Архаро-Богучанское	АБ/18-2	14.4	13.1	64.1	0.4	71.8	5.0	0.8	22.4
	АБ/18-2-1	24.4	18.7	65.7	0.3	66.8	3.6	0.9	28.7
Ерковецкое	E13/18-3	8.5	8.6	54.0	0.5	75.4	4.3	0.9	19.4
	E13/18-7	8.3	11.7	54.5	0.3	72.8	4.6	0.7	21.9
	E13/18-10	12.9	10.8	55.2	0.3	70.7	4.7	1.1	23.5

Таблица 2. Петрографический состав бурых углей Приамурья

Месторождение	Номер пробы	Петрографический параметр, %				Показатель отражения витринита	
		V_t	S_v	I	ΣOK	$Ro, r, \%$	σR
Райчихинское	P21-13	43.0	38.0	13.0	38.0	0.4	0.04
	P21-14	45.0	36.0	11.0	36.0	0.4	0.04
Архаро-Богучанское	АБ/18-2	42.0	46.0	12.0	42.0	0.4	0.04
	E13/18-7	48.0	11.0	41.0	48.0	0.4	0.09
Ерковецкое	E13/18-10	46.0	10.0	44.0	51.0	0.4	0.04

последовательную процедуру обогащения, включающую измельчение, гравитацию с получением рудного концентрата и легкой фракции.

1.3. Аналитические процедуры. Изучение физико-химического и элементного состава угля и золы Ерковецкого, Архаро-Богучанского и Райчихинского бурого углей месторождений с первичной обработкой проб проведено в Федеральном исследовательском центре угля и углехимии (ФИЦ УУХ) СО РАН, г. Кемерово в 2018 и 2021 гг. Определение влаги в пробах выполнено по ГОСТ 33503-2015, зольности — по ГОСТ Р 55661-2013, выход летучих веществ — по ГОСТ Р 55660-2013, серы — по ГОСТ 8606-2015 (метод Эшка), содержания углерода и водорода — по ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625:1996), азота — методом Кьельдаля по ГОСТ 28743-93. Петрографический анализ проведен на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы *SIAMS-620* (Россия) в среде масляной иммерсии. Зола для анализа получена медленным озолением аналитических проб исследуемых бурых углей в муфельной печи при температуре 815°C согласно ГОСТ 11022-95. Химический состав зольных остатков определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индукционно-связанной плазмой *iCAP 6500 Duo LA* фирмы *Thermo Scientific*. Термический анализ проведен на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA 409* с масс-спектрометрической приставкой *Aeolos*. Термогравиметрические данные обработаны с использованием программного обеспечения *NETZSCH Proteus*.

Химический состав пород изучен с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (Cs, Ga, Rb, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Nb, Hf, Ta, Th, U, Pb) в Институте тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина (ИТиГ) ДВО РАН (г. Хабаровск). Исследование проводилось в стандартном режиме с использованием *Perkin*

Elmer ICP-MS ELAN 9000 (*Perkin Elmer, Уолтем, Массачусетс, США*). Кислотное растворение образцов выполнено в HCl, HNO₃, HF и HClO₄. Чувствительность по всей шкале масс была откалибрована с использованием стандартных эталонных растворов, содержащих все элементы, подлежащие анализу в образцах. Относительная погрешность измерения главных и малых элементов составляла 3–10%. В этом же Институте изучен состав зольных остатков, который выполнен методом атомно-эмиссионной спектроскопии стандартным способом анализа твердых топлив (ГОСТ) на спектрометре с индукционно-связанной плазмой *iCAP 6500 Duo LA* фирмы *Thermo Scientific*.

Химический состав, размер и морфология частиц золы изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (*SEM/EDS*) на приборе *YVEGA 3LMH* (*TESCAN, Брно, Чешская Республика*) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором *X-Max80* (*Oxford Instruments, Хай-Уиком, Соединенное Королевство*) в ИТиГ ДВО РАН. Фотографирование образцов и поиск микровключений проведен преимущественно в режиме обратно рассеянных электронов (*BSE-детектор*). Содержания органического углерода определялись на анализаторе общего органического углерода *TOC-L* (*Shimadzu, Япония*) с приставкой на твердые образцы *SSM-5500* в Амурском центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТ И ИХ АНАЛИЗ

2.1. Химические и физико-химические характеристики бурых углей. Угленосные отложения изучены отдельно с исследованием углей и продуктов их сгорания. Угли Райчихинского, Архаро-Богучанского и Ерковецкого месторождений относятся к низкосернистым (0.3–0.5%) с зольностью 6.6–18.7% при значениях углерода

Таблица 3. Химический состав золы углей Приамурья, мас. %

Месторождение	Номер пробы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
Райчихинское	P21-2	36.88	20.06	19.09	17.39	2.10	0.17	0.85	2.33	0.63	–
	P21-13	29.91	23.82	22.60	20.05	2.54	0.18	0.18	0.42	0.05	–
	P21-14	29.48	24.08	22.06	19.58	2.48	0.23	0.45	0.05	0.05	–
Архаро-Богучанское	АБ/18-2	69.5	17.7	5.5	3.6	0.9	0.2	1.0	1.0	0.0	0.6
	АБ/18-2-1	36.8	30.5	12.7	15.9	1.3	0.2	1.3	1.0	0.0	1.3
Ерковецкое	E13/18-3	15.5	10.4	42.2	25.2	2.4	0.3	0.1	0.3	0.1	3.5
	E13/18-7	24.1	16.1	35.6	19.7	1.7	0.3	0.1	0.4	0.7	1.3
	E13/18-10	25.2	20.6	32.8	17.3	1.6	0.4	0.1	0.5	0.0	1.5

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа бурых углей Приамурья

Месторождение	Номер пробы	T _{max} , °C	V _{max} , %/min	Δm, мас. %, при температуре, °C					
				30–180	180–300	300 – T _{max}	T _{max} – 600	600–800	30–1000
Райчихинское	P21-2	418.8	1.11	9.32	3.83	32.50	9.74	8.33	45.65
	P21-13	426.2	1.39	9.00	4.26	34.69	8.24	7.22	47.96
	P21-14	426.0	1.41	9.19	4.49	34.91	8.69	7.36	48.59
Архаро-Богучанское	АБ/18-2	432.0	1.48	10.1	1.8	10.2	13.6	6.3	43.4
Ерковецкое	E13/18-10	432.0	1.28	8.8	3.1	10.8	12.4	9.1	46.3

Таблица 5. Текстурные характеристики исследуемых образцов бурых углей Приамурья

Месторождение	Номер пробы	S _{вет} , м ² /г	VΣ, см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	D _{poros} , Å
Райчихинское	P21-2	2.22	0.0114	0.00007	0.0109	197
	P21-13	1.21	0.0074	0.0001	0.0068	224
	P21-14	1.39	0.0054	0.00008	0.0049	205
Архаро-Богучанское	АБ/18-2	8.67	0.036	<0.001	0.036	159
Ерковецкое	E13/18-7	3.46	0.020	0	0.020	224

66.8–74.7% (табл. 1). В составе их доминирует витринит (42.0–48.0%), но ерковецкие угли характеризуются повышенными значениями инертинита (41.0–44.0%) и пониженными (11.0–11.0%) – семивитринита (табл. 2).

Химический состав золы углей характеризуется повышенными содержаниями оксидов алюминия и кремния. По количественному отношению (Al₂O₃/SiO₂ ≤ 0.7) они относятся к алюмосиликатному типу [30]. Минеральная составляющая углей представлена монтмориллонитом и каолинитом с примесью кварца. Во всех зольных остатках установлено повышенное содержание оксидов кальция, особенно характерных для углей Ерковецкого месторождения (до 25.3%), что указывает на наличие в них органо-минеральных комплексов в виде гуматов. В зольных остатках углей Ерковецкого месторождения отмечается также высокое значение оксидов калия и железа, связанное, вероятно, с присутствием в углях минеральных соединений в виде сульфидов (пирит, марказит) и сидерита (табл. 3).

Процессы термического разложения углей протекают в несколько стадий с несколькими максимумами убыли массы. Первый из них (30–300°C) соответствует удалению влаги, при втором (300–600°C) происходит основная потеря массы в углях, обусловленная деструкцией углерод-углеродных связей с выделением летучих продуктов и формированием полукокса. Третий интервал разложения (750–1000°C), очевидно, связан с процессами структурирования углеродного остатка (полукокса) в кокс (табл. 4).

Угли Райчихинского, Архаро-Богучанского и Ерковецкого месторождений обладают мезопористой структурой. Повышенными сорбционными емкостями по азоту характеризуются угли Ерковецкого (3.46 м²/г) и Райчихинского (2.22 м²/г) месторождений (табл. 5).

2.2. Породно-минеральные комплексы, редкоземельные, включая редкие, рассеянные, тугоплавкие элементы и цветные металлы в первичных палеогеновых углях месторождений Приамурья.

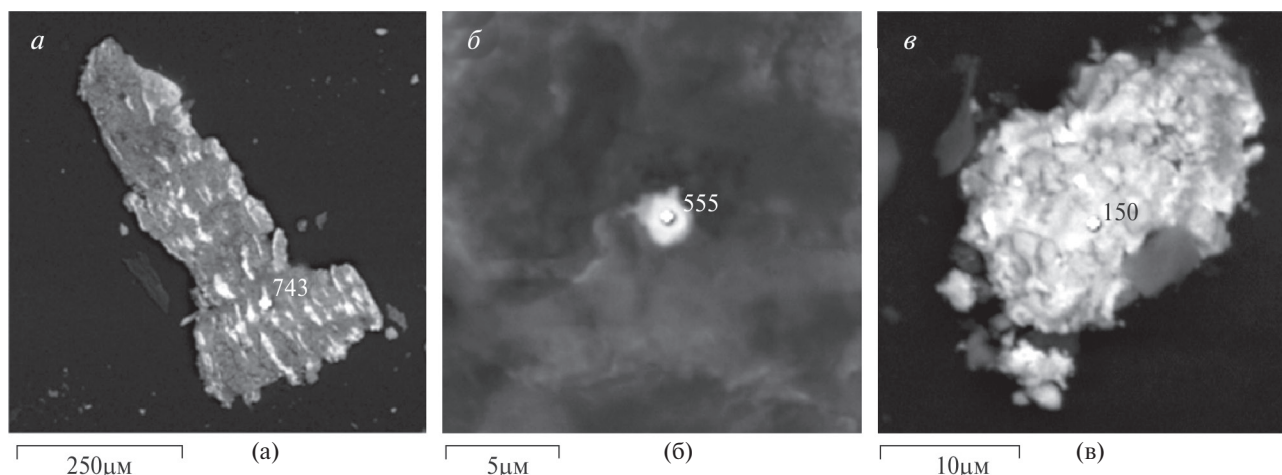
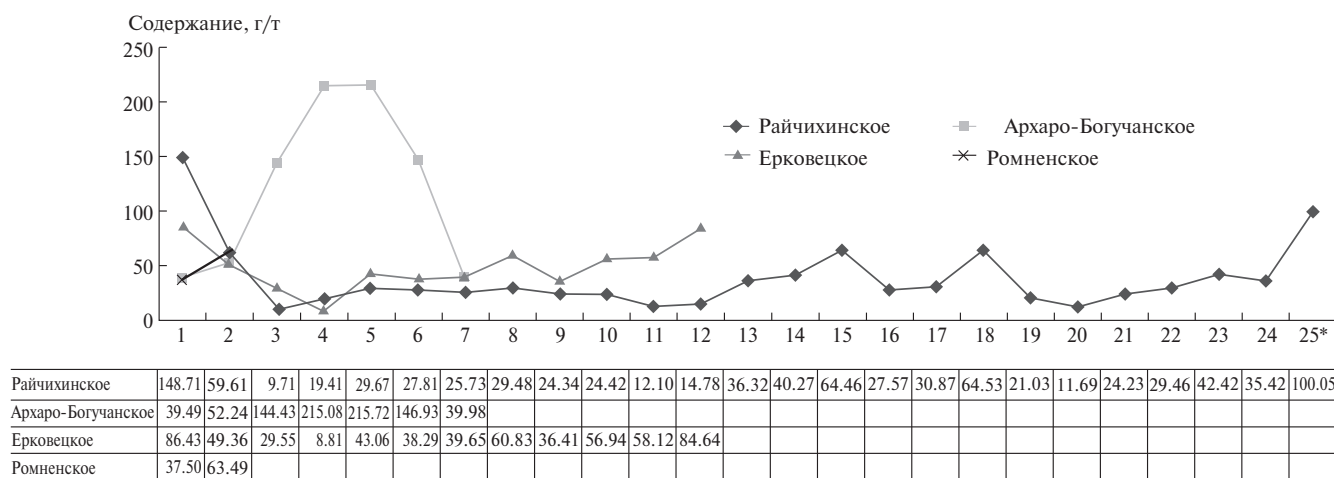


Рис. 2. Рудный обломок Cu (а), частица Mo (б), Sn с примесью Pb (в) в углях Архаро-Богучанского месторождения.



*Номер пробы по интервалам опробования пластов угля.

Рис. 3. Распределение REY в буровугольных месторождениях Приамурья.

Породно-минеральный состав первичного угля, исследованный в магнитной, электромагнитной, немагнитной и легкой фракциях, довольно однообразен. В классе крупности от +3 до –0.5 мм преобладают обломки преимущественно изверженных пород (60–100%), а в классе от –0.5 до –0.25 мм – доминируют породообразующие (полево шпат, кварц, слюда), акцессорные (рутил, сфен, гранат, апатит и др.), реже – рудные (пирротин, галенит, магнетит, касситерит, зерна Cu и Zn) минералы. В угольной матрице Райчихинского месторождения установлены частицы галенита, пирротина, пирита, сфена, полевого шпата, обломки фосфорита. Размеры частиц колеблются от 50 до 470 мкм. В минеральных комплексах углей Архаро-Богучанского месторождения также широко представлены рудные минералы (куприт, пирит магнетит, касситерит), рудные обломки с Cu, Zn, Fe (рис. 2, а), кварц с включениями Mo, Fe, W (рис. 2, б), “агломерат”

Sn, Ag, Pb, Cu (рис. 2, в) размерами от 30 × 50 до 30 × 400 мкм.

Содержание и распределение REY в углях месторождений Приамурья выполнено в графическом варианте по интервалам опробования пластов угля (рис. 3), по геохимическим группам (*LREY*, *MREY*, *HREY*) (табл. 6, рис. 4), в том числе нормализованных по хондриту (рис. 5).

Графики на рис. 3 демонстрируют существенные различия в содержании и распределении REY по месторождениям и разрезам угольных пластов. График в углях Райчихинского месторождения ящикообразной формы, вдоль основания которого содержание REY колеблется в основном в пределах 19.41–29.48 г/т с чередованием минимальных значений в углях (9.71–14.0 г/т) и повышенных в туфах (40.27–64.46 г/т) (пробы 15, 18). В кровле и почве пласта угля

Таблица 6. Распределение REY по геохимическим группам в буроугольных месторождениях Приамурья, г/т

Элемент	Месторождение				Кларк*
	Райчихинское	Архаро-Богучанское	Ерковецкое	Ромненское	
La	7.17	18.81	10.30	9.24	10.00
Ce	14.48	47.48	18.24	18.46	22.00
Pr	1.46	4.75	1.84	1.89	3.50
Nd	5.45	18.02	6.86	7.85	11.00
Sm	1.04	3.43	1.23	1.38	1.90
$\Sigma LREY$	29.60	92.49	38.47	38.81	48.40
Y	4.97	16.88	6.55	6.89	8.60
Eu	0.19	0.61	0.22	0.17	0.50
Gd	1.18	3.48	1.46	1.33	2.60
Tb	0.15	0.56	0.18	0.18	0.32
Dy	0.86	3.08	0.99	1.19	2.00
$\Sigma MREY$	7.35	24.60	9.40	9.77	14.02
Ho	0.16	0.59	0.19	0.23	0.50
Er	0.49	1.84	0.59	0.77	0.85
Tm	0.07	0.28	0.08	0.10	0.31
Yb	0.43	1.90	0.53	0.73	1.00
Lu	0.06	0.27	0.08	0.09	0.19
$\Sigma HREY$	1.22	4.89	1.47	1.92	2.85
ΣREY	38.17	121.98	49.34	50.50	65.27

*Значение кларка по М.П. Кетрис и Я.Е. Юдович [31], *LREY* – легкие; *MREY* – средние; *HREY* – тяжелые редкоземельные элементы.

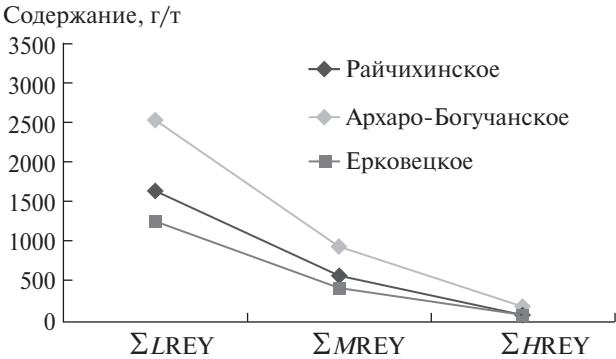


Рис. 4. Распределение REY в геохимических группах буроугольных месторождений Приамурья.

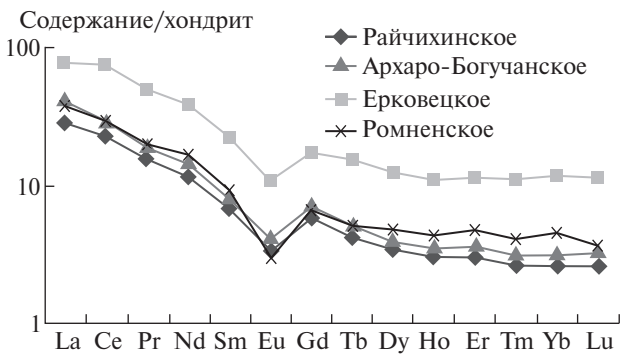


Рис. 5. Распределение нормализованных по хондриту REY в буроугольных месторождениях Приамурья.

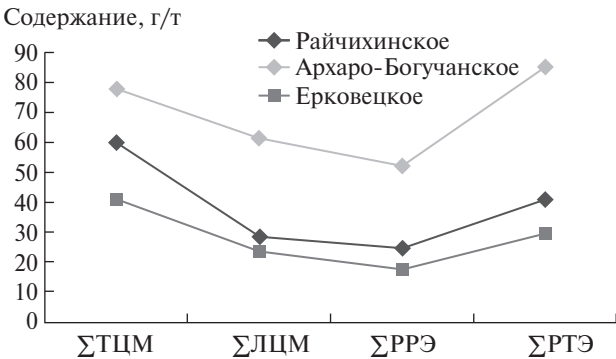


Рис. 6. Распределение цветных металлов и редких элементов в буроугольных месторождениях Приамурья.

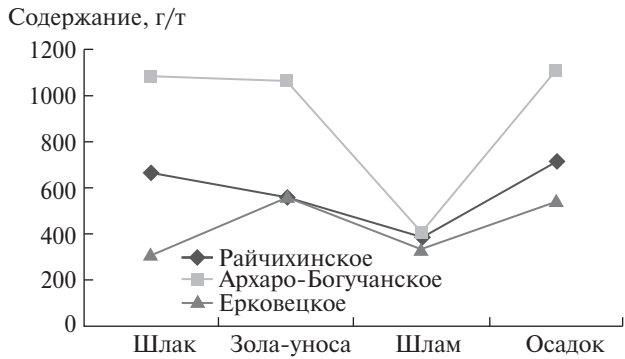


Рис. 8. Распределение REY в ПСУ буроугольных месторождений Приамурья.

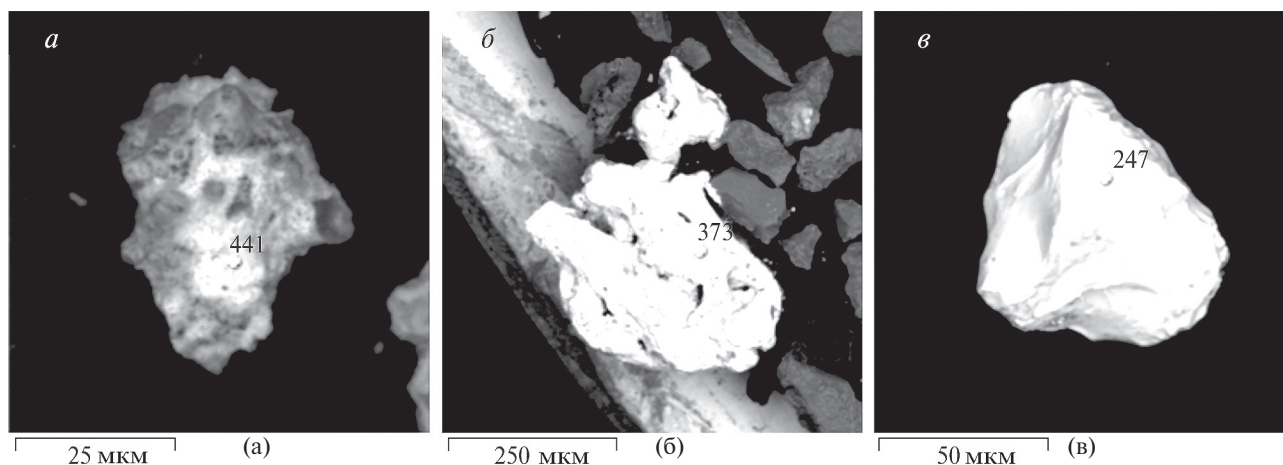


Рис. 7. Частица FeO с примесью Pb (а), Pb-Sn (б), касситерит (в) в шлаках Архаро-Богучанского месторождения.

повышенными концентрациями REY характеризуются угли и глины (42.42–148.71 г/т). График распределения REY в углях Архаро-Богучанского месторождения представлен в форме усеченной пирамиды, плоская вершина которой характеризует пласты Нижний-1 (пробы 1, 2) и Нижний-2 (пробы 4, 5, 6), разделенные глинами. В первом пласте содержание REY (г/т) 39.49 и 52.24, во втором – 146.93–215.72, а в глинах – 144.43. Распределение REY в углях и вмещающих породах Ерковецкого месторождения характеризуются более равномерным распределением REY. Лишь краевые ветви графика (пробы 1–2 и 10–12) фиксируют повышенные концентрации в углях (49.36–59.94 г/т) и глинах (84.64–86.40 г/т) с колебаниями в тонштейнах в середине пласта угля.

В геохимических группах (табл. 6, рис. 4) наиболее высокие значения REY, превышающие кларк, установлены в углях Архаро-Богучанского месторождения: в *LREY* максимальные их концентрации присущи La, Ce и Nd, в *MREY* – Y, Gd и Dy, в *HREY* – Er и Yb. Указанные аномалии характеризуют глины (проба 3) и угли (пробы 4–6) пластов Нижний 1 и 2. Повышенные содержания REY в углях Райчихинского, Ерковецкого месторождений и Ромненского углепроявления локализованы в интервалах максимумов Архаро-Богучанского месторождения: в *LREY* – La, Ce и Nb, в *MREY* – Y, Gd и Dy, в *HREY* – Er и Yb. В Райчихинском месторождении вышеперечисленные элементы с концентрациями, превышающими кларк, установлены в глинах кровли (проба 1) и почве (проба 25) пласта угля, а в Ерковецком – в глинах кровли (проба 1) (La, Ce, Nb и Sm) и подошве пласта угля (La, Ge, Y).

Распределение нормализованных REY в угленосных месторождениях Приамурья характерно для многих осадочных бассейнов России [32]. Соотношения Sm_N/Yb_N и $La_N/Yb_N > 1$ указывают на обогащение *LREY* и *MREY* по отношению к *HREY*, а также на возможное их формирование за счет кислых эффузивов. Для всех бурогольных месторождений характерна отрицательная европиевая аномалия (рис. 5), свидетельствующая о дополнительных питающих провинциях, связанных с интрузивными образованиями Туранского массива.

Концентрации редких элементов и цветных металлов рассмотрены по всем выше рассмотренным месторождениям (табл. 7).

Распределение минеральных комплексов (ТЦМ, ЛЦМ, РРЭ, РТЭ) в углях месторождений Приамурья (табл. 7, рис. 6) существенно отличается от REY (табл. 6). Отчетливо выделяется две области их локализации – с доминированием ТЦМ и РТЭ при пониженных концентрациях ЛЦМ и РРЭ.

2.3. Породно-минеральные комплексы редких элементов и цветных металлов в продуктах сгорания углей (ПСУ) месторождений Приамурья. Результаты минералогических исследований ПСУ во многом близки к полученным в первичных углях. Обломочный материал, порообразующие, акцессорные и вторичные минералы также во многом отражают состав питающих провинций Туранского массива. Электронно-микронным анализом в шлаке Райчихинского месторождения выявлен широкий комплекс рудных минералов (шеелит, пиролюзит, браунит, золото и др.) размером 121×98 мкм. Отли-

Таблица 7. Содержание редких элементов и цветных металлов в буроугольных месторождениях Приамурья, г/т

Элемент	Месторождение			Кларк*
	Райчихинское	Архаро-Богучанское	Ерковецкое	
Тяжелые цветные металлы (ТЦМ)				
Co	4.34	5.00	4.14	4.20
Ni	5.18	13.70	8.70	9.00
Cu	9.20	12.75	4.32	15.00
Zn	27.48	28.79	14.68	18.00
Sn	1.34	1.31	0.83	0.79
Sb	0.45		0.24	0.84
Pb	11.93	16.24	7.74	6.60
ΣТЦМ	59.92	77.78	40.66	54.43
Легкие цветные металлы (ЛЦМ)				
Li	8.21	11.10	10.73	10.00
Be	0.72	3.09	0.92	1.20
Rb	17.90	42.46	10.62	10.00
Cs	1.46	4.65	1.34	0.98
ΣЛЦМ	28.28	61.30	23.61	22.18
Редкие рассеянные элементы (РРЭ)				
Sc	1.81	4.49	1.46	4.10
V	10.96	36.25	8.83	22.00
Ga	11.19	9.40	6.78	5.50
Ge	0.39	1.69	0.34	2.00
ΣРРЭ	24.36	51.84	17.40	33.60
Редкие тугоплавкие элементы (РТЭ)				
Cr	5.44	18.10	5.15	15.00
Zr	28.39	56.40	19.49	35.00
Nb	3.78	5.09	2.35	3.30
Mo	0.85	2.18	0.66	2.20
Hf	0.95	1.72	0.73	1.20
Ta	0.51	0.40	0.30	0.26
W	0.99	1.29	0.96	1.20
ΣРТЭ	40.92	85.18	29.64	58.16

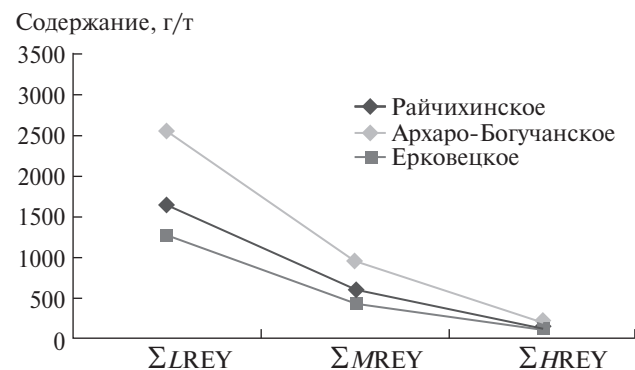
*Значение кларка – по М.П. Кетрис и Я.Е. Юдович [31].

чительной особенностью минерального состава в золе-уноса этого месторождения является присутствие сплавов Zn и Cr, Pb и Sn, чешуек золота и микросфер Ag с включениями S, Br, Cu. В ранее изученных ПСУ Архаро-Богучанского месторождения наиболее полно исследованы благородные металлы (Au, Ag, Pt), представленные двумя разновидностями. Первая из них включает массивные, комковатые индивидуумы размером от 2.0 × 1.6 до 115.0 × 160.0 мкм с заметной обработкой в водной среде и наличием примесей Fe, Cu, Mg, S, Zn, вторая разновидность – рыхлые агрегаты, состоящие из зерен Au и Ag [33].

С помощью электронно-микроскопического анализа исследован процесс формирования в ПСУ различных фракций шлама: фильтра отстойника, осадка воды и конденсата насадки Архаро-Богучанского месторождения. В фильтре отстойника доминируют сплавы Pb, Fe, Cu (рис. 7, а), Pb, Sn, Cu (рис. 7, б). В осадке воды дополнительно установлены – касситерит, барит, пирит, тенорит и англезит, а также зерна Au и оксида железа с примесью бария и кальция (рис. 7, в). В шламе конденсата насадки, наряду с установленными выше металлами, обнаружен сплав Cu и Zn, зерна халькопирита и платины. Морфология минеральных образова-

Таблица 8. Распределение REY в ПСУ и геохимических группах буроугольных месторождений Приамурья, г/т

Гео- хими- ческая группа REY	Продукт сгорания углей				Сумма
	шлак	зола- уноса	шлам	осадок	
Райчихинское месторождение					
$\Sigma LREY$	467.00	404.72	275.23	502.01	1648.96
$\Sigma MREY$	166.77	129.92	95.83	185.63	578.15
$\Sigma HREY$	25.16	21.55	15.16	26.08	87.95
ΣREY	658.93	556.19	386.23	713.71	2315.06
Архаро-Богучанское месторождение					
$\Sigma LREY$	751.32	727.42	277.26	784.72	2540.72
$\Sigma MREY$	282.23	286.71	105.42	271.93	946.29
$\Sigma HREY$	51.29	49.06	17.33	51.05	168.73
ΣREY	1084.84	1063.19	400.01	1107.70	3655.75
Ерковецкое месторождение					
$\Sigma LREY$	230.26	409.89	237.32	390.47	1267.93
$\Sigma MREY$	75.94	131.66	79.38	132.55	419.53
$\Sigma HREY$	11.92	19.74	12.14	19.67	63.46
ΣREY	318.12	561.28	328.84	542.69	1750.92

**Рис. 9.** Распределение REY в геохимических группах ПСУ буроугольных месторождений Приамурья.

ний в шламе весьма разнообразна: преобладают хорошо ограненные кристаллы, их обломки и зерна, иногда с частично обработанной поверхностью, чешуйки, агломерации и др. Размер их колеблется в среднем 40×100 мкм, с максимумом до 320 мкм и минимумом — 1×2 мкм.

Последующее изучение ПСУ месторождений Приамурья проведено по схеме, подобной для первичных углей, предусматривающей исследование содержания и распределения REY, в том

Таблица 9. Содержание цветных металлов и редких элементов REY по геохимическим группам в ПСУ буроугольных месторождений Приамурья, г/т

Элемент	Продукт сгорания углей				Сумма
	шлак	зола-уноса	шлам	осадок	
Райчихинское месторождение					
ΣТЦМ	1147.87	1667.47	2910.61	3628.10	9354.05
ΣЛЦМ	58.03	56.63	31.78	28.72	175.15
ΣРРЭ	93.87	99.32	103.15	9.62	305.96
ΣРТЭ	192.93	311.36	292.19	31.68	828.17
ΣЦМ, РЭ	1492.70	2134.77	3337.73	3698.13	10663.33
Архаро-Богучанское месторождение					
	597.68	1600.71	1742.70	3272.64	7213.73
ΣЛЦМ	134.33	90.47	34.13	88.79	347.71
ΣРРЭ	222.80	227.64	102.58	371.03	924.05
ΣРТЭ	532.83	506.77	261.46	578.77	1879.83
ΣЦМ, РЭ	1487.64	2425.59	2140.87	4311.23	10365.32
Ерковецкое месторождение					
ΣТЦМ	290.69	1583.51	2594.73	4683.70	9152.62
ΣЛЦМ	70.58	56.69	26.46	30.10	183.82
ΣРРЭ	52.68	81.34	78.79	9.92	222.72
ΣРТЭ	204.41	441.03	278.83	25.22	949.49
ΣЦМ, РЭ	618.36	2162.56	2978.80	4748.93	10508.65

числе в нормализованных по хондриту, цветных металлов и редких элементов.

REY в ПСУ буроугольных месторождениях локализованы в двух фракциях: в шлаке, золе-уноса (1); шламе и осадке (2) (табл. 8, рис. 8). Наиболее высокие концентрации REY первой фракции установлены (г/т) в ПСУ Архаро-Богучанского месторождения (1063.19–1084.84), пониженные — в Ерковецком месторождении (561.28–318.12). Вторую фракцию повышенных значений REY формируют ПСУ Райчихинского (713.71) и Ерковецкого (542.69) месторождений. По геохимическим группам высокие значения REY характерны для $LREY$ Архаро-Богучанского (2540.72), Райчихинского (1648.96) и пониженные — Ерковецкого (1267.93) месторождений (табл. 8, рис. 9). В $MREY$ концентрации лантаноидов изменяются от 946.29 (Архаро-Богучанское месторождение) до 419.53 г/т (Ерковецкое месторождение), а в $HREY$ соответственно — 168.73 г/т (Архаро-Богучанское месторождение) и 63.46 г/т (Ерковецкое месторождение). В составе $LREY$ доминирует Се, реже — Nd, в $MREY$ — Y, а в $HREY$ — Yb.

Соотношения REY в ПСУ в целом не отличаются от таковых в углях при отношениях Sm_N/Yb_N

Таблица 10. Распределение цветных металлов и редких элементов в ПСУ Райчихинского и Еркевецкого месторождений, г/т

Ме- талл	Месторождение												Кларк*
	Райчихинское				Архаро-Богучанское				Ерковецкое				
	Продукт сгорания углей												
	шлак	зола-уноса	шлам	осадок	шлак	зола-уноса	шлам	осадок	шлак	зола-уноса	шлам	осадок	
Тяжелые цветные металлы													
Co	74.21	87.64	100.58	51.36	39.60	74.78	51.92	66.56	41.89	111.89	87.99	49.99	26.00
Ni	92.29	176.55	279.08	129.59	90.14	199.44	172.79	164.26	104.86	183.54	257.46	122.87	52.00
Cu	74.54	114.56	412.39	560.49	180.73	186.22	254.76	677.46	47.11	91.67	354.92	1147.15	74.00
Zn	269.81	666.86	751.50	2708.62	176.01	491.77	426.86	954.18	78.67	705.20	668.52	3276.19	110.00
Sn	25.87	0.77	0.35	0.22	4.31	1.44	2.98	14.30	3.19	7.12	3.12	0.51	4.70
Sb	391.23	15.58	18.53	0.04	8.44	17.88	16.57	50.88	1.73	15.11	19.24	0.62	5.00
Pb	219.93	605.51	1348.18	177.78	98.45	629.18	816.82	1345.00	13.26	468.97	1203.48	86.36	38.00
ΣТЦМ	1147.87	1667.47	2910.61	3628.10	597.68	1600.71	1742.70	3272.64	290.69	1583.51	2594.73	4683.70	309.70
Редкие тугоплавкие элементы													
Cr	8.76	156.25	173.33	20.88	203.15	212.21	122.43	151.30	28.49	208.66	144.79	17.91	82.00
Zr	151.14	107.18	82.49	7.66	262.25	210.49	89.79	285.48	150.74	173.45	97.81	5.41	190.00
Nb	8.28	13.01	5.04	0.37	18.28	14.08	6.98	20.99	9.93	13.82	6.41	0.42	18.00
Mo	13.73	25.56	25.07	1.66	32.95	55.02	34.61	92.40	4.60	24.88	22.98	0.55	15.00
Hf	4.93	3.52	2.48	0.42	7.18	5.50	2.26	8.17	4.60	5.23	2.64	0.39	7.50
Ta	0.34	0.93	0.23	0.00	1.34	0.88	0.33	1.19	0.56	0.89	0.38	0.05	1.40
W	5.75	4.92	3.56	0.69	7.68	8.58	5.06	19.24	5.50	14.10	3.82	0.50	6.00
ΣРТЭ	192.93	311.36	292.19	31.68	532.83	506.77	261.46	578.77	204.41	441.03	278.83	25.22	319.90

*Значение кларка – по М.П. Кетрис и Я.Е. Юдович [31.]

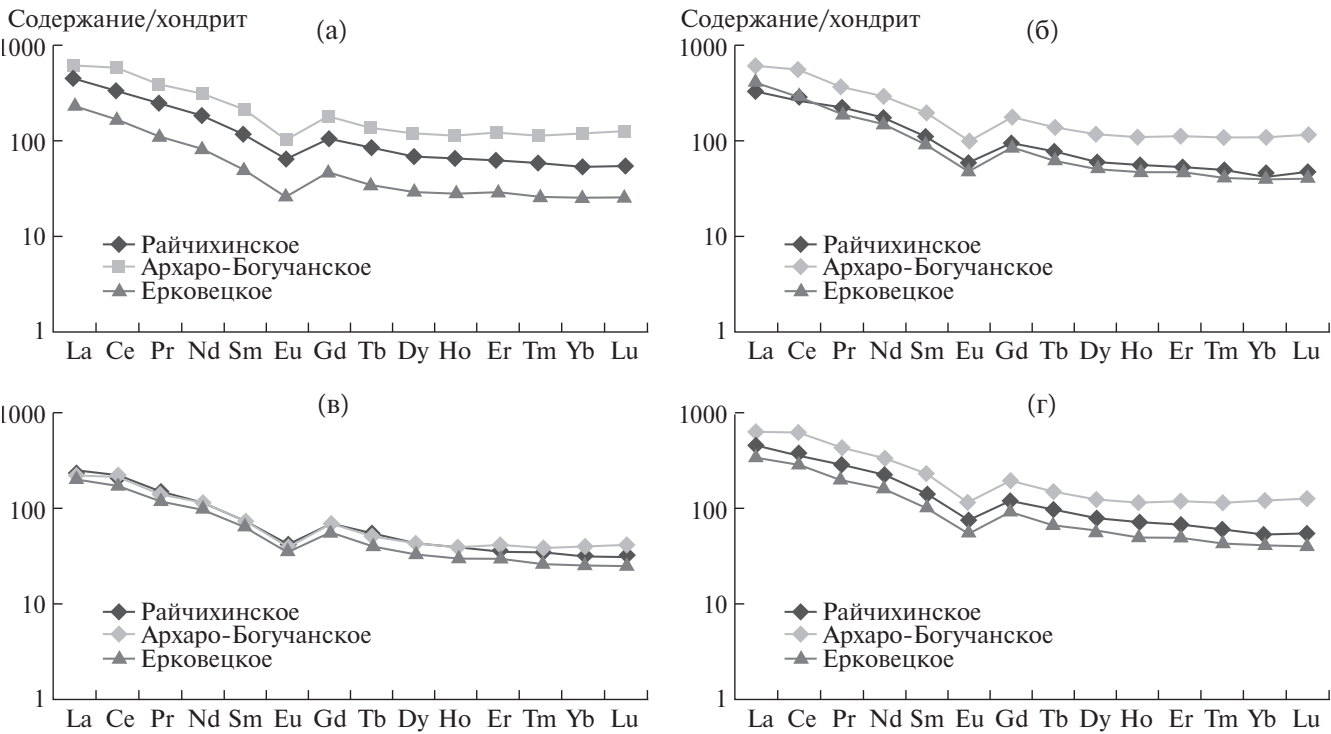


Рис. 10. Распределение нормализованных по хондриту REY в шлаке (а), золе-уноса (б), шламе (в), осадке (г) бурогольных месторождений Приамурья.

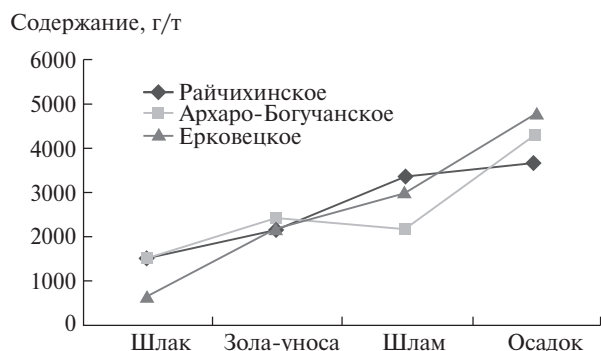


Рис. 11. Распределение цветных металлов и редких элементов в ПСУ бурогольных месторождений Приамурья.

и $La_N/Yb_N > 1$ и отрицательной европиевой аномалии (рис. 10).

Сопутствующие лантаноидам в ПСУ рудные комплексы представлены цветными тяжелыми и легкими металлами (ТЦМ и ЛЦМ), редкими рассеянными (РРЭ) и тугоплавкими (РТЭ) элементами (табл. 9, рис. 11). Среди них наиболее высокие их содержания (г/т) сосредоточены в группах ТЦМ Райчихинского (9354.05), Ерквецкого (9152.62) и Архаро-Богучанского (7213.73) месторождений, за которыми следуют ПСУ группы РТЭ в иной последовательности: Архаро-Богучанское (1879.83), Ерквецкое (9152.62) и Райчихинское (828.17). По

сравнению с приведенными данными пониженными концентрациями характеризуются группы РРЭ (222.72–924.05) и ЛЦМ (175.15–347.71) (табл. 9). ТЦМ и РТМ концентрируются преимущественно в шламе и осадке, ЛЦМ – в шлаке и золе-уноса (рис. 11). Среди ТЦМ Co, Ni, Cu, Zn, Sb и Pb многократно превышают кларки, а в составе РТЭ высокими содержаниями характеризуются Cr, Nb, Mo, W (табл. 10).

2.4. Критерии предварительной оценки углей и ПСУ месторождений Приамурья в качестве сырья для редкоземельных элементов. Среднее суммарное содержание лантаноидов в углях в мире оценивается в 68.5 г/т [31], что в 2.5 раза ниже, чем в породах верхней континентальной коры (УСС), при подобном значении в углях США 62.1 г/т, а Китая – 137.9 г/т [1]. В тоже время концентрации REY в угольной золе многих месторождений мира намного выше по сравнению с приведенными выше цифрами, что и определяет большее внимание к ее изучению. Критерии оценки угольной золы как сырьевой базы лантаноидов рассматриваются по сравнению с УСС с позиции обогащения REY трех типов [1]: легкого (*L*-тип), среднего (*M*-тип) и тяжелого (*H*-тип). *L*-тип распределения REY ($La_N/Lu_N > 1$) характерен для углей с высоким количеством золы (1–50%), мощностью пластов от 0.6 до 28.7 м, содержащими

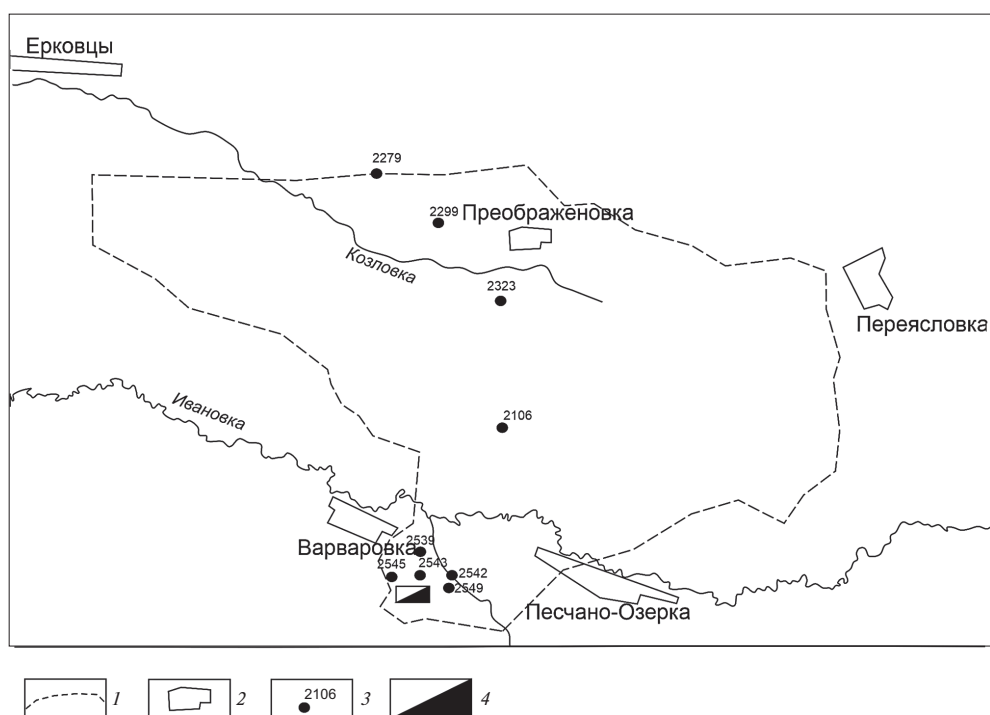


Рис. 12. Схема распределения скважин, опробованных на содержание гуминовых кислот в углях на Восточном участке Ерквецкого бурогольного месторождения: 1 – граница участка; 2 – населенные пункты; 3 – скважины и их номера; 4 – карьер Южный.

