

ISSN 0023-1177

Номер 4

Июль - Август 2023



ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 4, 2023

Памяти Ивана Ивановича Лиштвана	3
Особенности надмолекулярного строения углей ряда метаморфизма <i>П. Н. Кузнецов, А. В. Обухова, С. С. Косицына, Л. И. Кузнецова, Е. С. Каменский, Б. Авид</i>	5
Влияние химического состава углей на смачиваемость поверхности и фильтрационные свойства <i>Ю. Ф. Патраков, С. А. Семенова, А. В. Яркова</i>	16
Термодинамические характеристики реакций образования гуматов железа и магния в водном растворе <i>Т. А. Яркова, А. М. Гюльмалиев</i>	23
Зажигание каменных углей лазерами непрерывного действия с длинами волн 450 и 808 нм <i>Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, И. Ю. Лисков, З. Р. Исмагилов</i>	31
Модифицирование цинк-медных катализаторов для процесса получения метанола из синтез-газа <i>А. В. Шумовский, Е. Г. Горлов</i>	39
Влияние межструктурных связей в биомассе на теплофизические характеристики биоугля, полученного методами гидротермальной карбонизации и торрефикации <i>К. О. Крысанова, А. Ю. Крылова, Я. Д. Пудова, В. М. Зайченко</i>	46
Использование природного чешуйчатого графита в калибровке инструментальных методов исследования <i>А. А. Ершов, А. В. Дмитриев</i>	55
Мобильность макро- и микроэлементов в отходах добычи углей <i>Хао Цзе, Е. М. Кочеткова, С. А. Энштейн</i>	64

Уважаемые авторы!

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

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

Редакция

ПАМЯТИ ИВАНА ИВАНОВИЧА ЛИШТВАНА

DOI: 10.31857/S0023117723040084, EDN: OMQZKE



17 февраля 2023 г. в возрасте 90 лет ушел из жизни выдающийся ученый в области физикохимии торфа главный научный сотрудник лаборатории физико-химической механики природных дисперсных систем Института природопользования Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, академик НАН Беларуси, заслуженный деятель науки и техники Республики Беларусь Иван Иванович Лиштван. Он прошел долгую, наполненную яркими событиями жизнь. Это был человек беспредельного научного кругозора и эрудиции, неиссякаемой энергии и потрясающей работоспособности, высочайшей требовательности к себе и подчиненным. Он был искренним и пламенным патриотом своей Родины.

Иван Иванович Лиштван родился в д. Большая Дайнова Воложинского района Минской области 3 ноября 1932 г. Свой путь в большую науку он начал в 1951 г., поступив на торфяной факультет Белорусского политехнического института, и продолжил в 1958 г. в целевой аспирантуре при кафедре физики Московского торфяного института под руководством известного физика-реолога М.П. Воларовича. Параллельно с обучением в аспирантуре И.И. Лиштван под руководством академика П.А. Ребиндера принимал участие в подготовке цикла лабораторных работ по колло-

идной химии, окончил курсы по радиохимии при химическом факультете МГУ. Глубокое уважение и благодарность своим учителям он пронес через всю свою жизнь.

После успешной защиты кандидатской диссертации на тему “Физико-химические основы управления структурно-реологическими свойствами торфа и гуминовых веществ” (1961 г.) И.И. Лиштван работал в Калининском торфяном институте (ныне Тверской государственный технический университет), где принимал самое активное участие в создании лаборатории по изучению физико-химических свойств торфа, руководил лабораторией радиоактивных методов исследования дисперсных систем, а затем — проблемной лабораторией по комплексному использованию торфа в народном хозяйстве. В 1969 г. по результатам исследований физико-химической природы торфа и процессов структурообразования в природных системах с целью регулирования их свойств им была защищена докторская диссертация на тему “Исследование физико-химической природы торфа и процессов структурообразования в природных системах с целью регулирования их свойств”. В 1971 г. ему было присвоено звание профессора.

Наиболее плодотворным периодом в научной и организаторской деятельности И.И. Лиштвана стала работа в Академии наук БССР, куда он был приглашен в 1973 г. на должность директора Института торфа. С его приходом жизнь в институте буквально забила ключом по всем направлениям — в науке, международных связях, спорте и досуге. Расширился круг исследований, институт стали посещать ведущие ученые и специалисты союзных республик и зарубежных стран. И.И. Лиштван создал и возглавил лабораторию физико-химической механики природных дисперсных систем. В 1974 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1980 г. — академиком АН БССР. С 1987 по 1992 г. являлся вице-президентом АН Беларуси, а с 1992 по 2002 г. — академиком-секретарем Отделения химии и наук о Земле.

С 1991 г. И.И. Лиштван являлся бессменным научным руководителем ряда государственных научно-технических и государственных программ (подпрограмм) экологического, природоохранного и природопользовательского профиля. Вокруг него сплотился коллектив

исполнителей-единомышленников самого высокого ранга.

Академик И.И. Лиштва́н широко известен в стране и за рубежом как крупный ученый в области коллоидной химии и физико-химической механики природных дисперсных систем, природопользования, охраны окружающей среды и экологии. Он впервые предложил и обосновал факторы, определяющие структуру торфа как сложной многокомпонентной полукolloидно-высокомолекулярной системы с признаками полиэлектролитов и микромозаичной гетерогенности, а также возможность применения сапропелей в технологии геологоразведочного и промышленного бурения скважин и других областях экономики.