Таблица 11. Содержания REY в углях, угольной золе и ПСУ буроугольных месторождений Приамурья, г/т

Месторождение	Элемент	Содержание REY						
		уголь	угольная зола			продукт сгорания угля		
			максимум	минимум	среднее	шлак	зола-уноса	шлам
Райчихинское	La	4.92	116.23	42.38	38.82	112.67	86.86	77.04
	Ce	9.49	235.36	74.58	81.43	221.98	195.15	172.70
	Pr	0.98	25.51	7.80	8.96	23.07	21.87	18.76
	Nd	3.80	113.91	30.34	33.95	91.06	83.83	73.26
	Sm	0.76	26.38	5.25	7.23	18.22	17.01	14.76
	ΣLREY	19.96	517.39	160.35	170.39	467.00	404.72	356.52
	Y	4.50	239.13	26.10	30.76	121.50	89.44	91.17
	Eu	0.15	5.36	1.02	1.31	3.52	3.26	2.96
	Gd	0.91	34.06	6.10	7.71	21.68	19.58	17.77
	Tb	0.12	4.49	0.68	1.13	3.04	2.75	2.49
	Dy	0.71	27.10	3.90	7.09	17.03	14.90	13.63
	ΣMREY	6.38	310.14	37.80	48.01	166.77	129.92	128.02
	Ho	0.14	5.65	0.85	1.36	3.58	3.06	2.79
	Er	0.41	16.23	2.54	3.97	10.11	8.61	7.82
	Tm	0.05	2.03	0.34	0.57	1.45	1.25	1.09
	Yb	0.35	11.16	2.71	3.78	8.68	7.48	6.38
	Lu	0.05	1.59	0.34	0.54	1.35	1.15	0.98
	ΣHREY	1.01	36.66	6.78	10.22	25.16	21.55	19.07
	ΣREY	27.34	864.19	204.93	228.62	658.93	556.19	503.61
Архаро-Богучанское	La	19.89	656.32	37.36	169.53	150.95	148.52	83.74
	Ce	51.92	1647.24	87.46	487.14	379.48	365.62	211.19
	Pr	5.20	146.92	9.60	48.38	37.57	36.58	20.75
	Nd	19.61	562.48	35.25	167.24	150.85	145.67	84.66
	Sm	3.68	111.73	5.98	31.14	32.46	31.03	18.05
	ΣLREY	100.31	3124.69	175.65	903.43	751.32	727.42	418.40
	Y	19.52	588.05	29.67	169.89	204.51	209.48	108.47
	Eu	0.64	20.96	1.04	5.76	5.70	5.58	3.32
	Gd	3.92	131.15	6.21	37.30	36.84	37.25	21.10
	Tb	0.64	19.04	1.04	6.33	4.96	4.98	2.79
	Dy	3.44	100.19	5.41	28.94	30.22	29.43	16.05
	ΣMREY	28.17	859.39	43.37	248.22	282.23	286.71	151.73
	Ho	0.65	20.77	0.98	5.74	6.31	6.06	3.30
	Er	2.03	66.15	3.05	19.65	19.56	18.75	10.21
	Tm	0.31	9.42	0.46	3.22	2.87	2.73	1.48
	Yb	2.13	59.23	3.16	21.34	19.53	18.64	10.17
	Lu	0.30	8.46	0.40	2.76	3.02	2.89	1.54
	ΣHREY	5.42	164.03	8.05	52.71	51.29	49.06	26.71
	ΣREY	133.89	4148.11	227.07	1204.36	1084.84	1063.19	596.84

ем REO от 0.11 до 23% и отношением La_N/Lu_N от 1.1 до 2.9. Обогащение лантаноидов *M*-типа ($La_N/Lu_N < 1$, $Gd_N/Lu_N > 1$) отмечается в золах (9–32%)

угольных пластов мощностью от 0.5 до 16 м с содержанием REO от 0.1 до 0.6%. И, наконец, распределение REY *H*-типа ($La_N/Lu_N < 1$) присуще

Таблица 11. Окончание

Месторождение	Элемент	Содержание REY						
		уголь	угольная зола			продукт сгорания угля		
			максимум	минимум	среднее	шлак	зола-уноса	шлам
Ерковецкое	La	9.78	175.05	94.91	158.70	60.25	105.00	60.64
	Ce	16.81	270.64	167.91	207.69	111.18	196.73	133.10
	Pr	1.68	23.77	17.93	18.85	10.70	18.95	13.43
	Nd	6.31	88.58	69.13	69.35	40.41	74.59	55.38
	Sm	1.13	13.94	12.41	11.26	7.72	14.60	11.19
	$\Sigma LREY$	35.71	571.98	362.29	465.85	230.26	409.89	273.75
	Y	6.89	132.34	91.89	78.61	55.87	94.94	64.85
	Eu	0.21	2.63	2.41	2.06	1.49	2.79	2.25
	Gd	1.42	20.70	16.21	14.90	9.75	18.30	13.39
	Tb	0.17	2.19	1.92	1.66	1.28	2.33	1.74
	Dy	0.96	11.40	10.95	8.99	7.55	13.29	9.79
	$\Sigma MREY$	9.64	169.26	123.38	106.23	75.94	131.66	92.03
	Ho	0.19	2.46	2.24	1.78	1.57	2.65	1.93
	Er	0.58	7.28	6.47	5.75	4.83	8.03	5.74
	Tm	0.08	0.88	0.78	0.78	0.66	1.09	0.76
	Yb	0.51	5.44	5.00	5.03	4.23	6.94	4.79
	Lu	0.08	0.79	0.78	0.77	0.62	1.02	0.70
	$\Sigma HREY$	1.43	16.85	15.27	14.11	11.92	19.74	13.93
	ΣREY	46.78	758.09	500.94	586.19	318.12	561.28	379.71

богатым REY угольным золам (1–45%) в пластах угля мощностью от 0.4 до 6 м с концентрацией лантаноидов от 0.1 до 1.0% и отношением La_N/Lu_N от 0.1 до 0.9.

Для бурогоугольных месторождений Приамурия рассчитано распределение REY в системе: уголь-угольная зола и ПСУ (табл. 11). Анализ этих материалов показывает, что содержание REY в угольной золе и ПСУ почти десятикратно превышает таковые в первичных углях, но существенно различаются по отдельным месторождениям (%): 0.02 (Райчихинское), 0.12 (Архаро-Богучанское) и 0.06 (Ерковецкое). Это позволяет рассматривать обогащение REY только в угольной золе Архаро-Богучанского месторождения, по легкому типу с максимальным (0.45) и средним (0.12) значениями, а также в ПСУ по шлаку (0.11), золе-уноса (0.11) и шламу (0.06). В первом случае отношение La_N/Lu_N равно 7.92, а содержание REY 0.14 во втором – соответственно 6.27 и 0.12. Оценивая другие бурогоугольные месторождения, следует отметить, что по своим показателям они близки и L-типу распределения с высокими отношениями La_N/Lu_N – 7.27–12.72 и REY – 0.23–

0.86% (Райчихинское месторождение); La_N/Lu_N (12.42–22.61) и REY – 0.05–0.70% (Ерковецкое месторождение).

Угли с L-типом распределения терригенного или туфогенного происхождения обогащаются на стадии первичного торфяника. В первом случае REY поступал из областей сноса в торфяники в коллоидной и ионной формах, во втором – обогащение торфяных болот происходило также за счет пирокластики кислого состава. Для некоторых месторождений механизм обогащения REY связан также с поступлением грунтовых вод во время раннего диагенеза [1].

Наряду REY в угольной золе бурых углей Приамурия также рассмотрено распределение ТЦМ и РТЭ с содержанием выше кларковых (табл. 12).

Приведенные в табл. 12 данные свидетельствуют о многократном возрастании в угольной золе содержания ТЦМ и РТЭ при значительных колебаниях в триаде (максимум, минимум, средняя величина). В ТЦМ по месторождениям они составляют (г/т): 455.26–803.17 (Райчихинское), 221.01–1294.76 (Арха-

Таблица 12. Содержание полезных компонентов в угле, угольной золе и ПСУ буроугольных месторождений Приамурья, г/т

Месторождение	Элемент	Содержание REY						
		уголь	угольная зола			продукт сгорания угля		
			максимум	минимум	среднее	шлак	зола-уноса	шлам
Райчихинское	Тяжелые цветные металлы							
	Co	4.89	178.98	79.32	36.43	74.21	87.64	82.94
	Ni	4.57	43.33	50.00	81.77	92.29	176.55	225.49
	Cu	5.98	140.14	93.73	50.77	74.54	114.56	465.48
	Zn	26.03	346.52	384.25	185.09	269.81	666.86	1453.02
	Sn	0.61	1.45	0.34	8.86	25.87	0.77	0.30
	Sb	0.30	3.04	1.53	2.07	391.23	15.58	11.90
	Pb	7.69	149.71	27.63	90.27	219.93	605.51	928.66
	ΣТЦМ	50.06	863.17	636.80	455.26	1147.87	1667.47	3167.79
	Редкие тугоплавкие элементы							
	Cr	2.02	59.85	21.19	15.19	8.76	156.25	118.68
	Zr	18.59	146.67	218.82	777.83	151.14	107.18	55.67
	Nb	1.66	5.07	18.14	78.71	8.28	13.01	3.36
	Mo	0.72	8.41	7.46	4.45	13.73	25.56	16.68
	Hf	0.58	4.64	5.09	23.71	4.93	3.52	1.74
	Ta	0.09	0.14	0.51	1.82	0.34	0.93	0.15
	W	0.36	8.26	5.09	2.42	5.75	4.92	2.53
	ΣРТЭ	24.02	233.04	276.30	904.12	192.93	311.36	198.81
	Σредких	86.15	1392.00	1003.27	1555.41	1492.70	2134.77	3466.91
Архаро-Богучанское	Тяжелые цветные металлы							
	Co	4.64	105.57	17.54	39.61	39.60	74.78	55.99
	Ni	13.31	315.95	35.25	117.68	90.14	199.44	170.42
	Cu	11.89	269.03	13.28	131.68	180.73	186.22	372.32
	Zn	18.04	333.83	107.07	85.28	176.01	491.77	573.52
	Sn	0.72	13.85	1.15	6.02	4.31	1.44	6.13
	Sb	-	-	-	-	8.44	17.88	26.12
	Pb	13.87	256.53	46.75	115.79	98.45	629.18	963.72
	ΣТЦМ	62.47	1294.76	221.04	496.06	597.68	1600.71	2168.21
	Редкие тугоплавкие элементы							
	Cr	13.05	254.61	13.28	113.10	203.15	212.21	130.46
	Zr	29.96	601.90	100.51	227.21	262.25	210.49	144.21
	Nb	2.35	47.11	7.76	18.58	18.28	14.08	10.88
	Mo	2.53	82.30	1.38	29.70	32.95	55.02	50.68
	Hf	0.87	16.73	3.28	6.25	7.18	5.50	3.91
	Ta	0.19	3.46	0.58	1.46	1.34	0.88	0.57
	W	0.86	19.61	1.78	11.79	7.68	8.58	9.00
	ΣРТЭ	49.80	1025.72	128.57	408.08	532.83	506.77	349.71
	Σредких	180.79	3783.50	439.15	1493.68	1487.64	2425.59	2744.50

Таблица 12. Окончание

Месторождение	Элемент	Содержание REY							
		уголь	угольная зола			продукт сгорания угля			
			максимум	минимум	среднее	шлак	зола-уноса	шлам	
Ерковецкое	Тяжелые цветные металлы								
	Co	3.81	21.49	53.70	69.11	41.89	111.89	78.95	
	Ni	5.27	35.26	56.63	85.70	104.86	183.54	225.44	
	Cu	2.99	0.01	58.44	0.01	47.11	91.67	543.37	
	Zn	12.89	43.06	125.08	116.87	78.67	705.20	1288.80	
	Sn	0.27	0.88	1.21	6.17	3.19	7.12	2.50	
	Sb	0.16	1.93	1.38	2.55	1.73	15.11	14.81	
	Pb	5.04	29.38	44.91	71.56	13.26	468.97	937.75	
	ΣТЦМ	30.42	132.01	341.35	351.97	290.69	1583.51	3091.62	
	Редкие тугоплавкие элементы								
	Cr	2.26	17.89	38.01	21.85	28.49	208.66	114.61	
	Zr	9.09	56.65	172.57	73.76	150.74	173.45	75.83	
	Nb	0.74	3.24	7.50	6.93	9.93	13.82	4.98	
	Mo	0.48	6.58	2.50	12.59	4.60	24.88	17.65	
	Hf	0.33	2.46	5.26	3.07	4.60	5.23	2.10	
	Ta	0.03	0.18	0.34	0.23	0.56	0.89	0.30	
	W	0.64	2.19	8.45	8.60	5.50	14.10	3.03	
	ΣРТЭ	13.56	89.19	234.63	127.02	204.41	441.03	218.51	
	Σредких	57.40	337.93	705.20	596.55	618.36	2162.56	3399.85	

ро-Богучанское), 132.01–351.97 (Ерковецкое). В ПСУ наиболее высокие значения ТЦМ сосредоточены соответственно (г/т): в золе-уноса (1667.47, 1600.70, 1583.31) и шламе (3167.79, 2168.21, 3091.31). При значительных колебаниях концентраций РТЭ в угольной золе локализация их происходит в золе-уноса (311.36, 506.71, 141.03) и шлаке (198.81, 349.71, 208.51). Таким образом, очевиден повышенный потенциал Архаро-Богучанского месторождения, в угольной золе которого установлены наиболее высокие содержания в ТЦМ (г/т) – Cu (269.03), Zn (333.83), а в РТЭ – Cr (251.61), Zr (601.90) и Mo (82.30).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование металлоносных бурых углей Райчихинского, Архаро-Богучанского и Ерковецкого месторождений Приамурья в палеогене происходило в условиях высокой подвижности Туранского массива с локальным проявлением магматической, в том числе вулканической деятельности, с контрастными формами сопряжения с Нижнезейской впадиной. С учетом этого разработана модель формирования в углях REY,

РЭ и ЦМ, включающая три стадии: эрозию питающих провинций Туранского массива, перенос водными потоками рудных микрокомпонентов и последующее их накопление в платформенных прогибах Нижнезейской впадины. Эта история начиналась с размыва периферии массива широкими речными системами Ивановки и Белой с длительной транспортировкой материала по озерно-аллювиальной равнине с накоплением преимущественно в однопластовых торфяных залежах. На периферии активизированного Туранского массива реализация вышеприведенных процессов во многом определялась гидродинамическим режимом рр. Буря и Архара: продолжительностью и глубиной боковой эрозии, частотой наводнений, в том числе катастрофических. Это создавало изменчивые условия аккумуляции с образованием в дельтах этих водотоков разнообразных по составу многопластовых торфяных залежей.

Среди изученных буроугольных месторождений Приамурья выделено два генетических типа обогащения REY: терригенный и терригенно-туфогенный с поступлением REY, РЭ и ЦМ поверхностными водами рр. Белая, Ивановка, Буря, Ар-

Таблица 13. Распределение гуминовых кислот в углях Восточного участка Еркевецкого бурогольного месторождения

Скважина / номер проб	Интервал опробова- ния, м	Мощ- ность пласта, м	Содержание гумино- вых кислот, %		
			по интерва- лам опро- бывания	среднее содер- жание	
Северная часть (Константиноградовский прогиб)					
2106	/1	53.4—55.3	3.3	30.8	36.2
	/4	56.0—57.8		36.4	
	/6	57.9—58.5		41.6	
2323	/3	60.0—61.3	3.8	35.6	41.3
	/5	61.4—61.9		47.7	
	/7	62.0—63.9		36.2	
	/8a	63.9—64.0		45.6	
2299	/2	78.6—80.1	4.2	33.5	38.6
	/3	80.3—80.5		44.4	
	/4	80.7—82.2		36.2	
	/6	82.7—83.7		40.5	
2279	/2a. 2	98.6—99.9	4.9	35.6	35.0
	/3	105.3—106.5		42.6	
	/5	107.0—108.9		37.9	
	/6	109.0—110.8		24.5	
Южная часть (Песчаноозерский прогиб)					
2549	/2	21.1—22.0	1.6	57.0	61.1
	/4	22.1—22.8		65.2	
2543	/2	21.6—22.4	1.6	64.9	50.6
	/3	22.4—23.2		50.6	
2542	/2	22.0—23.0	2.0	37.0	38.4
	/3	23.0—24.0		39.8	
2545	/2	26.2—27.85	1.6	50.6	50.6
2539	/3	28.9—30.0	2.0	45.8	41.8
	/5	30.1—31.0		37.7	

хара и привносом пирокластического материала кислого состава преимущественно с Сунь-Малохинганского поднятия и Сихотэ-Алинского орогенного пояса [34]. Основные формы нахождения REY представлены органическими комплексами с гуминовыми кислотами. Доля лантаноидов, связанных с органическим веществом, карбонатами и моносulfидами, достигает 90%, а силикатной, дисulfидной и нерастворимой части – не превышает 7% [18]. Впервые появилась возможность проанализировать распределение гуминовых кислот по основному пласту угля в скважинах на Восточном участке Еркевецкого месторождения (рис. 12, табл. 13). В северной части месторождения среднее содержание гуминовых кислот по пластам угля колеблется в пределах 35.0–41.7%, а при поинтервальном опробовании – от 24.5 до 47.7%. На южной окраине месторождения эти

значения соответственно составляют 38.4–61.1% и 37.7–65.2%.

Обращают внимание существенные поинтервальные колебания концентрации гуминовых кислот, особенно отчетливые в северной части, и резко повышенные их значения на площади эксплуатационного карьера Южный. Сопоставление содержаний гуминовых кислот и лантаноидов в карьере свидетельствует о сходимости повышенных концентраций гуминовых кислот и высоких значений REY.

В изученных углях бурогольных месторождений Приамурья доминируют лантаноиды легкой геохимической группы (75–80%) при пониженных значениях средней (18–20%) и тяжелой (3–4%). В углях Архаро-Богучанского месторождения установлены высокие концентрации редкоземельных элементов, превышающих кларковые (La, Ce, Nb, Gd, Er, Yd), по которым они сопоставимы с таковыми Китая и Турции (табл. 14).

Показано, что органоминеральные комплексы (торф, уголь) характеризуются высоким потенциалом извлечения лантаноидов из водных растворов. Их связывание в угле протекает по механизму физической сорбции и ионообменных реакций с участием карбоксильных и гидроксильных групп, комплексообразования с вовлечением –ОН-, –СО- и –СООН-групп [24]. Обзор экспериментальных работ сорбции Be, Ga, РЗЭ, Mu, Cu, Zn, Co, Ni и Sr по торфу, гуминовым кислотам, ксилану, витрину и телениту показывает, что они сорбируются в одинаковых количествах [14]. Для большинства элементов рН-зависимая сорбция на торфе, гуминовых кислотах и ксилане возрастает лишь в интервале рН от 2 до 5.5. При этом установлено, что количество органического вещества увеличивается с возрастанием концентраций элементов в растворе. По существу, подтверждается высказанная ранее версия о прямой связи между содержанием гуминовых кислот и концентрацией в органическом веществе лантаноидов.

Продуктивность бурогольных месторождений Приамурья в качестве сырья для редкоземельных элементов рассмотрена по угольной золе. Положительно оценивается угольная зола Архаро-Богучанского месторождения, которая по среднему содержанию REY (0.12) и соотношению $La_N/Lu_N < 1$, соответствует L-типу обогащения. Близки к этому типу также золы Райчихинского

Таблица 14. Содержание редкоземельных элементов в углях различных стран, г/т

Элемент	Уголь				Месторождение Приамурья			Кларк*
	США [35]	Китай [36]	Корея [37]	Турция [38]	Райчихинское	Архаро-Богучан- ское	Ерковецкое	
Y	8.5	18.2	7.2	12.76	4.97	16.88	6.55	8.6
La	12	22.5	14.5	21.12	7.17	18.81	10.30	10.0
Ce	21	46.7	27.2	39.24	14.48	47.48	18.24	22.0
Pr	2.4	6.42	2.9	4.71	1.46	4.75	1.84	3.5
Nd	9.5	22.3	11.1	16.85	5.45	18.02	6.86	11.0
Sm	1.7	4.07	2.3	3.18	1.04	3.43	1.23	1.9
Eu	0.4	0.84	0.5	0.76	0.19	0.61	0.22	0.5
Gd	1.8	4.65	1.4	3.0	1.18	3.48	1.46	2.6
Tb	0.3	0.62	0.3	0.45	0.15	0.56	0.18	0.32
Dy	1.9	3.74	2.0	2.42	0.86	3.08	0.99	2.0
Ho	0.35	0.96	0.4	0.47	0.16	0.59	0.19	0.5
Er	1.0	1.79	1.1	1.37	0.49	1.84	0.59	0.85
Tm	0.15	0.64	0.3	0.21	0.07	0.28	0.08	0.31
Yb	0.95	2.08	1.0	1.35	0.43	1.90	0.53	1.0
Lu	0.14	0.38	—	0.21	0.06	0.27	0.08	0.19
$\Sigma LREY$	46.60	101.99	58.00	85.10	29.60	92.49	38.47	48.40
$\Sigma MREY$	12.90	28.05	11.40	19.39	7.35	24.60	9.40	14.02
$\Sigma HREY$	2.59	5.85	2.80	3.61	1.22	4.89	1.47	2.85
ΣREY	62.09	135.89	72.20	108.10	38.17	121.98	49.34	65.27

*Значение кларка — по М.П. Кетрис и Я.Е. Юдович [31].

и Ерковецкого месторождений. Это позволяет относить их к угольным бассейнам с терригенным и туфогенным типами обогащения REY.

С учетом приведенных материалов можно восстановить историю накопления рудных микрокомпонентов в углях Приамурья в условиях первичного торфонакопления и буроугольной стадии. При торфонакоплении различия в степени обогащения REY торфяной залежи связаны с периодичностью поступления высоко- и низкоминерализованных поверхностных вод из основных магистральных водотоков Приамурья. Первые из этих вод ответственны за повышенные концентрации рудных микрокомпонентов в аномальных по содержанию REY интервалах углей, а вторые — за рядовые их значения. Последующая — буроугольная стадия развития Райчихинского и Архаро-Богучанского, была ограничена ранним палеогеном, а Ерковецкого — продолжалась с перерывами до позднего миоцена с формированием в раннем и среднем миоцене второй угленосной формации. В эоцене Райчихинское и Архаро-Богучанское месторождения были вовлечены в поднятие с осушением угольных пластов. В отличие от них, Ерковецкое месторождение испытало этот процесс только в позднем миоцене. В связи с этим связь палеогеновых углей

Ерковецкого месторождения с поверхностными водами существовала в раннем и среднем миоцене, что способствовало повышению металлоносности этих углей. Это подтверждается наличием гидравлической связи водоносных комплексов палеоценовых и миоценовых отложений, гидрокарбонатным составом вод с минерализацией от 0.8 до 2.0 г/т.

Дальнейшие перспективы новых генетических типов обогащения REY в рассматриваемом угленосном бассейне связаны с изучением кор выветривания на интрузивных и эффузивных породах алюмосиликатного и щелочного ряда, широко распространенных на южной окраине Туранского массива и инфильтрационных систем [39–41]. К последним из них можно отнести исследования генетически разнородной рудной минерализации в углях Ерковецкого месторождения в карьере Южный [9]. Дифференцированный тип размещения ее по разрезу угленосной толщи рассмотрен авторами с позиций внедрения восходящих газово-жидких флюидов, которые транспортировали широкий ряд элементов литофильной, сульфидофильной и сидерофильной групп. Первыми выделялись литофилы, обогащая угли малоподвижными элементами (Th, PЗЭ, Nb, Y, Hf, Ta), а затем —

элементами с высокой летучестью (As, Sb, Hg, Se), а также Au, Ag, Pb, Sn, Pt. При этом Au с As и с другими элементами указывают на генетическую связь, характерную для низкотемпературных малосульфидных эпitherмальных месторождений, что позволяет выделить в Приамурье инфильтрационный тип обогащения углей REY, связанный с низкотемпературными гидротермальными процессами (рис. 1). Проявление этого типа связано с нарушениями Намуэрхэ близширотного направления в узлах пересечения с разломами северо-восточного направления. Перспективы обнаружения подобного типа обогащения REY авторы связывают с северо-восточной окраиной Архаро-Богучанского бурогоугольного месторождения. На этой территории широко развиты кайнозойские эффузивы, контролируемые близширотными разрывными нарушениями [33, 39, 40].

ВЫВОДЫ

Бурея и Архара с эпизодическим привносом пирокластического материала кислого состава. Распределение REY, РЭ и ЦМ в углях указанных генетических групп, неравномерное с локализацией их в кровле и почве (Райчихинское и Ерковецкое) или в середине (Архаро-Богучанское) пластов угля. В углях доминируют элементы легкой (70–80%) при сокращенных значениях средней (18–20%) и тяжелой (3–4%) генетических групп.

3. Основные формы нахождения лантаноидов в углях представлены органоинеральными комплексами с гуминовыми кислотами. Доля их, связанная с органическим веществом, карбонатами и моносulfидами, достигает 90%. На южной окраине Ерковецкого месторождения проанализировано содержание гуминовых кислот по пластам угля с распределением редкоземельных элементов. Установлено неравномерное содержание гуматов по разрезу пласта и сходимость высоких концентраций кислот с повышенными значениями лантаноидов.

4. Проблема обогащения REY рассмотрена в системе: уголь — угольная зола, ПСУ. Для

наиболее перспективного продукта — угольной золы Архаро-Богучанского месторождения — выполнены прогнозные критерии оценки с позиции обогащения REY трех типов распределения (*L*-тип, *M*-тип и *H*-тип). Положительно оценены REY указанного месторождения в качестве *L*-типа распределения терригенного и туфогенного происхождения на стадии формирования первичного торфяника.

5. Оценка перспектив сырьевой базы редкоземельных элементов палеогеновых угленосных месторождений рассмотрена с позиций рудного ресурсного потенциала Туранского массива, наличия кор выветривания химического типа, глубокого уровня эрозийного среза, сравнительного анализа с редкоземельными месторождениями Китая. С учетом этого Приамурье положительно оценивается на обнаружение новых видов месторождений редкоземельного сырья, туфогенного и инфильтрационного типов с наложенными низкотемпературными процессами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Штареву и В.Е. Зазулину (ИТиГ ДВО РАН, г. Хабаровск) — за проведение измерений содержания металлов в твердых объектах методом ИСП-МС, В.О. Крутиковой (ИТиГ ДВО РАН, г. Хабаровск) — за проведение микрозондовых исследований, А.С. Сегреневу (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) — за выполнение аналитических работ по определению химического состава углей, Е.Н. Воропаевой (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) — за минералогические исследования фракций угля и ПСУ, В.Н. Борисову (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) — за выполнение опытных работ по выделению из углей минеральных фракций; Е.А. Копчинской (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) — за определение общего и органического углерода в углях, Т.В. Артеменко (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) — за участие в построении минерагенической схемы и Т.В. Дехнич (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск) — за оформление статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seredin V.V., Dai S.* // Int. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 67.
2. *Кременецкий А.А., Архипова Н.А.* // Разведка и охрана недр. 2012. № 9. С. 83.
3. *Dai S., Finkelman R.B.* // Int. J. Coal Geology. 2018. V. 186. P. 155.
4. *Кременецкий А.А., Калиш Е.А.* // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 3.
5. *Seredin V.V.* // Int. J. Coal Geology. 1996. V. 30. P. 101.
6. *Середин В.В.* // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. № 1. С. 43. [Geology of Ore Deposits, 2004, vol. 46, № 1, p. 36.]
7. *Seredin V.V., Finkelman R.B.* // Int. J. Coal Geology. 2008. V. 76. P. 253.
8. *Сорокин А.П., Чантурия В.А., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М.* // ДАН. 2012. Т. 446. № 6. С. 672. [Doklady Earth Sciences, 2012, vol. 446, no. 2, p. 1215. <https://doi.org/10.1134/S1028334X12100182>]
9. *Сорокин А.П., Сорокина А.Т., Каплун В.Б., Рождествина В.И., Попов А.А., Артеменко Т.В.* // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36. № 5. С. 3. [Russian Journal of Pacific Geology, 2017, vol. 11, no. 5, p. 315. <https://doi.org/10.1134/S1819714017050050>].
10. *Сорокин А.П., Белозеров Н.И., Попов А.А.* // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 5. С. 33. [Russian Journal of Pacific Geology, 2021, vol. 15, no. 5, p. 417. <https://doi.org/10.1134/S1819714021050092>. <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2021-40-5-33-43>]
11. *Кузеванова Е.В.* Металлоносность углей кайнозойских буровугольных месторождений Приморья: Дис. канд. геол.-минер. наук. Санкт-Петербург: ФГУП "ВСЕГЕИ", 2014. 133 с.
12. *Arbuзов S.I., Mezhibor A.M., Penok S.S., Shaldybin M.V., Belaya E.V., Spears D.A.* // Int. J. Coal Geology. 2016. V. 153. P. 99.
13. *Arbuзов S.I., Penok S.S., Soktoev B.R., Chekryzhov I.Y., Popov N.Y., Spears D.A.* // Ore Geology Reviews. 2021. V. 139. P. 104537.
14. *Dai S., Hower J.C., Finkelman R.B., Graham I.T., French D., Ward C.R., Eskenazy G., Wei Q., and Zhao L.* // Int. J. Coal. Geol., 2020, vol. 218, p. 103. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103347>
15. *Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенок С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г.* // ХТТ. 2019. № 1. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010026>. <https://doi.org/10.1134/S002311771901002X>]
16. *Середин В.В.* // Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 320. № 6. С. 1446.
17. *Арбузов С.И., Кикина Е.В., Чекрыжов И.Ю., Блохин М.Г., Иванов В.В., Зарубина Н.В., Sun Y.Zh., Zhao C.L.* // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения, 19–22 сент. 2017 г., Благовещенск: [сб. докл.]. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С. 95–99.
18. *Радомская В.И., Шумилова Л.П., Носкова Л.П., Сорокин А.П., Павлова Л.М., Дугин С.В., Соктоев Б.Р., Поселюжная А.В., Иванов В.В.* // ХТТ. 2023. № 1. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 1, p. 20. <https://doi.org/10.3103/S0361521923010068>. <https://doi.org/10.31857/S0023117723010061>]
19. *Чекрыжов И.Ю., Нечаев В.П., Трач Г.Н., Трач Д.А.* // Горный журнал. 2018. № 2. С. 35.
20. *Сорокин А.П., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Митькин В.Н.* // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 7. С. 876. [Russian Geology and Geophysics, 2013, vol. 54, no. 7, p. 671. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.06.003>].
21. *Сорокин А.П., Конюшок А.А., Кузьминых В.М., Артеменко Т.В., Попов А.А.* // Геотектоника. 2019. № 2. С. 33. [Geotecton, 2019, vol. 53, no. 2, p. 193. <https://doi.org/10.1134/S0016852119020092>. <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019233-45>]
22. *Sorokin A.P., Konyushok A.A., Kuz'minykh V.M., Dugin S.V.* // Minerals. 2021. V. 11. P. 682.
23. *Сорокин А.П., Агеев О.А.В., Дугин С.В., Попов А.А.* // ХТТ. 2023. № 1. С. 13. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.3103/S0361521923010093>. <https://doi.org/10.31857/S0023117723010097>]
24. *Павлова Л.М., Шумилова Л.П., Радомская В.И., Сорокин А.П., Иванов В.В., Носкова Л.П., Леусова Н.Ю.* // ДАН. 2023. Т. 512. № 2. С. 38. [Doklady Earth Sciences, 2023, <https://doi.org/202310.1134/S1028334X23601207>. <https://doi.org/0.31857/S2686739723600923>]
25. *White L.T., Lister G.S.* // J. of Geodynamics. 2012. V. 56–57. P. 7.
26. *Jagoutz O., Royden L., Holt A.F., Becker T.W.* // Nature Geoscience. 2015. V. 8. P. 475.
27. *Сорокин А.П., Малышев Ю.Ф., Каплун В.Б., Сорокина А.Т., Артеменко Т.В.* // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 2. С. 3. [Russian Journal of Pacific Geology, 2013, vol. 15, no. 5, p. 417. <https://doi.org/10.1134/S1819714021050092>].
28. *Цао С.К., Кириллова Г.Л., Сорокин А.П., Каплун В.Б., Цао Х.С., Цю Ю., Чжан Ю.Дж.* // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 6. С. 68. [Russian Journal of Pacific Geology, 2013, vol. 7, no. 6, p. 431. <https://doi.org/10.1134/S1819714013060055>].
29. *Волкова Ю.Р., Щадрин Н.И., Петрук Н.Н.* Карта полезных ископаемых. 1:1000000. Лист М-52 (Благовещенск). Дальневосточная серия. СПб: Картф-ка "ВСЕГЕИ", 2012.
30. *Шнирт М.Я.* Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1986. 255 с.
31. *Ketris M.P., Yudovich Y.E.* // Int. J. Coal Geology. 2009.

- V. 78. P. 135.
32. Середин В.В. // ДАН. 2001. Т. 377. № 2. С. 239. [Doklady Earth Sciences, 2012, vol. 377, p. 250].
 33. Сорокин А.П., Чантурия В.А., Агеев О.А., Дугин С.В. // ХТТ. 2020. № 4. С. 8. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 4, p. 196.
<https://doi.org/10.3103/S0361521920040072>.
<https://doi.org/10.31857/S0023117720040076>
 34. Сорокин А.П., Сорокин А.А. // ДАН 2017. Т. 474. № 5. С. 617. [Doklady Earth Sciences, 2017, vol. 474, no. 2, p. 684.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X17060150>.
<https://doi.org/10.7868/S086956521705019X>
 35. Finkelman R.B. Trace and minor elements in coal. In Organic Geochemistry. Eds. Engel M.H., Macko S.A. New York: Plenum Press, 1993. P. 593.
 36. Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. // Intern. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 3.
 37. Hu J., Zheng B., Finkelman R.B., Wang B., Wang M., Li S., Wu D. // Fuel. 2006. V. 85. P. 679.
 38. Karayigit A.I., Gayer R.A., Querol X., Onacak T. // Intern. J. Coal Geology. 2000. V. 44. P. 169.
 39. Сорокин А.П. Карта полезных ископаемых СССР. 1:200 000. Лист М-52-XXIX. Хингано-Буреинская серия / Ред. Е.К. Дацко. Л.: Аэрогеология, 1970.
 40. Осипова Н.К. Карта полезных ископаемых СССР. 1:200 000. Лист М-52-XXIII (Архара). Хингано-Буреинская серия / Ред. Л.Б. Кривицкий. Л.: Аэрогеология, 1975.
 41. Сорокин А.П. Молодые платформы восточной окраины Евразии (глубинное строение, условия формирования и металлогения). Владивосток: Дальнаука, 2013. 366 с.

Rare Elements and Non-Ferrous Metals in the Paleogene Brown-Coal Deposits of the Zeya-Bureya Sedimentary Basin (Amur Region, Far East): Accumulation Models, Enrichment Conditions and Criteria for Assessment of Resource Potential (a Review)

A. P. Sorokin*, S. V. Dugin**

Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, 675000 Russia

*e-mail: sorokinap@ignm.ru

**e-mail: duservad@gmail.com

A model has been developed for deposition of rare earth elements with yttrium, trace elements, and non-ferrous metals in platform and activated structures of the Upper Amur region. Genetic types of lanthanide enrichment are considered; lanthanides are shown to concentrate non-uniformly in coal seams and in coal combustion products. Light rare earth elements predominate in coals. The capacity of peat and coal for metal extraction from aqueous solutions was proven. Criteria for a preliminary assessment of coal as a raw material for lanthanides were considered and prospects for their identification were analyzed.

Keywords: sedimentary basin, mountain range, brown coal deposits, coal, coal ash, coal combustion products, transfer and concentration of ore microcomponents, rare earth elements, trace elements, non-ferrous metals, humic acids, deposit potential

УДК 661.183.2;665.662.24;628.193

РЕГЕНЕРАЦИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ПОСЛЕ АДСОРБЦИИ НА НИХ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОБЗОР

© 2024 г. М. Д. Веденяпина*, А. Ю. Курмышева**, С. А. Кулайшин***

ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН),
Москва, 119991 Россия

*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

**e-mail: aukurm@gmail.com

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

Поступила в редакцию 04.09.2023 г.

После доработки 04.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Рассмотрены литературные источники, содержащие информацию и описание эксперимента по регенерации активированных углей, содержащих на поверхности биологически активные органические соединения, а также необходимые характеристики для оценки эффективности регенерации. Показано, что каждый метод регенерации имеет свои положительные и отрицательные стороны.

Ключевые слова: адсорбент, активированный уголь, регенерация, биологически активные органические соединения

DOI: 10.31857/S0023117724010024 EDN: OQPAUD

ВВЕДЕНИЕ

Активированные угли (АУ) — эффективные адсорбенты для удаления загрязнителей, содержащихся в водных растворах [1, 2], имеют сравнительно большую площадь поверхности, развитую пористую структуру и наличие поверхностных функциональных групп, что обуславливает возможность адсорбировать большое количество органических соединений, растворенных в сточных водах [3]. Широкое использование АУ в процессах адсорбции неразрывно связано с исследованием возможности десорбции с их поверхности адсорбированных на них загрязняющих веществ [4]. После исчерпания адсорбционной способности АУ его могут вывозить на свалки, сжигать или регенерировать для повторного использования. Однако захоронение опасных отходов на свалках становится все более непереносимым в связи с растущими опасениями по поводу воздействия загрязняющих веществ на окружающую среду и ужесточением экологических норм [5]. Это способствует разработке систем регенерации АУ, обеспечивающих его повторное применение. Основной целью регенерации отработанного адсорбента является удаление адсорбированных загрязняю-

щих веществ и восстановление исходной адсорбционной способности АУ. Этот процесс может быть выполнен двумя путями. Первый включает регенерацию, основанную только на десорбции адсорбированных соединений с поверхности АУ, и требует только массопереноса от одной фазы к другой. Второй касается регенерации, основанной на реакциях разложения молекул загрязнителей, адсорбированных на АУ, вплоть до их полной минерализации.

Процесс десорбции без трансформации молекул загрязнителей встречается гораздо реже процесса с трансформацией молекул, поэтому четкое разделение процессов затруднительно. Критическая проблема регенерации угля, как и других адсорбентов, заключается в том, что в процессе могут образовываться нежелательные побочные продукты или могут измениться поверхностные свойства угля [6].

В обзоре рассмотрены исследования по регенерации АУ термическим, электрохимическим и микроволновым методом, а также с помощью растворителей и микроорганизмов. Цель исследований — выявление основных факторов, влияющих на процесс регенерации угля, осуществля-

емый разными методами. Предлагаемый обзор будет полезен для будущего развития науки в области рециклинга отработанных материалов. Он также содержит обсуждение основных методов регенерации с представлением их преимуществ и недостатков в дополнении к вопросам, относящимся к продвижению исследований по этой теме.

ХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

Под химической регенерацией понимают обработку отработанного АУ органическими или неорганическими растворителями [7]. Метод регенерации АУ с адсорбированными на нем органическими веществами с помощью химических реагентов широко освещен в литературе [8, 9]. Основной целью регенерации является удаление адсорбированных веществ с поверхности АУ, что приводит к восстановлению его адсорбционной способности. В случае химической регенерации указанная цель достигается путем десорбции адсорбированных веществ с поверхности АУ, заключающуюся только в массопереносе адсорбата из одной фазы — поверхности АУ — к другой (в регенерирующий раствор). Количественную оценку эффективности такой регенерации проводят в основном по способности регенерирующего раствора восстанавливать или извлекать адсорбированное соединение ($\mathcal{E}P$, %). $\mathcal{E}P$ — отношение количества соединения, десорбированного на грамм адсорбента в процессе регенерации q_{des} , мг/г, к исходной адсорбционной способности АУ по целевому соединению q_{ads} :

$$\mathcal{E}P = \frac{q_{des}}{q_{ads}} \times 100\%.$$

К достоинствам химической регенерации относят:

— простоту самого процесса, так как регенерирующий раствор можно залить непосредственно в резервуар фильтра или адсорбера с отработанным АУ;

— возможность в процессе регенерации восстановить не только отработанный АУ, но и адсорбат [10];

— отсутствие деградации поверхности или изменения структуры пор АУ [11]. Несмотря на очевидные плюсы, регенерация АУ химическими реагентами приводит к образованию отходов (отработанные растворители); такой способ регенерации также требует значительного расхода

воды на промывку регенерированного АУ, его продувку горячим воздухом или обработку водяным паром (если были использованы органические растворители) [12,13].

Регенерирующие растворы для отработанных АУ можно разделить на органические и неорганические. В случае применения неорганических реагентов регенерация происходит в основном за счет изменения поверхностного заряда адсорбента, а также за счет возможных химических реакций между соединениями адсорбата и регенерирующего раствора. Органические растворы способствуют процессу регенерации в основном благодаря их способности растворять адсорбированные вещества и переводить их из пор АУ в объем раствора [14–16].

В работе [17] отработанный АУ с адсорбированными на нем молекулами органических красителей (красный и желтый краситель) регенерировали с помощью:

1) органических растворителей с разной полярностью и молекулярным весом (МВ),

2) неорганическими реагентами с окислительно-восстановительными свойствами,

3) кислотой и щелочью. В данном исследовании наибольшую эффективность регенерации показало использование органических растворов кетонного (формалин и ацетон) и гидроксильного типа (метанол, этанол, изопропанол). При этом эффективность регенерации росла с уменьшением молекулярного веса растворов.

Для растворов кетонного типа наиболее эффективным являлся формалин (МВ = 30), для растворов гидроксильного типа — метанол (МВ = 32). В целом, спирты показали большую эффективность десорбции обоих красителей, так как в этих растворах красители растворяются лучше, чем в кетонах. При использовании неорганических реагентов с окислительно-восстановительными свойствами таких, как Na_2SO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, их эффективность оказалась очень низкой (около 5 и 35% для красного и желтого красителей соответственно). Ожидалось, что данные растворы будут действовать как окислители для молекул красителей в порах АУ. Однако желаемого эффекта достичь не удалось. В работе [17] было показано, что красители красный и желтый лучше адсорбируются в кислой среде ($\text{pH} < 4$) [18], следовательно, отсутствие десорбции при

обработке АУ в кислоте было ожидаемо. Однако раствор NaOH обладал некоторой десорбирующей способностью по отношению к красителям, но эффективность его была невелика (около 5 и 35% для красного и желтого красителей соответственно). В целом NaOH успешно применяется в исследованиях регенерации отработанных АУ. Например, в работе [19] эффективность регенерации АУ с адсорбированным на нем красителем метиленовым синим (МС) в растворе NaOH достигала 72% после трех циклов адсорбции–десорбции. Используемый в этой же работе раствор этанола для регенерации АУ от МС показал близкое значение эффективности (75%).

В [20] раствор NaOH применялся для предварительной обработки АУ с адсорбированными на нем красителями. NaOH по данным [20] может уменьшить силу Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий в системе адсорбат–АУ и нарушить химические связи между адсорбатом и поверхностными функциональными группами адсорбента, тем самым десорбируя примеси. Следующие этапы регенерации включали в себя обработку АУ в H_2O_2 и H_2SO_4 . H_2O_2 обладает сильной окислительной способностью и согласно [20, 21] разрушает органические молекулы в порах АУ, а также может менять полярность её поверхности. Авторы [20] оценили влияние температуры обработки перекисью водорода отработанного АУ в интервале 30–95°C. Обработка при температуре 95°C оказалась наиболее эффективной, что было связано с увеличением скорости диффузии гидроксильных радикалов в микропоры. Серная кислота применялась в качестве заключительного этапа химической регенерации для удаления красителя из внутренних микропор. Затем обработанный адсорбент промывали дистиллированной водой и сушили в печи при 95°C в течение 5 ч.

В [5] для регенерации отработанного по пестицидам метальдегиду и изопротурону АУ использовали раствор, состоящий из смеси 0.5 М NaOH и 80% этанола ($\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Эффективность регенерации составила 82.3 и 45.3% для метальдегида и изопротурона соответственно.

В работе [22] сравнивали эффективность регенерирующих растворов для АУ, отработанного по перфтороктановой (ПФОК) и перфтороктансульфоновой (ПФОСК) кислотам. В качестве реагентов для регенерации были использованы растворы этанола с NH_4OH и пропанола с NH_4OH . Раствор с этанолом показал наибольшее

значение эффективности извлечения ПФОК и ПФОСК – 93 и 64% соответственно (эффективность реагента с пропанолом составила приблизительно 60% для обоих адсорбатов). Низкое значение десорбции ПФОСК обусловлено тем, что ПФОСК имеет более гидрофобную природу, чем ПФОК, что приводит к более сильным взаимодействиям с поверхностью АУ [23]. Неполная десорбция ПФОСК приводит к уменьшению площади удельной поверхности по БЭТ с 927 до 844 $\text{м}^2/\text{г}$ после одного цикла регенерации и до 657 $\text{м}^2/\text{г}$ после четырех циклов.

В [24] сравнивали растворы для регенерации отработанного по тригалометанам АУ. Обработку АУ проводили в растворах ацетона, метанола, соляной кислоты и в деионизированной воде. Было проведено пять циклов процесса адсорбции–десорбции с каждым растворителем для исследования возможности повторного использования отработанного АУ. Полученные результаты показали, что адсорбционная способность АУ существенно не изменилась даже после пяти последовательных циклов регенерации. HCl показал самую высокую десорбирующую способность (94.85%), за ней следовали ацетон (82.73%), метанол (78.69%), вода (25.48%). В случае HCl перенос положительного заряда (H^+) на поверхность АУ обеспечивает электростатическое притяжение отрицательно заряженных ионов тригалометанов, адсорбированных на поверхности адсорбента, что способствует более высокой десорбции и не изменяет физических характеристик адсорбента. Ацетон и метанол также оказались подходящими растворами для регенерации АУ благодаря их способности растворять широкий спектр органических соединений [11], однако их эффективность оказалась ниже, чем у HCl.

В [25] для регенерации АУ с адсорбированными на нем восьмью фармацевтическими препаратами применяли смесь метанола и дихлорметана в соотношении 1 : 1 с 5%-ным содержанием муравьиной кислоты. Процесс регенерации проводили в ультразвуковой ванне, время экстракции около 20 мин. Эффективность регенерации была близкой к 100% для большинства из адсорбатов после первого цикла.

На десорбцию органических веществ существенное влияние оказывают физико-химические свойства растворителей, такие как pH среды, полярность, наличие водородных связей и др. [26]. В [27] для изучения регенерации АУ, отработанного по п-нитрофенолу (ПНП), ис-

пользовались различные водные и неводные растворители. Для водных реагентов значения десорбции составили 36.4 и 60.1% при использовании растворов 3% NaOH и 3% NH_3 соответственно. Феноляты, образующиеся в щелочных растворах, могли способствовать десорбции ПНП из АУ, а водородные связи, образующиеся между аммиаком и гидроксильными и нитрогруппами ПНП, усиливать десорбцию. Чтобы проверить роль водородных связей, использовали водный раствор мочевины для элюирования ПНП из АУ, поскольку в водных растворах мочевины проявляется сильное взаимодействие водородных связей. Однако величина десорбции достигла только 1.2% при элюировании в 3%-ном водном растворе мочевины, что указывает на то, что взаимодействие водородных связей не является доминирующим фактором при элюировании, но может быть вспомогательным для десорбции. Например, эффективность десорбции ПНП увеличилось с 36.4 до 46.1% в растворе 3%-ной мочевины с NaOH. Более высокие значения эффективности регенерации для ПНП наблюдались в неводных растворителях: диметилсульфоксид ($\approx 90\%$); тетрагидрофуран ($\approx 85\%$); метилэтилкетон ($\approx 84\%$); ацетон ($\approx 80\%$); этанол ($\approx 75\%$). Однако десорбция в смеси растворителей оказалась наивысшей в данном исследовании: в смеси 3% NH_3 и этанола было десорбировано около 93% ПНП. В целом, смеси органического и неорганического растворителей оказались более эффективными регенерирующими растворами, чем при отдельном применении каждого из компонентов смеси. Это указывает на то, что основность, полярность и водородные связи со-растворителей синергетически усиливают десорбцию ПНП. Указанные результаты во многом подтверждаются в работе [28], где фенол, нитробензол, изопротурон, клопералид и метальдегид десорбировали с поверхности АУ с помощью гидроксида натрия, этанола и их смеси. Раствор NaOH не был эффективен для десорбции целевых загрязнителей, кроме фенола, где эффективность регенерации составила 50–55%. Согласно [28], это связано с превращением фенола в ион фенолята и отталкиванием его от отрицательно заряженной поверхности углерода. Было обнаружено, что гидрофобность целевого загрязняющего вещества влияет на эффективность этанола в качестве регенерирующего раствора. Этанол десорбирует фенол ($\approx 60\%$), нитробензол (35–45%) и изопротурон (40–70%), которые благодаря своей гидрофобности хорошо растворяются в спирте. Смесь гидроксида натрия и этанола в целом была наиболее эффективна для десорб-

ции всех целевых загрязняющих веществ, так как образующийся этилат натрия взаимодействует с поверхностными функциональными группами АУ и ослабляет связи между адсорбированными загрязняющими веществами и АУ, приводя к их десорбции.

Таким образом, основываясь на рассмотренных данных (табл.1), при выборе условий химической регенерации АУ необходимо учитывать следующее:

1. Полярные молекулы растворителя имеют тенденцию взаимодействовать с полярными молекулами загрязнителя, а неполярные молекулы будут реагировать с неполярными молекулами [7]. Предпочтение в выборе полярного растворителя для регенерации АУ обусловлено тем, что полярный растворитель не сможет адсорбироваться на поверхности АУ, так как активированный уголь неполярен [29], поэтому растворитель может быть легко удален простой промывкой водой вместе с десорбированным элюатом.
2. Растворимость адсорбата в регенерирующем растворе является одним из важных факторов при выборе реагента для регенерации, так как это свойство способствует десорбции загрязнителя с поверхности отработанного АУ [30].
3. Молекулярный вес регенерирующего агента — регенерирующий агент с малым молекулярным весом способствует диффузии в растворителе и более легкому доступу к порам адсорбента;
4. pH растворителя определяет заряд поверхности адсорбента (pH_{pzc}), который определяет электростатическое взаимодействие адсорбата и адсорбента [31].

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

Электрохимическая регенерация АУ — один из эффективных способов регенерации АУ, заключается в пропускании тока через слой отработанного АУ между противоположно заряженными электродами [32]. Процесс электрохимической регенерации содержит две стадии: десорбция адсорбата с поверхности АУ; электрохимические реакции, протекающие на электроде и поляризованных частицах АУ, способствующих разложению поллютантов. Увеличение количества десорбированных частиц в растворе можно добиться

Таблица 1. Условия и эффективность химической регенерации активированных углей

Адсорбат	Регенерирующий раствор	T, °C	Эффективность, %	Источник
Отходы переработки нефти	Последовательно: 1. CS ₂ 2. Этанол 3. HF 4. NaOH	80	86	[8]
Красный краситель	Ацетон	25	60	[17]
	Na ₂ S		5	
	NaOH		5	
Желтый краситель	Изопропанол	25	88	
	Na ₂ S		30	
	NaOH		35	
Краситель метиленовый синий	Этанол	25	76	[19]
	NaOH		75	
Метальдегид	NaOH/C ₂ H ₅ OH	20	82	[5]
Изопротурон			45	
Перфтороктановая кислота	Этанол с NH ₄ OH	25	93	[22]
	Пропанол с NH ₄ OH		60	
Перфтороктансульфоновая кислота	Этанол с NH ₄ OH		64	
	Пропанол с NH ₄ OH		60	
Тригалометаны	HCl	25	95	[24]
	Ацетон		83	
	Метанол		79	
	Вода		26	
Флуконазол	Метанол/ дихлорметан	20	97	[25]
Триметоприм			70	
Карбмазепин			98	
Трамадол			83	
Оксазепам			57	
Флекаинид			80	
Амитриптилин			68	
Клотримазол			94	
<i>n</i> -нитрофенол	3%-ная Мочевина	25	1	[27]
	3%-ный NaOH		36	
	3%-ный NH ₃		60	
	3%-ная Мочевина/ 3%-ный NaOH		46	
	Диметисульфоксид		90	
	Тетрагидрофуран		85	
	Метилэтилкетон		84	
	Диметилкетон		80	
	Этанол		75	
	3% NH ₃ /этанол		93	
Фенол	1M NaOH	20	51–55	[28]
	Этанол		62–63	
	NaOH/этанол		84–88	
Нитробензен	1M NaOH	20	0.2	
	Этанол		44–45	

Таблица 1. Продолжение

Адсорбат	Регенерирующий раствор	T, °C	Эффективность, %	Источник
Изопротурон	1М NaOH		3–5	
	Этанол		68	
	NaOH/этанол		45	
Клопепалид	1М NaOH		4	
	Этанол		9–11	
	NaOH/этанол		76–79	
Метальдегид	1М NaOH		3–7	
	Этанол		10–15	
	NaOH/этанол		50–53	

Таблица 2. Условия и эффективность электрохимической регенерации активированных углей

Адсорбат	Параметр тока	Среда	Время, ч	Область регенерации	Эффективность, %	Источник
Метиленовый синий	6 мА/см ²	0.1 М NaOH	3	Катодная	55	[39]
				Анодная	49	
				Без мембраны	46	
			24	Катодная	76	
				Анодная	71	
				Без мембраны	68	
	0.1 А	0.1 М NaCl	2	Катодная	84	[55]
				Анодная	79	
Бисфенол А	250 А/м ²	0.5 М H ₂ SO ₄	1	Катодная	76	[56]
Активный голубой 2КТ	100 мА	0.05 М Na ₂ SO ₄	12	То же	89	[37]
Родамин Б	155 мА	0.13 М Na ₂ SO ₄	7	«	97	[38]

при варьировании следующих параметров: рН раствора; выбор электролита и его концентрация в растворе; подбор электрохимических характеристик процесса [33].

В процессе электрохимической регенерации отработанные АУ могут располагаться в анодном или катодном пространстве, что предполагает наличие разделительной мембраны между электродами, а также в пространстве без разделения мембраной. Большинство исследований электрохимических процессов регенерации АУ построены на сравнении эффективности регенерации, протекающей в одном из вышеперечисленных пространств. Например, в [34] насыщенный фенолом гранулированный АУ регенерировали в области катода, анода и в объеме электролита без разделительной мембраны. В качестве катода во всех экспериментах использовали пластинчатый электрод из нержавеющей стали. Электрод из платинированного титана (Pt/Ti) использовался в качестве анода в тех экспериментах, которые проводились в раз-

деленных ячейках. Электрод из диоксида олова, легированный сурьмой и платиной, (SnO₂–Sb–Pt) использовался в анодной регенерации. Электролитом для процесса регенерации отработанного АУ во всех случаях служил 0.5 М NaOH. Наилучшие результаты по эффективности регенерации были получены при катодной регенерации, которая составила более 80%. Такая высокая эффективность может быть обусловлена комбинацией стального катода и щелочной среды, что и позволило получить десорбцию фенолята с поверхности АУ [35, 36]. В [37] оценена эффективность электрохимической катодной регенерации гранулированного АУ, насыщенного красителем Реактивный синий 19. Было установлено, что эффективность регенерации увеличивается с течением времени, и после 12 ч достигает 88.7%. После 10 циклов адсорбции–десорбции эффективность регенерации оставалась достаточно высокой и достигала 52.3%. В работе была использована комбинация электродов: сетчатый стальной катод и анод титан/смесь оксидов металлов.

Авторы работы [38] исследовали электрохимическую катодную регенерацию АУ с адсорбированным на нем органическим красителем (родамин Б). В работе была показана зависимость эффективности регенерации от силы пропускаемого через ячейку тока, от концентрации электролита и от количества пропущенного электричества. Эффективность регенерации постепенно увеличивается с увеличением силы тока, но при токе выше 155 мА, эффективность начинает снижаться. По мнению авторов, также эффективность регенерации повышается при увеличении концентрации электролита с 0.01 до 0.13 М при величине тока 155 мА и времени регенерации 7 ч. Однако при дальнейшем увеличении концентрации электролита (с 0.13 до 0.2 М) изменения в эффективности регенерации незначительны, так как сульфат-ионы, адсорбированные на поверхности электрода, препятствуют образованию ОН. Когда время регенерации превышает 7 ч, эффективность регенерации снижается из-за адсорбции побочных продуктов окисления на поверхности АУ.

Методом электрохимической регенерации в проточном режиме с разделенной и неразделенной ячейкой проведена регенерация гранулированного АУ с использованием в качестве анода алмаза, допированного бором [39]. Регенерацию проводили после адсорбции субстрата на АУ в катодном и анодном пространстве с мембраной из политетрафторэтилена (ПТФЭ), которая позволяла обеспечить электропроводность раствора и без разделительной мембраны. Наибольшая эффективность регенерации ($55 \pm 2\%$) была получена при катодной регенерации в течение 3 ч и плотности тока 6 мА см^{-2} , что не на много выше (3–9%), чем регенерация в остальных двух случаях. Этот результат согласуется с исследованием, проведенным в [40], где катодная регенерация АУ с адсорбированным фенолом на 5–10% эффективнее анодной регенерации. Несколько большая эффективность катодного процесса регенерации по сравнению с анодным может быть связана с изменением локального pH в АУ из-за гидроксильных ионов (OH^-), образующихся в АУ при поляризации в качестве катода. Это изменение локального pH может быть достаточным для смещения адсорбционного равновесия адсорбат-адсорбент и стимулирования процессов десорбции [41]. Авторами [41] показано, что конкурентная адсорбция с ионами гидроксила и увеличение растворимости фенола с ростом pH стимулируют процессы десорбции. Напротив, кислая среда снижает растворимость фенола и

нейтрализует функциональные группы на поверхности АУ [41].

В [42] показано, что при катодной регенерации насыщенного фенолом АУ эффективность регенерации на 20% выше, чем при анодной регенерации. В [43] оценили характеристики катодной регенерации гранулированного АУ с адсорбированным фенолом. Однако использование в качестве электролита 0.1 М NaCl вызывало образование на аноде токсичных хлорорганических соединений.

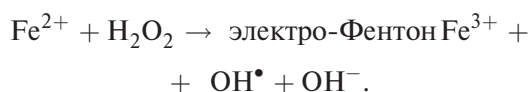
В [44] электрохимическая регенерация отработанного по фенолу АУ была проведена в ячейке без разделения пространства. Были оценены такие параметры, как величина тока, скорость потока сточных вод и путь сточных вод, эффективность регенерации достигала 94% за 120 минут. На основании наблюдения за химической потребностью в кислороде (ХПК) в электролите был сделан вывод о том, что фенол мог почти полностью минерализоваться за счет электрохимического окисления.

Величина тока является основным параметром в процессе электрохимической реакции, поскольку ток определяет скорость реакций, происходящей на поверхности электродов [45]. Увеличение тока способствует образованию в системе больше OH^- , что, в свою очередь, усиливает минерализацию загрязняющих веществ и способствует более эффективной регенерации [46]. Кроме этого, увеличение тока приводит к увеличению электродного потенциала и поляризации поверхности АУ, что, в свою очередь, увеличивает электростатическое отталкивание между поверхностью АУ и молекулами загрязняющих веществ и способствует их десорбции [47].

Изменение концентрации электролита напрямую влияет на скорость ионного обмена и снижение электростатического сопротивления между электродами и электролитом, что, в свою очередь, повышает производительность системы окисления [48].

К усовершенствованным окислительным процессам с участием пероксида водорода и ионов железа относят Фентон-процесс, который заключается в получении гидроксид радикалов путем разложения H_2O_2 , которые выступают в роли сильного окислителя для устойчивых, особенно хлорсодержащих, соединений. Фентон-процесс

может протекать согласно реакции взаимодействия солей переходных металлов (как правило, солей железа) и пероксида водорода [49]:



В электрохимических процессах электро-Фентон регенерации АУ, согласно [50, 51], с помощью железосодержащего катализатора образуются гидроксильные радикалы из пероксида водорода, окисляющие органические вещества на поверхности АУ и в растворе при разложении H_2O_2 и использовании в качестве электродов титан/смесь оксидов металлов. Переходные металлы, например медь, могут заменить железо в Фентон-процессе. Электро-Фентон реакция протекает при значениях pH меньше 3 для сохранения ионов железа в растворе. При pH выше 4 начинает выпадать осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В ходе окисления углеводородных полютантов электрохимическими методами по мнению авторов [52–54] образуются побочные продукты, такие как кетоны, альдегиды, фенольные соединения, а также хлорированные ароматические соединения. Для их нейтрализации соединения подвергаются дальнейшему процессу окисления.

В работе [41] АУ после адсорбции фенола подвергался электрогенерации в течение 2 ч при pH 12, что было более эффективно для регенерации на 30%, чем при pH 2. Ион фенола (рКа фенола 9.99) подвержен более эффективной десорбции, что связано с электростатическим отталкиванием отрицательно заряженного фенолят иона от отрицательно заряженной поверхности АУ, поэтому десорбция при pH 12 более эффективна. Кислая среда снижает растворимость фенола и протонирует функциональные группы на поверхности АУ, что способствует адсорбции фенола и снижает эффективность регенерации.

В работе [55] электрохимическую регенерацию АУ, насыщенного молекулами органического красителя метиленового синего, проводили в катодном пространстве электрохимической ячейки и в анодном пространстве. Эффективность регенерации составила 79 и 84% для анодного и катодного процесса соответственно. После восьми циклов регенерации эффективность снизилась на 13% для катодного и на 67% для анодного процесса. Процессы регенерации в разных областях электролизера имеют различия

в механизмах электрохимических реакций, поэтому и различную эффективность регенерации.

Выбор катодной или анодной регенерации АУ может повлиять на эффективность десорбции молекул адсорбата с поверхности АУ. Было продемонстрировано, что анодная обработка гранулированного АУ (ГАУ) может привести к увеличению количества кислородных поверхностных групп на поверхности адсорбента [57]. При повторном использовании АУ это может неблагоприятно сказаться на адсорбции гидрофобных соединений, таких как углеводороды, из водных растворов, которые могут образовывать полярные связи с водной фазой. При катодной обработке происходило обратное, и содержание кислорода в АУ уменьшалось, что может улучшить селективность по отношению к гидрофобным углеводородам. Аналогичные результаты были обнаружены в [58], где чистый АУ подвергали электролизу, чтобы увидеть, как это повлияет на его адсорбционную способность. Анодная и катодная обработка приводила к окислению и восстановлению функциональных групп на поверхности АУ, что положительно сказывалось на адсорбционной способности АУ по отношению к галогенидам.

Процессы электрохимической регенерации достаточно сложные ввиду многообразия аппаратного оформления, которое заключается в подборе материалов электродов. Важным и необходимым являются предварительные опыты по электролизу для подбора параметров процесса. Также следует учитывать, что электрохимические реакции имеют невысокий выход по току, т. е. могут быть не выгодными экономически.

ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

Термическая регенерация заключается в нагреве сорбента до определенной температуры для разрушения физических и химических связей между сорбатом и сорбентом [59]. Термическая регенерация отработанного активированного угля (АУ) обычно состоит из двух стадий: 1) удаление адсорбатов, в основном физически адсорбированных на активированном угле; 2) разложение химически адсорбированных соединений на активированном угле и распад поверхностных кислородных функциональных групп. Термическая регенерация в настоящее время является одним из самых распространенных методов регенерации отработанных активированных углей на промышленном уровне. Температура регенерации АУ свыше 200°C способствует разложению выделяемых с поверхности АУ соединений, что является одним из важнейших преимуществ

терморегенерации по сравнению с, например, микроволновой или биорегенерацией. Термическая регенерация имеет ряд недостатков, таких как большие энергозатраты при проведении процесса, а также изменение текстурных характеристик сорбента [60, 61]. К недостаткам метода терморегенерации можно также отнести то, что при использовании в качестве сорбента некоторых видов углей существует вероятность выброса летучих компонентов, входящих в состав самого сорбента, в окружающую среду в процессе нагрева и образование таким образом вторичного загрязнения. Особенно это касается так называемых биочаров, выбросы при нагреве от которых могут содержать на его поверхности не только адсорбат, но и множество других примесей. Биочар — это твердый продукт пиролиза биомассы, который состоит в основном из углерода (~85%), но он также может содержать некоторое количество кислорода, водорода, неорганической золы и других веществ, которые присутствуют в исходной биомассе [62]. Следовательно, терморегенерацию такого материала следует производить исходя из анализа состава его сырья.

Существует множество исследований, в которых отработанные АУ успешно регенерируют термическими методами. Причем в литературе отмечается два типа сред, при которых происходит регенерация: окислительная среда и инертная, как правило, в токе азота. В работе [63] применена термическая регенерация в окислительной атмосфере при 350°C, что позволило избежать высокотемпературных условий и использования дорогостоящих инертных газов. После регенерации значения удельной поверхности и объема микропор превышали исходные значения в среднем в 1.45 и 1.33 раза соответственно. Кроме того, окислительная термическая регенерация не изменила структурных свойств АУ. В работе [64] были проведены исследования термической регенерации отработанных углей, образцы которых были получены с городской станции водочистки, на которой эти АУ эксплуатировались в течение года. Термическую регенерацию проводили при нескольких температурных режимах от 250 до 900°C в окислительной и инертной атмосфере. Эффективность регенерации была рассчитана с учетом влажности каждого образца до процесса и их массы до и после термообработки:

$$\text{Эффективность регенерации (\%)} = \frac{\omega_f \times \left(\frac{100 - m_f}{100} \right)}{\omega_0 \times \left(\frac{100 - m_0}{100} \right)},$$

где ω_0 — масса АУ до регенерации или исходный вес АУ; ω_f — масса АУ после регенерации или конечный вес образца; m_0 и m_f — процент влаги в исходном и регенерированном образце, соответственно. Было показано, что эффективность регенерации заметно падает при температуре выше 300°C. Однако текстурные характеристики с ростом температуры улучшались: увеличивалась площадь удельной поверхности ($S_{\text{БЕТ}}$) и общий объем пор. Причем терморегенерация при температуре 300°C в окислительной атмосфере позволила получить значения текстурных характеристик примерно на том же уровне, что регенерация при 600°C в инертной атмосфере. Это подтверждает то, что регенерация в окислительной атмосфере позволяет отработанным АУ восстановить свои исходные текстурные свойства и, следовательно, повторно использовать в качестве адсорбентов.

В [65] изучали термическую регенерацию отработанного АУ с адсорбированным на нем красителем метиленовый синий в трубчатой печи при температуре 900°C в токе CO_2 и в муфельной печи при 350°C в окислительной среде, время регенерации в обоих случаях 1.5 ч. Результаты исследований показали, что обе стратегии регенерации восстанавливали площадь поверхности АУ. При этом более высокие значения площади удельной поверхности были отмечены после регенерации в муфельной печи. Авторы объяснили эту разницу тем, что высокая температура могла привести к разрушению углеродной текстуры и последующему уменьшению площади поверхности.

В [66] АУ с адсорбированным на нем парацетамолем регенерировали в муфельной печи, нагретой до 350°C в инертной среде. Результаты показали, что после пяти циклов адсорбция-десорбция адсорбционная емкость АУ по отношению к парацетамолу составила 113.69 мг/г, что ниже, чем у первоначального свежего образца активированного угля (356.22 мг/г). Такое снижение сорбционной емкости, по-видимому, является следствием существенного уменьшения величины $S_{\text{БЕТ}}$ с 2794 м²/г у исходного АУ до 889 м²/г у регенерированного после пяти циклов адсорбция-десорбция. Снижение величины $S_{\text{БЕТ}}$ авторы связывают с тем, что не все молекулы парацетамола могли разлагаться при термической обработке или что побочные продукты разложения адсорбата заполняют поры, о чем свидетельствует снижение их общего объема (с 1.220 до 0.377 см³/г). Однако регенерированный АУ с полученными текстурными характеристиками

Таблица 3. Условия и эффективность термической регенерации активированных углей

Адсорбат	Условие регенерации	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}^*$	Эффективность, %	Источник
Метиловый оранжевый	500°C в токе азота, 1 ч	Нет данных	47	[75]
Конго красный			82	
Метиловый синий			33	
Родамин Б			74	
Газы предприятия по переработке отходов провинции Севилья, Испания	350°C в присутствии O_2 , 1 ч	328–517	98	[63]
	250°C в присутствии O_2 , 1 ч	236–280	96	[64]
	600°C в токе азота, 1 ч	236–257	97	
Паранитрофенол	900°C в токе азота, 1 ч	971–602	79	[68]
	200°C в водной среде	930–651	80	[74]
Парацетамол	350°C в токе азота, 1 ч	2794–889	32	[66]

* До и после конечного цикла регенерации.

все еще может быть применим для очистки стоков, так как все еще обладает довольно развитой удельной поверхностью [67].

В [68] при исследовании влияния температуры на текстурные свойства отработанных АУ, так же, как и в [67], было отмечено уменьшение значений $S_{\text{ВЕТ}}$ и объема пор с ростом температуры при терморегенерации. Эффективность регенерации АУ с адсорбированным на нем паранитрофенолом (ПНФ) в инертной среде возрастала: с 52,4% при 500°C до 79% при 900°C. По мнению авторов, температура выше 500°C необходима для ускорения десорбции хемосорбированных молекул и деструкции компонентов промежуточных соединений системы ПНФ-поверхность АУ. С другой стороны, ПНФ, адсорбированный на углероде, а также его производные могут блокировать важную часть микропор при нагревании.

В основном терморегенерацию проводят в газовой среде. Однако в литературе встречаются работы, посвященные терморегенерации в водной фазе. В исследовании [69, 70] изучали водную термическую регенерацию АУ, с адсорбированными на нем органическими красителями. Регенерацию АУ проводили в виде водной суспензии в автоклаве, при постепенном нагреве от 150 до 200°C. Было обнаружено, что десорбируется очень небольшое количество адсорбата (около 2% от его исходного количества на АУ). Однако при барботировании суспензии кислородом, эффективность регенерации возрастала до 98%. Также в [70] была обнаружена практически нулевая эффективность водной регенерации АУ с адсорбированным на нем толуолом. В отличие от этого в [71] приведены значения эффективности регенерации до 100% для АУ, отработанных толуолом и бензолом. В [72] сообщается, что тип замещающих групп в ароматиче-

ских соединениях влияет на последующую регенерацию, а повышение кислотности поверхности сорбента ослабляет необратимость адсорбции. В работе [73] при исследовании водной десорбции АУ, отработанных по хлорфенолу, достигнуты значения эффективности регенерации, близкие к 100%, хотя анализ их пористости показал, что часть адсорбента остается хемосорбированным на угле. В [74] изучалась водная термическая десорбция ПНФ с поверхности активированного угля. Регенерацию проводили в автоклаве при температуре водной среды от 140 до 200°C. Таким образом, при повышении температуры происходит десорбция ПНФ в химическом реакторе, рост числа десорбированных частиц с поверхности АУ увеличивается и при температуре выше 200°C дальнейшая десорбция не наблюдается. Согласно данным авторов, часть ПНФ остается в углеродной структуре, что указывает на взаимодействие между молекулами ПНФ и поверхностными функциональными группами активированного угля. Что касается текстурных характеристик регенерированных адсорбентов, то было обнаружено, что несмотря на уменьшение объема пор по сравнению со свежим образцом, регенерированный АУ сохранял свой микропористый характер. Достигнутые значения эффективности регенерации АУ, отработанного по ПНФ, составили 61 и 80% соответственно при 180 и 200°C.

В табл.3 представлены некоторые данные по термической регенерации АУ. Параметр площадь поверхности адсорбента является изменяющимся в процессе регенерации как в сторону ее уменьшения, так и увеличения.

С учетом приведенных данных очевидно, что в каждом конкретном случае параметры термической регенерации отработанных АУ подби-

раются индивидуально. Помимо характеристик адсорбата и адсорбента, на результаты могут существенно влиять среда и температурный режим процесса. Также эффективность десорбции того или иного органического вещества с поверхности сорбента зависит от типа взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом — помимо физической адсорбции, может наблюдаться взаимодействие с поверхностными функциональными группами АУ, электростатическое взаимодействие, которые могут быть нечувствительны к изменению температуры среды [69, 70].

МИКРОВОЛНОВАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

Основное отличие устройств микроволновой регенерации от обычных систем нагрева заключается в способе выделения тепла [76]. Термическая регенерация обычно выполняется во вращающихся или вертикальных печах, угольный слой в которых нагревается за счет теплопроводности и/или конвекции [77]. Однако в микроволновом устройстве энергия трансформируется в тепло внутри частиц угольного слоя за счет вращения диполя молекул и ионной проводимости АУ [78, 79]. Когда к материалу прикладывают высокочастотное напряжение, реакция молекул с постоянным дипольным моментом или индуцированным диполем на приложенное потенциальное поле заключается в изменении их ориентации в направлении, противоположном направлению приложенного поля [80]. К преимуществам микроволновой регенерации (МР) относят быстрый нагрев АУ, контроль температуры, более короткое время регенерации (по сравнению с конвекционным нагревом), экономный расход электроэнергии, а также минимальные изменения поверхностных свойств АУ [81]. При обычном нагреве энергия передается путем теплопроводности и конвекции, что приводит к уменьшению теплового градиента от поверхности к внутреннему ядру и может вызвать разложение адсорбата, образование коксовых отложений и физическое закупоривание пор АУ, что приводит к неблагоприятным изменениям удельной площади поверхности и к уменьшению объема микропор [76]. Микроволновое излучение способствует равномерному объемному нагреву, что приводит к температурному градиенту в объеме угля и сохранению его пористой структуры при десорбции [82].

В [83] была исследована регенерация отработанных активированных углей с адсорбированными на них толуолом и ацетоном. По расходу

электроэнергии сравнивались три метода регенерации: микроволновый нагрев постоянной мощности (МНПМ) и постоянной температуры (МНПТ), а также кондуктивный нагрев (КН). Было обнаружено, что для адсорбата толуола МНПМ и МНПТ требуют для достижения эффективности регенерации 99% 13.5 и 27.0 кДж/г соответственно. Для КН требуется 60.8 кДж/г. Отсюда следует вывод, что оба микроволновых метода более эффективны, чем КН.

В [84] сравнили микроволновый нагрев и кондуктивный нагрев для регенерации гранулированного активированного угля, с адсорбированным *n*-додеканом. Измерения, проведенные в разное время при постоянной мощности в 180 Вт, показали, что энергия, необходимая для достижения одинаковой эффективности десорбции, в каждом случае была ниже при микроволновом нагреве. Энергия, необходимая для полной регенерации при микроволновом и кондуктивном нагреве, составила 56 и 972 кДж, а соответствующее время регенерации — 5 и 90 мин соответственно. Для наименьшей из испытанных мощностей (105 Вт для микроволнового нагрева и 100 Вт для кондуктивного нагрева) эффективность десорбции составила 100 и ~65% для микроволнового и кондуктивного нагрева соответственно.

В работе [76, 85] исследовали регенерацию активированного угля, содержащего фенол. Сравнивали два метода — микроволновый и кондуктивный. Обе регенерации проводились при одной и той же температуре 1123 К. Температура достигалась за 4–6 и 10–13 мин при микроволновом нагреве и кондуктивном нагреве соответственно. Сделан вывод, что основными преимуществами микроволнового нагрева являются относительно короткое время регенерации и меньшее потребление газа и энергии. Последовательные циклы адсорбции–десорбции могут изменить внутреннюю структуру активированного угля из-за частичного коллапса пористой структуры (структурный отжиг) или образования кокса внутри пор, уменьшающих активную поверхность и объем пористой структуры. Это, в свою очередь, проявляется в изменении адсорбционной емкости. Исследования [76, 85] показали, что микроволновая регенерация сохраняет первоначальную адсорбционную способность лучше, чем обычная регенерация. Вероятно, противоположный градиент температуры, обусловленный микроволновым нагревом, усиливает диффузию молекул изнутри адсорбен-

Таблица 4. Условия и эффективность микроволновой регенерации активированных углей

Адсорбат	Мощность, Вт	Температура АУ, °С	Время, мин	S _{ВЕТ} , м ² /г*	Эффективность, %	Источник
Салициловая кислота	Нет данных	450	4 в токе N ₂	1424–428	65 после шести циклов	[92]
		800		1424–813	88 после шести циклов	
		800	4 в токе CO ₂	1424–915	98	
Перфтороктановая кислота	500	~ 615	3	894–1099	>90	[98]
~ 710						
Перфтороктансульфоновая кислота	500	~ 615	3	894–1052	>90	
		~ 710				
Фенол и п-нитрофенол	900	530	0.5	1153–920	72 после четырех циклов регенерации	[99]
Сточные воды после переработки пробкового дерева (полифенолы, фенолокислоты, танины и т.д.)	1500	800	12	1951–1811	100 после пяти циклов регенерации	[100]
Хлорамфеникол	400	781	10	968–716	94	[97]
Толуол	600	1250	3	2044–2052**	100	[83]
				1250–1240***		
		1198	2	2044–2052**	99	
				1250–1240***		
Ацетон		1047	1	2044–2052**	99	
				1250–1240***		
		1026	1	2044–2052**	99	
				1250–1240***		
n-додекан	180	~ 400	5	1371–1320	100	[84]

* До и после конечного цикла регенерации.
** Удельная поверхность активированного угля из сосновой мульчи (иглы, кора).
*** Удельная поверхность активированного угля из пшеничной соломы.

та наружу. Кроме того, есть несколько работ, показывающих, что адсорбционная способность не изменилась [84, 86–90] или превышала [91–93] исходную адсорбционную способность активированного угля после нескольких последовательных циклов адсорбции-десорбции при регенерации микроволнами.

В работе [94] сравнивались микроволновая и кондуктивная регенерация АУ. Сравнение обоих методов регенерации, проведенных при одинаковых активных мощностях, выявило практически одинаковую эффективность обоих методов. Было отмечено, что диэлектрические свойства выбранного активированного угля являются фактором, определяющим правильную оценку применимости микроволновой регенерации. В общем, если способность материала преобразовывать микроволновую энергию в тепловую лучше, микроволновая регенерация будет эффективнее, чем кондуктивная. Текстурные свойства

регенерированного при микроволновом нагреве (после 10 циклов адсорбции/десорбции) АУ изменяются незначительно по сравнению со свежим АУ. По-видимому, причиной такого результата является малый диаметр молекулы толуола (6.7 Å) и ее неполярность. К аналогичным выводам относительно изменения характера поверхности АУ пришли авторы исследования [83], где было обнаружено, что площадь поверхности по БЭТ и объем микропор для образцов, регенерированных микроволновым способом, практически не изменились по сравнению со свежими образцами АУ. По мнению авторов, это может быть связано с малым размером молекул адсорбата – ацетона и толуола, которые при выходе из пор АУ практически не влияют на их структуру и размер. Результат сравним с работой [95], в которой показано, что микроволновое нагревание уменьшает площадь поверхности ВЕТ, объем микропор и площадь поверхности микропор активированного угля. Это может быть реорганизация внутренних структур

вследствие выделения большого количества молекул адсорбата (метиленового синего) на стадии микроволнового облучения.

На эффективность микроволновой регенерации также влияет адсорбат. В работе [96] было проведено сравнение двух методов регенерации. Цель исследований было применение микроволн для низкотемпературной регенерации активированных углей, отработанных по фармацевтическому соединению (прометазину). Регенерация с помощью микроволн не привела к лучшим результатам, чем при обычном электрическом нагреве. При температуре 350°C регенерация была неполной, как при микроволновом, так и при обычном нагреве, что связано с недостаточной подводимой энергией. При температуре 500°C падение адсорбционной способности при циклировании было получено в обоих устройствах, хотя для СВЧ оно было гораздо более выраженным. Эти результаты контрастируют с предыдущими исследованиями преимуществ микроволн для регенерации углеродных материалов. Падение адсорбционной емкости после регенерации было связано с термическим крекингом адсорбированных молекул внутри углеродной пористой сетки, хотя этот эффект характерен для обоих устройств. Когда используются микроволны, наряду с термическим нагревом угольного слоя, часть энергии микроволн, по-видимому, непосредственно используется для разложения прометазина посредством возбуждения молекулярных связей микроволнами. Эти результаты указывают на то, что природа адсорбата и его способность взаимодействовать с микроволнами является ключевым фактором, определяющим применение микроволн для регенерации израсходованных активированных углей.

В литературе очень мало уделено внимания вопросу о нейтрализации десорбированных органических веществ при регенерации АУ микроволновым способом. В исследовании [97] эффективность микроволновой регенерации угля, насыщенного хлорамфениколом составила 98.5%. С целью максимальной нейтрализации хлорамфеникола в системе регенерации применялся источник ультрафиолетового излучения. УФ вкупе с высокой температурой (около 700°C) позволяло разложить органический адсорбат до безвредных неорганических составляющих.

Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что микроволновая регенерация является эффективным методом регенерации адсорбентов

на основе активированного угля. Этот метод позволяет достичь высоких значений эффективности регенерации, затрачивая при этом меньшее количество энергии, чем для термической регенерации. При этом данный метод не оказывает существенного влияния на поверхностные свойства адсорбента, позволяя проводить множество циклов адсорбции–десорбции. Стоит учесть, что процент эффективности регенерации зависит от диэлектрических свойств активированного угля, размера молекулы адсорбата и ее способности разлагаться под действием микроволнового излучения (табл. 4).

БИОРЕГЕНЕРАЦИЯ

Биорегенерация отработанных активированных углей — это процесс с использованием микробных колоний с целью минерализации адсорбата с образованием безвредных соединений, позволяющий обновлять активные центры АУ без изменения текстурных свойств адсорбента [101]. Ряд исследований показал эффективное удаление микроорганизмами загрязнителей из отработанных АУ [64–66].

В литературе предложены два механизма для объяснения биорегенерации адсорбента. Один из механизмов заключается в деградации адсорбированного вещества, происходящей на поверхности адсорбента за счет экзоферментативной реакции микроорганизмов [102]. Согласно этой гипотезе, экзоферменты, выделяемые микроорганизмами, диффундируют в поры адсорбента и реагируют с сорбированным субстратом. Авторы работы [103], однако, утверждали, что микропоры и некоторые мезопоры недоступны для экзоферментов из-за того, что данные ферменты имеют размер, превышающий размер пор АУ. Второй механизм предполагает, что десорбция сорбированного субстрата происходит вследствие градиента концентрации субстрата между поверхностью адсорбента и жидкой фазой [104, 105]. По мере того как концентрация растворенного субстрата в объеме жидкости снижается в результате биодеградации, индуцируются дальнейшая десорбция и биодеградация. Иными словами, второй механизм биорегенерации предполагает предварительную частичную десорбцию адсорбата с поверхности адсорбента для последующей биодеградации в объеме раствора. [106, 107]. Таким образом, эффективность биорегенерации, осуществляемой по второму механизму во многом зависит от условий, при которых возможен процесс десорб-

Таблица 5. Условия и эффективность биологической регенерации активированных углей

Тип активации исходного АУ	Адсорбат	Биомасса	Эффективность, %	Источник
Термический	2-Хлорфенол	Не акклимати- зирована к субстрату	58	[112, 113]
Химический			67	
			94	
			85	
Термический и химический	Кислотный синий 74		6	[126]
	Реактивный синий 4		3	
	Основной зеленый 1		25	
Нет данных	Фенол	Акклиматизирована к субстрату	31	[127]
	2,4-Дихлорфенол		14	
	Фенол		77	[104]
	<i>n</i> -метилфенол		69	
	<i>n</i> -этилфенол		68	
	<i>n</i> -изопропилфенол		58	
Паровая активация	Кислотный оранжевый 7		15	[108]
Нет данных	2,4-Дихлорфенол		38–43	[128]
	4-Хлорфенол		21–75	[129]
			69	[130]
	2,4-Дихлорфенол		68	
	4-Хлорфенол	Не акклимати- зирована к субстрату	42	
	2,4-Дихлорфенол		47	
Термическая	2-Нитрофенол	Акклиматизирована к субстрату	65	[109]
Химическая			65	

ции. Например, в работе [108] эффективность биорегенерации АУ, насыщенного молекулами красителя КО7, достигала только 15% от начального насыщенного адсорбированного количества из-за плохой десорбции молекул КО7 с поверхности ГАУ. Тогда как эффективность биорегенерации диоксида кремния, модифицированного моноамином, загруженного тем же КО7, при идентичных условиях достигала 77%. Такую разницу авторы объясняют тем, что адсорбент обладал относительно более высокой обратимостью адсорбции, а значение рН раствора в биореакторе было установлено 7.4, что выше значения потенциала нулевого заряда pH_{pzc} 6.81 для данного адсорбента. Это означает, что его поверхность будет заряжена отрицательно, что приведет к большей десорбции из-за электростатического отталкивания между молекулами красителя и поверхностью адсорбента. Стоит отметить, что при экзоферментативном процессе биорегенерации процесс превентивной десорбции является лимитирующим фактором при регенерации адсорбента [109].

Среди факторов, влияющих на эффективность биорегенерации, можно выделить вид ис-

ходного сырья и метод его активации при изготовлении АУ. Например, по данным [109–111], АУ на основе древесины показал более высокий уровень обратимости адсорбции и биорегенерации при химической активации, чем на основе термически активированного торфа. Еще одним фактором, влияющим на биорегенерацию, является размер частиц АУ. Гранулированные (ГАУ) и порошковые (ПАУ) активированные угли, приготовленные из одного и того же исходного сырья при одинаковых условиях активации демонстрируют схожую степень биорегенерации с той разницей, что биорегенерация на ПАУ происходит быстрее [112, 113].

Степень биорегенерации во многом зависит от пористости АУ [114]. Было обнаружено, что большая часть толуола, оставшегося после регенерации в АУ, связана с микропорами [115, 116] Как правило, активация создает множество пор в углеродной структуре. Макропоры и микропоры в материале АУ создаются в разных условиях и имеют разные физические характеристики, причем первые имеют диаметр более 500 Å, а вторые – менее 50 Å. Макропоры крупнее по размеру и сильно способствуют проникновению

органических частиц в АУ, но не несут прямой и основной ответственности за адсорбцию. С другой стороны, микропоры расположены внутри углеродного элемента и непосредственно отвечают за адсорбцию. Пористость АУ контролирует скорость и степень биорегенерации [114], а степень регенерации определяется малым размером пор (5–50 нм), поскольку такие поры доступны для экзоферментов [117, 118]. Мезопоры — наиболее полезная часть внутренней структуры АУ для сорбции крупных молекул, в том числе поверхностно-активных веществ. Сообщалось, что мезопористый АУ более эффективно биогенерируется, чем микропористый АУ [115]. Было обнаружено, что диффузионное транспортное сопротивление в фильтре ГАУ является лимитирующей стадией биорегенерации. Однако коэффициент диффузии контролирует только скорость десорбции, но не общую десорбируемость [119]. Биорегенерация может быть снижена в результате закупорки пор из-за роста бактерий для АУ, который имеет более узкое распределение пор по размерам по сравнению с мезопористыми материалами [120]. Ли и др. определили биорегенерацию полукокса, полученного из низкосортных угольных брикетов, загруженных *n*-нитрофенолом [121].

Тип вовлеченных микроорганизмов может влиять на процесс биорегенерации. Это объясняется тем, что определенные типы микробов используются для разложения целевого вещества до небiorазлагаемого материала. В литературе описано две группы микроорганизмов, используемых для регенерации: акклиматизированная и неакклиматизированная биомасса. Акклиматизация в данном случае — это процесс, посредством которого микробная популяция приспосабливается к разложению соединения, воздействию которого она подвергается. Учитывая популяцию, которая при первоначальном воздействии не обладает значительной способностью разлагаться в отношении целевого соединения, период акклиматизации или «запаздывания» может сильно различаться по продолжительности [122]. Сообщалось, что акклиматизация необходима для успешного и быстрого процесса биорегенерации, поскольку неакклиматизированная биомасса не может продуцировать необходимые ферменты, для расщепления целевого вещества без длительного контакта с ним [123, 124]. В [116, 125] показано, что процесс биорегенерации может быть существенно затруднен, если отработанный АУ насыщен несколькими видами молекул адсорбата.

Таким образом, при хорошо подобранных параметрах биорегенерации такой процесс достаточно эффективен. Основными факторами успешной биорегенерации АУ является подбор микроорганизмов по размеру пор адсорбента, а также учет длительности периода акклиматизации биомассы к целевому компоненту. Некоторые данные, иллюстрирующие изложенное, представлены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены параметры и условия регенерации активированных углей с адсорбированными на них биологически активными органическими веществами. Тема является широко обсуждаемой во многих статьях по адсорбции и содержат экспериментальные данные по регенерации адсорбента, содержащего молекулы органических загрязнителей. Решение этой проблемы возможно при рассмотрении экологической и экономической составляющей.

Авторами рассматривались в качестве адсорбентов активированные угли (АУ) с учетом их общих характерных свойств, таких, как наличие поверхностных групп, широкого спектра размера пор. Порометрические характеристики АУ всегда имели важное значение для оценки пригодности адсорбента, особенно после многократного процесса регенерации с целью контроля восстановления поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azam K., Shezad N., Shafiq I., Akhter P., Akhtar F., Jamil F., Shafique S., Park Y.-K., Hussain M. // *Chemosphere*. 2022. V. 306. P. 135566.
2. Qian J., Riede P., Abbt-Braun G., Parniske J., Metzger S., Morck T. // *J. Water Proc. Eng.* 2022. V. 50. P. 103246.
3. Demiral İ., Samdan C., Demiral H. // *Surf. Interf.* 2021. V. 22. P. 100873.
4. Joshi P., Prolta A., Mehta S., Khan T.S., Srivastava M., Khatri O.P. // *Chemosphere*. 2022. V. 308 (3). P. 136433.
5. Larasati A., Fowler G.D., Graham N.J.D. // *Chemosphere*. 2022. V. 286. P3. P. 131888.
6. Lobato-Peralta D.R., Duque-Brito E., Ayala-Cortés A., Arias D.M., Longoria A., Cuentas-Gallegos A. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9(4). P. 105626.
7. Larasati A., Fowler G. D., Graham N.J.D. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. I. 4. P. 105555.
8. Ghasemzadeh N., Ghadiri M., Behroozsarand A. // *Adv. Environ. Technol.* 2017. V. 3. I. 1. P. 45.
9. Fagbohun E.O., Wang Q., Spessato L., Zheng Y., Li W., Olatoye A.G., Cui Y. // *Surf. Interfaces*. 2022. V. 29. P. 101696.

10. Guo D., Shi Q., He B., Yuan X. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186(2-3). P. 1788.
11. Zanella, O., Tessaro, I.C. and Féris, L.A. // Chem. Eng. Technol. 2014. V. 37. P. 1447.
12. Dutta T., Kim T., Vellingiri K., Tsang D.C.W., Shon J.R., Kim K., Kumar S. // Chem. Eng. J. 2019. V. 364. P. 514.
13. Cooney D.O., Nagerl A., Hines A.L. // Water Res. 1983. V. 17. P. 403.
14. Leng C.-C., Pinto N.G. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 2024.
15. Matheickal J.T., Yu Q., Linden J. // Dev. Chem. Eng. Mineral Process. 1998. V. 6. P. 263.
16. Martin R.J., Ng W.J. // Water Res. 1987. V. 21. I. 8. P. 961.
17. Lu P.-J., Lin H.-C., Yu W.-T., Chern J.-M. // J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 2011. V. 42. I. 2. P. 305.
18. Chern J.-M., Wu C.-Y. // Water Res. 2001. V. 35. I. 17. P. 4159.
19. Li H., Liu L., Cui J., Cui J., Wang F., Zhang F. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 14262.
20. Li Q., Qi Y., Gao C. // J. Clean. Prod. 2015. V. 86. P. 424.
21. Arslan-Alaton I., Gursoy B.H., Schmidt J.-E. // Dyes and Pigments. 2008. V. 78 (2). P. 117.
22. Siriwardena D.P., James R., Dasu K., Thorn J., Iery R.D., Pala F., Schumitz D., Eastwood S., Burkitt N. // J. Environ. Manage. 2021. V. 289. P. 112439.
23. Siriwardena D.P., Crimi M., Holsen T.M., Bellona C., Divine C., Dickenson E. // Remediation. 2019. V. 29 (3). P. 5.
24. Mahato J.K., Gupta S.K. // Adv. Powder Technol. 2022. V. 33. I. 8. P. 103700.
25. Oesterle P., H Lindberg R., Fick J., Jansson S. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. P. 25572.
26. García V., Häyrynen P., Landaburu-Aguirre J., Pirilä M., Keiski R.L., Urtiaga A. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2014. V. 89. P. 803.
27. Ge X., Wu Z., Manzoli M., Wu Z., Cravotto G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. I. 26. P. 12223.
28. Larasati A., Fowler G.D., Graham N.J.D. // Environ. Sci. Water Res. Technol. V. 6. I. 8. P. 2043.
29. Goto T., Amano Y., Machida M., Imazeki F. // Chem. Pharm. Bull. 2015. V. 63. I. 9. P. 726.
30. Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M.J., Izquierdo C. // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 202. P. 277.
31. Bernal V., Erto A., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. // Molecules. 2017. V. 22. I. 7. P. 1032.
32. McQuillan R.V., Stevens G.W., Mumford K.A. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 355. P. 34.
33. Zhang C., Jiang Y., Li Y., Hu Z., Zhou L., Zhou M. // Chem. Eng. J. 2013. V. 228. P. 455.
34. Berenguer R., Marco-Lozar J.P., Quijada C., Cazorla-Amorós D., Morallón E. // Carbon. 2010. V. 48. I. 10. P. 2734.
35. Wang K., Dai Q., Hu C., Tong Y., Wang Y., Song S., Dai L. // Chem. Eng. J. 2021. V. 416. P. 128338.
36. Chen Z., Geng S., Xiao J., Zhao F., Wang K., Wang Y., Tsia-karas P., Song S. // Chem. Eng. J., 2022. V. 431. P. 134332.
37. Zhou W., Meng X., Ding Y., Rajic L., Gao J., Qin Y., Alshawabkeh A.N. // Electrochem. Comm., 2019. V. 100. P. 85.
38. Ye X., Cai W., Lu D., Liu R., Wu Y., Wang Y. // Chemosphere. 2022. V. 308 (1). P. 136189.
39. Acuña-Bedoya J., Comas-Cabres J., Alvarez-Pugliese C.E., Marriaga-Cabres N. // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. I. 5. P. 104074.
40. Narbaitz R.M., Cen J. // Water Res. 1994. V. 28. P. 1771.
41. Karimi-Jashni A., Narbaitz R.M. // J. Environ. Eng. Sci. 2005. V. 4. P. 187.
42. Zhang H. // Chem. Eng. J. 2002. V. 85(1). P. 81.
43. Narbaitz R.M., Cen J. // Water Res. 1994. V. 28 (8). P. 1771.
44. Sun H., Liu Z., Wang Y., Li Y. // J. Environ. Sci. 2013. V. 25. P. S77.
45. McQuillan R.V., Stevens G.W., Mumford K.A. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 355. P. 34.
46. Bakheet B., Yuan S., Li Z.X., Wang H.J., Zuo J.N., Komarneni S., Wang Y.J. // Water Res. 2013. V. 47. P. 6234.
47. Zhan J.H., Wang Y.J., Wang H.J., Shen W.H., Pan X.J., Wang J.L., Yu G. // Carbon. 2016. V. 109. P. 321.
48. Asgari G., Seid-mohammadi A., Rahmani A., Samadi M.T., Salari M., Alizadeh S., Nematollahi D. // Chemosphere. 2021. V. 266. P. 129179.
49. Zhang M.-H., Dong H., Zhao L., Wang D.-X., Meng D. // Sci. Total Environ. 2019. V. 670. P. 110.
50. Bury N.A., Mumford K.A., Stevens G.W. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 416. 125792.
51. Martínez-Huitle C.A., Rodrigo M.A., Sirés I., Scialdone O. // Chem. Rev. 2015. V. 115. I. 24. P. 13362.
52. Coria G., Sirés I., Brillas E., Nava J. L. // Chem. Eng. J., 2016. V. 304. P. 817
53. Mousset E., Frunzo L., Esposito G., van Hullebusch E.D., Oturan N., Oturan M.A. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 180. P. 189.
54. Zazou H., Oturan N., Sönmez-Çelebi M., Hamdani M., Oturan M.A. // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 774. P. 22.
55. Santos D.H.S., Santos J.P.T.S., Duarte J.L.S., Oliveira L.M.T.M., Tonholo J., Meili L., Zanta C.L.P.S. // Process Saf. Environ. Prot. 2022. V. 159. P. 1150.
56. Ferrández-Gómez B., Cazorla-Amorós D., Morallón E. // Proc. Safety Environ. Protect. V. 148. 2021. P. 846.
57. García-Otón M., Montilla F., Lillo-Ródenas M.A., Morallón E., Vázquez J.L. // J. Appl. Electrochem. 2005. V. 35. P. 319.
58. Li Y., Kemper J.M., Datuin G., Akey A., Mitch W.A., Luthy R.G. // Water Res. 2016. V. 98. P. 354.
59. Momina, Shahadat M., Isamil S. // RSC Adv. 2018. 8 (43) P. 24571.
60. Lambert S.D., Miguel G.S., Graham N.J. // J. Amer. Water Works Assoc. 2002. V. 94. P. 109.
61. Ani J.U., Akpomie K.G., Okoro U.C., Aneke L.E., Onukwuli O.D., Ujam O.T. // Appl. Water Sci. 2020. V. 10. P.69.
62. Basu P. Biomass Gasification. Pyrolysis and Torrefaction 2018. Ch. 5. P. 564.
63. Márquez P., Benítez A., Hidalgo-Carrillo J., Urbano F.J.,

- Caballero A., Siles J.A., Martín M.A.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 255. P. 117782.
64. *Márquez P., Benítez A., Chica A.F., Martín M.A., Caballero A.* // J. Clean. Product. 2022. V. 366. P.132685.
 65. *Nasir M.Z.M., Indiran G., Zaini M.A.A.* // Part. Sci. Technol. 2021. V. 39:4. P. 504.
 66. *Spessato L., Bedin K.C., Cazetta A.L., Souza I.P.A.F., Duarte V.A., Crespo L.H.S., Silva M.C., Pontes R.M., Almeida V.C.* // J. Hazard. Mater. V. 371. 2019. P. 499.
 67. *Pallarés J., González-Cencerrado A., Arauzo I.* // Biomass Bioenerg. 2018. V. 115. P. 64.
 68. *Román S., Ledesma B., González J.F., Al-Kassir A., Engo G., Álvarez-Murillo A.* // J. Analytic. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 103. P. 201.
 69. *Shende R.V., Mahagani V.V.* // Waste Management. V. 22. 2002. P. 73.
 70. *Chatzopoulos D., Varma A., Irvine R.L.* // Environ. Energy Eng. 1993. V. 39 (12). P. 2027.
 71. *Pelech R., Milchert E., Wróblewska A.* // J. Colloid Interf. Sci. 2005. V. 285 (2). P. 518.
 72. *Tamon H., Okazaki M.* // J. Colloid Interf. Sci. 1996. V. 179. P. 181.
 73. *Rivera-Utrilla J., Ferro-García M.A., Bautista Toledo I., Sánchez-Jiménez C., Salvador F., Merchán M.D.* // Water Res. 2003. V. 37. P. 1905.
 74. *Ledesma B., Román S., Sabio E., Álvarez-Murillo A.* // J. Supercritic. Fluids. 2014. V. 85. P. 24.
 75. *Wang Q., Luo C., Lai Z., Chen S., He D., Mu J.* // Biores. Technol. 2022. V. 357. P. 127363.
 76. *Ania C.O., Parra J.B., Menéndez J.A., Pis J.J.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 85. P. 7.
 77. *Menéndez J.A., Menéndez E.M., Iglesias M.J., García A., Pis J.J.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 1115.
 78. *Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W., Miles N.J.* // Resour. Conserv. Recycl. 2002. V. 34. P.75.
 79. *Bradshaw S.M., van Wyk E.J., Swardt J.B.* // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 1998. V. 4. P. 201.
 80. *Bradshaw S.M., van Wyk E.J., De Swardt J.* // Microw. Power Electromagn. Energ. 1997. V. 32. P. 131.
 81. *Sheintuch M., Matatov-Meytal Y.I.* // Catal. Today. 1999. V. 53(1). P. 73.
 82. *Sanchez B.V.* New insights in vulcanization chemistry using microwaves as heating source. PhD Thesis. Department of Industrial Engineering. Institut Quimic de Sarria. University Ramon Llull. 2008. Legal Deposit: B.54040-2008.
 83. *Mao H., Zhou D., Hashisho Z., Wang S., Chen H., Wang H.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 516.
 84. *Fayaz M., Shariaty P., Atkinson J.D., Hashisho Z., Phillips J.H., Anderson J.E., Nichols M.* // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 49. P. 4536.
 85. *Ania C.O., Menéndez J.A., Parra J.B., Pis J.J.* // Carbon N. Y. 2004. V. 42. P. 1377.
 86. *Cha C.Y., Wallace S., George A.H., Rogers S.* // J. Environ. Eng. 2004. V. 130. P. 338.
 87. *Foo K.Y., Hameed B.H.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 193–194. P. 404.
 88. *Foo K.Y., Hameed B.H.* // Biores. Technol. 2012. V. 119. P. 41.
 89. *Dehdashti A., Khavanin A., Rezaee A., Asilian H.* // Turk. J. Eng. Environ. Sci. 2011. V. 35. P. 49.
 90. *Mao H., Zhou D., Hashisho Z., Wang S., Chen H., Wang H., Lashaki M.J.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 36051.
 91. *Liu X., Quan X., Bo L., Chen S., Zhao Y.* // Carbon N. Y. 2004. V. 42. P. 415.
 92. *Ania C.O., Parra J.B., Menéndez J.A., Pis J.J.* // Water Res. 2007. V. 41. I. 15. P. 3299.
 93. *Quan X., Liu X., Bo L., Chen S., Zhao Y., Cui X.* // Water Res. 2004. V. 8. P. 4484.
 94. *Cherbański R.* // Chem. Eng. Proc. - Proc. Intensific. 2018. V. 123. P. 148.
 95. *Foo K.Y., Hameed B.H.* // Biores. Technol. 2012. V. 119. P. 234.
 96. *Çalışkan E., Bermúdez J.M., Parra J.B., Menéndez J.A., Mahramanlioğlu M., Ania C.O.* // J. Environ. Manag. 2012. V. 102. P. 134.
 97. *Sun Y., Zhang B., Zheng T., Wang P.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 320. P. 264.
 98. *Gagliano E., Falciglia P.P., Zaker Y., Karanfil T., Roccaro P.* // Water Res. 2021. V. 198. P.117121.
 99. *Yagmur E., Turkoglu S., Banford A., Aktas Z.* // J. Clean. Product. 2017. V. 149. P. 1109.
 100. *Ge X., Wu Z., Cravotto G., Manzoli M., Cintas P., Wu Z.* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 412.
 101. *Vargas A.M.M., Cazetta A.L., Martins A.C., Moraes J.C.G., Garcia E.E., Gauze G.F., Costa W.F., Almeida V.C.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 181–182. P. 243.
 102. *Kim D.-J., Miyahara T., Noike T.* // Water Sci. Technol. 1997. V. 36 (12). P. 239.
 103. *Xiaojian Z., Zhangsheng W., Xiasheng G.* // Water Res. 1991. V. 25. P. 165.
 104. *Lee K.M., Lim P.E.* // Chemosphere. 2005. V. 58 (4). P. 407.
 105. *Ng S.L., Seng C.E., Lim P.E.* // Chemosphere. 2010. V. 78(5). P. 510.
 106. *Walker G.M., Weatherley L.R.* // Proc. Saf. Environ. Prot. 1998. V. 76. P. 177.
 107. *Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. V. 85. P. 658.
 108. *Al-Amrani W.A., Lim P.-E., Seng C.-E., Wan Ngah W.S.* // Biores. Technol. 2012. V. 118. P. 633.
 109. *Aktaş Ö., Çeçen F.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 177. P. 956.
 110. *Jonge R.J., Breure A.M., Andel J.G.* // Water Res. 1996. V. 30 (4). P. 883.
 111. *Aktaş Ö., Çeçen F.* // Biores. Technol. 2009. V. 100 (20). P. 4604.
 112. *Aktaş Ö., Çeçen F.* // J. Hazard. Mater. 2007. V. 141(3). P. 769.
 113. *Aktaş Ö., Çeçen F.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2006. V. 81 (7). P. 1081.
 114. *Klimenko N., Winther-Nielsen M., Smolin S., Nevynna L., Sydorenko J.* // Water Res. 2002. V. 36 (20). P. 5132.
 115. *Klimenko N., Smolin S., Grechanyk S., Kofanov V., Nevynna L., Samoylenko L.* // Colloids Surf. 2003. A. 230 (1).

- P. 141.
116. Putz A., Losh D., Speitel G. // J. Environ. Eng. 2005. V. 131 (2). P. 196.
 117. Dobrevski I., Zvezdova L. // Water Sci. Technol. 1989. V. 21 (1). P. 141.
 118. Ustinova V.F., Podliashuk E.L., Rodionova S.S. // Meditsinskaia Radiol. 1986. V. 31 (3). P. 27.
 119. Nath K., Bhakhar M.S., Panchani S. // Am. j. sci. ind. research 2011. V. 70 (7). P. 487.
 120. Martin M.J., Serra E., Ros A., Balaguer M.D., Rigola M. // Carbon. 2004. V. 42 (7). P. 1389.
 121. Li P.H.Y., Roddick F.A., Hobday M.D. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1998. V. 73 (4). P. 405.
 122. Knapp J.S., Bromley-Challoner K.C.A. Recalcitrant organic compounds, Handbook of Water and Wastewater Microbiology. Academic Press. 2003. V. 34. P. 559.
 123. Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T. // Dyes Pigm. 2003. V. 58 P. 179.
 124. Méndez-Paz D., Omil F., Lema J.M. // Enzyme Microb. Technol. 2005. V. 36. P. 264.
 125. Gamal M.E., Mousa H.A., El-Naas M.H., Zacharia R., Judd S. // Separ. Purif. Technol. 2018. V. 197. P. 345.
 126. Aguayo-Villarreal I.A., Hernández-Montoya V., Ramírez-López E.M., Bonilla-Petriciolet A., Montes-Morán M.A. // Ecol. Eng. 2016. V. 95. P. 112.
 127. Vinitnantharat S., Baral A., Ishibashi Y., Ha S.R. // Environ. Technol. 2001. V. 22 (3). P. 339.
 128. Ha S.-R., Vinitnantharat S., Ozaki H. // Biotechnol. Lett. 2000. V. 22 (13). P. 1093.
 129. Caldeira M., Heald S.C., Carvalho M.F., Vasconcelos I., Bull A.T., Castro P.M.L. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1999. V. 52 (5). P. 722.
 130. Oh W.-D., Lim P.-E., Seng C.-E., Sujari A.N.A // Biores. Technol. 2011. V. 102. I. 20. P. 9497.

Regeneration of Activated Carbons after Adsorption of some Biologically Active Organic Compounds on them. Review

M. D. Vedenyapina *, A. Yu. Kurmysheva **, S. A. Kulaishin ***

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

**e-mail: aukurm@gmail.com

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

The literature sources containing information and description of the experiment on the regeneration of activated carbons containing biologically active organic compounds on the surface, as well as the necessary characteristics for evaluating the effectiveness of regeneration are considered. It is shown that each regeneration method has its positive and negative sides.

Keywords: adsorbent, activated carbon, regeneration, biologically active organic compounds

УДК 662.742.2:550.4

СОСТАВ УГЛЕЙ ТУВЫ И ИХ ЭКСТРАКТОВ ПО ДАННЫМ ПИРОЛИЗА И ТГА

© 2024 г. Н. С. Бурдельная^{1,*}, Д. А. Бушнев^{1,2,**}, С. А. Ондар^{2,3,***}, Д. В. Кузьмин^{1,****},
В. А. Белый^{1,*****}

¹ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

²ТувИКОПР СО РАН, Кызыл, 667007 Россия

³ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru

**e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

***e-mail: ondarsa@tikopr.sbras.ru

****e-mail: dr.dm.kuzmin@gmail.com

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

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 11.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Из тувинских углей Улуг-Хемского бассейна растворением в *N*-метилпирролидоне получены экстракты — гиперугли. Выход экстрактов составляет 27.3–79.4%, а их зольность равна 0.5–0.8%. Изучен состав продуктов пиролиза, проведенного при 420°C, исходных углей и полученных из них гиперуглей. Показано, что эффективнее всего поддается экстракции уголь марки Ж (уголь Элегестского месторождения). Качественный и количественный составы продуктов пиролиза принципиально отличаются в исходных углях и соответствующих им экстрактов. По данным ТГА, разложение экстрактов (гиперуглей) протекает при более низких температурах относительно исходных углей с большим выходом летучих компонентов.

Ключевые слова: каменный уголь, гиперуголь, экстракция *N*-метилпирролидоном, термогравиметрия, пиролиз в off-line режиме, элементный состав, продукты пиролиза

DOI: 10.31857/S0023117724010035 EDN: OQFIZQ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений в развитии технологий превращения органической массы угля является использование экстракционных методов с вариацией различного рода методических аспектов — увеличение температуры (например, экстракция в сверхкритических условиях) и/или давления, использование различных по полярности растворителей, предварительное окисление углей и т.д. [1–6]. С одной стороны, они позволяют получить необходимые продукты углехимической промышленности, в том числе и топлива, с другой, дают ценную информацию о строении и составе органической массы углей. Такие варианты экстракции позволяют наиболее эффективно трансформировать нерастворимую часть угля в жидкие продукты переработки, а также способствуют получению низкочастотных органических концентратов типа гиперуглей (ГПУ) [1, 3, 5, 7–9]. Подобные концентраты являются ценным продуктом для сжигания, газификации, а также изготовления угле-

родных материалов, способствуя повышению прочности последних [10].

Различные варианты экстракции — использование полярных растворителей уже при комнатной температуре или при температуре кипения растворителя дают высокие выходы гиперуглей [1]. Высокая степень извлечения органического вещества углей, доступность, термическая устойчивость, а также относительно низкая токсичность *N*-метилпирролидона (NMP) позволяют использовать его как наиболее эффективный растворитель в получении ГПУ. Экспериментальные данные по получению ГПУ из высокочастотных пермских углей Печорского угольного бассейна свидетельствуют об эффективности данного процесса [7–9]. Исследования показали, что максимальное извлечение органической массы угля достигается в более зрелых углях [11].

Улуг-Хемский бассейн является важным топливно-энергетическим ресурсом Республики Тыва. В нем сосредоточены низко- и среднечастот-

ные, низкосернистые угли преимущественно марок Г, ГЖ и Ж, что создает высокие предпосылки к получению “чистых”, полностью обеззоленных экстрактов [1]. Для экстракции были отобраны угли пласта Улуг из трех разных участков Улуг-Хемского бассейна — Каа-Хемского и Элегестского месторождений и обнажения на горе Бегреда. Угли характеризуются высокой спекающей способностью и выходом летучих компонентов [12], органическое вещество углей низких стадий метаморфизма отличается значительным углеводородным потенциалом [13].

Цель работы — получение низкозольных экстрактов из юрских углей Тувы и изучение их структурных особенностей, включающее сравнительный анализ молекулярной структуры исходный углей и полученных на их основе гиперуглей по данным термической обработки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экстракция угля *N*-метилпирролидоном. Воздушно-сухая навеска угля массой 30 г измельчалась и просеивалась через сито (0.16 мм), затем заливалась 300 мл NMP, выдерживалась сутки и после этого кипятилась с обратным холодильником в течение 2 ч. Экстракция проводилась при температуре кипения растворителя (202°C). Далее полученный раствор фильтровался, остаток на фильтре промывался растворителем. После отгонки растворителя полученный экстракт высушивался при температуре 230 °C.

Пиролиз в режиме *Off-line*. Пиролиз исходных углей и экстрактов (80–120 мг) осуществлялся в кварцевой трубке с отводным концом в потоке аргона в течение 1 ч при 420°C. Продукты термического разложения улавливались хлороформом при 0°C. Для подготовки к анализу молекулярного состава сырой пиролизат после упаривания растворителя пропусклся через колонку с силикагелем (0.6 × 6 см) при элюировании 20%-ным хлористым метилом в *n*-гексане. Количественный расчет компонентов проводился в режиме *SIM* путем сравнения площадей пиков идентифицированных соединений с площадью пиков внутренних стандартов, введенных непосредственно в хлороформенный раствор. В качестве стандартов были использованы 3-метил-6-(1,1'-дидейтерио)октадекан и 2,3-диметил-5-(1',1'-дидейтериооктадецил)тиофен.

Хромато-масс-спектральный анализ — ХМС. Состав продуктов пиролиза изучался на приборе

Shimadzu 2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка НР-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, ионного источника 200°C. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1 : 30), объем пробы составлял 2 мкл. Масс-спектрометр — квадрупольный с энергией ионизации 70 эВ.

Элементный анализ. Для анализа содержания CHNS использовался элементный анализатор *CHNS Vario MICRO cube (Elementar, Германия)*. Температура трубки окисления составляла 1150°C, температура трубки восстановления — 850°C. В качестве газа-носителя использовался гелий. Поток газа носителя — 200 мл/мин. Газ-окислитель — кислород, поток газа-окислителя — 30 мл/мин, длительность подачи кислорода — 70 с.

Термогравиметрический анализ — ТГА. Синхронный термический анализ (термогравиметрия — дифференциальная сканирующая калориметрия) был выполнен на приборе *STA 409 PCLuxx (“NETZSCH”, Германия)* в динамическом температурном режиме. Навеска образца (около 20 мг) помещалась в тигель из Pt-Rh-сплава диаметром 6 мм с перфорированной крышечкой, в качестве образца сравнения служил аналогичный пустой тигель. Термограммы были получены в атмосфере азота (20 мл/мин) в диапазоне температур 25–1000°C при скорости нагрева 5 град/мин. Анализ термограмм проводился с использованием программного пакета *NETZSCHProteus-ThermalAnalysis (Version 4.8.5)*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход и элементный состав экстракта. Основная характеристика исследуемых проб углей представлена в табл. 1. Зольность исходных углей изменяется от 4.7 до 13.8 %. В результате обработки улей *N*-метилпирролидоном были получены экстракты, зольность которых составила менее 1 %, выход экстрактов — от 27 до 79 % (табл. 1). Наибольший выход экстракта характерен для угля из Элегестского месторождения. Ранее из углей Печорского угольного бассейна марки ГЖ, отличающихся высокой зрелостью органического вещества и обладающих высокой зольностью, удавалось получить до 30 % растворимых в *N*-метилпирролидоне компонентов [11].

Элементный состав углей, представленный в табл. 2, отличается от элементного состава

Таблица 1. Характеристика углей Улуг-Хемского бассейна

Месторождение	$C_{\text{орг}}, \%$	$A^d, \%$ исходных углей	Данные Rock-Eval пиролиза			$R_c, \%$	Выход экстракта, %	$A^d, \%$ экстракта
			$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	HI, мг УВ/г $C_{\text{орг}}$	OI, мг $\text{CO}_2/\text{г}$ $C_{\text{орг}}$			
Каа-Хемское (образец 4-14)	61.8	13.8	427	296	4	0.58	32.8	0.8
Бегреда (образец 229-5)	63.1	7.5	429	106	42	0.50	27.3	0.8
Элегестское (образец Э-17)	72.9	4.7	447	116	21	1.02	79.4	0.5

Таблица 2. Элементный состав углей и полученных из них экстрактов

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	H/C	O/C
Уголь исходный, образец 4-14	67.5	4.5	1.3	0.4	12.4	0.81	0.14
Уголь исходный, образец 229-5	68.6	4.0	1.1	0.2	18.6	0.70	0.20
Уголь исходный, образец Э-17	77.1	4.6	2.4	0.7	10.5	0.72	0.10
Экстракт, образец 4-14	63.6	5.1	5.1	0.1	25.4	0.96	0.30
Экстракт, образец 229-5	67.0	5.1	4.9	0.2	22.1	0.91	0.25
Экстракт, образец Э-17	73.8	4.8	5.1	0.2	15.6	0.75	0.16

Таблица 3. Суммарная концентрация отдельных классов соединений по результатам *off-line* пиролиза углей и экстрактов

Образец	Концентрация компонентов, мг/г $C_{\text{орг}}$				Отношение $\Sigma(n\text{-алканов})/\Sigma(\text{ароматических соединений})$	Нафталины/фенантрены
	<i>n</i> -алканы	нафталины	фенантрены	бензофураны		
Уголь исходный, образец 4-14	1.524	0.097	0.030	0.011	11.1	3.2
Уголь исходный, образец 229-5	0.677	0.029	0.026	0.007	11.0	1.1
Уголь исходный, образец Э-17	0.197	0.040	0.019	0.007	3.0	2.1
Экстракт, образец 4-14	1.141	0.195	0.044	0.015	4.5	4.4
Экстракт, образец 229-5	0.569	0.158	0.074	0.024	2.2	2.1
Экстракт, образец Э-17	0.089	0.107	0.040	0.010	0.6	2.7

экстрактов. Основные отличия состоят в повышенном содержании углерода и серы и более низком содержании водорода, кислорода и азота в исходных углях. Более высокие концентрации кислорода и азота в составе экстрактов могут являться признаком остаточного растворителя [7–9].

Экстракты отличаются от исходного угля меньшим содержанием серы и более высоким значением атомного отношения H/C. Следует отметить, что обогащенность исходного угля водородом не повлияла на выход экстракта. При низком атомном отношении H/C (0.72), характерном для угля Элегестского месторождения, из него извлекается максимальное количество экстрагируемых веществ. Высокий выход экстракта

может быть связан с более высокой зрелостью угля, которая диагностируется по данным Rock-Eval пиролиза и значением отражательной способности витринита.

Состав продуктов off-line пиролиза при 420 °C. Для изучения органической массы (ОМ) углей, которая представляет собой многофазную систему, состоящую из полимерной сетчатой структуры и удерживаемых за счет нековалентных взаимодействий макромолекулярных компонентов [14], чаще всего используется метод пиролиза. Данный метод позволяет разрушить высокомолекулярную структуру ОМ угля в соответствии с термической устойчивостью химических связей между ее структурными фрагментами.

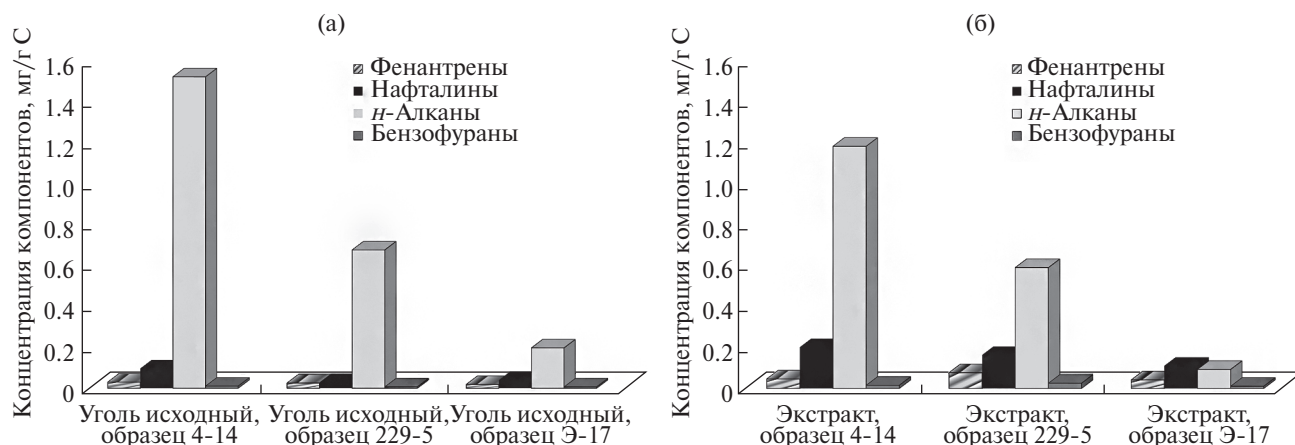


Рис. 1. Содержание основных компонентов продуктов пиролиза углей (а) и экстрактов (б).

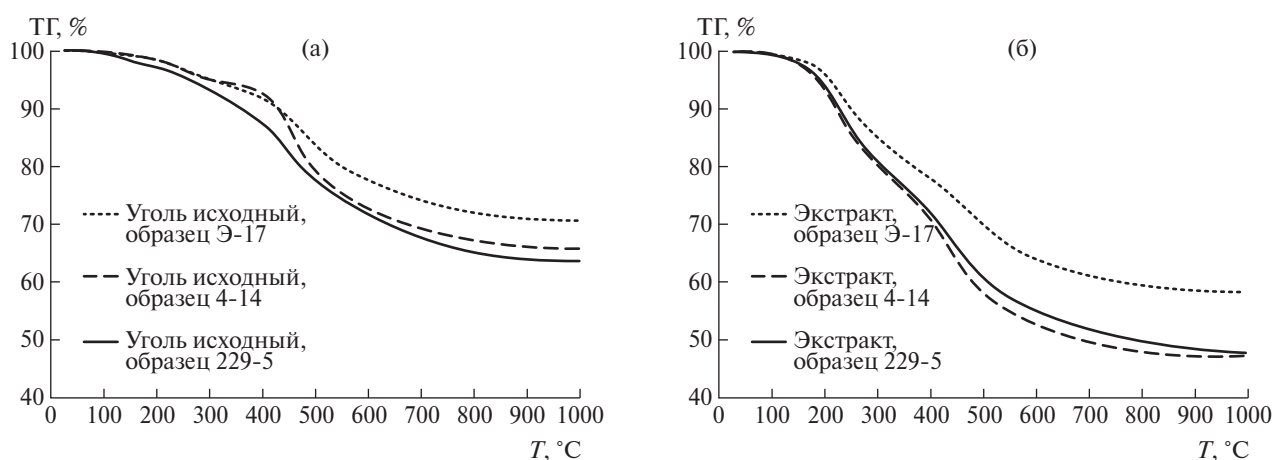


Рис. 2. Кривые ТГА, полученные для исходных углей (а) и экстрактов (б).

Основными компонентами продуктов пиролиза углей и экстрактов явились гомологический ряд *n*-алканов и *n*-алкенов состава от C_{13} до C_{32} , C_1 – C_3 метилнафталины и C_1 – C_2 метилфенантрены. Среди кислородсодержащих компонентов обнаруживаются метилбензофураны, метилдибензофураны и нафтобензофураны. Расчет концентрации кислородсодержащих соединений производился по сумме всех указанных компонентов. Построение графика распределения суммарных содержаний, рассчитанных по основным классам соединений продуктов пиролиза углей и экстракта, позволило оценить вклад углеводородных фрагментов в их структуру (рис. 1, табл. 3).

Наибольшее содержание в продуктах пиролиза углей и экстракта характерно для *n*-алканов, содержание ароматических компонентов значительно ниже. В пиролизате углей концентрация *n*-алканов незначительно выше по сравнению с экстрактом.

Отношение суммы *n*-алканов к суммарному содержанию ароматических компонентов (C_1 – C_3 метилнафталинов, C_1 – C_2 метилфенантронов, бензофуранов, дибензофуранов и нафтобензофуранов) в продуктах пиролиза углей в несколько раз превышает его значение для пиролизата экстрактов. Это подтверждает ранее полученные результаты по *N*-метилпироллидоновым экстрактам воркутских углей Печорского угольного бассейна [9] о преимущественном переходе в экстракт ароматических компонентов исходного угля. Для продуктов пиролиза экстрактов характерны более высокие концентрации суммы нафталинов по отношению к сумме фенантронов, чем для соответствующих углей. Это может указывать на то, что предшественники метилнафталинов менее прочно связаны с органическим веществом угля, нежели предшественники метилфенантронов в условиях экстракции *N*-метилпироллидоном.

Термогравиметрический анализ углей и полученных на их основе обеззоленных концентратов.

Термогравиметрический анализ углей находит широкое применение для получения основных параметров (влажность, выход летучих компонентов, зольность и т.д.) и изучения их качества. Данные ТГА позволяют изучать поведения органической массы угля при его термическом разложении для выяснения особенностей его строения.

Сравнительный анализ ТГ-кривых исходных углей показал (рис. 2, а), что для всех трех образцов наблюдаются интервалы температур, связанные с потерей остаточной воды и сорбированных компонентов (до 200–230°C), выделением летучих компонентов (400–420°C) и разложением органического вещества углей за счет разрушения углерод-углеродных связей (420°C и выше). Для угля (образец 4–14) из Каа-Хемского месторождения характерны большие потери массы в температурном интервале 400–600°C, что вызвано интенсивным разложением ОВ, отличающимся более высоким содержанием однородных (например, *n*-алкильных) фрагментов в его химической структуре. Далее скорость разложения данного угля, как и для двух других углей снижается, что может быть вызвано равномерным распределением структурных элементов, связанных друг с другом ковалентными связями с различной термической устойчивостью. Характер полученных ТГ-кривых исходных образцов идентичен ранее описанным кривым разложения тувинских углей [6, 15].

ТГ-кривые экстрактов отличаются более широким температурным интервалом интенсивного разложения. На представленных кривых четко выделяются две ступени – первая в интервале от 180 до 300–330°C, вторая – выше 330°C (рис. 2, б). Первая ступень может быть связана с деструкцией гетероатомных структурных фрагментов, полученных в процессе экстракции NMP, о чем свидетельствует элементный состав экстрактов с высокими значениями содержания азота и кислорода (табл. 2). Вероятно, исходный уголь химически взаимодействует с *N*-метилпирролидоном либо окисляется в процессе экстракции [16], на что указывают ранее полученные данные ¹³C ЯМР в твердом теле по исследованию химической структуры гиперуглей, полученных после экстракции пермских углей Печорского угольного бассейна [7]. Хотя ряд работ указывает на химическую инертность *N*-метилпирролидона по отношению к углю [17, 18], другие экспериментальные данные свидетельствуют о возможном влиянии *N*-метилпирролидона на разрыв C–O-связей, что приводит к распаду полимер-

ной структуры матрицы угля на многочисленные кластеры, содержащие углеводородные цепи [19]. Возможное взаимодействие NMP с углем подтверждает работа Т. Таканахаши и др. [1], результатом которого является образование гелевой структуры экстракта. Также известно, что при 200°C возможно окисление самого растворителя, приводящее к новообразованию кислородсодержащих группировок в структуре угля, какие, например, наблюдались в экстрактах из интинских углей Печорского угольного бассейна [7].

Считается, что сам NMP обладает относительно высокой термической стабильностью (температура начала его термического разложения соответствует 320°C) [20], поэтому незначительная потеря массы в этой области может быть связана с разложением остаточного растворителя. Сама потеря массы для экстрактов составляет более 50%, тогда как для исходных углей менее 40%. В целом, полученные кривые могут говорить о схожих структурных особенностях углей и экстрактов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом экстракции *N*-метилпирролидоном при температуре кипения растворителя впервые получены низкозольные концентраты из углей трех месторождений Республики Тыва (Элегестского, Каа-Хемского и разреза г. Бегреда). Наибольший выход (до 79 %) экстракта был получен из угля из Элегестского месторождения. Данный уголь отличается более высокой зрелостью органического вещества.

Был проведен пиролиз углей и экстрактов при температуре 420°C с последующим хромато-масс-спектральным анализом и расчетом основных компонентов в пиролизате. Исследования показали, что при экстракции извлекаются фрагменты угля, дающие при пиролизе и *n*-алкильные, и ароматические продукты. Для экстрактов характерен более высокий выход ароматических компонентов по сравнению с исходным углем. Среди ароматических компонентов пиролизата метилнафталины доминируют над фенантренами в экстракте.

Исходные угли и экстракты изучены термогравиметрически. Термическое разложение экстрактов начинается при более низкой температуре и свидетельствует о большем выходе летучих компонентов. Сравнительный анализ ТГ-кривых, а также соотношение суммарного содержа-

ния основных компонентов продуктов пиролиза для пары уголь-экстракт указывает на сходство структуры угля и извлекаемой при экстракции полярным растворителем его органической массы. Таким образом, получены результаты об особенностях термической деструкции тувинских углей, которые могут быть использованы для получения нового энергетического продукта, обладающего более высоким выходом летучих компонентов и в целом, по химической структуре мало чем отличающегося от органической массы исходного угля, но при этом характеризуется низкой зольностью и низкой температурой начала разложения.

Работа выполнялась с использованием оборудования ЦКП “Геонаука” и “Химия”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D.E.* // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. P. 1128. <https://doi.org/10.1021/ef960033t>
2. *Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И.* // *ХТТ*. 2004. № 1. С. 50. [*Solid Fuel Chemistry*, 2004, vol. 38, no. 1, p. 43].
3. *Koyano K., Takanohashi T., Saito I.* // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. P. 2565. <https://doi.org/10.1021/ef200151u>
4. *Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Каширцев В.А.* // *ХТТ*. 2012. № 2. С. 17. [*Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 2, p. 85].
5. *Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z. Lei Z., Ren S., Pan C. Wang W.* // *Fuel*. 2013. V. 108. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.005>
6. *Ондар С.А., Михайленко М.А., Толочко Б.П., Брызгин А.А., Котельников В.И., Коробейников М.В.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 5. С. 499. <https://doi.org/10.15372/KhUR2019165>
7. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Кузьмин Д.В., Мокеев М.В., Бурцев И.Н.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2016. № 263. С. 23. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2016-11-23-30>
8. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Кузьмин Д.В., Рябинкин С.В., Мокеев М.В.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2017. № 273. С. 3. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-9-3-11>
9. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Кузьмин Д.В., Валяева О.В., Деревесникова А.А., Белый В.А.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2018. № 284. С. 8. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2018-8-8-12>
10. *Бурцев И.Н., Бушнев Д.А., Котик О.С., Кузьмин Д.В., Машин Д.О., Бурцева И.Г.* // *Изв. Коми НЦ УрО РАН*. 2015. Вып. 3(23). С. 71.
11. *Burdelnaya N.S., Bushnev D.A., Valyaeva O.V., Burtsev I.N., Kuzmin D.V., Derevesnikova A.A.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2019. № 10 (298). С. 5. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2019-10-5-11>
12. *Угольная база России. М.: ООО Геоинформцентр, 2002. Т. III. 488 с.*
13. *Бушнев Д.А., Ондар С.А., Бурдельная Н.С.* // *Геология и геофизика*. 2021. Т. 62. № 11. С. 1499. <https://doi.org/10.15372/GiG2020156> [*Russian Geology and Geophysics*, 2021, vol. 62, no. 11, p. 1229. <https://doi.org/10.2113/RGG20194159>].
14. *Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф.* // *ХТТ*. 2004. № 5. С. 24. [*Solid Fuel Chemistry*, 2004, vol. 38, no. 5, p. 21].
15. *Монгуш Г.Р., Баранова М.П., Чульдун К.К.* // *Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии*. 2022. Т. 15. № 3. С. 346. <https://doi.org/10.17516/1999-494X-0401>
16. *White C.M., Rohar P.C., Veloski G.A., Anderson R.R.* // *Energy & Fuels*. 1997. V. 11. P. 1105.
17. *Seehra M.S., Ghosh B., Zondlo J.W., Mintz E.A.* // *Fuel Proc. Technol.* 1988. V. 18. P. 279.
18. *Cagniant D., Gruber R., Lacordaire C., Jasienko S., Machnikowska H., Salbut P.D., Bimer J., Puttmann W.* // *Fuel*. 1990. V. 69. P. 902.
19. *Cai M.F., Smart R.B.* // *Energy & Fuels*. 1993. V. 7. No. 1. P. 52.
20. *Блудилина В.И., Баев А.К., Матвеев В.К., Гайдым И.Л., Щербина Е.И.* // *Журн. физ. химии*. 1979. Т. 53. № 4. С. 1052.

Composition of Tuva Coals and their Extracts According to Pyrolysis and Tga Data

N. S. Burdelnaya^{1, *}, D. A. Bushnev^{1, 2, **}, S. A. Ondar^{2, 3, ***}, D. V. Kuzmin^{1, ****},
V. A. Beliy^{1, *****}

¹*IG FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, 167982 Russia*

²*TuvIENR SB RAS, Kyzyl, 667007 Russia*

³*ISSCM SB RAS, Novosibirsk, 630128 Russia*

**e-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru*

***e-mail: boushnev@geo.komisc.ru*

****e-mail: ondarsa@tikopr.sbras.ru*

*****e-mail: dr.dm.kuzmin@gmail.com*

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

Extracts – hypercoals, were obtained from Tuvian coals of the Ulug-Khem basin by dissolving them in *N*-methylpyrrolidone. The yield of extracts is 27.3–79.4%, and their ash content is 0.5–0.8%. The composition of the products of pyrolysis, carried out at 420°C, of the initial coals and the extracts obtained from them was studied. It has been shown that rank “Zh” hard coal (coal from the Eleget deposit) can be extracted most effectively. The qualitative and quantitative compositions of pyrolysis products are not fundamentally different in the initial coals and the corresponding extracts. According to TGA data, the decomposition of extracts (hypercoals) occurs at lower temperatures relative to the original coals with a high yield of volatile components.

Keywords: hard coal, hypercoal, extraction with *N*-methylpyrrolidone, thermogravimetry, off-line pyrolysis, elemental composition, pyrolysis products

УДК 662.742.2:550.4

РЕНИЙ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ ВОЛЖСКОГО БАСЕЙНА

© 2024 г. В. И. Вялов^{1,2,*}, Т. А. Дю^{2,**}, А. В. Наставкин^{2,***}, Е. П. Шишов^{1,****}

¹ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского»
(ФГБУ «Институт Карпинского»),
Санкт-Петербург, 199106 Россия

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (ЮФУ), Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: Vladimir_Vyalov@karpinskyinstitute.ru

**e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

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

****e-mail: Evgeny_Shishov@karpinskyinstitute.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Приведены результаты исследования содержания рения и других ценных металлов в горючих сланцах Волжского бассейна. Представлены новые данные по количественным определениям Re, Co, Ni, Cu, Zn, U и других металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Содержания изученных металлов сопоставлены с кларками в углеродистых сланцах. В горючих сланцах выделена ассоциация металлов с рением (Mo, U, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Sb). Органическое вещество горючих сланцев выступает концентратором рения, и, видимо, Mo, U. Предпочтительным петрографическим типом горючих сланцев для концентрации в них рения является коллоальгинито-витринитово-глинистый тип. Рениеносность и металлоносность волжских сланцев сопоставлена с содержаниями рения и ряда других ценных металлов в диктионемовых сланцах Прибалтийского осадочного палеобассейна.

Ключевые слова: *горючие сланцы, рений, ценные металлы, Волжский бассейн, металлоносность*

DOI: 10.31857/S0023117724010047 EDN: OQAOBW

ВВЕДЕНИЕ

Рений — чрезвычайно редкий рассеянный металл, его кларк в земной коре, по [10], меньше золота в 4.4 раза. Рений обладает уникальными каталитическими и жаропрочностными свойствами, обуславливающими его широкое применение в различных областях промышленности (машиностроении, авиации, космической промышленности, переработке углеводородов и др.), несмотря на чрезвычайную дороговизну металла вследствие трудностей по его извлечению. Собственные месторождения этого остродефицитного металла не известны. Основными сырьевыми источниками рения в РФ считаются рений-содержащие (от 0.02 до 0.11 г/т), вольфрам-молибденовые (0.03 г/т Re), молибденовые (0.02 г/т), медно-порфиновые (0.11 г/т) месторождения, а также собственное уран-молибден-рениевое Брикетно-Желтухинское месторождение с содержанием рения 1.35 г/т. Суммарные запасы рения в России в рудах этих девяти коренных месторождений по

категории A+B+C₁ составляют всего 9.3 т, по категории C₂ — 305.9 т, забалансовые — 129.8 т [6]. На Брикетно-Желтухинском месторождении, где рений является основным полезным компонентом в рудах (со средним содержанием 1.35 г/т), его запасы по категории C₂ составляют всего 22.8 т, забалансовые — 0.8 т. Имеется также рудопоявление вулкана Кудрявый (Сахалинская область), где вулканические выбросы с динамическими запасами рения составляют по категории C₂ 36.7 т/год [6]. Однако из всех этих источников рений до сих пор не добывается. При переработке молибденовых руд Сорского месторождения рений извлекается в молибденовый концентрат, при переработке которого на ферросплавном заводе полностью теряется с отходами производства [6]. Российские потребности в металле удовлетворяются импортом рения из Казахстана и Узбекистана, поэтому состояние минерально-сырьевой базы рения в России стимулирует исследования других нетрадиционных его источников, какими являются черные сланцы (диктионемовые и

горючие). По рению в дикионемовых сланцах имеется ряд работ [1–4, 8 и др.]. По рению в горючих сланцах Волжского бассейна известны единичные публикации [7, 11 и др.]. Содержание рения в горючих сланцах центральной части Волжского сланцевого бассейна (по масс-спектрометрии 11 валовых проб в сумме для разных месторождений) следующее: для Кашпирского месторождения – 0.035–0.081 г/т, Орловского – 0.027 г/т, Перелюбского – 0.013 г/т, Коцебинского – 0.018–0.063 г/т; горючих сланцев разреза Городищи – 0.08 г/т [11]. По двум пробам горючих сланцев Коцебинского месторождения, со средней концентрацией рения 0.063 г/т зафиксированы повышенные содержания (г/т): Mo – 133, V – 330, Ni – 261, Zn – 417, Ag до 0.43 [11]. Для пробы сланцев разреза Городищи эта тенденция проявляется меньше (концентрации металлов соответственно 38.5; 141; 174; 203; 0.59 г/т). Однако в пробе горючих сланцев Кашпирского месторождения, с Re – 0.081 г/т, подобное не отмечается [11].

Эти единичные сведения количественной масс-спектрометрии по рению и сопутствующим ему ценным металлам в горючих сланцах Волжского бассейна не позволяют оценить перспективы их металлоносности, в том числе рениеносности, для чего и нужны дополнительные данные.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Использован каменный материал из керна скв. 4 Центрально-Коцебинского участка (6 штуфных проб горючих сланцев серо-коричневого, зеленовато-коричневого, зеленовато-бурого цветов с глубины от 43.3 до 53.5 м), а также из коллекции отдела геологии горючих полезных ископаемых ФГБУ “Институт Карпинского” – четыре пробы сланца Кашпирского месторождения, отобранных из обнажений. Пробы анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в Центральной лаборатории (ЦЛ) ФГБУ “Институт Карпинского” (аналитики В.А. Шишлов, В.Л. Кудряшов), на масс-спектрометрах *Agilent 7700x* и *ELAN DRC-e* с использованием специальных методик кислотного разложения (для Re, Li, Sc, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Ag, Sb, Pb, Bi, As) и сплавления (Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Mo, Ba, Zr, Nb, Th, U, Y, PЗЭ), описанных в [9]. В ЦЛ ФГБУ “Институт Карпинского” получены данные по гравиметрии (определению зольности) проб сланцев. В углехимической лаборатории ФГБУ “Институт Карпинского”

были изготовлены препараты для петрографического изучения (шлифы, аншлиф-штуфы), которое производилось на микроскопе *Leica DMLP*.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 1 приведены результаты анализа проб горючих сланцев Волжского бассейна методом масс-спектрометрии и результаты определения зольности сланцев гравиметрическим методом.

Анализ данных табл. 1 показывает, что с повышением концентрации рения отмечается значительное увеличение содержаний Mo, Co, Ni, Cu, Zn, U, в меньшей мере – Se, Ag, Sb. Содержания таких элементов, как Ti, Nb, Sr, Rb, возможно, Sc, Ga, Zr, наоборот, несколько снижаются с повышением рениеносности горючих сланцев. Re, Mo, Co, Ni, Cu, Zn, U, в меньшей мере – Se, Ag, Sb можно объединить в ассоциацию и назвать “рениевой ассоциацией”, а Ti, Nb, Sr, Rb, возможно, Sc, Ga, Zr – объединить в другую ассоциацию, с противоположной по отношению к рению и к рениевой ассоциации элементов тенденцией.

Горючие сланцы Кашпирского месторождения в целом более металлоносны и рениеносны, чем Коцебинского месторождения горючих сланцев (Центрально-Коцебинского участка).

Содержания рения и других металлов в изученных горючих сланцах Волжского бассейна сопоставлены с субкларками для черных сланцев по [12]. Концентрации молибдена, никеля, цинка, стронция, иногда кобальта и лития превышают кларки (Mo – в 2–4 раза), остальные элементы близки к ним, или иногда значительно ниже кларковых содержаний.

Полученные результаты показывают, что горючие сланцы Коцебинского месторождения (Центрально-Коцебинского участка) имеют содержания рения на уровне рений-содержащих коренных руд вышеуказанных рудных объектов, но в сравнении со сланцами Кашпирского месторождения рения меньше в среднем в 3 раза.

На Кашпирском месторождении наиболее рениеносными (и металлоносными) оказались горючие сланцы, обладающие повышенным содержанием органического вещества и наименьшей зольностью (33.8 %) (рис. 1).

Органическое вещество в основном представлено коллоальгинитом и бесструктурным витри-

Таблица 1. Содержание рения и других металлов в изученных горючих сланцах Волжского бассейна, г/г, в веществе сланцев (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой)

Объект	Шифр пробы (в скобках – зольность, %)	Re	Li	Sc	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Se	Ag	Sb	Pb	Bi	As
Центрально-Копейнский участок	7 (н/о)	0.026	39.7	11	9.2	86.8	54.3	188	2.8	5	0.12	0.6	14.1	0.2	6.1
	13 (65.2)	0.02	15.9	5.9	4.6	61.3	32	65.4	2.1	3.6	0.07	0.4	8.7	0.1	5.1
	15 (62.0)	0.043	26.6	9.6	8.73	108	69.6	112	2.6	5.9	0.18	0.9	19.9	0.3	10.1
	18 (60.2)	0.041	26	8	7.95	116	54.3	113	2.6	6.1	0.16	0.9	13.6	0.2	10
	19 (51.1)	0.027	11.1	4.4	5.2	89.7	34.3	103	2.1	4.7	0.07	0.7	7.8	<0.1	8.6
	22 (39.7)	0.032	16.5	5.2	6	101	50.4	110	2.3	6.1	0.1	1	12.5	0.1	10.3
Кашпирское месторождение	Среднее	0.032	22.6	7.3	6.95	93.8	49.2	115	2.4	5.2	0.12	0.7	12.8	0.2	8.3
	127-К-I (55.5)	0.088	15.4	4.5	7.55	86.7	62	88.1	2.3	3.8	0.11	0.5	12.3	0.2	6.2
	140-К-II (43.8)	0.079	19.4	5.5	8.59	95.5	81.8	166	2.2	4.8	0.14	0.6	10.6	0.2	6.3
	117-К-III (33.8)	0.17	14.7	5.9	45.6	281	88.6	140	3.1	7.9	0.21	1.2	13	0.2	12.7
	161-К-IV (80.8)	0.048	53	10.8	14.3	128	97.2	262	2.4	6.1	0.14	0.9	8.9	0.2	9.4
Субкладки черных сланцев, по [12] (терригенные и вулканогенно-осадочные)	Среднее	0.096	25.6	6.7	19	147.8	82.4	164	2.5	5.6	0.15	0.8	11.2	0.2	8.6
	Нижние пределы обнаружения	0.005	1	0.2	0.5	1	1	1	0.1	0.1	0.01	0.1	1	0.1	0.5
		0.2 ± 0.1	44 ± 2	14 ± 1	17 ± 2	84 ± 6	100 ± 8	140 ± 20	2.8 ± 0.2 (1.2 ± 0.2)*	6 ± 1.7	1.9 ± 0.3	3.6 ± 0.4	29 ± 2 (17 ± 2)**	1.1 ± 0.8	27 ± 3

Таблица 1. Продолжение

Объект	Шифр пробы, (в скобках – зольность, %)	Ti, %	V	Cr	Ga	Rb	Sr	Mo	Ba	Zr	Nb	Th	U	Y	Σ P3Э
Центральное-Коцебинский уасть	7	0.6	98.5	82.3	10.6	79.1	370	6.4	187	87.8	8.4	8.5	4.7	22.8	122
	13 (65.2)	0.3	67.1	41.9	5	32.5	296	40.1	86.9	42.4	3.7	3.4	3.4	15.7	67
	15 (62.0)	0.5	88.3	61.9	7.5	55.1	276	27.7	156	66.3	5.9	5.7	5	22.3	109
	18 (60.2)	0.4	137	69.4	7.5	51.8	352	26.1	127	63.1	5.8	5.4	5.2	18.7	84
	19 (51.1)	0.2	82.2	37.2	3.8	25	288	56.1	70.4	37	2.8	2.4	4.8	15.8	58
	22 (39.7)	0.3	115	52.9	5.7	36.5	253	65.1	95.7	49.6	4.1	3.8	5.2	17.3	71
Коцебинское месторождение	Среднее	0.4	98	57.6	6.7	46.7	306	36.9	121	57.7	5.1	4.9	4.7	18.8	85
	127-К-I (55.5)	0.3	81.7	44.4	5.6	36.4	292	68.2	161	61.8	4.01	4.3	3.9	14.6	71
	140-К-II (43.8)	0.3	67.4	48.3	5.5	30.4	170	84.9	107	54.6	3.29	4.2	7.8	19.7	81
	117-К-III (33.8)	0.3	93.3	49.8	4.7	29.5	183	143	158	48.2	3.53	3.5	10.9	23.7	97
	161-К-IV (80.8)	0.5	103	109	8.7	49.4	260	7.3	113	91.6	6.75	7.1	18.5	27.9	143
Нижние пределы обнаружения	Среднее	0.4	86.4	62.9	6.1	36.4	226	75.8	112	64.1	4.4	4.8	10.3	21.5	98
	Среднее	0.001	2.5	1.0	0.1	2	1	0.6	3	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1	0.005-0.01
Субкларки углеродистых сланцев, по [12] (терригенные и вулканогенно-осадочные)		0.4±0.01	200 ± 10	100 ± 7	20 ± 1	93 ± 9	200 ± 10	18 ± 3	560 ± 60	150±10	12 ± 1	7.4 ± 0.6	14 ± 3	29 ± 1	–

*В карбонатных;
**В кремнистых.

Таблица 2. Среднее содержание рения и других металлов в черных сланцах, г/т

Бассейн	Ценные металлы в черных сланцах													
	Re	Mo	U	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sb	Ge	V	Ba	Ti, %	Sc
Волжский	0.057 (0.3)	52.5 (2.9)	7.0 (0.5)	11.7 (0.7)	115 (1.4)	101 (1.0)	135 (1.0)	0.13 (0.1)	0.77 (0.2)	2.4 (0.9)	93±4 (0.5)	126 (0.2)	0.4 (1)	7.1 (0.5)
Прибалтийский, по [2]	0.14 (0.7)	183 (10)	227 (16)	14.2 (0.8)	133 (1.6)	115 (1.2)	763 (5.5)	0.17 (0.1)	7.4 (2.1)	1.5 (0.5)	808 (4.0)	320 (0.6)	0.3 (0.75)	8.1 (0.6)

Примечание. В скобках – кларк концентрации по отношению к значениям субкларков по [12].

нитом, от темно-красного до красно-оранжевого цвета, микроспоры единичны. Характерна полосчатая текстура, чередование органического вещества с минеральной массой (глина). Рудная минерализация представлена хаотично рассеянным пиритом. Петрографический тип сланца можно назвать коллоальгинито-витринито-во-глинистым.

В образце 161-K-IV с меньшим содержанием рения (в 3 раза) основная органическая масса сложена темно-коричневым витринитом с многочисленными включениями детрита (рис. 2). Зольность сланца составляет 80.8 %. Неорганическая часть неоднородна, сложена преимущественно глинистыми минералами и карбонатами, их значительно больше, чем в обр. 117-K-III. Петрографический тип горючего сланца, по [5], глинисто-известковый коллоальгинитовый.

Поскольку петрографическое исследование показало наибольшее количество органического вещества в образце 117-K-III с наибольшим содержанием рения (0.17 г/т), это позволяет рассматривать ОВ концентратом рения, и, возможно, ряда других металлов, образующих “рениевую ассоциацию” (Mo, U, Co, Ni, Cu, Zn, возможно, Se, Ag, Sb).

Элементы-антагонисты по отношению к рению (Ti, Nb, Sr, Rb, возможно, Sc, Ga, Zr), снижающие свои содержания при увеличении концентраций рения в горючих сланцах, видимо, больше тяготеют к их минеральной, терригенной части.

В сравнении с диктионемовыми сланцами Прибалтийского палеобассейна [2] изученные волжские сланцы в целом значительно менее рениеносны и металлоносны (на молибден, уран, ванадий, цинк, а также барий, рубидий, цирконий (табл. 2)). Исключением является стронций, его почти в 4 раза больше в волжских сланцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представляется, что наиболее перспективными на рений (и сопутствующие ему металлы) являются сланцы Кашпирского месторождения и сланцы Ульяновского месторождения в соответствии с единичными данными по рению (0.08 г/т) по разрезу Городищи [11]. Вероятно, в западной части Волжского бассейна горючих сланцев больше рения и сопутствующих ему эле-

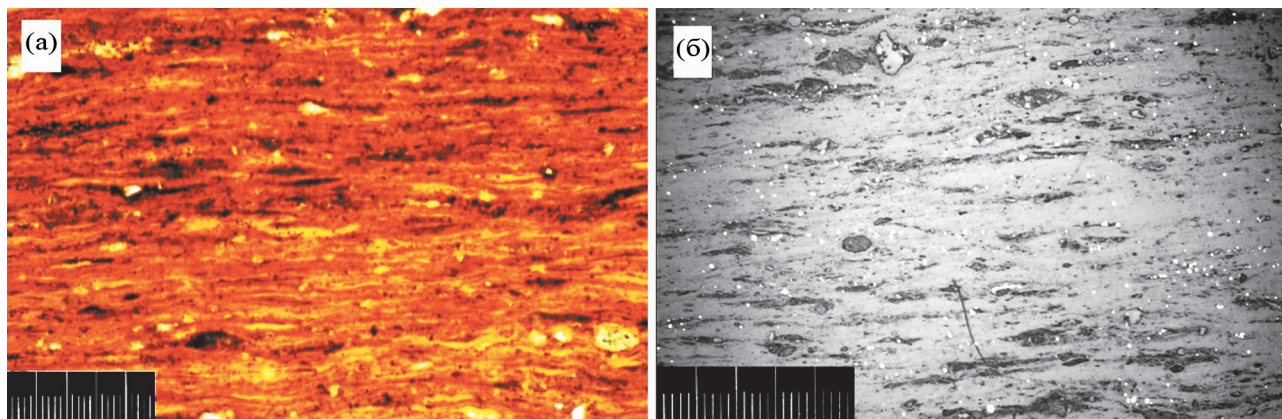


Рис. 1. Петрографический состав горючего сланца Кашпирского месторождения с повышенным содержанием органического вещества. Обр. 117-К-III. а – в проходящем свете (шлиф), б – в отраженном (аншлиф). Разные участки. Цена деления линейки 0.01 мм.

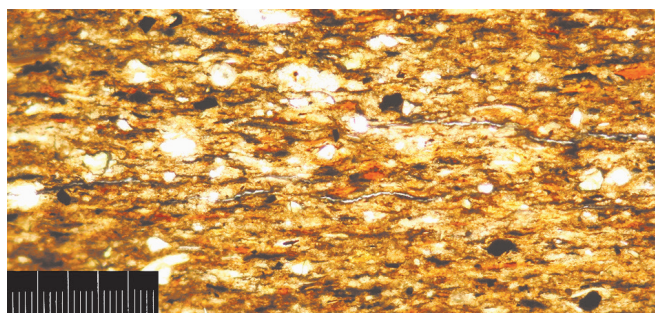


Рис. 2. Петрографический состав высокозольного горючего сланца Кашпирского месторождения. Обр. 161-К-IV. Фото в проходящем свете в шлифе. Цена деления линейки 0.01 мм.

ментов. Предполагается [1, 2], что источником рения послужил древний вулканизм вблизи региона осадконакопления, или рений выносился из вулканических пород области сноса при их выветривании. Указанные месторождения находятся ближе к области сноса вулканических пород Воронежского щита.

Органическое вещество горючих сланцев выступает концентратором рения и, возможно, Мо, U из “рениевой ассоциации”. Предпочтительным петрографическим типом сланцев для концентрации в них рения является коллоальгинито-витринитово-глинистый тип.

В сравнении с диктионемовыми сланцами Прибалтийского палеобассейна [2] волжские сланцы в целом значительно менее рениеносны и металлоносны. Однако они, в сравнении с известными типами промышленных руд [6], все же могут рассматриваться в качестве потенциально рениеносных.

Для окончательного заключения о перспективности волжских сланцев на рений необходимо дальнейшее расширенное аналитическое исследование горючих сланцев, предпочтительно в западной части Волжского бассейна.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны В.Н. Илясову (ООО “Перелюбская горная компания”) за предоставление каменного материала по Центрально-Котцебинскому участку и консультации, зав. углепетрографической лабораторией ФГБУ “Институт Карпинского” Г.М. Волковой (консультации).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вялов В.И., Балахонова А.С., Ларичев А.И., Богомолов А.Х. // Вестн. Моск. Ун-та. Геология. 2013. Серия 4. № 2. С. 63.
2. Вялов В.И., Ларичев А.И., Балахонова А.С. // Региональная геология и металлогения. 2013. № 55. С. 87.
3. Вялов В.И., Балахонова А.С., Гамов М.И., Попов Ю.В., Наставкин А.В. // Руды и металлы. 2013. № 6. С. 14.
4. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2010. № 5. С. 19.
5. Гинзбург А.И. Атлас петрографических типов горючих сланцев. Л.: Недра, 1991. 116 с.
6. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. На 01.01.2019 г. Вып. 28. Рассеянные элементы. Глава 7. Рений. М.: ФГБУ Российский

- федеральный геологический фонд, 2019. С. 28–31.
7. Илясов В.С., Староверов В.Н., Воробьева Е.В., Решетников М.В. // Известия Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Науки о Земле. 2017. Т. 17. Вып. 3. С. 165.
 8. Наумов Б.Е. // Тр. ИЭиУ. 2006. Вып. 4. Таллин: СИЭУ. С. 125.
 9. Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2015. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 2, p. 109.
 10. Овчинников Л.Н. Примерная геохимия. М.: Недра, 1990. 348 с.
 11. Самойлов А.Г., Енгальцев С.Ю., Зозырев Н.Ю., Щенетов Д.А., Илясов В.Н. // Региональная геология и металлогения. 2018. № 75. С. 67.
 12. Ketris, M.P., Yudovich, Y.E. International Journal of Coal Geology/ 2009. V. 78 No 2. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>

Rhenium and Related Valuable Metals in the Oil Shales of the Volga Basin

V. I. Vyalov^{1, 2, *}, T. A. Dyu^{2, **}, A. V. Nastavkin^{2, ***}, E. P. Shishov^{1, ****}

¹*Federal State Budgetary Enterprise "A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute" (FGBU Karpinsky Institute),
Saint-Petersburg, 199106 Russia*

²*Southern Federal University (SFedU), Rostov-on-Don, 344006 Russia*

*e-mail: Vladimir_Vyalov@karpinskyinstitute.ru

**e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

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

****e-mail: Evgeny_Shishov@karpinskyinstitute.ru

The results of study of the content of rhenium and other valuable metals in the oil shales of the Volga basin are presented. The new data on precise determination of Re, Co, Ni, Cu, Zn, U and other metals by inductively coupled plasma mass spectrometry have been published. The content of the studied metals were compared with clarks in carbonaceous shales. The association of metals with rhenium (Mo, U, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Sb) has been isolated in oil shales. The organic matter of oil shales acts as a rhenium concentrator, and apparently Mo, U. The preferred petrographic type of oil shales for the concentration of rhenium in them is the colloalginite-vitrinite-clay type. The rhenium-bearing and metalliferous content of the Volga shales is compared with the contents of rhenium and a number of other valuable metals in dictyonema shales of the Baltic sedimentary basin.

Keywords: oil shales, rhenium, valuable metals, Volga basin, containing a metallic elements

УДК 662.71/.74

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА И АНТРАЦИТА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА ЛИТИЯ

© 2024 г. А. Н. Лопанов*, Е. А. Фанина**

ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

*e-mail: alopanov@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии проведены исследования смесей графита и антрацита с карбонатом лития в атмосфере аргона и на воздухе. Установлено, что в интервале температур 100–500°C в аргоне происходит более сильная потеря массы, чем на воздухе. Указанное явление обусловлено удалением соединений кислорода с углеродом. На воздухе происходят конкурирующие процессы — образование соединений кислорода с углеродом, углем и десорбция кислородсодержащих веществ. Проведено сопоставление тепловых эффектов по кривым ДСК и гравиметрии для систем графит — карбонат лития в аргоне, на воздухе. Установлено, что до 700°C в продуктах реакции мольное соотношение оксидов углерода (IV; II) можно оценить на уровне 10 : 1. Эндотермические эффекты плавления карбоната лития в атмосфере аргона для смесей графита и антрацита с карбонатом лития наблюдали при 732 и 727°C соответственно. На воздухе пики эндотермических эффектов не соответствуют кривым поглощения теплоты в аргоне. Даны наиболее вероятные объяснения наблюдаемых эффектов — наличием фаз карбоната и оксида лития; проявлением растянутого характера предпереходной области карбоната лития. Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии установлено, что выгорание углеродной фазы при 500°C в графите, антраците не приводит к существенному изменению межплоскостных расстояний в карбонате лития.

Ключевые слова: дифференциально-сканирующая калориметрия, антрацит, графит, карбонат лития, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0023117724010058 EDN: OPXUBM

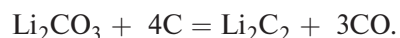
ВВЕДЕНИЕ

Реакции между углеродными веществами и карбонатом лития имеют прикладное значение в химии, например при синтезе карбида лития [1], поэтому химические превращения углеродных материалов в присутствии карбоната лития исследовали неоднократно. Так, высокое качество антрацитов (низкая зольность) позволяет использовать его в значительно большей мере для получения таких продуктов как термоантрацит и карбидов различных металлов [2].

В конце XX—начале XXI века возрастает интерес к исследованию природы, механизма процессов взаимодействий в системе углерод—карбонат лития, что связано с созданием литий-углекислотных, литий-воздушных электрохимических систем [3–5]. Понимание процессов разложения карбоната лития в присутствии углерода является ключевым не только для улучшения характеристик литиевых аккумуляторов, но и для выясне-

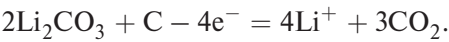
ния природы процессов, строения угольного вещества. Так, Li_2CO_3 имеет низкую электрическую проводимость и в батареях $\text{Li}-\text{O}_2$ —углерод происходят побочные реакции образования карбоната лития, поверхностных соединений углерода с кислородом, которые пассивируют поверхность электрода, что приводит к выходу электрохимической системы из строя [6]. Таким образом, авторы работы [7] называют карбонат лития на поверхности угольного электрода “ахиллесовой пятой” электрохимической системы.

Впервые реакцию между углеродом и карбонатом лития исследовал Муассан (Henri Moissan) в 1896 г., что отмечено в обзорных исследованиях [8], который нагревал смесь древесного угля и сахара, карбоната лития в электрической печи [9]. Формальную схему процесса с образованием оксида углерода (II) и карбида лития записывали в следующем виде:

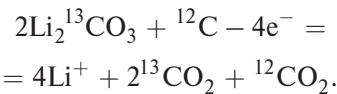


Указанная формальная схема представлена во многих изданиях и поисковых системах [10–13], но в монографии А.П. Александрова, посвященной атомному проекту СССР, в формальной схеме взаимодействия углерода и карбоната лития указано образование карбида лития и оксида углерода (IV) – CO₂ [14]. Авторы подробно изучали реакцию и отметили, что вследствие неоднородности получаемых продуктов предпочтителен синтез карбида лития при взаимодействии металлического лития с углеродными веществами. Дальнейшие исследования показали, что при температурах 800–900°С образуется целая гамма продуктов – Li₄C, Li₆C₂, Li₈C₃, Li₆C₃, Li₄C₃, Li₄C₅, и интеркаляционные соединения лития в графите LiC₆, LiC₁₂ и LiC₁₈ [15].

Выяснение природы взаимодействия графита с карбонатом лития проводили электрохимическими методами, снимая вольт-амперные кривые композитов в неводных растворителях [16]. Общая формальная схема полуреакции с потенциалом полувольтны 2.8 В представлена следующим уравнением:



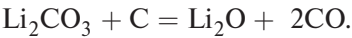
Применяя изотоп углерода ¹³C, входящего в карбонат лития, установили, что процесс взаимодействия может протекать достаточно сложно и зависит от соотношения карбоната лития и графита в системе:



Карбонат лития разлагается не только на углекислый газ, но происходит образование оксида углерода (II). Образующийся кислород (радикал кислорода “синглет”) в электрохимическом процессе атакует углеродный субстрат с образованием как углекислого газа, так и оксида углерода (II). В зависимости от соотношения углерода и карбоната лития изотопный состав оксида углерода (IV) может быть намного выше 2 : 1, потому что углерод ¹²C не превращается в достаточное количество

¹²CO₂. Следовательно, разложение Li₂CO₃ в комбинации с графитом – достаточно сложный процесс и не всегда соответствует простой реакции со стехиометрическими числами 2 : 1.

В монографиях [10, 13], поисковых системах можно найти формальные схемы взаимодействия карбоната лития с углеродом (кокс), в которых показаны продукты реакции при 800°С – оксид лития и оксид углерода (II):



Анализируя результаты исследований, отметим, что выяснение природы взаимодействия углерода с карбонатом лития остаются предметом дискуссий вплоть до настоящего времени, поэтому указанные исследования актуальны. Несмотря на многочисленные работы по изучению реакций углерода с карбонатом лития, указанные процессы практически не исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Эти системы могут использоваться при создании композитов в энергетике и выяснении природы строения угольного вещества, поэтому цель работы – исследование взаимодействий графита, антрацита в присутствии карбоната лития методом ДСК при нагревании в атмосфере аргона и на воздухе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали коллоидный графит “С-1”, низкотемпературный антрацит Донецкого бассейна, карбонат лития квалификации «химический чистый». Характеристики исследованных углеродных веществ представлены в табл. 1. Для проведения исследований смешивали порошки углей с карбонатом лития в соотношении 1 : 1 (мас.), средняя дисперсность карбоната лития и графита составляла 3–5 мкм, антрацита – 10–15 мкм.

Термический анализ (ДСК) проводили с помощью синхронного анализатора “STA 449 F1

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованного угля и графита

Уголь, графит	Пласт, символ, марка угля, графита	Технический и элементный анализ*, %				
		A ^c	C ^r	S ^c	N ^r + O ^r	H ^r
А	Фоминской, h8, шахта “Прогресс”, Торезантрацит	3.7	92	0.18	1.4	1.2
Графит	Завальевское месторождение, С-1	<0.1	99.1**	–	Остальное	–

*Содержание углерода, серы, азота, водорода даны в пересчете на уголь без золы.
** Заявлено производителем.

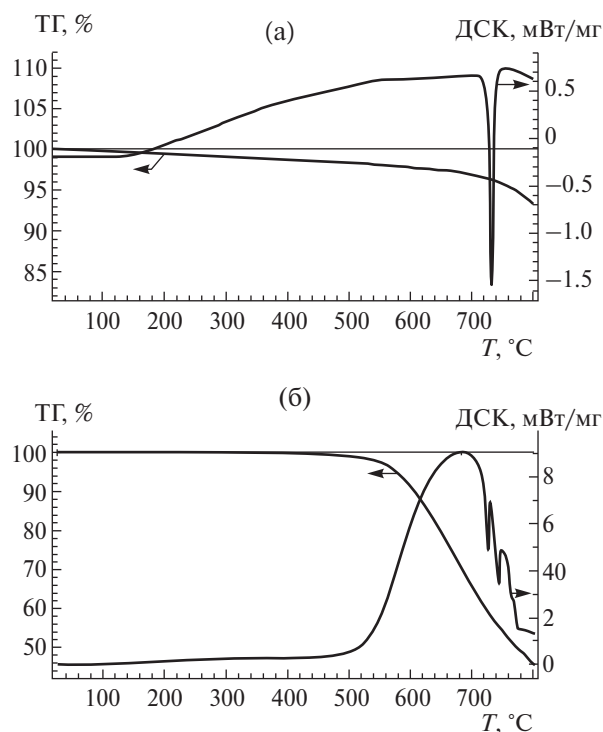


Рис. 1. Кривые ДСК графита и карбоната лития (1 : 1 мас.) в атмосфере аргона (а) и на воздухе (б).

Jupiter». Чувствительность прибора по гравиметрии (ТГ) составляла 0.025 мкг. Измерения проводили в атмосфере аргона и на воздухе в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости нагрева образцов $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Проводили коррекцию полученных кривых по ДСК и ТГ. При проведении коррекции в держателе образца находился тигель без вещества.

Изучение строения кристаллической решетки исходных веществ и углеродных материалов проводили с использованием дифрактометра «ДРОН-3» по методу порошковых дифрактограмм (метод Дебая–Шерера) в интервале двойных углов $4\text{--}56^\circ$. Обработка результатов производилась с помощью ЭВМ и программного обеспечения «*DifWin 1, PDWin*», пакета программ «*Crystallographica*».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые ДСК графита и карбоната лития в атмосфере инертного газа аргона и на воздухе в интервале температур $20\text{--}800^\circ\text{C}$. Следует отметить отличия кривых потери массы от температуры (ТГ, %: T , $^\circ\text{C}$) в атмосфере аргона и в присутствии кислорода воздуха в интервале температур $100\text{--}700^\circ\text{C}$. Учтем, что при

данных температурах карбонат лития практически не разлагается. Как правило, в аргоне происходит плавная потеря массы, достигающая $3\text{--}4\%$ при 700°C . На воздухе потеря массы образцов начинается с 500°C и при 800°C происходит полное выгорание графита. Остаточная масса достигает 45% , что позволяет сделать вывод — при 800°C около 5 мас. % карбоната лития разложилось при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученные результаты можно объяснить на основе исследований, в которых показано, что при термических превращениях углеродных веществ (графита, других углей) необходимо учитывать наличие кислорода в структуре углерода, как в виде соединений внедрения, так и адсорбированной форме (поверхностные функциональные группы различной природы) [17]. Согласно указанным исследованиям, производители различных товарных форм графита, указывая на содержание углерода $99\text{--}99.99$ мас. %, не учитывают содержание кислорода, которое в зависимости от степени дисперсности графита может составлять $1\text{--}4$ мас. %. В активированных углях содержание кислорода может превышать 10 мас. %. Таким образом, в атмосфере аргона происходит десорбция поверхностных функциональных групп и соединений внедрения, содержащих кислород. На воздухе происходят конкурирующие процессы — десорбция кислородных соединений углерода в виде оксидов и образование новых поверхностных и соединений внедрения графита и кислорода — поэтому потеря массы графита происходит при температурах свыше 500°C , когда начинает превалировать процесс сгорания углерода.

Для оценки природы веществ, образующихся при нагревании графита и карбоната лития в аргоне, провели анализ тепловых эффектов и сопоставили их с величинами потери массы графита. Так, количество теплоты, выделяющейся в интервале температур $200\text{--}700^\circ\text{C}$, равно 8.2 Дж (рис. 1). Потеря массы графита составила 0.27 мг ($2.25 \cdot 10^{-5}$ моль). Энтальпия сгорания графита равна -393.51 кДж/моль [18], поэтому при сгорании $2.25 \cdot 10^{-5}$ моль графита должна выделиться теплота 8.8 Дж. Вероятно, некоторая часть продуктов реакции содержит примеси оксида углерода (II). Измеряя площадь кривых ДСК, определяя количество выделенной теплоты, можно рассчитать, что соотношение оксида углерода (IV) к оксиду углероду (II) находится на уровне $10 : 1$ (моль).

При сгорании графита в смеси на воздухе в интервале температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$ масса сгоревшего графита составила 2.51 мг, поэтому, если проис-

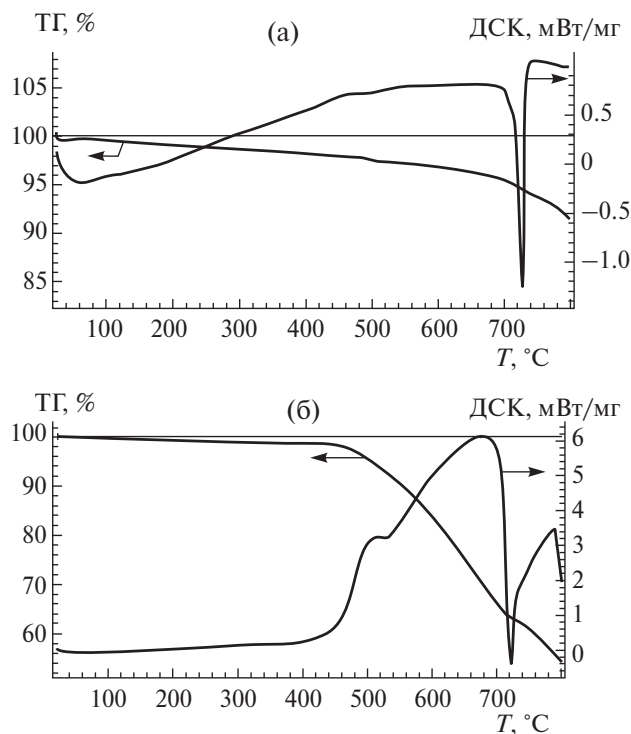


Рис. 2. Кривые ДСК антрацита и карбоната лития (1 : 1 мас.) в атмосфере аргона (а) и на воздухе (б).

ходит образование оксида углерода (IV), должна выделяться теплота 82.3 Дж. В действительности, выделилось 77.5 Дж, поэтому можно сделать вывод, что в продуктах реакции содержится оксид углерода (II). Примерное соотношение оксидов углерода оценивается на уровне 10 : 1, так же, как и в случае нагрева смеси в атмосфере аргона.

В атмосфере аргона для смеси графит–карбонат лития при температуре 732 $^{\circ}\text{C}$ наблюдали

эндотермический эффект, сопровождающийся плавлением карбоната лития – смесь вспучивалась, начиналось разложение карбоната лития с образованием оксида углерода (IV). Температура плавления карбоната лития при 735 $^{\circ}\text{C}$ отмечена в монографии [10]. Максимум теплоты сгорания графита наблюдали при температуре 682 $^{\circ}\text{C}$.

На воздухе, когда происходит интенсивное выгорание углерода, получен неожиданный результат – наблюдали два эндотермических эффекта при температурах 725; 743 $^{\circ}\text{C}$. Вероятно, указанные эндотермические эффекты соответствуют температуре плавления карбоната лития и последующим плавлениям образующегося оксида лития Li_2O в расплаве карбоната лития. Добавки оксида лития способствуют снижению температур плавления смеси, несмотря на высокую температуру плавления оксида лития – 1570 $^{\circ}\text{C}$ [18]. Второе возможное объяснение эндотермических эффектов обусловлено наличием предпереходной области в карбонате лития [19]. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в карбонате лития. Установлено, что в кристаллическом карбонате Li_2CO_3 структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер и на воздухе возможно плавление фазы предпереходной области.

Следует отметить, для более точного объяснения природы указанных эндотермических превращений необходимы дальнейшие исследования вследствие сложности протекающих процессов – в системе одновременно происходит выгорание графита с образованием оксидов

Таблица 2. Межатомные расстояния по рефлексам РФА в кристаллах карбоната лития и в смеси графит, антрацит–карбонат лития после прокаливании при 500 $^{\circ}\text{C}$ в интервале двойных углов 21 $^{\circ}$ –50 $^{\circ}$

№	Межатомные расстояния, нм		
	карбонат лития	карбонат лития – графит	карбонат лития – антрацит
1	0.4181	0.4171	0.4175
2	0.3809	0.3605	0.3801
3	0.3043	0.3038	0.3042
4	0.2926	0.2926	0.2925
5	0.2823	0.2821	0.2823
6	0.2633	0.2632	0.2637
7	0.2495	0.2492	0.2493
8	0.2436	0.2437	0.2435
9	0.2281	0.2280	0.2280
10	0.2085	0.2035	0.2087
11	0.1871	0.1873	0.1870

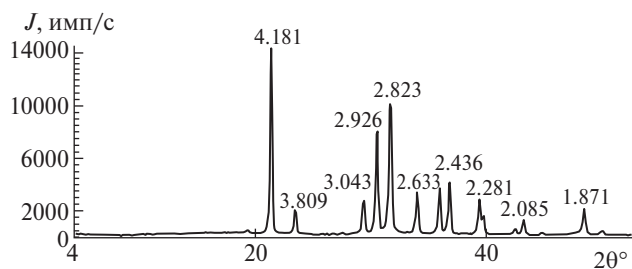


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма карбоната лития.

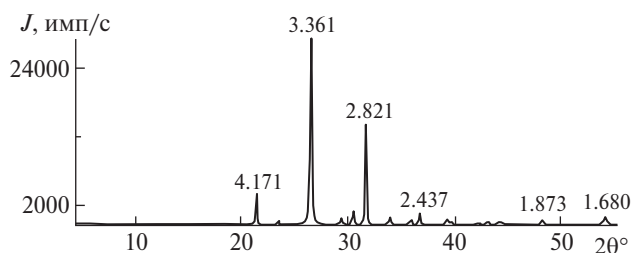


Рис. 4. Порошковая рентгеновская дифрактограмма смеси графита и карбоната лития ($T = 500^\circ\text{C}$).

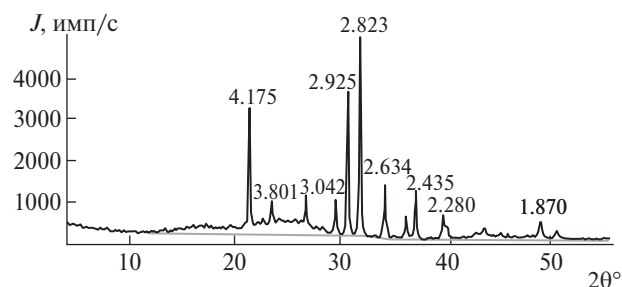


Рис. 5. Порошковая рентгеновская дифрактограмма смеси антрацита и карбоната лития ($T = 500^\circ\text{C}$).

углерода, плавление карбоната лития, разложение карбоната лития.

Подобные результаты получены и для смесей антрацита и карбоната лития, рис. 2. В атмосфере аргона кривые потери массы — температура имеют более сильный наклон, что указывает на процессы десорбции соединений, содержащих кислород, но процесс осложняется выходом летучих продуктов.

В связи с выходом летучих продуктов при нагреве смеси антрацита и карбоната лития провести анализ теплоты выделения по компонентам крайне затруднительно — можно оценить только общие тепловые эффекты. Кривые ДСК имеют существенные отличия по природе процессов в атмосфере аргона и на воздухе, рис. 2. Так, если для смеси графит—карбонат лития в аргоне кри-

вая плавления карбоната лития (рис. 1, а) имеет симметричную форму, то для смеси антрацит—карбонат лития кривая ДСК имеет характерный изгиб при температуре 705°C , а максимум температуры плавления смещается в область более низкой температуры — 727°C (рис. 2, а). Возможно, наличие сгорающей органической компоненты способствует снижению температуры плавления и началу разложения карбоната лития, что отмечено в работе Муассана — он добавлял сахарозу в смесь древесного угля и карбоната лития при получении карбида металла [8]. В атмосфере кислорода воздуха можно выделить экзотермический пик выгорания органической фазы антрацита при 516°C — это соответствует потере массы около 8%. Далее происходит сгорание углеродной компоненты — экзотермический эффект при 675°C . Кривая плавления карбоната лития не симметрична и смещена в область более низкой температуры — 722°C . Если предположить наличие предпереходной области, то для смесей карбонат лития — антрацит растянутый характер предпереходной области обуславливает наличие двух эндотермических эффектов при 722 ; 790°C .

Как отмечено, начало потери массы смесей антрацита, графита с карбонатом лития наблюдали при температурах свыше 500°C , поэтому выдерживали смеси при 500°C в течение 1 ч, снимали порошковые рентгеновские дифрактограммы (РФА). На рис. 3–5 приведены кривые РФА порошков карбоната лития, смеси графита, антрацита с карбонатом лития после температурной обработки 500°C .

Для карбоната лития набор сильных рефлексов на дифрактограмме образца соответствует карбонату лития с моноклинной структурой ($a = 8.359 \text{ \AA}$, $b = 4.977 \text{ \AA}$, $c = 6.194 \text{ \AA}$, $\beta = 114.72^\circ$) по карточке базы данных PDF-2 [00-022-1141]. Межплоскостные расстояния в карбонате лития после прокаливания меняются незначительно, табл. 2. Наличие сильных рефлексов графита и слабых антрацита свидетельствует о присутствии указанных веществ, поэтому на кривых РФА возможно незначительное изменение межплоскостных расстояний.

ВЫВОДЫ

Проведены термогравиметрические исследования смесей графита и антрацита с карбонатом лития в атмосфере аргона и на воздухе. В диапазоне температур 100 – 500°C в аргоне происходит более сильная потеря массы, что обусловлено

удалением соединений кислорода с углеродом. На воздухе происходят образование соединений кислорода с углеродом и углем, а также десорбция кислородсодержащих веществ.

Проведено сравнение тепловых эффектов по ДСК для систем графит–карбонат лития в аргоне, на воздухе с результатами гравиметрии. Показано, что до 700°C в продуктах реакции мольное соотношение оксидов углерода CO_2 :CO можно оценить на уровне 10 : 1.

Установлены эндотермические эффекты плавления карбоната лития в атмосфере аргона для смесей графита и антрацита с карбонатом лития при 732°C; 727°C соответственно. На воздухе эндотермические эффекты наблюдали при 725, 743; 722, 790°C. Объяснения наблюдаемых эффектов заключаются в наличии фаз карбоната и оксида лития, а также проявлением растянутого характера предпереходной области карбоната лития.

С использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии показано, что выгорание углеродной фазы при 500°C в графите, антраците не приводит к значительному изменению межплоскостных расстояний в карбонате лития.

Проект Пр7/22 в рамках реализации Программы развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2021–2030 гг. “Приоритет 2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия. 1968. С. 65.
2. Дикопенко Е.Я., Козловский Е.Л. Минерально-сырьевая база углей Восточного Донбасса. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ. 2003. 264 с.
3. Kaufman L.A., McCloskey B.D. // Chem. Mater. 2021. V. 33. P. 4170.
4. Renfrew S.E. & McCloskey B.D. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 17853.
5. Ottakam Thotiyl M.M., Freunberger S.A., Peng Z.Q., Bruce P.G. // J. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 494.
6. Jian Qin, Yan Liu, Xifei Li, Linlin Fan, Shufeng Li, Hirbod Maleki Kheimeh Sari and Jian Qin A. // Frontiers in Chemistry. 2019. V. 7. P. 15.
7. Zhiwei Zhao, Jun Huang, Zhangquan Peng. // Angew. Chem. Int. 2018. V. 57. P. 3874.
8. Abegg R., Auerbach F., Koppel I. // “Handbuch der inorganischen Chemie”. Verlag von S. Hirzel. 1908. V. 2. Pt. 1. P. 146.
9. Big Chemical Encyclopedia. [Электронный ресурс]. URL: https://chempedia.info/info/lithium_carbide/. 2012. P. 77. (дата обращения: 27.06.2023).
10. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия. 1970. С. 45.
11. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии / Пер. с англ. К.А. Новосельцева; под ред. чл.-кор. АН СССР А.Ф. Капустинского. Москва: Изд-во иностр. лит., 1954. 422 с.
12. Неорганические синтезы. Сборник 1. Пер. с англ. Е.А. Терентьевой; под ред. Д.И. Рябчикова. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 190 с.
13. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. Литий, его химия и технология. М.: ИГУИАЭ, 1960. 200 с.
14. Александров А.П. // Физико-технические проблемы атомного проекта СССР. Собрание научных трудов в 5 томах. Изд-во: Наука, 2010. Т. 2. С. 285.
15. Ruschewitz U., Pottgen R. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1999. V. 625. Issue 10. P. 1599.
16. Deqing Cao, Chuan Tan & Yuhui Chen // Nature Communications. 2022. V. 13. P. 3.
17. Лопанов А.Н., Фанина Е.А., Нестерова Н.В. // ХТТ. 2021. № 2. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S0023117721020055>. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 2, p. 105. <https://doi.org/10.3103/S0361521921020051>]
18. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. Изд-во Химия. Ленингр. отд-е, 1978. 392 с.
19. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 755.

Thermal Transformations of Graphite and Anthracite in the Presence of Lithium Carbonate

A. N. Lopanov*, E. A. Fanina**

Shukhov BSTU, Belgorod, 308012 Russia

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

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

The method of differential scanning calorimetry was used to study mixtures of graphite and anthracite with lithium carbonate in an argon atmosphere and in air. It was found that in the temperature range of 100–500°C, a stronger mass loss occurs in argon than in air. This phenomenon is caused by the removal of oxygen compounds with carbon. Competing processes take place in the air – the formation of oxygen compounds with carbon, coal and desorption of oxygen-containing substances. A comparison of thermal effects on the curves of DSC and gravimetry for graphite–lithium carbonate systems in argon, in air is carried out. It was found that up to 700°C in the reaction products, the molar ratio of carbon oxides (IV; II) can be estimated at 10 : 1. Endothermic effects of lithium carbonate melting in an argon atmosphere for mixtures of graphite and anthracite with lithium carbonate were observed at 732°C and 727°C, respectively. In air, the peaks of endothermic effects do not correspond to the heat absorption curves in argon. The most probable explanations of the observed effects are given – the presence of phases of carbonate and lithium oxide; the manifestation of the stretched nature of the pre-transition region of lithium carbonate. By the method of powder X-ray diffractometry, it was found that the burnout of the carbon phase at 500°C in graphite, anthracite does not lead to a significant change in the interplane distances in lithium carbonate.

Keywords: differential scanning calorimetry, anthracite, graphite, lithium carbonate, X-ray phase analysis

УДК 662.739

ВЛИЯНИЕ ТОРРЕФИКАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ ИЗ БИОМАССЫ И ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

© 2024 г. Я. Д. Пудова*, В. А. Синельщиков**, Г. А. Сычев***

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, 125412 Россия

*e-mail: pudova.y.d@mail.ru

**e-mail: sinelshchikov@mail.ru

***e-mail: george.sytchev@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Рассмотрено влияние процесса торрефикации на характеристики бинарных смесевых топлив, состоящих из растительной биомассы и высокозольных углеродсодержащих отходов техногенного происхождения. Показано, что за счет торрефикации можно компенсировать уменьшение теплоты сгорания смесевого топлива, связанное с добавкой высокозольного компонента. Предложен критерий для выбора режима торрефикации и получено соответствующее аналитическое выражение, позволяющее рассчитать минимально допустимое содержание биомассы в топливной смеси. Указанное выражение может быть использовано применительно к смесевым топливам из различных видов растительной биомассы и высокозольных углеродсодержащих отходов. Представлены количественные данные, демонстрирующие улучшение гидрофобных свойств смесевых топлив в результате торрефикации.

Ключевые слова: биомасса, углеродсодержащие отходы, торрефикация, смесевое топливо

DOI: 10.31857/S0023117724010061 EDN: OPTNWE

ВВЕДЕНИЕ

Постоянный рост отвалов золошлаковых отходов (ЗШО), образующихся на угольных тепловых электростанциях, является существенным фактором, приводящим к загрязнению окружающей среды. Площади, занимаемые ЗШО в РФ, составляют более 22 тыс. га, а количество накопленной золы превышает 1.5 млрд т и ежегодно увеличивается примерно на 26.6 млн т [1]. В рамках Энергетической стратегии, утвержденной Правительством РФ в июне 2020 г., поставлена задача к 2035 г. — увеличить объемы утилизации ЗШО до 50% от ежегодно образующихся. В настоящее время этот показатель в РФ не превышает 10%, в то время как в странах Евросоюза в 2016 г. он составлял 94%, в Китае — 70%, в США — 56%, а в Японии — 100% [2]. Главными потребителями ЗШО являются строительная промышленность (производство цемента, бетона, сорбентов), сельское хозяйство (рекультивация земель) и горно-строительная отрасль (ликвидация горных выработок) [2, 3]. Основным фактором, препятствующий более широкому вовлечению ЗШО в хозяйственный

оборот, — относительно высокое содержание несгоревшего углерода, связанное с недожогом топлива. В ряде случаев этот показатель может достигать до 25%, в то время как для использования ЗШО в строительной промышленности он не должен превышать 5%. Прямое дожигание углерода, содержащегося в ЗШО, представляется экономически нецелесообразным. Применение различных методов обогащения ЗШО позволяет получать углеродный концентрат (УК) с содержанием углерода вплоть до 65–70% и использовать его для повторного сжигания в качестве котельного топлива [4]. Совместное сжигание ЗШО с биомассой [5] можно рассматривать как альтернативный и более дешевый вариант их утилизации, что, с одной стороны, дает возможность использовать энергетический потенциал ЗШО, а с другой — при условии достаточного полного выгорания углерода позволяет применять оставшуюся золу в строительной индустрии.

Следует отметить, что совместное сжигание угля и биомассы рассматривается как весьма перспективный способ, дающий возможность

Таблица 1. Характеристики исходного сырья (*) и биомассы, торрефицированной при различных температурах, в расчете на сухое состояние

Вид сырья и T_i	A , мас. %	Элементный состав, мас. %					δt	M_{vp}	C_f	Q , МДж/кг
		С	Н	N	S	О	мас. %			
ДО*	0.54	48.84	6.17	0.06	0.12	44.27	—	78.1	21.36	18.10
ДО 240°C	0.60	53.72	6.47	0.13	0.05	39.03	9.6	75.8	23.6	20.63
ДО 270°C	0.69	56.52	6.44	0.16	0.04	36.15	21.9	71.8	27.51	21.86
ДО 300°C	0.82	62.12	6.11	0.19	0.03	30.73	34.3	66.7	32.48	24.01
ЛП*	2.5	49.96	6.54	0.56	0.17	40.27	—	77.2	20.3	19.31
ЛП 240°C	2.93	56.21	6.37	0.88	0.16	33.45	14.6	73.3	23.77	21.99
ЛП 270°C	3.47	59.69	6.65	1.00	0.15	29.04	27.9	68.6	27.93	23.94
ЛП 300°C	4.64	70.23	5.08	1.16	0.26	18.63	46.1	57.7	37.66	27.04
ЗШО*	85.2	12.62	0.05	0.16	0.20	1.77	—	5.8	9.0	4.16
УК*	61.07	38.0	0.08	0.58	0.22	0.05	—	2.4	36.53	12.98

снизить вредное воздействие угольной энергетики на окружающую среду [6–10] и использовать в энергетических целях низкосортные угли [11]. Целесообразность совместного сжигания угля и твердого биотоплива подтверждается и экономическими оценками, согласно которым инвестиционные затраты в расчете на 1 кВт установленной мощности на строительство ТЭЦ, использующих в качестве топлива только биомассу, на порядок превышают инвестиционные затраты в расчете на 1 кВт выработанной мощности, необходимые для перевода действующих угольных электростанций на совместное сжигание угля и биомассы [12].

Использование смесового топлива, состоящего из торрефицированной биомассы и угля, дает дополнительные преференции при его сжигании как в котлах с ЦКС, так и в пылеугольных котлах. В последнем случае важным фактором является то, что торрефикация (нагрев в инертной газовой среде до температур порядка 300°C) позволяет не только повысить теплоту сгорания и улучшить гидрофобные свойства твердого биотоплива [13, 14], но и существенно снизить затраты на его размалывание и улучшить фракционный состав по сравнению с исходной биомассой [15, 16]. Приближение указанных характеристик торрефицированной биомассы к характеристикам угля дает возможность сжигать ее в пылеугольных котлах без их существенной модификации и снижения мощности, одновременно заметно уменьшая количество вредных выбросов.

В работе рассмотрены характеристики торрефицированного смесового топлива, состоящего

из биомассы и высокозольных углеродсодержащих отходов, и предложен критерий для выбора режимов торрефикации, которые целесообразно применять при термической обработке смесовых топлив различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРЬЯ

Как и в работе [5], исходными сырьевыми материалами для приготовления бинарных смесовых топлив являлись древесные опилки (ДО), лузга подсолнечника (ЛП), золошлаковые отходы (ЗШО) Дзержинской ТЭЦ-22 (Московская область), представлявшие собой твердые отходы от сжигания угля, удаленные в золоотвал мокрым способом, и углеродный концентрат (УК), полученный путем обогащения золошлаковых отходов Каширской ГРЭС методом реагентной флотации [4]. Характерный размер частиц биомассы не превышал 500 мкм. В составе ЗШО содержалось менее 0.6% частиц с характерным размером более 500 мкм, 9.5% частиц с размером в интервале от 300 до 500 мкм, остальные частицы имели размер менее 300 мкм. Аналогичные показатели для УК — 0.3 и 1% соответственно. Перед проведением исследований все сырьевые материалы высушивались при температуре 105°C. В результате влажность, измеренная с помощью анализатора влажности *Ohaus-MB45*, составляла менее 3.5% для ДО и 2% для ЛП. Влажность обоих видов углеродсодержащих отходов не превышала 1%. Из указанных сырьевых материалов были приготовлены четыре вида гранулированного смесового топлива (УШО-ДО, УШО-ЛП, ЗШО-ДО, ЗШО-ЛП) с различным соотноше-

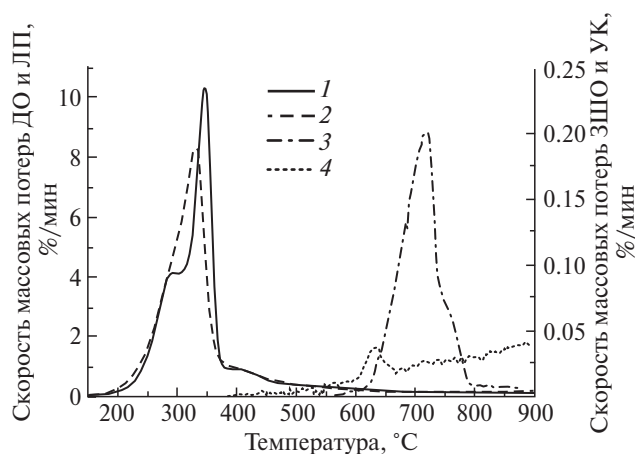


Рис. 1. ДТГ зависимости для исходных сырьевых материалов в потоке азота: ДО – 1, ЛП – 2, ЗШО – 3, УК – 4.

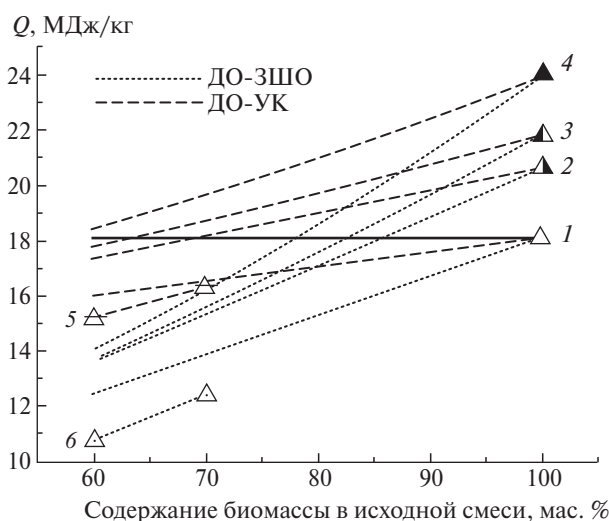


Рис. 2. Зависимость теплоты сгорания исходных (1, 5, 6) и торрефицированных при различных температурах (240°C – 2, 270°C – 3, 300°C – 4) пеллет из смесей ДО-ЗШО и ДО-УК от их состава перед торрефикацией: 1–4 – расчет по формуле Менделеева на основе результатов элементного анализа; 5, 6 – результаты calorиметрических измерений.

нием составляющих его компонентов. Высокое значение зольности углеродсодержащих отходов послужило ограничением на максимальное значение их содержания в смесевом топливе, которое не превышало 40 мас. %. Для изготовления пеллет использовался пресс с усилием сжатия около 180 МПа.

Добавка высокзольных углеродсодержащих отходов с низкой теплотой сгорания к биомассе приводит к заметному уменьшению теплоты сгорания смесевого топлива. Для компенсации

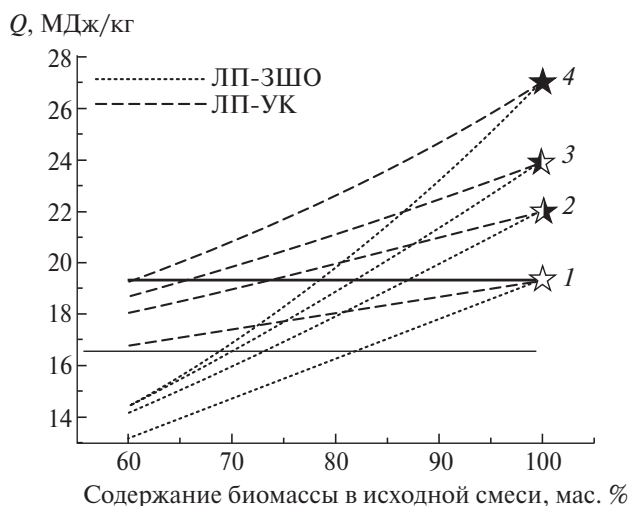


Рис. 3. Зависимость теплоты сгорания исходных (1) и торрефицированных при различных температурах (240°C – 2, 270°C – 3, 300°C – 4) пеллет из смесей ЛП-ЗШО и ЛП-УК от их состава перед торрефикацией.

этого эффекта предлагается использовать торрефикацию. Торрефикация проводилась в инертной газовой среде при трех температурах $T_t = 240, 270$ и 300°C . Время выдержки при температуре T_t составляло 30 мин.

В табл. 1 представлены характеристики исходного сырья и биомассы, торрефицированной при различных температурах. Измерения зольности (A), массовых потерь при торрефикации (δm), массовых долей летучих продуктов (M_{vp}) и фиксированного углерода (C_f) проводились с помощью термоанализатора *SDT Q600*. Элементный состав исходных и торрефицированных пеллет с различным соотношением между биомассой и углеродсодержащими отходами определялся с помощью анализатора элементного состава *Vario MACRO Cube*. Низшая теплота сгорания (Q) рассчитывалась по формуле Менделеева [17] на основе результатов элементного анализа. Для неторрефицированных образцов смесевых топлив ЗШО-ДО и УК-ДО с содержанием биомассы, равным 60 и 70%, с помощью calorиметров *БКС-2Х* и *ИКА С6000* были проведены calorиметрические измерения теплоты сгорания.

Важным параметром, характеризующим свойства твердого топлива, является предел гигроскопичности W , который определяется как равновесная влажность образца, длительное время находившегося в воздухе со 100%-ной влажностью при постоянной температуре. Для опре-

Таблица 2. Минимальное содержание биомассы в смеси перед торрефикацией, удовлетворяющее условию (3)

Бинарная смесь	Минимальное содержание биомассы в исходной смеси, мас. %		
	$T_t = 240^\circ\text{C}$	$T_t = 270^\circ\text{C}$	$T_t = 300^\circ\text{C}$
ДО-ЗШО	85.9	82.5	78.1
ДО-УК	69.1	63.5	56.8
ЛП-ЗШО	86.8	81.9	78.3
ЛП-УК	73.4	65.4	60.3

деления W исследуемые пеллеты помещались в эксикатор, который располагался в термостате с температурой, равной 23°C . В результате периодического взвешивания образцов определялось максимальное значение влажности, которое и принималось за предел гигроскопичности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифференциальные термогравиметрические зависимости, снятые на термоанализаторе *SDT Q600* и характеризующие выход летучих при нагреве рассматриваемых сырьевых материалов в потоке инертного газа. Темп нагрева составлял $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Из представленных зависимостей видно, что при температурах торрефикации ($T_t \leq 300^\circ\text{C}$) термическая деструкция наблюдается только для образцов из ДО и ЛП. Выход летучих продуктов для углеродсодержащих отходов начинается при температурах выше 400°C , а скорость массовых потерь значительно меньше, чем для образцов из биомассы.

Из сказанного следует, что изменение характеристик смесового топлива в процессе торрефикации обусловлено только изменением характеристик биомассы, входящей в его состав. Дополнительные исследования, проведенные с пеллетизированным смесовым топливом, показали, что в пределах нескольких процентов массовый выход как твердых, так и летучих продуктов торрефикации пропорционален доле биомассы в смеси и практически не зависит от вида углеродсодержащих отходов. На рис. 2 и 3 представлены зависимости теплоты сгорания исходных и торрефицированных при различных температурах смесовых топлив от их состава перед торрефикацией, определенные на основе данных элементного анализа. Для смесей ЗШО-ДО и УК-ДО с содержанием биомассы, равным 60 и 70%, на рис. 2 также приведены результаты калориметрических измерений. Отличие данных калориметрическо-

го анализа от данных, полученных по формуле Менделеева на основе измерений элементного состава, для смеси ЗШО-ДО не превосходит 13%, для смеси УК-ДО – 5% и уменьшается с ростом доли биомассы.

Поскольку в процессе торрефикации отсутствует влияние компонентов смесовых топлив друг на друга, при расчете характеристик торрефицированного смесового топлива можно использовать принцип аддитивности. В этом случае теплоту сгорания торрефицированного смесового топлива можно записать в виде:

$$Q_{bl}^t = Q_b^t \alpha_b^t + Q_c^0 \alpha_c^t \quad (\text{МДж/кг}), \quad (1)$$

где Q_b^t – теплота сгорания торрефицированной биомассы, Q_c^0 – теплота сгорания углеродсодержащих отходов, α_b^t и α_c^t – доля биомассы и углеродсодержащих отходов в смесовом топливе после торрефикации. Два последних показателя определяются величиной массовых потерь за счет термической деструкции биомассы в процессе торрефикации и могут быть записаны в виде:

$$\alpha_b^t = \frac{(1 - \delta m) \alpha_b^0}{1 - \delta m \alpha_b^0}, \quad \alpha_c^t = 1 - \alpha_b^t = \frac{1 - \alpha_b^0}{1 - \delta m \alpha_b^0}, \quad (2)$$

где α_b^0 – доля биомассы в смесовом топливе до торрефикации; δm – величина относительных массовых потерь в расчете на сухое состояние, выраженная в массовых долях. Как следует из уравнений (1)–(2), рост удельной теплоты сгорания биомассы Q_b^t в результате торрефикации приводит к росту теплоты сгорания смесового топлива, в то время как падение ее массовой доли α_b^t уменьшает значение Q_{bl}^t . Увеличение наклона зависимости Q_{bl}^t от содержания биомассы в смеси с увеличением температуры торрефикации (см. рис. 2 и 3) обусловлено увеличением массовых потерь в результате термической деструкции биомассы при переходе к более высоким значениям T_t .

В качестве критерия для выбора режима термической обработки, который целесообразно применять при торрефикации смесовых топлив различного состава, можно использовать условие, согласно которому теплота сгорания торрефицированного смесового топлива должна быть не меньше, чем теплота сгорания исходной биомассы Q_b^0 , входящей в его состав:

$$Q_{bl}^t = Q_b^0. \quad (3)$$

Как следует из данных рис. 2 и 3, требование соблюдения условия (3) накладывает существенные ограничения на максимальное содержание углеродсодержащих отходов или минимальное содержание биомассы в бинарных топливных смесях (сплошная линия на рис. 2 и 3). Значения минимального содержания биомассы в рассмотренных смесях при различных температурах торрефикации, соответствующие выполнению условия (3), приведены в табл. 2. Следует отметить, что использование данных по теплоте сгорания, полученных калориметрическим способом, вместо аналогичных данных, основанных на результатах элементного анализа, приведет к увеличению минимального предпочтительного содержания биомассы в рассмотренных смесях.

Как видно из табл. 2, ужесточение режимов торрефикации, выражающееся в увеличении температуры от 240°C до 300°C и приводящее к увеличению удельной теплоты сгорания торрефицированной биомассы, позволяет увеличить содержание ЗШО в смесях с ДО и ЛП на 7.8 и 8.5% соответственно, а содержание УК – на 12.3 и 13.1%.

Учитывая уравнения (1), (2), минимальную долю биомассы в исходной смеси, удовлетворяющую предложенному критерию (3), можно представить в виде функции от величин массовых потерь и теплот сгорания углеродсодержащих отходов, исходной и торрефицированной биомассы:

$$\alpha_b^0 = \frac{1 - \frac{Q_c^0}{Q_b^0}}{\frac{Q_b^t}{Q_b^0}(1 - \delta m) + \delta m - \frac{Q_c^0}{Q_b^0}}. \quad (4)$$

Теплота сгорания торрефицированной биомассы зависит от режимных параметров процесса термической обработки, а именно от температуры торрефикации и времени выдержки. В [18, 19] при описании массового выхода и характеристик продуктов торрефикации различных видов биомассы в качестве определяющего параметра использована величина массовых потерь, выраженная в относительных единицах. Возможность использования универсальной однопараметрической зависимости для описания изменения от-

носительной теплоты сгорания $\frac{Q_b^t}{Q_b^0}$ различных видов растительной биомассы в процессе торрефикации иллюстрируется данными, представ-

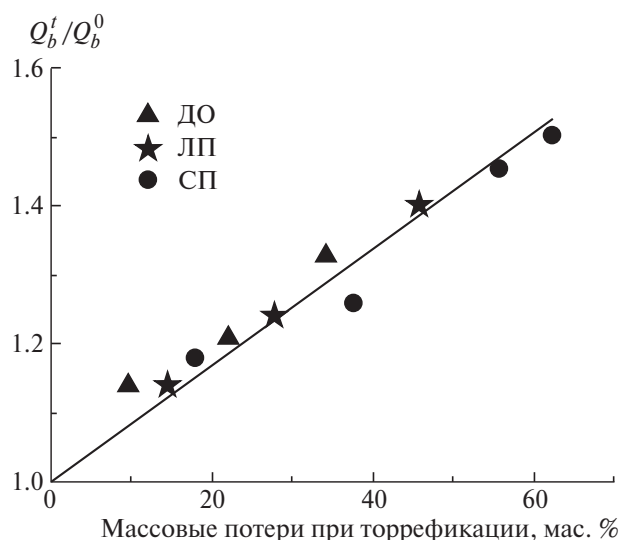


Рис. 4. Зависимость относительной теплоты сгорания торрефицированной биомассы от величины массовых потерь при торрефикации в расчете на сухое состояние: ДО – древесные опилки, ЛП – лузга подсолнечника, СП – соломенные pellets.

ленными на рис. 4. Данные по теплоте сгорания торрефицированных pellets из соломы (СП) взяты из работы [20]. Из рис. 4 видно, что рассматриваемая зависимость с хорошей степенью точности (коэффициент детерминации $R^2 = 0.999$) описывается линейной функцией:

$$\frac{Q_b^t}{Q_b^0} = 1 + b\delta m = 1 + 0.84\delta m, \quad (5)$$

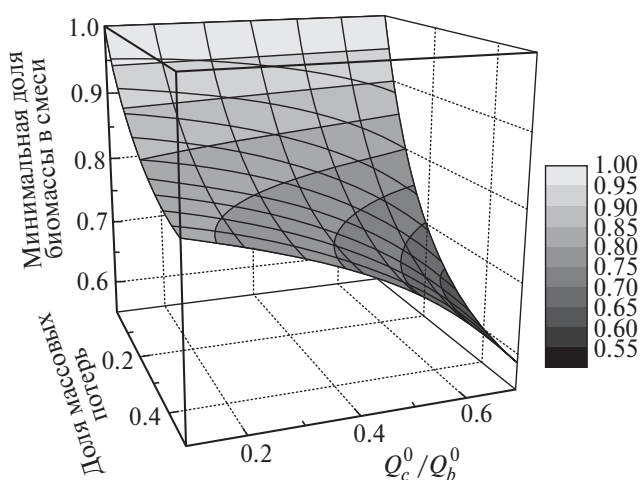


Рис. 5. Минимальная доля биомассы в исходной смеси, удовлетворяющая критерию (3), в зависимости от доли массовых потерь при торрефикации и величины отношения теплоты сгорания углеродсодержащих отходов к теплоте сгорания биомассы.

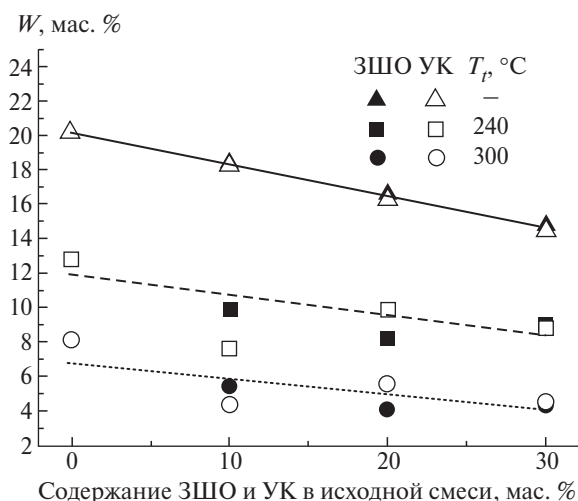


Рис. 6. Предел гигроскопичности исходных и торрефицированных при различных температурах пеллет из смесей ДО-ЗШО и ДО-УК в зависимости от содержания углеродсодержащих отходов в исходной смеси.

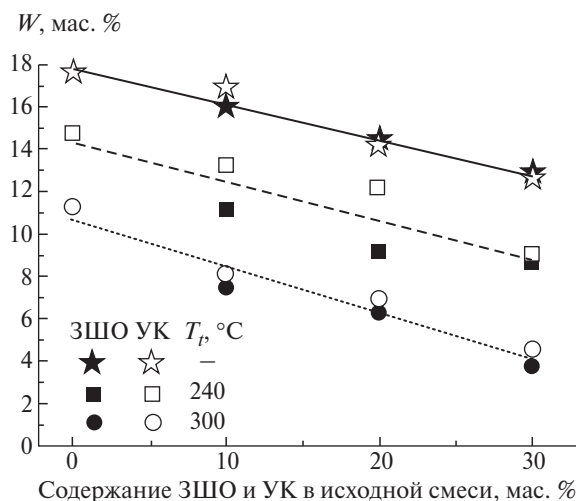


Рис. 7. Предел гигроскопичности исходных и торрефицированных при различных температурах пеллет из смесей ЛП-ЗШО и ЛП-УК в зависимости от содержания углеродсодержащих отходов в исходной смеси.

где δm выражена в массовых долях. Учитывая формулу (5), формулу (4) можно переписать в виде:

$$\alpha_b^0 = \frac{1 - \frac{Q_c^0}{Q_b^0}}{1 + b\delta m(1 - \delta m) - \frac{Q_c^0}{Q_b^0}}. \quad (6)$$

Таким образом, минимальная доля биомассы в исходной смеси, удовлетворяющая предложенному выше критерию, определяется отношением теплот сгорания углеродсодержащих отходов и биомассы, входящих в состав смесового топлива, а также величиной массовых потерь биомассы при торрефикации.

Зависимость $\alpha_b^0 = f\left(\delta m, \frac{Q_c^0}{Q_b^0}\right)$, представлен-

ная на рис. 5 в графическом виде, может быть использована для бинарных смесей, состоящих из различных видов высокозольных углеродсодержащих отходов и растительной биомассы. Условие применимости формулы (6) состоит в том, что температура термической обработки смесового топлива должна быть меньше температуры, при которой начинается термическая деструкция углеродсодержащих отходов.

Данные по влиянию температуры торрефикации на предел гигроскопичности пеллети-

зированных смесовых топлив с различным соотношением составляющих его компонентов приведены на рис. 6 и 7. Из представленных данных следует, что увеличение содержания углеродсодержащих отходов само по себе приводит к улучшению гидрофобных свойств смесового топлива, независимо от вида углеродсодержащего компонента. Такое поведение обусловлено меньшей гигроскопичностью ЗШО и УК по сравнению с гигроскопичностью биомассы. В то же время за счет увеличения температуры торрефикации можно добиться кратного уменьшения предела гигроскопичности рассмотренных смесовых топлив. Таким образом, торрефикация пеллетизированного смесового топлива позволяет придать ему гидрофобные свойства, что существенно облегчает условия его хранения и транспортировки и снижает соответствующие затраты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что за счет торрефикации можно улучшить теплотехнические свойства бинарных смесовых топлив на основе растительной биомассы (древесные опилки и лузга подсолнечника) и высокозольных углеродсодержащих отходов, в качестве которых использовались золошлаковые отходы угольной ТЭЦ и угольный концентрат, полученный путем их обогащения. В качестве критерия для выбора предпочтительного режима торрефикации предложено условие, согласно

которому удельная теплота сгорания торрефицированного смесового топлива должна быть не меньше удельной теплоты сгорания исходной биомассы, входящей в его состав. На основе этого критерия определена минимальная допустимая доля биомассы (или максимальная допустимая доля углеродсодержащих отходов) в исходной смеси в зависимости от режима торрефикации. Получено аналитическое выражение, связывающее минимальную допустимую долю биомассы с величиной массовых потерь при торрефикации и соотношением между теплотами сгорания компонентов, входящих в состав топливной смеси. Использование величины массовых потерь, обусловленных термической деструкцией биомассы, входящей в состав смесового топлива, в качестве универсальной характеристики режима торрефикации позволяет применять полученное выражение к бинарным топливным смесям, состоящим из различных видов растительной биомасс и широкого круга углеродсодержащих отходов. Показано, что торрефикация приводит к существенному уменьшению гигроскопичности гранулированного смесового топлива на основе биомассы и высокозольных углеродсодержащих отходов, что существенно уменьшает логистические издержки при его использовании в энергетических целях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.А. Лаврену и А.В. Григоренко за проведение калориметрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делицын Л.М., Власов А.С. // Теплоэнергетика. 2010. № 4. С. 49. [Thermal Engineering, 2010, vol. 57, no. 4, p. 325. <https://doi.org/10.1134/S0040601510040087>].
2. Золотова И.Ю. // Инновации и инвестиции. 2020. № 7. С. 123.
3. Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л. // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. Т. 4. № 3. С. 375. <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>.
4. Рябов Ю.В., Делицын Л.М., Ежов Н.Н., Сударева С.В. // Теплоэнергетика. 2019. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0040363619030056> [Thermal Engineering, 2019, vol. 66, no. 3, p. 149. <https://doi.org/10.1134/S0040601519030054>].
5. Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. // ТВТ. 2020. № 5. С. 782. <https://doi.org/10.31857/S0040364420050051> [High Temp. 2020, vol. 58, no. 5, p. 710. <https://doi.org/10.1134/S0018151X20050041>].
6. Pedersen L.S., Nielsen H.P., Kiil S., Hansen L.A., Dam-Johansen K., Kildsig F., Christensen J., Jespersen P. // Fuel. 1996. V. 75. P. 1584.
7. Sahu S.G., Chakraborty N., Sarkar P. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. V. 39. P. 575. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.106>
8. Demirbas A. // Energy Conversion and Management. 2003. V. 44. P. 1465. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00144-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00144-9)
9. Любов В.К., Ивуть А.Е. // Вестн. Череповецкого гос. ун-та. 2016. № 5. С. 160.
10. Basu P., Butler J., Leon M.A. // Renewable Energy. 2011. V. 36. № 1. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.06.039>
11. Varol M., Atimtay A.T., Bay B., Olgun H. // Thermochimica Acta. 2010. V. 510. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.014>
12. Пепедеруй С. // ЛесПромИнформ. 2011. №8(82). С. 172.
13. Bergman P.C.A., Kiel J.H.A. Torrefaction for Biomass Upgrading // Proc. 14th Europ. Biomass Conf. Paris, 2005. P. 206.
14. Kosov V.V., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A., Zaichenko V.M. // High Temp. 2014. V. 6. № 6. P. 907. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14060170>
15. 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.
16. Gil M.V., Garcia R., Pevida C., Rubiera F. // Bioresource Technology. 2015. V. 191. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.117>
17. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ). Справочник. М.: Энергия, 1979. 128 с.
18. Peng J, Wang J, Bi X.T., Lim C.J., Sokhansanj S., Peng H., Jia D. // Fuel Processing Technology. 2015. V. 129. P. 168.
19. Директор Л.Б., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 47. <https://doi.org/10.31857/S0040364420010044> [High Temp. 2020, vol. 58, no.1, p. 50. <https://doi.org/10.1134/S0018151X20010046>].
20. Сычев Г.А. Экспериментальные исследования особенностей процесса торрефикации биомассы растительного происхождения: Автореф. дисс. канд. техн. наук. М.: ОИВТ РАН, 2020. 20 с.

Influence of Torrefaction on the Characteristics of Fuel Blends of Biomass and High-Ash Carbon-Containing Waste

Ya. D. Pudova*, V. A. Sinelshchikov, G. A. Sytchev*****

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

**e-mail: pudova.y.d@mail.ru*

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

****e-mail: george.sytchev@yandex.ru*

The influence of torrefaction on the characteristics of binary fuel blends consisting of plant biomass and high-ash carbon-containing technogenic waste is considered. It has been shown that through torrefaction it is possible to compensate for the decrease in the heating value of fuel blends associated with the addition of a high-ash component. A criterion for choosing a torrefaction mode is proposed and the corresponding analytical expression is obtained that allows one to calculate the minimum permissible biomass content in the fuel blend. This expression can be used in relation to fuel blends of various types of plant biomass and high-ash carbon-containing waste. There are presented quantitative data demonstrating the improvement of the hydrophobic properties of fuel blends as a result of torrefaction.

Keywords: biomass, carbon-containing waste, torrefaction, fuel blends

УДК 662.71

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ УГЛЯ И ДРЕВЕСИНЫ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2024 г. А. Д. Мисюкова^{1,2,*}, С. А. Янковский^{1,2,**}, А. К. Берикболов^{1,***},
Н. С. Янковская^{1,****}

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

²ФГБОУ ВО КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, 650000 Россия

*e-mail: adm14@tpu.ru

**e-mail: jankovsky@tpu.ru

***e-mail: akb10@tpu.ru

****e-mail: nsy4@tpu.ru

Поступила в редакцию 01.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Исследованы процессы зажигания смесевых топлив, сформированных на основе угля марки ЗБ месторождения Майкубен, и мелкодисперсных отходов лесопиления и деревообработки. Выполнен анализ процессов воспламенения и горения топливных смесей при различной организации процессов горения. Установлено, что концентрация древесной составляющей оказывает существенное влияние на процессы начала окисления и горения смесевых топлив. При увеличении доли древесной составляющей в смеси до 50% время задержки зажигания снижается в среднем на 18% во всех случаях выполняемых исследований.

Ключевые слова: уголь, древесина, биомасса, отходы лесопиления, зажигание, смесевые топлива

DOI: 10.31857/S0023117724010071 EDN: OPRMCG

ВВЕДЕНИЕ

Производство тепла и электрической энергии с применением угля будет занимать лидирующие позиции еще на протяжении нескольких десятков лет, несмотря на попытки его замены альтернативными видами топлив, ввиду его огромных мировых запасов и достаточной дешевизны [1–3]. По состоянию на 2023 год уголь — основной вид топлива для производства электроэнергии в мире, его доля составляет более 60% по сравнению с остальными традиционными топливами. Согласно статистическим исследованиям [4], такая тенденция продлится минимум до 2035 г. Существенным недостатком электростанций, работающих на твердом топливе, являются высокие показатели выбросов аэрозольных частиц. Согласно исследованию [6], постоянное вдыхание веществ, образующихся при сгорании угля, вызывает многие заболевания, в частности, респираторные и сердечно-сосудистые, нейродегенерацию [1].

Поиск недорогих, но эффективных способов снижения выбросов антропогенных газов ТЭС в окружающую среду — одна из главных задач не только энергетиков, но и ученых. Один из наиболее перспективных вариантов решения по снижению выбросов в окружающую среду ТЭС — сжигание угля на тепловых электрических станциях совместно с биомассой.

Перспективность использования биомассы объясняется тем, что такое топливо является возобновляемым и экологичным, занимающим четвертое место в энергетическом балансе, уступая углю, отходам нефтепереработки и природному газу. Выбросы углекислого газа при сжигании древесной биомассы считаются нулевыми, так как древесина при горении выделяет такое же количество углекислого газа, какое поглотила в процессе роста. Применение в энергетике топливных смесей, сформированных из угля и древесной биомассы, позволит, не существенно снижая энергетические характеристики топлива (не более чем на 9%), существенно улучшить экологические

показатели установок, работающих на данном топливе, по выбросам антропогенных газов в окружающую среду до 90% по отношению к выбросам угольных энергетических установок [7, 8].

Авторами [9] сравнивалось воздействие токсичности угля и сосновых пеллет при их совместном сжигании на экологию и здоровье людей. Результаты их исследований показали, что совместное сжигание угля и пеллет приводит к снижению экотоксичности и токсичности окружающей среды для человека. Однако использование биомассы для производства энергии также имеет некоторые аспекты, в частности, связанные с проблемами охраны труда и техники безопасности, которые, в свою очередь, связаны с хранением, обращением и переработкой биомассы [10].

Для решения вопроса безопасности и технологичности процессов сжигания смесевых топлив, основанных на древесной биомассе и угле, необходимо исследовать технологии сжигания таких топлив и характеристики их воспламенения при разных способах организации процесса горения.

Топливо из биомассы, как правило, имеет более низкую плотность и более высокое содержание летучих частиц, и потому его характеристики воспламенения и горения существенно отличаются от характеристик воспламенения угля. Время задержки воспламенения и температура воспламенения являются важными показателями для инициализации процессов горения. Расчет этих показателей важен для понимания химической кинетики начала процесса воспламенения, которая играет решающую роль в горении, оказывая значительное влияние на работу котла, энергоэффективность и выбросы загрязняющих веществ.

В работе [20] рассматривалось сжигание смесевых топлив на основе угля и биомассы в слое. Эксперименты показали, что увеличение доли древесной составляющей в смеси приводит к снижению времени задержки зажигания смесевых топлив и концентрации антропогенных газов в процессе сжигания. В работе [11] представлены результаты исследований процессов термического разложения угля марки Д и древесины. По результатам исследований установлено, что совместное термическое разложение смесевых топлив способствует снижению концентрации оксидов серы в газообразных продуктах их термического разложения.

Исследования воспламенения и горения одиночных частиц угля проводятся для оценки воспламенения и горения твердого топлива в различных средах [12]. Авторами [8, 13] исследовалось воспламенение пылевидных частиц угля разных сортов. В ходе исследований авторами установлено, что режим горения (гомогенный или гетерогенный) сильно зависел как от сорта угля, так и от среды, в которой происходит сгорание. Также в работе [14] установлено, что в присутствии CO_2 подавляется горение летучих веществ, процесс горения протекает гомогенно.

В статье [8] были проведены экспериментальные исследования поведения отдельных частиц угля при их воспламенении в зависимости от их формы и размеров. Они установили, что уголь с частицами разных форм и разных размеров проявляет разные характеристики горения. Особенно важную роль играет размер частиц — для крупных частиц угля горение летучих и полукокса происходит последовательно, а для мелких — одновременно.

Экспериментальные исследования по изучению горения угля и биомассы в условиях, максимально приближенных к реальным камерам сгорания пылеугольных котлоагрегатов, проводились в работах [8, 15, 16].

В работе [7] исследовались стадии процессов горения одиночной частицы угля в поле потока горячего газа. Было установлено, что на скорость воспламенения летучих оказывает сильное влияние концентрация кислорода. Результаты, полученные в ходе исследований, позволяют улучшить понимание стадий горения отдельных частиц угля.

Горение отдельных частиц биомассы имеет практическое ограничение при воспламенении в печи, работающей на пылевидном топливе [17]. Однако в работе [18] рассматривалось влияние формы частиц, их размер, температуры газа и концентрации кислорода с целью изучения и моделирования процессов горения.

Для исследования процессов воспламенения частиц угля и биомассы в потоке воздуха авторами [19] была разработана экспериментальная установка с использованием газовой горелки и регуляторами массовых расходов для контроля температуры и концентрации кислорода в вертикальном трубчатом реакторе. В реактор помещали отдельные частицы угля и биомассы для

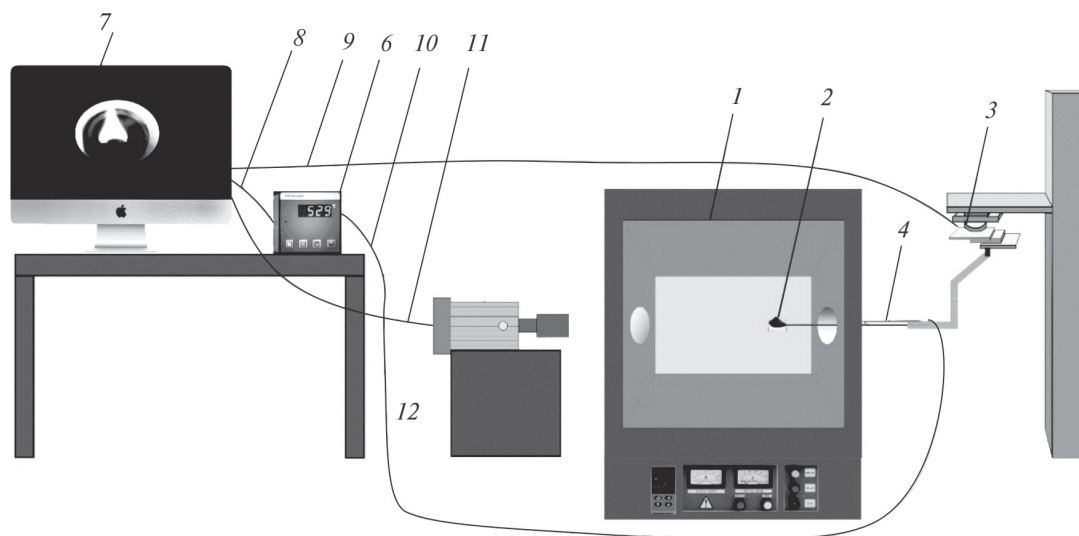


Рис. 1. Экспериментальный стенд для исследования воспламенения и горения смесевых топлив при термическом нагреве в слое: 1 – терморегулируемая муфельная печь; 2 – смесевое топливо массой 1 г; 3 – координатное устройство с приводом; 4 – платиноводородная термопара; 5 – высокоскоростная видеокамера; 6 – преобразователь сигнала Термодат; 7 – персональный компьютер; 8, 9, 10, 11, 12 – каналы связи между оборудованием [21].

наблюдения за процессом их воспламенения, дегазации и выгорания полукокса. Экспериментально установлено влияние концентрации кислорода на время выгорания полукокса.

Несмотря на достаточно обширные исследования в данном направлении, установлено отсутствие экспериментального обоснования влияния частиц различной формы и размера биомассы и угля (расположенных на некотором расстоянии друг от друга) на процессы их совместного воспламенения и горения. Для выполнения исследований процессов воспламенения и горения смесевых топлив, сформированных на основе угля и биомассы, необходим комплексный подход. Анализ слоевого сжигания смесей позволяет оценить времена задержки зажигания при разных концентрациях древесной составляющей в смеси. Анализ процессов воспламенения и горения отдельных частиц угля и древесины на различном расстоянии друг от друга позволит оценить степень влияния древесных частиц на интенсификацию процессов воспламенения частиц угля и обосновать минимальное расстояние, при котором это взаимодействие возможно. Эксперименты по сжиганию смесевых топлив в потоке позволят подтвердить результаты исследований, выполненных для отдельных частиц.

Результаты, представленные в данной работе, позволяют подтвердить возможность сжи-

гания угля совместно с древесной биомассой без существенных энергетических потерь и изменений конструктивных особенностей энергетического оборудования. Сжигание угля совместно с древесной биомассой позволяет снизить температуру прогрева котлов при их розжиге, повысив тем самым эффективность энергетического оборудования. Частичная замена угля отходами лесопиления привозного энергетического угля в регионах с отсутствием угольных месторождений, но с присутствием достаточного количества лесоперерабатывающих предприятий позволит существенно снизить затраты на привозное топливо, что положительно для конечного потребителя энергетических ресурсов.

МЕТОДЫ

Подробная методика приготовления смесевых топлив описана в работах [11, 20].

Для исследования процессов воспламенения и горения древесно-угольных смесей в слое в качестве исходной компоненты был использован бурый уголь месторождения Майкубен Республики Казахстан. Уголь измельчался механическим способом, с помощью мельницы *Stegler-1000*, после чего просеивался через сито с размером ячеек 500 мкм. В качестве аналитической пробы был отобран остаток на сите с размером ячеек 200 мкм.

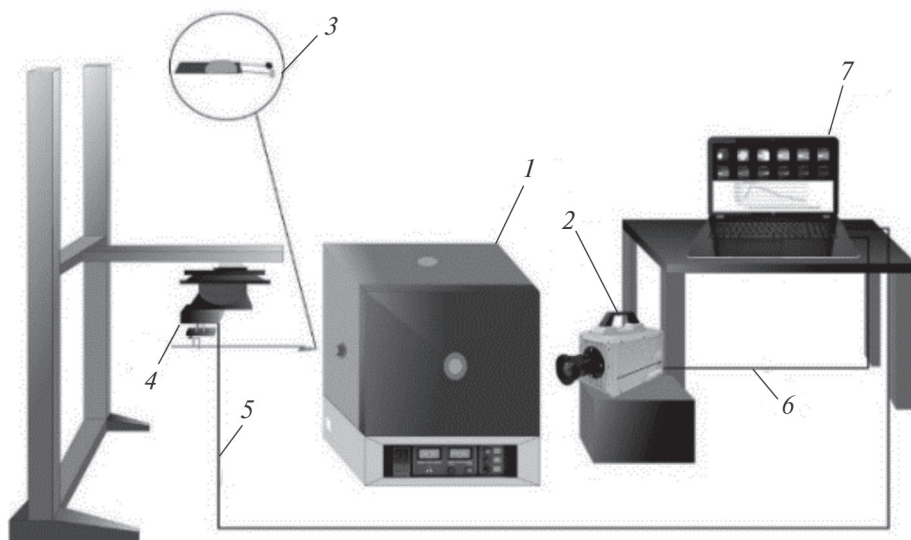


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки по исследованию процессов воспламенения частицы биомассы и частицы угля, расположенных на некотором расстоянии одна от другой (1; 2 и 3 мм): 1 – печь с регулируемой температурой, 2 – высокоскоростная камера, 3 – держатель с иглами для крепления частицы биомассы и частицы угля, 4 – координатный механизм, 5 – канал связи координатного механизма с ноутбуком, 6 – канал связи камеры с ноутбуком, 7 – ноутбук.

Отходы деревообработки и лесопиления в первую очередь очищались от крупных включений, после чего аналогично углю измельчались в ножевой мельнице и просеивались через сито с размером ячеек 500 мкм, также для исследований отбирался остаток на сите с размером ячеек 200 мкм.

Уголь и отходы деревопереработки смешивались в различных массовых концентрациях, %: 90/10, 75/25, 50/50. Смешение осуществлялось в течение 7–10 мин с применением барабанно-шаровой мельницы с добавлением мелющих тел, равных по массе смеси.

В первой части исследования проводились эксперименты по исследованию времен задержки зажигания навесок смесевых топлив при их термическом нагреве в муфельной печи ПМ-1400. Схема экспериментального стенда приведена на рис. 1. Выполняемые исследования направлены на моделирование процесса слоевого сжигания смесевых топлив и установление степени влияния частиц древесины при термическом разложении на процессы воспламенения частиц угля, расположенных на минимальном расстоянии друг от друга в плотном слое.

Экспериментальные исследования выполнялись по следующей методике. Навеска с топливом массой 1 г (2) помещалась на горизонтальный держатель координатного механизма (3).

При поступлении сигнала с персонального компьютера (7) координатный механизм приводился в действие и держатель вводился в отверстие муфельной печи (1). Фиксация начала процесса воспламенения и времени задержки зажигания осуществлялась при помощи высокоскоростной видеокамеры Photron (5). Временем задержки зажигания считалась разница между попаданием держателя с топливом в объектив видеокамеры и моментом начала свечения топливных частиц.

Во второй части исследования выполнялись работы по установлению взаимного влияния единичной частицы древесины на частицу угля, равных по массе при изменении расстояния 1, 2, 3 мм друг от друга, и экспериментального установления максимального расстояния между частицами, при котором происходит взаимное влияние на процессы воспламенения и горения топливных частиц.

Предварительно была отобрана аналитическая проба угля (остаток на сите 1000 мкм). Далее были отсортированы единичные частицы, равные по массе (среднее значение частицы угля составляло 0.0018 мг).

Подготовка биомассы осуществлялась аналогично углю. Частицы биомассы отбирали равными по массе (средняя масса одной древесной частицы составляла 0.009 мг). Частицы биомассы имели естественную форму.

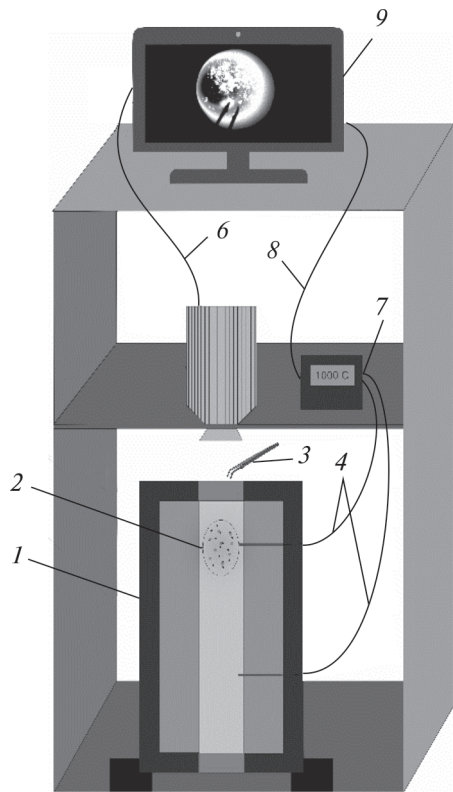


Рис. 3. Принципиальная схема экспериментальной установки по исследованию зажигания пылевидных топлив в потоке воздуха: 1 – терморегулируемая муфельная печь; 2 – пылевидные частицы угля и древесины; 3 – держатель; 5 – высокоскоростная видеокамера; 9 – персональный компьютер; 4, 6, 8 – каналы связи между элементами установки.

Исследования процессов воспламенения топливных смесей в слое показали, что наиболее эффективно воспламеняются смеси в соотношении по массе (%) 50/50, поэтому исследования процессов воспламенения частиц угля и древесины выполнялись только при равных по массе частицах.

Предварительно перед экспериментами были определены технические характеристики исходных компонент (калорийность, зольность,

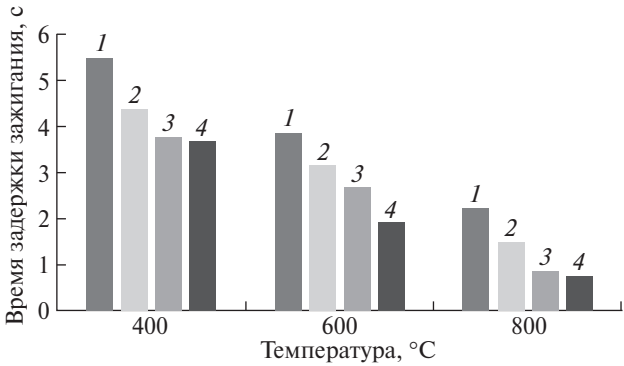


Рис. 4. Изменение времен задержки зажигания при слоевом сжигании смесевых топлив на основе угля месторождения Майкубен и тонкодисперсной древесины: 1 – У_100%, Д_0%; 2 – У_90%, Д_10%; 3 – У_75%, Д_25%; 4 – У_50%, Д_50%.

влажность и выход летучих) в соответствии с методиками, описанными в ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009), ГОСТ 11022-95, ГОСТ 27314-91 (ISO 589-81), ГОСТ 6382-2001.

Анализ результатов технических характеристик исходных топливных компонент, приведенных в табл. 1, позволяет сделать вывод о существенном снижении зольности смесевых топлив (на 73%) с увеличением доли древесной компоненты в смеси до 50%, а также об относительно малом (на 8.2%) снижении калорийности исследуемых смесевых топлив на основе бурого угля и древесины.

С целью определения времен задержек зажигания частиц древесины и частиц угля, расположенных на некотором расстоянии друг от друга (1; 2 и 3 мм), была доработана экспериментальная установка (рис. 1), отличительным элементом которой является наличие нескольких металлических держателей с иглами (рис. 2), расположенными друг относительно друга на расстоянии (1; 2 и 3 мм).

Основные этапы эксперимента аналогичны исследованиям, выполняемым по определению времен задержек зажигания для топливных на-

Таблица 1. Результаты анализа технических характеристик исходных топливных компонент и смесей, сформированных на их основе (теплота сгорания, влажность, зольности и выход летучих)

Топливо	Технический анализ, %			Теплота сгорания, Q, МДж/кг
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	
0_Уголь / 100_Древесина	5.35	0.29	80.25	21.73
100_Уголь / 0_Древесина	5.17	7.61	44.70	24.75
90_Уголь / 10_Древесина	5.12	4.22	49.85	24.26
75_Уголь / 25_Древесина	5.98	3.22	54.95	23.97
50_Уголь / 50_Древесина	6.57	2.05	60.88	22.72

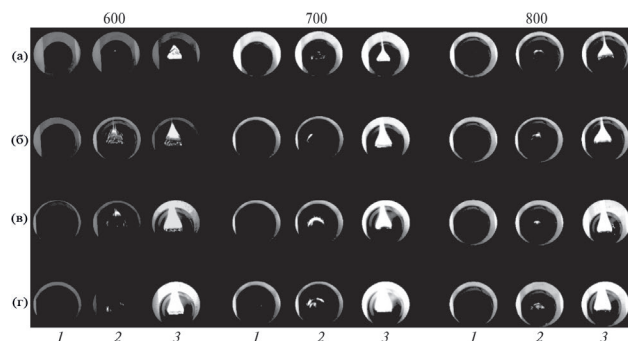


Рис. 5. Процесс зажигания пылевидных смесевых топлив, расположенных в слое: (а) – 100%_У/0%_Д; (б) – 90%_У/10%_Д; (в) – 75%_У/25%_Д; (г) – 50%_У/50%(Д).

сок, исследуемых в слое. Методика эксперимента заключается в следующем: на держатель (3) крепятся две иглы на расстоянии (1; 2 и 3 мм). На одной игле закрепляется частица угля, на другой – частица древесной биомассы. Далее выполняются исследования по определению взаимного влияния одной частицы топлива на другую в широком диапазоне температур (600; 700 и 800 °C).

В третьей части данной работы для подтверждения влияния древесной компоненты на процесс воспламенения частиц угля при сжигании смесевых топлив в потоке выполнялись исследования по определению времен задержек зажигания частиц смесевых топлив, сбрасываемых в нагретую среду моделируя процессы, протекающие при сжигании пылевидных топлив.

Эксперименты по определению времен задержки зажигания древесно-угольных смесей в потоке проводились по методике, подробно описанной в [22]. Для исследований использовался специальный экспериментальный стенд, обеспечивающий условия теплообмена высокотемпературной среды с частицами топлива, соответствующими условиям камеры сгорания котельного агрегата. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.

Смесевое топливо подготавливалось и формировалось таким же способом, как в первой части данной работы.

В начале эксперимента в терморегулируемой печи задавалась необходимая температура воздуха (600; 700 и 800 °C). Температурное поле в камере регулировалось платиноводородной термпарой (4). Экспериментальные исследования проводились в окислительной среде (воздух).

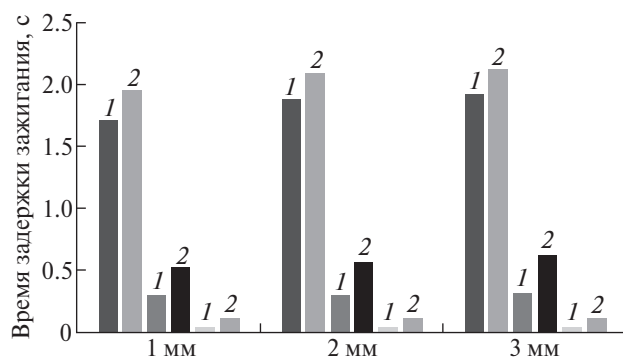


Рис. 6. Влияние древесной компоненты на процесс воспламенения частицы угля с изменением расстояния одной от другой на 1, 2 и 3 мм: 1 – уголь, 2 – древесина.

Металлическим держателем 3 на расстоянии 1–2 см от камеры сгорания осуществлялся сброс навески топлива в момент начала видеофиксации. Временем задержки зажигания считалась разница между попаданием первых частиц пылевидного топлива в фокус камеры и моментом воспламенения первой частицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования для трех способов зажигания топливных смесей проводились в заданном диапазоне температур (600; 700 и 800 °C).

Зажигание топливных смесей в слое. Зависимости изменения времен задержки зажигания топливных смесей, сформированных на основе бурого угля и отходов лесопиления, приведены на рис. 4.

Анализ процессов воспламенения смесевых топлив при температуре 600 °C показал, что при соотношении угля и древесной биомассы (%) 90/10 время задержки зажигания смеси уменьшилось по сравнению с воспламенением однородного угля на 1.2 с (с 5.51 до 4.36 с). При увеличении доли древесной компоненты в смеси до 25% время задержки воспламенения снизилось в 3 раза. При добавлении 50% древесной биомассы в уголь время задержки воспламенения смесей снизилось на 3.7 с, что является существенным по сравнению со временем воспламенения однородного угля.

При увеличении температуры в печи до 700 °C также наблюдается снижение времени задержки зажигания смесей. При соотношении угля и древесной биомассы (%) 90/10 время задержки зажигания снизилось на 0.72. При добавлении 25% древесных отходов время задержки воспламе-

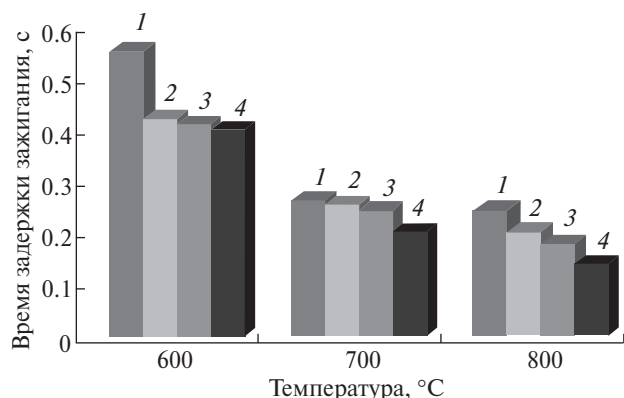


Рис. 7. Изменение времен задержки зажигания при поточном сжигании смесевых топлив на основе угля месторождения Майкубен и мелкодисперсной древесины (1 – У_100%, Д_0%; 2 – У_90%, Д_10%; 3 – У_75%, Д_25%; 4 – У_50%, Д_50%).

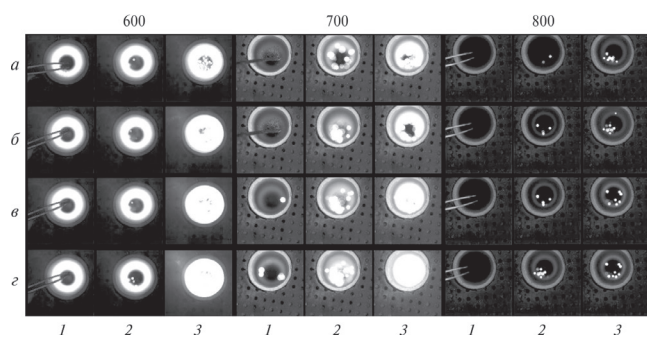


Рис. 8. Процесс зажигания витающих пылевидных смесевых топлив в диапазоне температур 600°C, 700°C и 800°C (а – 100%_У/0%_Д; б – 90%_У/10%_Д; в – 75%_У/25%_Д; г – 50%_У/50%_Д (1 – попадание в кадр частиц; 2 – начало процесса воспламенения; 3 – зажигание смесей).

ния снизилось на 1.19 с по сравнению с временем задержки воспламенения однородного угля. При равной концентрации компонент время задержки зажигания составило 1.92 с, что ниже значения для однородного угля практически в два раза.

При установленной в печи температуре 800°C результаты были следующими: время задержки зажигания однородного угля составило 2.24 с, при добавлении 10% древесной биомассы – снизилось на 0.75 с, а при добавлении 25 % биомассы – еще на 0.63 с. При равной концентрации компонент время задержки зажигания составило 0.77 с, что существенно меньше значения, полученного для однородного угля на 34.4%.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что добавление древесной компоненты к углю значительно влияет на снижение

времени задержки зажигания смесевых топлив в равном по массе соотношении друг к другу.

На рис. 5 приведены типичные кадры процессов воспламенения смесевых топлив исследуемых навесок в широком диапазоне температур.

При исследовании процессов зажигания пылевидных смесевых топлив в слое достаточно сложно оценить влияние древесной компоненты на процесс воспламенения угля, так как частицы расположены в плотном контакте друг к другу, но это влияние является существенным. Поэтому было принято решение разработать методику исследования процессов воспламенения одной частицы угля и одной частицы древесины, расположенных на некотором расстоянии друг от друга.

Зажигание частиц угля и древесины на расстоянии друг от друга. По результатам экспериментальных исследований установлено, что расстояние между одной частицей древесины и одной частицей угля оказывает существенное влияние на интенсификацию процесса зажигания последней. На рис. 6 приведены результаты экспериментального определения времен задержки зажигания единичных частиц древесной биомассы и бурого угля, расположенных на расстоянии одна от другой на 1, 2 и 3 мм.

Анализ рис. 6 позволяет установить, что частица биомассы, расположенная на расстоянии до 2 мм от частицы угля, интенсифицирует процесс воспламенения последней во всем диапазоне температур от 600 до 800°C. Установлено, что воспламенение частицы угля, расположенной на расстоянии 1 мм от частицы древесины при температуре 600°C, происходит на 18.8% существенно интенсивнее, чем при расстоянии таких же частиц, расположенных на расстоянии 2 мм, при расположении частиц на расстоянии 3 мм друг от друга – показало практически полное отсутствие взаимного влияния на процесс воспламенения частиц угля. С увеличением температуры до 700°C частица угля, расположенная на расстоянии 1 мм от частицы древесины, воспламеняется быстрее на 6.7%, а при расстоянии 2 мм – на 6.3% быстрее по сравнению с воспламенением одиночной частицы угля. При расстоянии между частицами угля и древесины 3 мм частица древесины не оказывала никакого влияния на ускорение процесса воспламенения частицы угля – уголь воспламенился за то же время, что и одиночная частица. Аналогичные результаты показали эксперименты,

проведенные при температуре 800°C. При расстоянии между частицами угля и древесины, равном 2 мм и меньше, частица древесины существенно интенсифицировала зажигание частицы угля по сравнению с зажиганием одиночной угольной частицы. При расстоянии между частицами 3 мм такого влияния не наблюдалось, несмотря на то, что вокруг частиц скапливалось газовое облако.

Установленная закономерность позволяет обосновать существенный вклад биомассы на процессы воспламенения угольных частиц при их совместном сжигании в энергетических установках.

Выполненные эксперименты позволяют оценить влияние доли древесной составляющей на характеристики и кинетику воспламенения смесевых топлив в лабораторных условиях. В топках реальных энергетических котлов топливные частицы парят в потоке газов, представляющих собой смесь продуктов сгорания и воздуха. Для создания условий, наиболее приближенных реальному сжиганию топлив на электростанции, было предложено провести исследования по определению времен задержки зажигания смесевых топлив в вертикальной печи с имитацией пылевидного сжигания топлив.

Зажигание топливных смесей в потоке воздуха. На рис. 7 приведены результаты экспериментального исследования процессов воспламенения смесевых топлив на основе пылевидного угля и мелкодисперсных отходов переработки древесины.

Анализ рис. 7 позволяет установить, что время задержки зажигания снижается при увеличении доли древесной компоненты в смеси до 50%. При увеличении температуры в муфельной печи уменьшается также скорость процесса воспламенения частиц угля и древесины, о чем можно судить по типичным видеокдрам, приведенным на рис. 8. Также, как и в предыдущих исследованиях, установлено, что наиболее интенсивное воспламенение происходит при концентрации угля и древесины, равной по массе. При данной концентрации компонент реакции горения протекают гетерогенно за счет быстрого воспламенения летучих веществ. Увеличение доли древесины в смеси на 25% снижает время задержки воспламенения при температуре 600°C на 6.1%. При концентрации угля и древесной биомассы (%) 50/50 уменьшение времени задержки зажигания составляет 22.3%. Увеличение температуры в печи до 700°C также позволяет зафиксировать снижение времени задержки вос-

пламенения смесей. При повышении температуры до 800°C наблюдается существенное снижение времени задержки воспламенения смеси с долей древесной биомассы 50%. Время задержки воспламенения составило 0.14 с, тогда как время задержки зажигания однородного угля составляло 0.242 с. Разница между значениями составила 42%.

Можно отметить, что существенное влияние на характеристики и условия воспламенения оказывает температура внешней среды. Увеличение температуры на 200°C (с 600 до 800°C) приводит к двукратному ускорению процесса воспламенения однородного угля и почти к трехкратному ускорению процесса воспламенения смеси угля и древесины в соотношении по массе друг другу (%) 50/50.

На рис. 8 приведены типичные кадры процессов воспламенения витающих древесно-угольных смесей в широком диапазоне температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам экспериментальных исследований установлено, что смесевые топлива, сформированные на основе угля и биомассы, — перспективный энергетический продукт.

Исследования процессов зажигания таких топлив в слое показали снижение времени задержки зажигания смесей с увеличением доли древесины до 50% в среднем на 18%.

Проведение экспериментальных исследований по зажиганию частиц угля и биомассы, расположенных на разном расстоянии друг от друга, позволило установить, что при расстоянии между одной частицей древесины и одной частицей угля, равном или меньше 2 мм, древесина оказывает существенное влияние на интенсификацию процесса зажигания угольной частицы.

При исследовании процессов зажигания смесевых топлив в потоке установлено существенное влияние температуры на характеристики и условия зажигания. Увеличение температуры с 600°C на 200 градусов способствовало почти трехкратному снижению времени задержки зажигания смесевых топлив при концентрации древесной компоненты в смеси с углем, равной 50%.

Многочисленные исследования зажигания частиц угля совместно с отходами лесопиления позволили экспериментальным способом доказать существенное влияние древесной

биомассы на ускорение процессов воспламенения и горения угля, как в условиях плотного слоя, так и при витании частиц в потоке слоя на некотором удалении друг от друга. Экспериментальные исследования подтверждают перспективность в последствии применения комбинированных топлив на энергетических установках для выработки тепловой или электрической энергии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках объединения проектов: № 075-03-2021-138/3 (FZES-2021-0008) и 075-03-2022-108/5 (FSWW-2022-0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., McKechnie J., Cormier D., Lyng R. // *Environ Sci Technol.* 2010. V. 44. № 1. P. 538.
<https://doi.org/10.1021/es902555a>
2. Volkova M. V. // Russian regions in the focus of change. 2019 (Ekaterinburg, Russia, November 17–19, 2022). P. 154.
3. Yaqub Z.T., Oboirien B.O., Akintola A.T. // *J. Mat. Cycles and Waste Management.* 2021. Springer, 2021. V. 23. № 3. P. 899.
<https://doi.org/10.1007/s10163-021-01180-0>
4. Kaza S., Yao L., Bhada-Tata P., Van Woerden F. // *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.* (Washington, DC: World Bank, 2018) (accessed: 15.12.2022).
5. Qamar O., Jamil F., Hussain M., Al-Muhtaseb A., Inayat A., Waris A., Akhter P., Park Y. // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 454. P. 140240.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.140240>
6. Weldu Y.W., Assefa G., Jolliet O. // *Appl. Energy.* Elsevier. 2017. V. 187. P. 564.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.101>
7. Syrodoy S. V., Kostoreva J.A., Kostoreva A.A., Asadullina L.I. // *J. Energy Institute.* Elsevier. 2020. V. 93. № 2. P. 443.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.07.007>
8. Bai X., Lu G., Bennet T., Sarroza A., Eastwick C., Liu H., Yan Y. // *Exp. Therm. Fluid Sci.* Elsevier. 2017. V. 85. P. 322.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2017.03.018>
9. Mouton L., Trigaux D., Allacker K., Röck M. // *Energy Build.* Elsevier. 2023. V. 282. P. 112678.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112678>
10. Rohr A.C., Campleman S., Long Ch., Pererson M., Weatherstone S., Quick W., Lewis A. // *Intern. J. Environmental Res. and Public Health* 2015. V. 12. P. 8542.
<https://doi.org/10.3390/ijerph120708542>
11. Yankovsky S. Tolokol'nikov A., Gorshkov A., Misyukova A., Kuznetsov G. // *App. Sci. (Switzerland).* MDPI 2021. V. 11. № 24. P. 301.
<https://doi.org/10.3390/app112411719>
12. Xu Y., Yang K., Zhou J., Zhao G. // *Sustainability* 2020. V. 12. P. 3692.
<https://doi.org/10.3390/su12093692>
13. Xu Y., Axt Ch., Song M., Kneer R., Li Sh. // *Proc. Combustion Institute.* Elsevier. 2021. V. 38. № 3. P. 4179.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.131>
14. Riaz J., Khatami R., Levendis Y., Alvarez L., Gil M., Pevinda C., Rubiera F., Pis J. // *Biomass Bioenergy.* Pergamon. 2014. V. 64. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.018>
15. Flower M., Gibbins J. // *Fuel.* Elsevier. 2009. V. 88. № 12. P. 2418.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.036>
16. Wang G., Silva R., Azevedo J., Martins-Dias S., Costa M. // *Fuel.* Elsevier. 2014. V. 117. P. 809.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.080>
17. Mason P., Darvell L., Pourkashanian M., Williams A. // *Fuel.* Elsevier. 2015. V. 151. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.088>
18. Qi S., Wang Zh., Costa M., He Y., Cen K. // *Fuel.* Elsevier. 2021. V. 283. P. 118956.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118956>
19. Rashwan S., Ibrahim A., Abou-Arab Th., Nemitallah M., Habib M. // *Energy.* Elsevier Ltd. 2017. V. 122. P. 159–167.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.086>
20. Янковский С.А., Кузнецов Г.В., Мисюкова А.Д. // *ХТТ.* 2022. № 1. P. 57. [Solid Fuel Chemistry, 2022. V. 1. P. 57.
<https://doi.org/10.31857/S0023117722010108>
21. Kuznetsov G., Cherednik I., Galaktionova A., Yankovsky S. // *J. Phys. Conf Ser.* 2021. V. 2057. № 1. P. 012128.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2057/1/012128>

Research of the Processes of Ignition and Combustion of Mixed Fuels Based on Coal and Wood under Different Conditions of Thermal Influence

A. D. Misyukova^{1, 2, *}, S. A. Yankovsky^{1, 2, **}, A. K. Berikbolov^{1, ***}, N. S. Yankovskaya^{1, ****}

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634059 Russia

²Gorbachev Kuzbass State University, Kemerovo, 650000 Russia

*e-mail: adm14@tpu.ru

**e-mail: jankovsky@tpu.ru

***e-mail: akb10@tpu.ru

****e-mail: nsy4@tpu.ru

The ignition processes of mixed fuels formed on the basis of grade 3B coal from the Maikuben deposit and finely dispersed sawmill and woodworking waste have been studied. An analysis of the processes of ignition and combustion of fuel mixtures with different organization of combustion processes was performed. It has been established that the concentration of the wood component has a significant impact on the processes of the onset of oxidation and combustion of mixed fuels. When the proportion of wood component in the mixture increases to 50%, the ignition delay time decreases by an average of 18% in all cases of the studies performed.

Keywords: coal, wood, biomass, sawmill waste, ignition, mixed fuels

УДК 662.7,54.061,544.3.032.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИОТОПЛИВА И НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2024 г. А. А. Пономарева^{1, 2, *}, Д. Д. Ларюшкина^{1, **}, Д. А. Логачева^{1, ***},
В. Е. Ситникова^{1, ****}, С. Н. Мокрин^{2, *****}, М. В. Успенская^{1, *****}

¹ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский университет ИТМО” (Университет ИТМО),
Санкт-Петербург, 197101 Россия

²ФГАОУ ВО “Дальневосточный федеральный университет” (ДВФУ), Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: ap_k@inbox.ru

**e-mail: ddl@niuitmo.ru

***e-mail: 337829@niuitmo.ru

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

*****e-mail: mokrin.sn@dyfu.ru

*****e-mail: mv_uspenskaya@itmo.ru

Поступила в редакцию 23.08.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Методами термогравиметрического анализа, проводимого в различных атмосферных условиях, исследованы кинетические особенности разложения топливных пеллет, сформированных из березового луба, и его композитных составов с добавлением нефтесодержащих отходов (НСО). Выявлены характерные температурные диапазоны термического разложения материалов, из которых сформированы пеллеты, оценены скорости потери массы и энергии активации на основных этапах термического разложения, определены индексы горения композитных составов для выявления возможности использования таких составов в качестве альтернативных топлив. Благодаря проведенной оценке энергий активаций для каждого этапа разложения образцов, установлено лимитирующее влияние определенных этапов на процесс термодеструкции.

Ключевые слова: биотоплива, фракционный состав, композиты, термогравиметрия, энергия активации, индексы горения

DOI: 10.31857/S0023117724010082 EDN: OPRFPQ

ВВЕДЕНИЕ

Одна из современных экологических проблем связана с производствами лесного комплекса и заключается в том, что обработка древесных материалов создает большое количество отходов, включая опилки, щепу, кору и др. По данным Росприроднадзора, отходы с лесопроизводств составили 6.3 млн т за 2020 г., при этом установлено, что 32% древесных отходов лесных предприятий никак не используется [1, 2]. Однако несмотря на то что данная группа отходов относится к практически неопасной, она все же наносит ущерб природе, например необработанная кора, оставленная на несанкционированных свалках на длительное хранение, приводит к загрязнению местной окружающей среды, нарушению санитарного состояния и биологического равновесия между различными звеньями лесной экосистемы [3].

Одним из основных видов сырья для лесопроизводства является береза. Она распространена в северном полушарии, особенно в Евразии, и занимает значительную часть лесных массивов в странах с умеренным климатом, таких как Россия, Финляндия, Швеция и других. Березовый луб является внутренней частью коры [4], занимает небольшую долю в общей массе дерева (8,6%) [5], но именно она имеет ограниченное применение. Березовый луб могут использовать в качестве полидисперсного пористого материала для изготовления удобрений и энтеросорбентов [6]. Полифенолы, выделенные из березового луба, могут быть использованы в роли флокулянтов для очистки воды или для создания адгезионных материалов в основе покрытий [7]. Также имеются последние исследования [8], которые посвящены изучению противовоспалительных и противоопухолевых свойств бетулина, полученного из коры

Таблица 1. Фракции березового луба

Условное разделение	Фракция									
	мелкая				средняя				крупная	
Номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Размер, мм	<0.05	<0.1	<0.2	<0.25	<0.8	0.8–1	1–1.6	1.6–2	2–2.5	2.5–5

Таблица 2. Результаты анализа ДТГ термического разложения луба в зависимости от размера фракций

Размер фракции, мм	Термическое разложение					
	1 степень		2 степень		3 степень	
	температура максимума, К	скорость потери массы, мг/К	температура максимума, К	скорость потери массы, мг/К	температура максимума, К	скорость потери массы, мг/К
<0.05	326	13.5	570	12.0	617	14.9
<0.1	330	11.8	570	12.4	619	15.6
<0.2	333	10.2	570	12.7	625	16.0
<0.25	335	10.3	570	13.3	638	18.8
<0.8	346	5.3	572	14.4	638	22.1

березы. С другой стороны, большое содержание лигнина в березовом лубе и хорошая теплотворная способность (данный показатель составляет в среднем 16.2 МДж/кг [9]) делает данное сырье перспективным для производства топливных пеллет.

Поиск альтернативных источников энергии и увеличение их доли в общем энергетическом балансе является актуальной проблемой. Пеллеты (древесные гранулы цилиндрической формы) из отходов лесных хозяйств и нефтепроизводств могут внести свой вклад в решение этой проблемы, обеспечивая доступный и эффективный источник энергии. Пеллеты используются в качестве топлива для обогрева жилых зданий и промышленных помещений, а также для производства электроэнергии в котельных и теплоэлектростанциях [10, 11]. Утилизация НСО подобным образом позволит снизить воздействие важной экологической и экономической проблемы, решение которой требует новых подходов.

Цель работы – изучить параметры термического разложения пеллет как альтернативного источника энергии на основе березового луба и их композитных составов, включающих нефтесодержащие отходы. Подобный анализ позволяет выявить перспективы и сложности при эксплуатации пеллет в качестве топлив. К тому же это актуально и интересно в целях развития модельных представлений поведения мультитопливных систем для описания процессов горения, газификации и пиролиза органических твердофазных топлив, а также для более

глубокого изучения условий формирования и эксплуатации биотоплив.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в данной работе выступают топливные пеллеты, произведенные на основе березового луба и их композитного состава с добавлением нефтесодержащих отходов (НСО). Разработка и внедрение новых методов и технологий для утилизации и переработки нефтеотходов является важной задачей современной науки и промышленности, способствующей устойчивому развитию и сохранению окружающей среды [12, 13]. Поскольку нефтеотходы представляют собой сложный и разнообразный класс материалов, которые могут содержать смесь тяжелых углеводородов, металлов, серы и других примесей, то они требуют тщательного и индивидуального подхода к утилизации и переработке [12]. В связи с этим в рамках работы было изучено изменение теплофизических характеристик пеллет при добавлении НСО с перспективой использования нового подхода для утилизации материалов путем формирования композитных энерготоплив.

Перед формированием пеллет дробленый березовый луб просеивался через металлотканые сита для отделения фракций определенного размера. Таким образом, березовый луб был представлен в виде мелких пылевидных, средних и крупных фракций различного размера. Средние и крупные фракции сырья отделялись вручную, для получе-

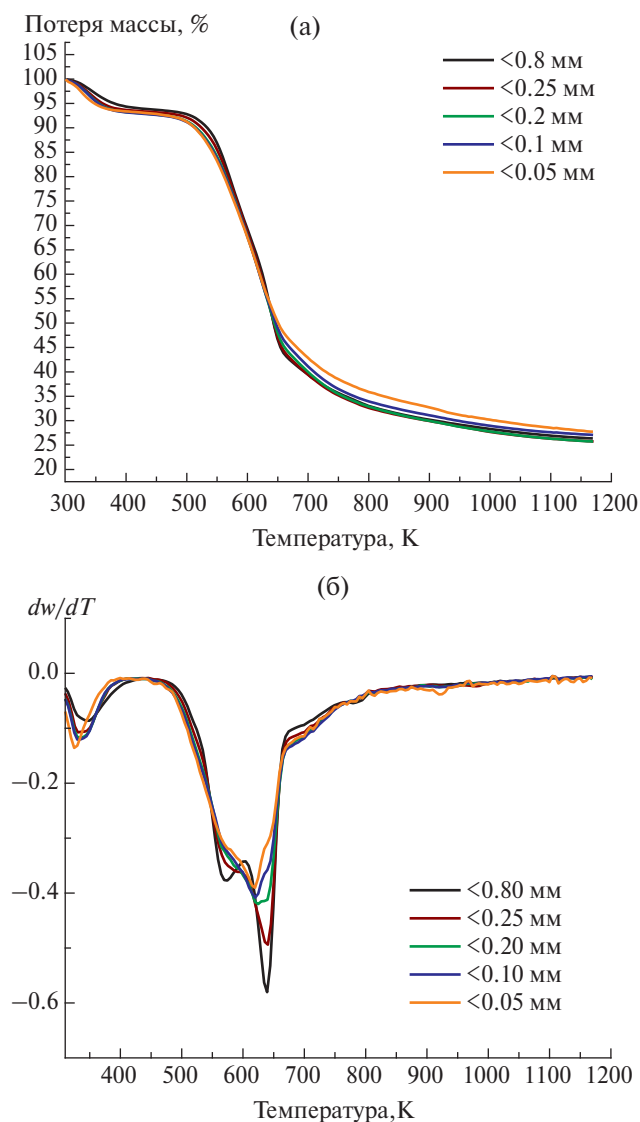


Рис. 1. Термогравиметрические исследования пеллет из березового луба в условиях пиролиза (100% N_2): ТГА (а); ДТГ (б).

ния более мелких фракций применяли лабораторный вибрационный грохот. Таким образом, в результате сырье было разделено на 10 фракций, размеры которых представлены в табл. 1.

Нефтеотход, представляющий собой тяжелый высоковязкий материал, был взят с Западно-Усть-Балыкского месторождения. В лабораторных условиях были определены характеристики: плотность $\rho = 953 \text{ кг/м}^3$ и кинематическая вязкость $\nu = 1056 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Пеллеты были сформированы с помощью пресса лабораторного гидравлического ПГР-10. Исследования показали, что для формирования

пеллет оптимальным давлением является значение $P = 70$ бар, которое и было применено для формирования всех образцов. В процессе изготовления пеллет выявлено, что образцы, полученные из крупных и большинства средних фракций луба, уступают по эксплуатационным характеристикам образцам из мелких фракций, поэтому для определения кинетических параметров по данным термогравиметрии были отобраны пеллеты, полученные из фракций до 0.8 мм. Под эксплуатационными характеристиками здесь имеется в виду механическая прочность пеллет и их формуемость в процессе изготовления, а также особенности горения пеллет в реальных условиях.

Термогравиметрическое (ТГ) исследование образцов пеллет осуществлялось с использованием термоанализатора *TG 209 F1 Libra (Netzsch)*. Исследование проводилось в диапазоне температур 25–900°C с постоянной скоростью нагрева 10°C/мин в контролируемой атмосфере, состоящей из 20% кислорода и 80% азота, а также в условиях пиролиза (атмосфера – 100% азот). При этом скорость подачи газов в камеру исследования оставалась постоянной и составляла 50 мл/мин. ТГ-Анализ проводился с целью определения кинетических характеристик процесса сжигания и вычисления характеристических индексов горения твердого топлива.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрические исследования пеллет из березового луба. Термогравиметрический анализ проводился с использованием образцов пеллет, полученных из пяти малых фракций (№ 1–5, табл. 1). На рис. 1 представлены результаты термогравиметрического исследования разложения луба. Из полученного графика можно сделать вывод о том, что термодеструкция образцов происходит примерно одинаково у всех образцов, независимо от фракционного состава. Ярко видно три выраженных этапа. Первый происходит до температуры 325 К – это удаление воды из образцов. Затем в интервале 500–560 К резкое уменьшение массы – деструкция органической части до легколетучих компонентов. А при дальнейшем повышении температуры идет процесс ароматизации лигнина, разложение термостабильных компонентов и окисление образовавшегося угля [14]. Более подробное описание процессов, происходящих при термическом разложении пеллет из чистого луба, приведено ниже (в следующем подразделе).

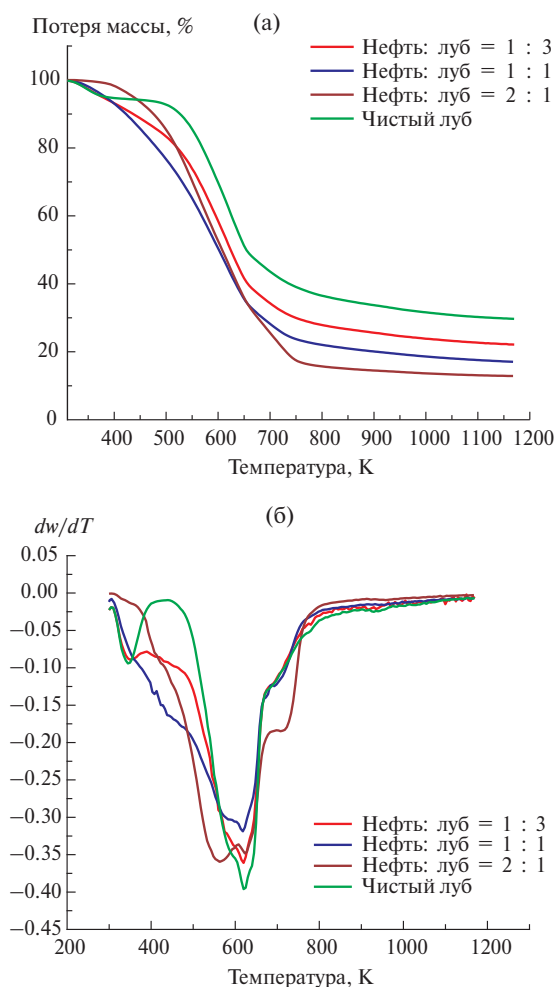


Рис. 2. Термогравиметрические исследования пеллет из березового луба с добавлением НСО в условиях пиролиза (100% N₂): ТГА (а); ДТГ (б).

Далее при изучении динамики процесса термического разложения пеллет были определены температуры, при которых происходят изменения скорости убыли массы и максимальные ее значения по ДТГ-кривой (рис. 1, б), иллюстрируемые экстремумом на данной зависимости (табл. 2). В этих точках определены наибольшие скорости потери массы для каждого термического этапа.

Согласно приведенным на рис. 1 и в табл. 2 данным, можно отметить зависимость процессов разложения от фракционного состава: 1) с уменьшением размера фракции максимумы скорости потери массы сдвигаются в более низкотемпературную область; 2) на первой ступени ТГА (рис. 1) скорости потери массы увеличиваются с уменьшением размера частиц; 3) для второй и третьей стадии потери массы обнаружена зависимость скорости потери массы в обратном

направлении, то есть чем больше частица, тем больше скорость потери массы. Полученные данные частично согласуются с данными, приведенными в работе [15], в которой показано увеличение скорости потери массы у биоматериала с увеличением размера частиц. Данный эффект иногда объясняется локальным проявлением каталитических процессов за счет наличия и распределения по объему биомассы неорганических компонентов [16]. Однако это объяснение является спорным, так как данные не коррелируют со значениями зольности [15]. В нашем случае для образцов различных фракций получены схожие значения зольности ~2%. Увеличение скорости потери массы с увеличением размера частиц, возможно, связано с особенностями их разогрева и с процессами расщепления отдельных гранул на более мелкие, с последующим отделением легколетучих компонентов, которые находились в связанном состоянии.

Термогравиметрические исследования пеллет из березового луба с добавлением нефтесодержащих материалов. Для анализа использовали пеллеты, изготовленные из фракции березового луба <0.05 мм с добавлением нефтесодержащего материала в соотношении НСО : луб = 1 : 3; 1 : 1; 2 : 1. Эксперимент проводился в условиях пиролиза (бескислородная среда). Результаты ТГА представлены на рис. 2, из которого видно, что процесс уменьшения массы пеллет проходит в несколько стадий. Для пеллет с наименьшим содержанием НСО (1 : 3), как и для пеллет из чистого луба, можно выделить три ступени деструкции, которые имеют схожую природу за счет преимущественного содержания луба.

На первой ступени (температурный интервал 310–400 K) происходят процессы удаления свободной и связанной влаги (в обоих типах образцов: с НСО и без НСО). Также возможно параллельное протекание дополнительных реакций, в частности, легкие фракции нефтематериала, например ароматические углеводороды и алкилсодержащие соединения, могут улетучиваться при повышении температуры.

На второй ступени термодеструкции (температурный интервал 400–590 K) в целлюлозе протекают реакции расщепления цепей по гликозидным связям, которые сопровождаются реакциями дегидратации. Гликозидные связи — это ковалентные связи между остатками моносахаридов в полисахаридных молекулах, таких как целлюлоза. При нагревании целлюлозы проис-

ходит разрушение гликозидных связей, что ведет к образованию меньших фрагментов и продуктов деградации, таких как вода, углекислый газ и другие низкомолекулярные соединения.

На третьей ступени, начиная с 590 К, происходит значительная потеря массы в результате полной аморфизации целлюлозы, сопровождающаяся переходом аморфизированной структуры целлюлозы в карбонизованную, а также постепенное упорядочивание атомов углерода, водорода и кислорода, что приводит к образованию сложных графитоподобных структур, т.е. формированию структуры угля [17].

Для пеллет с большим массовым содержанием нефтеотходов (1 : 1 и 2 : 1) характерны некоторые отличия в стадиях деструкции. Во-первых, начальная ступень потери массы происходит на температурном интервале 310–450 К в основном за счет улетучивания моно-, ди- и трициклических ароматических углеводородов, а также высших ароматических соединений [18]. Во-вторых, появляется четвертая ступень деструкции в высокотемпературном интервале (675–780 К), которая указывает на крекинг тяжелых углеводородов, содержащихся в нефтематериале. Крекинг приводит к образованию более легких углеводородных соединений, таких как алканы, алкены и ароматические углеводороды с меньшим числом циклов.

Расчет кинетических параметров термического разложения. При выполнении данного исследования использовался динамический (неизотермический) подход к оценке кинетики термолиты пеллет, согласно которому параметр энергии активации определяется при условии непрерывного изменения температуры процесса [19]. Расчет энергий активаций основывался на модельном методе Аррениуса [20, 21]. Численное определение энергии активации базируется на фундаментальном уравнении скорости твердофазной реакции при неизотермических условиях и имеет классический вид (1), а также логарифмическую форму в виде уравнения (2):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha), \quad (1)$$

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln K_0 - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

где A и K_0 – предэкспоненты, размерности которых совпадают с размерностью константы скорости; β – скорость нагрева, К/мин; E – энер-

гия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; $f(\alpha)$ – математическая модель кинетической функции, зависящая от типа и механизма реакции. Степень превращения вещества равна:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f},$$

где m_0 и m_f – исходная и конечная масса вещества соответственно; m – масса вещества в точке измерения.

Задавая различные значения функции $f(\alpha)$ в уравнении (3), получили соответствующие уравнения (3) и (4):

уравнение первого порядка имеет вид [22, 23]:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \ln K_0 - \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

уравнение Проута–Томпкинса [23]:

$$\ln \frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} = \ln K_0 - \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

Графическая интерпретация экспериментальных данных согласно уравнению (2) в координатах $\ln \frac{d\alpha}{dT} - \frac{1}{T}$ дает прямую. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс дает возможность определения энергии активации процесса, в то время как пересечение с осью ординат предоставляет информацию о предэкспоненциальном множителе.

Расчет параметров процесса горения пеллет осуществляется на основе данных, полученных с использованием термогравиметрического анализа. Это дает возможность получить детальное представление о динамике и особенностях процесса горения, а также предоставляет возможность оптимизировать параметры процесса для повышения эффективности использования пеллет с нефтесодержащими материалами в качестве источника тепловой энергии.

Рассмотрим более подробно каждый характеристический индекс [24]:

1) индекс воспламенения (D_i)

$$D_i = \frac{(dw/dt)_{\text{макс}}}{T_i T_b},$$

Таблица 3. Результаты расчета энергий активации для пеллет из чистого луба фракции <0,05 мм

Фракция, мм	Модель	Термическое разложение					
		1 ступень		2 ступень		3 ступень	
		E_a , кДж/моль	R^2	E_a , кДж/моль	R^2	E_a , кДж/моль	R^2
Чистый луб, <0.05	Уравнение первого порядка	39.29	0.95	61.32	0.99	8.76	0.99
	Проута–Томкинса	41.27	0.93	66.04	0.99	9.65	0.94

Таблица 4. Результаты расчета энергий активации для пеллет из луба фракции <0,05 мм с добавлением нефтеотходов

Образец	Модель	Термическое разложение							
		1 ступень		2 ступень		3 ступень		4 ступень	
		E_a , кДж/ моль	R^2	E_a , кДж/моль	R^2	E_a , кДж/моль	R^2	E_a , кДж/моль	R^2
НСО : луб 1 : 3	Уравнение первого порядка	26.71	0.83	28.77	0.98	33.31	0.98	14.35	0.85
	Проута–Томкинса	27.38	0.84	43.35	0.99	46.45	0.99	12.95	0.80
НСО : луб 1 : 1	Уравнение первого порядка	12.05	0.96	22.11	0.99	26.65	0.98	20.29	0.88
	Проута–Томкинса	14.72	0.98	35.48	0.99	47.79	0.99	29.86	0.80
НСО : луб 2 : 1	Уравнение первого порядка	21.37	0.95	29.10	0.99	49.25	0.99	123.3	0.89
	Проута–Томкинса	22.66	0.96	32.35	0.99	52.74	0.99	121.9	0.90

где $(dw/dt)_{\max}$ – максимальная скорость горения, %/мин; T_i и T_b – температуры воспламенения и выгорания соответственно, °C.

Данный показатель характеризует динамику воспламенения углеродного остатка [23], то есть показывает, насколько хорошо топливо возгорается и поддерживает горение. Более высокое значение индекса воспламенения указывает на лучшие характеристики возгорания топлива, что способствует более эффективному использованию топлива в процессе горения.

2) Индекс воспламеняемости (C)

$$C = \frac{(dw/dt)_{\max}}{T_i^2},$$

где $(dw/dt)_{\max}$ – максимальная скорость горения, %/мин; T_i – соответствующая температура воспламенения, °C.

Индекс воспламеняемости отражает тенденцию изменения термогравиметрической кривой от точки воспламенения до максимального значения потери массы. Он указывает на то, как легко и быстро топливо воспламеняется [25]. Более высокий индекс воспламеняемости свидетельствует о лучшей горючести топлива, что указывает на его повышенную эффективность.

3) Индекс выгорания (C_b)

$$C_b = \frac{f_1 \cdot f_2}{\tau_0},$$

где τ_0 – время выгорания; f_1 – начальная скорость горения: $f_1 = (m_0 - m_1)/\Delta m$; f_2 – скорость изменения массы после выгорания: $f_2 = (m_0 - m_2)/\Delta m$, m_0 – исходная масса навески исследуемого образца, г; m_1 – масса образца при воспламенении, г; m_2 – масса образца после выгорания, г; $\Delta m = m_1 - m_2$ – разница массы до и после выгорания, г.

Индекс выгорания C_b объединяет факторы, влияющие на стабильность горения топлива и выгорания топлива в пламени. Чем больше значение этого индекса, тем лучше характеристики горения топлива.

4) Комплексный индекс горения (S)

$$S = \frac{(dw/dt)_{\max} (dw/dt)_{\text{ср}}}{T_i^2 T_b},$$

где $(dw/dt)_{\max}$ и $(dw/dt)_{\text{ср}}$ – максимальная и средняя скорости горения соответственно, %/мин; T_i и T_b – температуры воспламенения и выгорания соответственно, °C.

Используется для сравнения горючести различных образцов топлива, учитывая процессы

воспламенения, горения и выгорания углеродного остатка. Топлива с высоким значением индекса горения обладают оптимальными характеристиками горения углеродного остатка, что указывает на их способность к эффективному использованию в процессе сгорания. Применение индекса горения позволяет оценить относительную горючесть, обеспечивая возможность выбора наиболее подходящего варианта для конкретных условий и целей.

Расчет кинетических параметров процесса разложения пеллет. На основании анализа термогравиметрических данных оценены энергии активации для каждой ступени деструкции пеллет соответствующей фракции. Для расчета использовались две различные модели – уравнение первого порядка, а также уравнение Проута–Томкинса. Результаты представлены в табл. 3 и 4. Анализируя данные из табл. 3, видно, что лимитирующей стадией процесса деструкции древесных пеллет из чистого луба является вторая стадия, во время которой происходят расщепление цепей по гликозидным связям. Из табл. 4 следует, что с увеличением содержания НСО в пеллетах смещается лимитирующее влияние стадий в сторону последнего этапа. Таким образом, лимитирующей стадией процесса деструкции древесных пеллет с наибольшим содержанием нефтесодержащего материала (2 : 1) является четвертая стадия, характерная для крекинга тяжелых углеводородов. Для остальных пеллет с добавлением НСО наибольшая энергия активации наблюдается на третьей ступени разложения, где происходит формирование структуры угля.

Также стоит отметить, что уравнение Проута–Томкинса в большинстве серий экспериментов больше подходит для описания кинетики разложения пеллет с добавлением нефтеотходов, чем для пеллет из чистого березового луба. Это может объясняться тем, что в отличие от уравнения первого порядка, уравнение Проута–Томкинса включает слагаемое $[\alpha(1-\alpha)]$, которое отражает изменение скорости реакции с изменением степени конверсии, что позволяет модели учесть взаимодействия между твердым телом и продуктами разложения. Такая модель особенно полезна для сложных мультитопливных систем, таких как пеллеты с нефтесодержащими материалами, где происходят многочисленные взаимодействия и механизмы разложения. Также известно [26], что, в отличие от уравнения первого порядка, в уравнении Проута–Томкинса лежит представление о цепном механизме реакции в твердом

веществе, обусловленном растрескиванием кристаллов в ходе реакции на границе с продуктом разложения. Это предположение дает основания полагать, что модель Проута–Томкинса является более подходящей для описания разложения сложных систем.

Исследование параметров горения пеллет. На основании десяти кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) горения образцов из различных фракций луба с одинаковым соотношением НСО : луб = 1 : 3 определили показатели температуры воспламенения (T_i) и времени реагирования (τ_i), температуру сгорания (T_b) и время выгорания (τ_0), время горения ($\Delta\tau$), а также максимальную скорость потери веса $(dw/dt)_{\text{макс}}$ и температуру реакции ($T_{\text{макс}}$) при $(dw/dt)_{\text{макс}}$. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Анализируя табл. 5, можно отметить, что индекс воспламеняемости (D_i) примерно одинаков для всех образцов ($\sim 4 \times 10^{-4}$). Такие данные могут быть объяснены тем, что исследование проводилось на образцах с одинаковым соотношением компонентов луб/НСО (1 : 3). Индекс возгораемости (C) меньше у пеллет, сформированных из больших фракций. Этот результат можно объяснить противоборствованием двух эффектов. С одной стороны, чем меньше частица, тем быстрее происходит ее прогрев (рис. 1, б), а также больше поверхность раздела фаз у пеллет, сформированных из частиц меньшего размера, а значит реакции на такой поверхности идут быстрее внутри пеллеты. Это касается, например, десорбции и выхода из объема частиц молекул воды. Известно [27], что этот процесс может сдерживать процесс возгорания частиц топлива. С другой стороны, как показали исследования, у более мелких фракций луба лучше впитываемость НСО. К тому же, чем мельче размеры частиц сырья, тем более плотную упаковку с меньшим поровым пространством они могут формировать, а это, в свою очередь, сказывается на реакционной способности системы в целом [28]. Из табл. 5 также видно, что индекс выгорания у пеллет из больших фракций меньше, чем у пеллет из более мелких фракций.

Раннему воспламенению пеллет (в среднем при температуре $T_{\text{исп}} = 223^\circ\text{C}$) способствуют содержание летучих веществ в отработанной нефти и, возможно, благоприятные текстурные характеристики углеродистого вещества (высокая пористость). Однако для образца пеллет >2.5 мм

Таблица 5. Расчет характеристик процесса горения пеллет

Фракция луба, мм	T_p , °C	$T_{\text{макс}}$, °C	T_b , °C	$\Delta\tau$, мин	$(dw/dt)_{\text{макс}}$, %/мин	$D_i \times 10^{-4}$	$C \times 10^{-4}$	$C_b \times 10^{-3}$	$S \times 10^{-5}$
<0.05	227	327	472	24	40	3.73	7.76	8.05	4.01
<0.1	232	327	467	23	41	3.74	7.53	9.17	4.06
<0.2	217	342	467	25	38	3.75	8.07	8.20	3.87
<0.25	222	347	482	26	42	3.97	8.61	7.70	3.92
<0.8	232	352	482	25	45	4.04	8.39	9.55	3.82
0.8–1.0	227	352	487	26	47	4.27	9.17	7.84	4.07
1.0–1.6	222	352	487	27	49	4.46	9.79	7.15	4.31
1.6–2.0	210	355	502	29	46	4.36	10.43	5.80	4.22
2.0–2.5	217	355	499	28	48	4.44	10.20	5.79	4.32
2.5–5.0	223	356	538	32	43	3.60	9.01	3.67	3.69

наблюдается низкая скорость и высокая температура выгорания углеродного остатка. Это говорит о том, что данная фракция подвержена неполному выгоранию и спеканию, отсюда следует низкий индекс выгорания по сравнению с другими образцами $C_b = 3.67 \times 10^{-3}$.

Эти нежелательные явления могут быть связаны с недостаточной подачей воздуха, медленным сгоранием или неравномерным распределением тепла в процессе горения. Одним из возможных решений данной проблемы может являться смешивание фракций разных размеров для обеспечения более равномерного сгорания. Также возможно применение специальных горелок или модификаций котельных и газогенераторных установок, которые обеспечивают более интенсивное перемешивание пеллет и воздуха, а также равномерное распределение тепла в процессе сжигания [29]. Внедрение этих мер может повысить эффективность сжигания пеллет, полученных из фракций большего размера, и уменьшить риск образования спеканий и неполного выгорания.

Тем не менее из табл. 5 видно, что комплексные показатели горения каждого образца имеют близкие друг к другу значения и в среднем индекс составляет $S = 4.03 \times 10^{-5}$, что соответствует высокому показателю горения. Например, в работе [30], используя идентичный метод расчета комплексного индекса горения, получили значение для древесных сосновых опилок равное $S = 4.4 \times 10^{-6}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы различные характеристики нового альтернативного вида топлива — пеллет из березового луба и его компози- тов с добавлением нефтесодержащих материалов.

Применение метода термогравиметрического анализа в инертной атмосфере позволило оценить особенности пиролиза пеллет в широком температурном интервале. Выявили, что процесс деструкции пеллет из березового луба имеет выраженные три этапа потери массы. При этом скорость потери массы на второй и третьей ступени разложения тем выше, чем больше фракция, из которой изготовлены пеллеты. Эксперименты показали, что образцы с добавлением нефти могут обладать дополнительным высокотемпературным этапом разложения, а весь процесс сопровождается реакциями дегидратации, улетучивания ароматических углеводородов, карбонизации и крекинга тяжелых углеводородов. При выполнении кинетического анализа выяснилось, что модель Проута—Томкинса лучше описывает кинетику разложения сложных систем, какими являются пеллеты с добавлением нефтеотходов, в отличие от уравнения первого порядка, которое показало лучшую применимость для анализа термогравиметрических данных, полученных для пеллет из березового луба.

Оценка индексов горения позволила выявить тенденции их зависимости от фракционного состава биоматериала. На основе анализа рассчитанных комплексных индексов горения установлено, что исследуемые пеллеты с композитным составом НСО : луб = 1 : 3 в целом обладают хорошими характеристиками горения (вне зависимости от фракционного состава), что делает их подходящими для использования в качестве твердого топлива. Однако выявлено, что фракция пеллет размером более 2.5 мм склонна к неполному выгоранию и спеканию в процессе сжигания. Значения комплексных индексов горения у исследуемых пеллет показали, что, в целом, образцы обладают хорошими характери-

стиками горения, сравнимыми с другими видами биотоплив.

Полученные в этом исследовании данные могут быть полезными при разработке автономных энергетических систем небольшой мощности, например на основе газогенераторных установок, в которых пеллеты используются в качестве топлива.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZNS-2023-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основные показатели охраны окружающей среды. 2021 [Электронный ресурс]: Сб.статей. М.: Росстат. 2021. 109 с.
<https://rosstat.gov.ru/compendium/document/13294>
2. Графова Е.О., Сюнёв В.С. // Res. and Technol. 2022. Т. 19. №. 3. С. 101.
<https://doi.org/10.15393/j2.art.2022.6543>
3. Володин В. В., Шубаков А. А., Володина С. О., Шергина Н. Н., Василов Р. Г. // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. 2022. Т. 23(5). С. 611.
<https://doi.org/10.30766/2072-9081.2022.23.5.611-632>
4. Коровкин О.А. Ботаника. М.: ООО «Издательство «КноРус». 2021. 2-е изд. 436 с.
5. Ведерников Д.Н., Шабанова Н.Ю., Рошин В.И. // Химия растительного сырья. 2010. №. 2. С. 43.
6. Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. №. 5. С. 453.
7. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. // Новая наука: история становления, современное состояние, перспективы развития. Сб. статей Международной научно-практической конференции. 2022. С. 21.
8. Tuli H.S., Sak K., Gupta D.S., Kaur G., Aggarwal D., Chaturvedi Parashar N.Э., Choudhary R., Yerer M.B., Kaur J., Kumar M., Grag V.K., Sethi G. // Plants. 2021. V. 10. № 12. P. 2663.
<https://doi.org/10.3390/plants10122663>
9. Федосенко И.Г. // Тр. БГТУ. Сер. 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. №. 2 (246). 2021. С. 284.
10. Laschi A., Marchi E., Gonzales-Garcia S. // Energy. 2016. V. 103. P. 469.
11. Александров Н.П., Андросов Ю.А., Соколов Д.А., Охлопкова М.К., Спиридонова А.В., Тарабукина О.К. // Научно-технический вестник Поволжья. 2020. № 12. С. 86.
12. Хуснутдинов И.Ш., Сафиулина А.Г., Заббаров Р.Р., Хуснутдинов С.И. // Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 10. С. 3.
13. Alao M.A., Popoola O.M., Ayodele T.R. // Cleaner Energy Systems. 2022. V. 3. P. 100034.
<https://doi.org/10.1016/j.cles.2022.100034>
14. Петрунина Е.А., Лоскутов С.Р., Рязанова Т.В., Анискина А.А., Пермякова Г.В., Стасова В.В. // Сиб. лесной журн. 2022. № 4. С. 35.
15. Marcilla A., Garcia A.N., Pastor M.V., Leon M., Sanchez A.J., Gomez D.M. Thermochimica Acta. 2013. V. 564. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.019>
16. Várhegyi G., Szabó P., Antal M. J. Jr. Reaction kinetics of the thermal decomposition of cellulose and hemicellulose in biomass materials. In Advances in Thermochemical Biomass Conversion (Ed. by A.V. Bridgwater). V. 2. London: Blackie Academic and Professional. 1994. P. 760–771.
https://doi.org/10.1007/978-94-011-1336-6_59
17. Утгоф С.С., Игнатович Л.В. // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. 2013. № 3. С. 70.
18. Alvarez E., Marroquin G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Diaz J. // Fuel. V. 90. 2011. P. 3602.
19. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П. // Кинетика и катализ. Т. 61. №. 6. 2020. С. 804.
20. Munir S., Sattar H., Nadeem A., Azam M. // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2017. V. 39. №. 8. P. 775.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1263254>
21. Ashraf A., Sattar H., Munir S. // Fuel. 2019. V. 240. P. 326.
22. Новоженев В.А., Стручева Н.Е. Термический анализ. М.: Изд-во Юрайт. 2023. 440 с.
23. Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Ефремова С.А. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии. Волгоград: Изд-во ВолгГТУ. 2010. 12 с.
24. Song Ch.-Zh., Wen J.-H., Li Y.-Y., Dan H., Shi X.-Y., Xin S. Adv. Enng Res. (AER). 2017. V. 105. P. 490.
<https://doi.org/10.2991/mme-16.2017.67>
25. Жуйков А.В., Матюшенко А.И., Логинов Д.А., Жижаев А.М., Кузнецов П.Н., Тарасова Л.С., Монгуш Г.Р. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии. 2021. Т. 14. №. 1. С. 106.
26. Пушкин А.А., Римкевич В.С. // Междунар. научн.-исслед. журн. 2018. №. 5 (71). С. 25.
27. Lili Li, Xinge Bai, Chao Qu, Kexian Zhou, Yupeng Sun // ACS Omega. 2022. V. 7 (39). P. 34912.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03462>
28. Александрова Т.Н., Николаева Н.В., Артамонов И.С. // ГИАБ. 2022. № 6–2. С. 149.
https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_62_0_149
29. Передерий С. // ЛесПромИнформ. 2011. №4 (78). С. 146.
30. Жуйков А.В., Матюшенко А.И., Кузнецов П.Н., Стебелева О.П., Самойло А.С. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии. 2021. Т. 14(6). С. 611.

Kinetic Parameters of Thermal Decomposition of Biofuels and Its Oil-Containing Composites

A. A. Ponomareva^{1,2,*}, D. D. Laryushkina^{1,**}, D. A. Logacheva^{1,***}, V. E. Sitnikova^{1,****},
S. N. Mokrin^{2,*****}, M. V. Uspenskaya^{1,*****}

¹*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “National Research University ITMO” (ITMO University),
St. Petersburg, 197101 Russia*

²*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Far Eastern Federal University” (FEFU),
Vladivostok, 690922 Russia*

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

***e-mail: ddl@niuitmo.ru*

****e-mail: 337829@niuitmo.ru*

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

******e-mail: mokrin.sn@dyfu.ru*

******e-mail: mv_ustpenskaya@itmo.ru*

The kinetic features of the decomposition of fuel pellets formed from birch phloem and its composites with the addition of oil-containing waste (OCW) were studied by methods of thermogravimetric analysis carried out in various atmospheric conditions. The characteristic temperature ranges of thermal decomposition of the materials from which pellets are formed were identified, the rates of mass loss and activation energy at the main stages of thermal decomposition were evaluated, and the combustion indices of composite compositions were determined to identify the possibility of using such compositions as alternative fuels. By evaluation of activation energies for each stage of sample decomposition, the limiting influence of certain stages on the process of thermal destruction was established.

Keywords: biofuels, fractional composition, composites, thermogravimetry, activation energy, combustion indices

УДК 543.53+546.59+546.63+622.17

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ МЕТОДОМ ИНАА С РАДИОНУКЛИДНЫМ ИСТОЧНИКОМ НЕЙТРОНОВ

© 2024 г. С. И. Иванников^{1,*}, Н. С. Маркин^{1,**}, А. В. Таскин^{2,***},
О. А. Агеев^{3,****}, Л. А. Земскова^{1,*****}

¹ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022 Россия

²ФГАУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, 690922 Россия

³ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, 675000 Россия

*e-mail: fyajkfqn@mail.ru

**e-mail: markkin.ns@gmail.com

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

****e-mail: vip.ageev2014@mail.ru

*****e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 16.08.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Рассмотрены золошлаковые отходы от сжигания углей в качестве источника получения ценных металлов. Приведены результаты исследования золошлаковых отходов ТЭЦ Приморья, продуктов сжигания углей Амурской области и некоторых продуктов фракционирования золошлаковых отходов на содержание золота и скандия. Изучены уровни концентраций этих металлов для предварительной оценки их возможной промышленной значимости методом инструментального нейтронно-активационного анализа.

Ключевые слова: техногенное сырье, золошлаковые отходы, золото, скандий, инструментальный нейтронно-активационный анализ

DOI: 10.31857/S0023117724010095 EDN: OPPNNB

ВВЕДЕНИЕ

Альтернативным рудам источником для получения стратегически важных и благородных металлов, составляющих основу передовых технологий и новых материалов, являются техногенные сырьевые источники, а именно отходы металлургической, химической, энергетической переработки полезных ископаемых [1]. В частности, в результате работы теплоэлектростанций, работающих на твердом топливе, образуются золошлаковые отходы (ЗШО), представляющие собой смесь золы и шлака. Количество накопленных в России золошлаков составляет, по разным оценкам, 1.7–2.0 млрд т, а занимаемая ими площадь – 22–30 тыс. га, кроме того, запасы угольной золы постоянно увеличиваются на 20–30 млн т в год [2, 3]. По вещественному составу угольную золу можно рассматривать как перспективный сырьевой источник редких и других металлов, она выгодно отличается от обычных месторождений тем, что находится

на поверхности, не требует расходов на добычу из недр. Техногенное сырье дезинтегрировано, локализовано в промышленно обустроенных районах с развитой инфраструктурой [1, 4]. Многие ценные элементы (Sc, Cu, Ga, Se, Rb, Sr, Ag, Te) образуют в продуктах сжигания углей повышенные концентрации, иногда на уровне потенциально пригодном для промышленного извлечения [5–8]. Разработка эффективных методов выделения ценных элементов из продуктов сжигания углей может повысить экономическую рентабельность переработки накопленных ЗШО и тем самым способствовать более активному решению связанных с этим экологических проблем. Вместе с тем промышленное извлечение важнейших элементов из угля и угольной золы сталкивается с различными теоретическими, технологическими, экономическими и экологическими трудностями [9]. Многие теоретические вопросы нуждаются в уточнении. Высокоэффективное и экономичное извлечение критических металлов из углей

определяется их концентрацией и формами нахождения. Достоверное знание о концентрациях и запасах ценных металлов имеет чрезвычайное значение для определения возможности/невозможности отработки месторождений полезных ископаемых [10]. В то время как оценка накопления металлов в компонентах угля (зола) даст важную информацию для разработки способов извлечения. Для того чтобы преодолеть технологические проблемы, необходимо разработать методы, позволяющие обеспечить одновременное извлечение разных ценных компонентов (элементов) из ЗШО в рамках одной технологической схемы. Кроме того, важно максимально утилизировать все компоненты ЗШО, чтобы минимизировать экологические проблемы.

Решение экологических проблем предполагает полную утилизацию ЗШО с высвобождением занимаемых площадей и снижением негативного воздействия на окружающую среду. Золошлаковые отходы утилизируются в строительно-дорожном комплексе (для устройства насыпей, строительстве дорог, дамб, фундаментов и других целей, закладке подземных выработок) и в комплексе промышленности строительных материалов (добавки в бетон, производство шлакоблоков, кирпича, цемента, керамзита, ячеистого бетона и др.), при проведении рекультивационных работ [2, 11].

Экспериментально доказана перспективность разделения ЗШО на органическую и минеральную составляющие: углеродсодержащий продукт, магнитную железосодержащую фракцию, алюмосиликатные микросферы, инертную массу алюмосиликатного состава. По этой технологии выделяется минеральная часть с содержанием углерода от 3 до 5% (для производства качественных стройматериалов) и угольный концентрат, который может быть возвращен в энергетический цикл или использован как сорбент для очистки промышленных сточных вод, в качестве наполнителей бетонов и резин и др. технических потребностей [2, 3].

В связи с этим представляет интерес оценить содержание дорогих металлов (например, Sc и Au), наиболее перспективных с экономической точки зрения, в отдельных фракциях золы и перераспределение этих металлов в процессе фракционирования золы для установления рациональных способов переработки ЗШО и оценки попутного извлечения этих металлов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования были выбраны золошлаковые отходы, отобранные на полигонах энергопредприятий Приморского края: Приморская ГРЭС (г. Лучегорск) и центральной котельной (г. Арсеньев). Отбор проб золошлаковых отходов проводился на различной глубине от 0.5 до 1.5 м от поверхности золоотвалов. Расстоянием между точками отбора составляло от 20 до 100 м. Пробы отбирались на пробных площадках из одного или нескольких слоев, или горизонтов. Отобранные образцы подвергались сушке при температуре в 105°C в течение 24 ч.

Для выделения магнитной фракции проба ЗШО предварительно подвергалась дезинтеграции до класса крупности менее 400 мкм на шаровой мельнице сухого помола марки МСШП-06, после чего направлялась на магнитную сепарацию на ПБМ-П-25-10, при напряженности магнитного поля в 300 Тл и частоте вращения 30 об/мин.

Для выделения недожога угля из крупных фракций ЗШО (более 0.5 мм) применяли сепарацию на концентрационном столе СКО-1 (ОАО “Машзавод “Труд”, Россия). Из мелких фракций ЗШО (менее 0.5 мм) для отделения недожога угля использовали специально модернизированную импеллерную флотационную установку ФМЛ-12.

Для изучения процесса распределения золота и скандия в продуктах сжигания углей (ПСУ) был использован Экспериментально-технологический комплекс ЭТК “Амур”, позволяющий создавать различные режимы сжигания угля и очистки дымовых газов с получением отдельных по размерным, плотностным и другим параметрам фракций (топочный шлак, зола-унос и продукты мокрой очистки дымовых газов — шлам и техногенная вода) [12]. Для сжигания на ЭТК “Амур” использовали бурые угли Ерковецкого месторождения (Амурской области).

Для определения содержания скандия и золота в пробах золошлаковых отходов и продуктах их фракционирования применялся метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Золото и скандий характеризуются высоким сечением захвата тепловых нейтронов, что делает возможным определение данных элементов не только при облучении на реакторе, но и при использовании мощных радионуклидных источников нейтронов. ИНАА

проводился на разработанной в Институте химии ДВО РАН установке, выполненной на базе радионуклидного источника нейтронов ^{252}Cf тип НК252М11 (АО “ГНЦ НИИАР”, Россия), с суммарным потоком нейтронов — 1×10^9 нейтр/с.

Определение наведенной активности Sc осуществлялось по гамма-линиям дочернего продукта реакции радиационного захвата ($^{45}\text{Sc} + n = ^{46}\text{Sc} + \gamma$) — 889.3 кэВ (99.9 %) и 1120.0 кэВ (99.9%). Определение наведенной активности Au осуществлялось по гамма-линии дочернего продукта реакции ($^{197}\text{Au} + n = ^{198}\text{Au} + \gamma$) — 411.8 кэВ (96%). Длительность активации образцов золы составляла 7–14 дней, время выдержки облученных образцов перед измерением наведенной активности — 1 сут. Объем проб составлял 50 мл. Измерение наведенной активности проводилось на коаксиальном *HPGe*-детекторе *GC2018* (“*Canberra*”, США). При времени измерения (экспозиции) пробы в 15 ч, порог определения по Sc составил — 1.0 г/т, а по Au — 0.01 г/т. Для времени измерения пробы в 0.5–1.0 ч, порог определения по Sc составил — 3.0–5.0 г/т, а по Au — 0.1–0.2 г/т.

Верификация результатов метода ИНАА проводилась путем определения Sc и Au методом ИННА в стандартных образцах золы бурого угля (ЗУК-1 и ЗУК-2) и черного сланца (СЧС-1 и СЛг-1) (Институт геохимии им. А.П. Виноградова ИГХ СО РАН, Россия), в которых содержание элементов было предварительно установлено другими методами анализа (АЭА, АЭА-ИСП, МС-ИСП, РФА, ИНАА на реакторе). Содержание Sc в пробах стандартных образцов варьировалось в диапазоне от 8.6 до 23 г/т, а содержание Au — от 0.1 до 2.5 г/т. Расхождение результатов ИНАА с сертифицированным значением для стандартных образцов по исследуемым элементам не превышало 15%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные за последние несколько десятилетий исследования элементов-примесей в угольных месторождениях во всем мире показали, что угли являются концентраторами многих ценных металлов. Особый интерес среди них представляет скандий, как элемент, почти не имеющий собственных промышленных месторождений, но нередко образующий аномалии в золах углей, вплоть до промышленно значимых концентраций [13–17]. Кларк скандия в углях

составляет 3.9 г/т, а для золы — 23 г/т [18]. Вместе с тем, ряд авторов отмечают повышенное содержание Sc в углях Сибири, Дальнего Востока, Монголии, Казахстана, Ирана. Так, в отдельных пробах углей Яхлинского месторождения Западной Сибири отмечаются аномальные концентрации скандия, вплоть до 43 г/т в угле и 1320 г/т в золе [14]. Аналогичная ситуация наблюдается и для углей Иркутского бассейна: при среднем содержании Sc на уровне 6.7 г/т в угле и 46.9 г/т в золе угля, в отдельных пробах содержание Sc в угле достигает 40 г/т, при концентрации в золе — до 300–500 г/т [17].

В работе [19] обобщены результаты исследования форм нахождения Sc, в которых рассматриваются условия его концентрирования в углях. Установлено, что Sc может быть связан как с органическим, так и минеральным веществом угля. На ранних стадиях углеобразовательного процесса основная масса Sc связана с органическим веществом. Характер распределения скандия по фракциям разной плотности зависит, в первую очередь, от зольности угля и содержания в нем скандия. В высокзолных углях с рядовым содержанием металла преобладает роль минерального вещества в балансе Sc, а в низко- и среднезолных — органического. В углях с высоким содержанием скандия его распределение по фракциям либо не зависит от зольности, либо слабо связано с ней. Сделан вывод о том, что в малозолных и среднезолных углях преобладает связь скандия с органическим веществом угля, а в высокзолных — с минеральным. При этом связь с органическим веществом не означает, что Sc находится в угле только в виде органоминеральных соединений. В метаморфизованных углях возможна и микроминеральная форма его нахождения в связи с образованием аутигенных скандийсодержащих минералов. Из-за малых размеров они не отделяются от органической матрицы при традиционном гравитационном обогащении угля.

При промышленном сжигании углей наблюдаются два типа распределения скандия в зольных отходах. В большинстве случаев Sc при сжигании не фракционируется, но сжигание скандиеносных углей с заметным вкладом органической формы ($\text{Sc}_{\text{орг}}$) ведет к улетучиванию существенной части Sc, с последующим обогащением уловленного зольного уноса и/или с безвозвратной атмосферной эмиссией скандия. Химическая природа этих процессов пока остается неясной и нуждается в изучении [20].

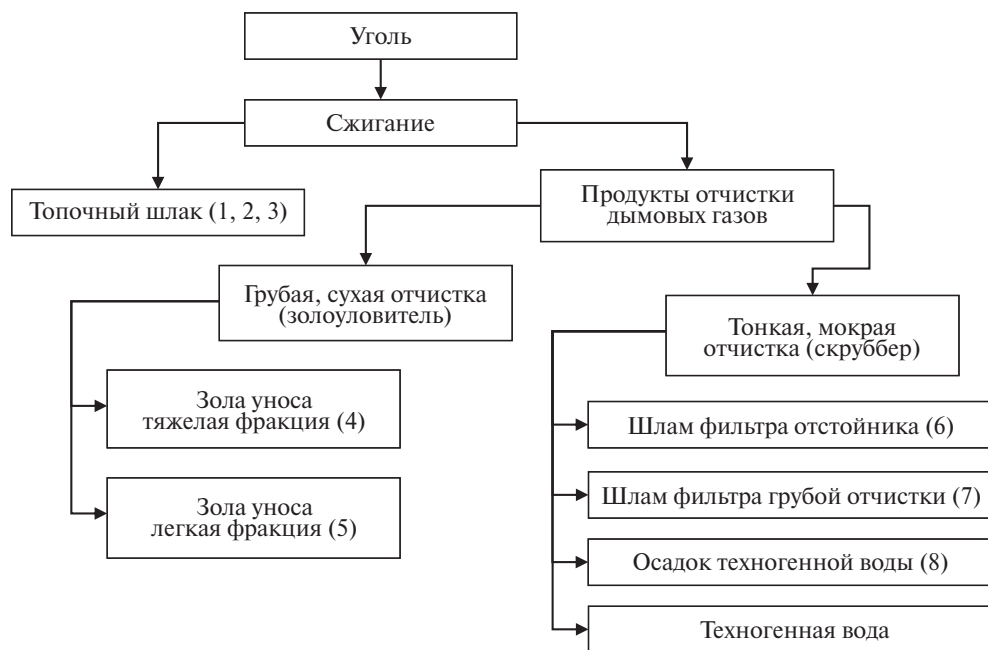


Рис. 1. Схема получения продуктов сгорания угля на ЭТК “Амур” [32].

Золото тоже может концентрироваться в углеводородсодержащих объектах, например, в графитовых рудах или углеродистых сланцах, помимо этого, оно может концентрироваться и в различных природных углях. В результате переоценки ряда угольных месторождений и шлаковых отходов тепловых станций с помощью современных аналитических методов установлено наличие угольных месторождений с повышенным содержанием золота [20, с. 431]. Так, в углях некоторых месторождений содержание Au может находиться на уровне обычных золотосодержащих руд (1.0–5.0 г/т) [21], а концентрация в золе может достигать десятка грамм на тонну [22]. Хотя такие значения можно, скорее, отнести к локальным аномалиям.

В составе угольных месторождений золото может находиться в виде собственных минералов и органических соединений, а также в виде изоморфной примеси в сульфидах. Например, количество “органического” золота в буром угле Лузановского разреза Павловского месторождения (Приморский край, Россия) составляет 52.4% общего содержания [23]. Микроминеральные формы самородного золота найдены как в углефицированной древесине, так и в пластах молодых углей Приморья. В ряде угольных месторождений и золошлаковых отходах предприятий Дальнего Востока отмечено локальное присутствие золота, преимущественно находящегося в виде

самородных зерен размером 5–40 мкм [24]. Такие же данные получены для Иркутского и Минусинского бассейнов [25].

В последние два десятилетия появилось много публикаций, посвященных благородным металлам в углях и продуктах их сжигания. В частности, в Амурском научном центре (АмурНЦ) и Институте геологии и природопользования (ИГиП) ДВО РАН проведены систематические исследования по выявлению золотосодержащих углей, разработке способов определения содержания металлов в них, выявлению условий миграции и взаимодействию с органическими веществами гуматной природы. С помощью созданного ЭТК “Амур” удалось отдельно получать и исследовать шлак, золу уноса, шлам и осадок технологической воды, что дало возможность детально изучить особенности переноса золота и других микрокомпонентов в процессе термического воздействия на уголь [12, 21, 26, 27].

Основным механизмом формирования наиболее мелкой субмикронной части летучей золы считается освобождение органоминеральных металлов из органических соединений в процессе сгорания углей и их конденсация при снижении температуры газового потока. В процессе мокрой очистки дымовых газов в скруббере ЭТК “Амур” температура газового потока понижается до 80°C,

Таблица 1. Содержание Au и Sc в продуктах сгорания углей Ерковецкого месторождения с ЭТК “Амур”, по данным ИНАА

Проба	C(Sc), г/т	C(Au), г/т
1. Шлак исходный	24.7 ± 7.1	0.22 ± 0.05
2. Шлак (+0.10 –0.20 мм)	24.8 ± 6.3	0.21 ± 0.03
2. Шлак (+0.071 –0.10 мм)	19.9 ± 7.0	0.32 ± 0.04
4. Зола уноса тяжелая фракция	18.3 ± 5.2	< 0.11 ± 0.05
5. Зола уноса легкая фракция	37.1 ± 9.3	< 0.12 ± 0.06
6. Шлам с фильтраотстойника	20.1 ± 7.1	0.39 ± 0.05
7. Шлам с фильтра грубой отчистки	23.5 ± 6.8	0.46 ± 0.06
8. Осадок техногенной воды	15.8 ± 4.3	0.41 ± 0.06

Таблица 2. Содержание Au в ЗШО с полигона Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск), по данным ИНАА

Проба	Кол-во	C(Au), г/т		
		мин.	макс.	среднее
Зола исходная	2	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Недожог угля	6	<0.01	0.02 ± 0.01	<0.01
Магнитная фракция	2	<0.01	<0.01	<0.01

Таблица 3. Содержание Au в ЗШО с полигона Центральной котельной (г. Арсеньев), по данным ИНАА

Проба	Кол-во	C(Au), г/т		
		мин.	макс.	среднее
Зола (+0.125 –0.250 мм)	3	<0.01	0.06 ± 0.04	0.02 ± 0.01
Зола (+0.25 –0.50 мм)	3	<0.01	0.04 ± 0.02	0.01 ± 0.01
Зола (+0.50 –2.00 мм)	3	<0.01	<0.01	<0.01

Таблица 4. Содержание Sc в ЗШО с полигона Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск), по данным ИНАА

Проба	Кол-во	C(Sc), г/т		
		мин.	макс.	среднее
Зола исходная	2	22.9 ± 1.9	28.5 ± 2.4	25.7
Недожог угля	6	13.0 ± 2.2	20.9 ± 3.3	13.6
Магнитная фракция	2	35.1 ± 2.5	40.1 ± 2.9	37.6

Таблица 5. Содержание Sc в ЗШО с полигона Центральной котельной (г. Арсеньев), по данным ИНАА

Проба	Кол-во	C(Sc), г/т		
		мин.	макс.	среднее
Зола (+0.125 –0.250 мм)	3	12.2 ± 0.4	16.5 ± 0.6	13.9 ± 2.3
Зола (+0.25 –0.50 мм)	3	7.77 ± 0.26	18.8 ± 0.58	12.2 ± 5.8
Зола (+0.50 –2.00 мм)	3	6.77 ± 0.24	9.85 ± 0.36	8.1 ± 1.6

что способствует конденсации микрокомпонентов металлов в шламе [28].

В процессе изучения распределения золота при сжигании пылеугольного топлива в топках ТЭЦ при температуре факела 1200–1400°С в

вихревом потоке газодымовой смеси происходит интенсивная дезинтеграция золотин до коллоидной и наноразмерной крупности. Есть основания считать, что бо́льшая часть золота, присутствующего в углях при его горении, улетучивается с дымом, а в топке остается в основном золото, за-

консервированное в недожогах, либо достаточно крупные частицы, не транспортируемые газовыми тепловыми потоками [12, 21, 29].

Отмечено, что золото в золошлаковых отходах обладает мобильными свойствами. Установлено, что оно в значительной части (до 30%) переходит в смывную воду, которая используется для транспортировки золы от котельных установок до золоотвала (Благовещенской ТЭЦ) [12, 21]. Были испытаны различные варианты извлечения золота из разных потоков: из дымов и смывных вод.

Для установления рациональных способов комплексной переработки ЗШО с использованием различных процессов осуществляется разделение ЗШО на фракции с оценкой возможности попутного извлечения ценных компонентов или продуктов из них [3, 30, 31]. Систематические исследования распределения микрокомпонентов металлов в продуктах горения углей Ерковецкого, Райчихинского и других месторождений угля Амурской области, проводимые в АмурНЦ ДВО РАН с использованием уже упомянутой установки ЭТК “Амур”, позволили выделить минеральные компоненты золы. С применением различных процедур обогащения, включающих измельчение, гравитацию, были выделены неорганические компоненты золы: шлак, зола-уноса, продукты тонкой мокрой очистки дымовых газов (отобранные фракции золы обозначены цифрами на рис. 1) [32].

Таким образом, оценка уровня концентрации Au и Sc в ПСУ позволяет выделить наиболее перспективные для промышленного извлечения фракции:

- легкая фракция ЗШО, с содержанием Sc в 37.1 ± 9.3 г/т, при промышленно значимом содержании (подлежащими количественной оценке) 5–10 г/т в углях и 50–100 г/т в угольной золе;
- продукты мокрой очистки дымовых газов, потенциально пригодные для извлечения Au, с содержанием 0.39–0.46 г/т, при минимальном промышленном содержании в золе 0.1 г/т. [7].

Результаты анализа этих фракций золы на содержание Au и Sc приведены в табл. 1.

Как показывают исследования, роль рассеянного углеродистого вещества (РУВ) в процес-

сах переработки углерод-золотосодержащих руд очень велика. Углерод, как известно, является причиной прег-роббинга, и для уменьшения его влияния руды подвергаются обжигу, желательно до его полного выжигания. При неполном выжигании углерод, оставшийся в огарке, обладает большей сорбционной активностью, чем в исходной руде [33], поэтому отдельный интерес представляет исследование распределения металлов Sc и Au, обладающих повышенным сродством к углероду, в углеродсодержащей фракции – недожоге. Органическая часть углей (недожог) имеется во всех золах. По разным данным, содержание недожога составляет от менее 5% [11] до 11.5% ЗШО [3].

Принято считать, что угольные месторождения Приморья имеют “региональную зараженность золотом”, аномальные содержания Au установлены на десяти буроугольных месторождениях и углепроявлениях [20]. Так, в работе Коростылева и др. [34], указывалось, что в отдельных пробах золы угля Синегорского месторождения содержится 0.3–5.9 г/т (среднее 3.75 г/т). Однако, согласно результатам, полученным нами методом ИНАА (см. табл. 2 и 3), для зол приморских электростанций характерно низкое содержание золота как в исходной золе, так и продуктах ее фракционирования (недожоге и магнитной фракции). Полученные значения 0.01–0.06 г/т существенно ниже уровня, определяющего возможную промышленную значимость – 0.2 г/т золы [20, с. 431]. Также содержание золота в золах с приморских объектов оказалось существенно ниже, чем в минеральных продуктах фракционирования золы угля Ерковецкого месторождения (см. табл. 1).

Что касается скандия, то можно видеть перераспределение металла по фракциям золы. В золе Приморской ГРЭС наибольшее содержание скандия наблюдается в магнитной фракции золы, в недожоге Sc не концентрируется и, по-видимому, улетучивается с дымовыми газами (табл. 4), также как и Au (табл. 2). Более высокое содержание Sc наблюдается во фракциях золы с более мелкими частицами (табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИНАА с радионуклидным источником нейтронов ^{252}Cf исследованы ЗШО с полигонов энергопредприятий Приморского края

и продукты их фракционирования, а также продукты сгорания угля Ерконецкого месторождения с ЭТК “Амур”. В исследованных образцах оценено содержание критических металлов Sc и Au. Верификация метода ИНАА по Sc и Au проведена на стандартных образцах золы бурого угля и черных сланцев (Институт геохимии им. А.П. Виноградова ИГХ СО РАН).

Установлено, что ЗШО с полигонов Приморского края и продукты сгорания угля Ерконецкого месторождения существенно отличаются по содержанию Au. Показано, что в ЗШО Приморской ГРЭС и Центральной котельной г. Арсеньева и их продуктах фракционирования содержание Au не превышает кларка для угольной золы (0.02 г/т) [18]. В то время как содержание Au в продуктах сгорания угля Ерконецкого месторождения существенно выше и находится в диапазоне 0.11–0.46 г/т.

Установлено, что содержания Sc в исследованных продуктах сгорания угля с объектов Приморского края и Амурской области находятся примерно на уровне кларка для угольной золы (20–25 г/т). При фракционировании зол Приморских ТЭЦ происходит перераспределение Sc между продуктами разделения. Концентрирование Sc наблюдается в магнитной фракции, а пониженные концентрации в недожоге угля (углеродной части).

Полученные данные могут быть использованы при разработке схем переработки ЗШО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2023-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темнов А.В., Быховский Л.З. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2021. № 1–6. С. 6.
2. Рубинштейн Ю.Б., Лавриненко А.А., Юсупов Т.С., Линёв Б.И. // Международная конференция “Международное совещание “Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2014), 16–19 сент. 2014 г., Алматы: [сб. докл.]. Алматы: ТОО “Арко”, 2014. С. 51.
3. Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю., Лусинян О.Г., Кравченко В.Н. // Международная конференция “Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2020), 21–26 сент. 2020 г., Апатиты: [сб. докл.] Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. С. 309.
4. Оскембеков И.М., Бектурганов Н.С., Акубаева М.А. // Международная конференция “Международное совещание “Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2014), 16–19 сент. 2014 г., Алматы: [сб. докл.]. Алматы: ТОО “Арко”, 2014. С. 376.
5. Вялов В.И., Кузеванова Е.В., Нелюбов П.А., Змиевский Ю.П., Ключарев Д.С. // Разведка и охрана недр. 2010. № 12. С. 53.
6. Bielowicz B. // Resources. 2020. V. 9. № 9. P. 115. <https://doi.org/10.3390/resources9090115>
7. Вялов В.И., Наставкин А.В. // ХТТ. 2019. №. 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. P. 314. <https://doi.org/10.3103/s0361521919050112>. <https://doi.org/10.1134/S0023117719050116>
8. Вялов В.И., Гамов М.И., Наставкин А.В. // ХТТ. 2022. №. 5. С. 12. <https://doi.org/10.31857/S0023117722050097>
9. Hu Y., You M., Liu G., Dong Z., Jiao F., Meng Y. // Energies. 2021. V. 14. P. 4710. <https://doi.org/10.3390/en14154710>
10. Борисенко Л.Ф., Поликашина Н.С. Методические рекомендации по перспективной оценке различных типов скандийсодержащего сырья. М.: ИМГРЭ. 1991. 92 с.
11. Пашков Г.Л. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 11. С. 67.
12. Sorokin A., Ageev O. // E3S Web of Conferences. EDP Sciences. 2018. V. 56. P. 03003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20185603003>
13. Seredin V.V., Finkelman R.B. // Int. J. Coal Geology. 2008. V. 76. P. 253. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016>
14. Середин В.В., Арбузов С.И., Алексеев В.П. // ДАН. 2006. Т. 409. №. 5. С. 677. [Doklady Earth Sciences, 2006. V. 409. № 6. P. 967. <https://doi.org/10.1134/S1028334X06060304>].
15. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Машенькин В.С., Межибор А.М. // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 11. С. 1649. [Russian Geology and Geophysics. 2014. V. 55. P. 1306. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.10.005>].
16. Arbutov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Plenok S.S. // Int. J. Coal Geology. 2014. V. 125 P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.01.008>
17. Арбузов С.И. // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2013. Т. 323. №. 1. С. 56.
18. Ketris M.P., Yudovich Y.E. // Int. J. Coal Geology. 2009. V. 78. №. 2. P. 135.

- <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>
19. Арбузов С.И., Маслов С.Г., Ильенко С.С. // ХТТ. 2015. № 3. С. 39.
 20. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.
 21. Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Рождествина В.И., Зубенко И.А. // Международная конференция “Международное совещание “Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2014), 16–19 сент. 2014 г., Алматы: [сб. докл.]. Алматы: ТОО “Арко”, 2014. С. 144.
 22. Chanturia V.A., Lavrinenko A.A., Sorokin A.P. // XVIII International Coal Preparation Congress, 28 June – 01 July 2016, Saint-Petersburg, Russia. Springer International Publishing, 2016. С. 29–34.
 23. Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2013. 452 с.
 24. Середин В.В. Угольная база России. Т. VI. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. М.: Геоинформмарк, 2004. 779 с.
 25. Арбузов С.И., Ильенко С.С. // Матер. Всерос. конф. “Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований”, 29–31 марта 2010 г., Москва, ИГЕМ РАН. М.: ИГЕМ, 2010. Т. 1. С. 44.
 26. Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Рождествина В.И. // ДАН. 2009. Т. 424. № 2. С. 239. [Doklady Earth Sciences. 2009. V. 424. № 1. P. 109–113. <https://doi.org/10.1134/S1028334X09010231>].
 27. Сорокин А.П., Конюшок А.А., Агеев О.А., Кузьминых В.М. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2019. № 4. С. 141. [Journal of Mining Science. 2019. V. 55. № 4. P. 643 <https://doi.org/10.1134/S1062739119045990>]. <https://doi.org/10.15372/FTPRPI20190415>
 28. Агеев О.А., Юдаков А.А. Иванников С.И. Зубенко И.А. // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения. 19–22 сентября 2017 г., Благовещенск: [сб. докл.]. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С. 129.
 29. Рождествина В.И., Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Киселева А.А. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 6. С. 123.
 30. Sahoo P. K., Kim K., Powell M.A. // Int. J. Coal Sci. Technol. 2016. V. 3. № 3. P. 267. <https://doi.org/10.1007/s40789-016-0141-2>
 31. Jyothi R.K., Parhi P.K. Clean Coal Technologies. Beneficiation, Utilization, Transport Phenomena and Prospective. Springer Nature Switzerland AG, 2021. (e-Book) <https://doi.org/10.1007/978-3-030-68502-7>.
 32. Сорокин А.П., Агеев О.А., Дугин С.В., Попов А.А. // ХТТ. 2023. № 1. С. 13. <https://doi.org/10.31857/S0023117723010097>
 33. Меретуков М.А. Золото и природное углистое вещество. М.: Издательский дом “Руда и металлы”, 2007. 112 с.
 34. Коростылёв П.Г. // Геология и горное дело в Приморье в прошлом, настоящем и будущем: Тезисы докл. конф., 6–7 апр. 2000 г. Владивосток: [сб. докл.]. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 45.

Estimation of Valuable Metals Content in Coal Combustion Products of the Russian Far East by INAA Method with Radionuclide Neutron Source

S. I. Ivannikov^{1, *}, N. S. Markin^{1, **}, A. V. Taskin^{2, ***},
O. A. Ageyev^{3, ****}, L. A. Zemskova^{1, *****}

¹*Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, 690022 Russia*

²*Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia*

³*Institute of Geology and Nature Management FEB RAS, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

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

***e-mail: markkin.ns@gmail.com*

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

*****e-mail: vip.ageev2014@mail.ru*

******e-mail: zemskova@ich.dvo.ru*

Ash and slag waste from coal combustion as a source of obtaining valuable metals are considered. The results of the study of ash and slag waste from CHPPs of Primorye, coal combustion products of the Amur region and some products of ash and slag waste fractionation for gold and scandium content are presented. The concentration levels of these metals for preliminary assessment of their possible industrial significance were studied by instrumental neutron activation analysis.

Keywords: technogenic raw materials, ash and slag waste, gold, scandium, instrumental neutron activation analysis