И.И. Лиштва́н многие годы являлся сопредседателем комиссии Парламентского собрания Сою́за Беларуси и России по вопросам экологии, природопользования и ликвидации последствий аварий, был избран иностранным членом Польской академии наук, Горной академии наук России, почетным членом Международного торфяного общества, являлся почетным профессором ряда университетов.

В последнее время по его инициативе и под его руководством были начаты и продолжаются работы по созданию комбината по глубокой комплексной переработке торфа с получением новых продуктов и материалов с высокой добавленной стоимостью для промышленного, сельскохозяйственного и природоохранного использования (активированных углеродных адсорбентов из торфа, гуминовых препаратов широкого спектра действия, комплексных гранулированных удоб-

рений, кипованого верхового торфа, торфяных грунтов и субстратов).

По результатам исследований И.И. Лиштва́ном лично и в соавторстве опубликовано более 1200 научных работ, в их числе 46 монографий, учебные пособия, брошюры, научные статьи. Им получено 98 авторских свидетельств на изобретения и патентов. Он подготовил 7 докторов и 45 кандидатов наук.

Плодотворная научная и общественная деятельность И.И. Лиштва́на получила широкое общественное признание и была высоко оценена руководством НАН Беларуси и государства. В 1978 г. ему было присвоено почетное звание “Заслуженный деятель науки и техники Белорусской ССР”. В 1982 г. он был награжден орденом Дружбы народов, в 1998 г. — орденом Франциска Скорины, в 2002 г. удостоен Государственной премии Республики Беларусь, в 2009 г. награжден медалью “За трудовые заслуги”, в 2022 г. — Большой медалью Национальной академии наук Беларуси.

Уникальное сочетание черт выдающегося ученого и прекрасных личностных качеств обеспечили И.И. Лиштва́ну огромный авторитет и уважение в научных кругах Республики Беларусь и за ее пределами.

Иван Иванович Лиштва́н до последних дней жизни был полон научных идей, замыслов и творческих планов. Светлая память о выдающемся ученом и замечательной души человеке навсегда останется в сердцах его учеников, сотрудников и коллег.

*Редакционная коллегия журнала
Дирекция Института природопользования НАН
Беларуси*

УДК 662.7:539.26:543.421/.424

ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА

© 2023 г. П. Н. Кузнецов^{1,2,*}, А. В. Обухова^{1,2,*}, С. С. Косицына^{1,2,**}, Л. И. Кузнецова^{1,*},
Е. С. Каменский^{1,*}, Б. Авид^{3,*}

¹ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, 660036 Красноярск, Россия

²ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет Институт нефти и газа, 660041 Красноярск, Россия

³Институт химии и химической технологии МАН, 14200 Улан-Батор, Монголия

*e-mail: kuzpn@icct.ru

**e-mail: skositsyna@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Методом ИК-спектроскопии определены показатели молекулярного строения бурых и каменных углей ряда метаморфизма. По данным рентгеновской дифракции и кинетики набухания в растворителях изучены особенности их надмолекулярного строения, механизма диффузии молекул в органической массе углей. Установлены связи надмолекулярного строения с показателями молекулярного состава, рассмотрена эволюция структуры в ряду метаморфизма углей. Показано, что проникновение молекул тетрагидрофурана и хинолина в объем органической массы большинства углей осуществляется путем молекулярной “фииковской” диффузии, осложненной стерическими ограничениями микропористой структуры.

Ключевые слова: угли, молекулярный состав, надмолекулярное строение, диффузия

DOI: 10.31857/S0023117723040060, EDN: OMMLQS

В настоящее время общепринято, что органическую массу углей (ОМУ) можно рассматривать как полимероподобное образование со сшитой структурой преимущественно ароматической природы неоднородного состава и нерегулярного пространственного строения [1–3]. Концепция сшитого полимера подтверждается такими свойствами ОМУ, как низкая растворимость в растворителях, способность к набуханию, пластичность, аналогия между статистическими структурными параметрами органической массы и извлекаемых из нее растворимых веществ, образование смолы и сшивание структуры при пиролизе. Значительную роль в формировании полимероподобного строения ОМУ играют также электроно-донорно-акцепторные взаимодействия с участием кислородсодержащих (фенольных, карбонильных, хинонных, карбоксильных), азотсодержащих и серусодержащих групп, многоэлектронных ароматических конденсированных фрагментов. Вариации в количественном соотношении различных функциональных групп и молекулярных фрагментов, типов взаимодействий между ними определяют особенности структуры природных углей и многообразие их свойств.

Описание свойств и строения углей может осуществляться на нескольких уровнях. Первый уровень соответствует изучению общего химического состава угля, его органической и минеральной составляющих, которое дает общее представление о химическом потенциале. Следующий уровень включает описание молекулярного состава и строения, т.е. установление строения и количества в угле различных функциональных и структурных групп. Третий уровень описания обусловлен полимероподобным строением углей. Основная цель исследований на этом уровне состоит в том, чтобы данные по химическому составу и строению молекулярных фрагментов связать с параметрами физической структуры. Все три аспекта проблемы тесно связаны, их детальный анализ может обеспечить основу для разработки эффективных способов переработки.

Параметры пространственного физического строения углей являются важнейшей характеристикой, определяющей их реакционную способность при взаимодействиях с реагентами. Данные рентгеновской дифракции позволяют определить степень упорядоченности структуры ОМУ, долю аморфных и упорядоченных фрагментов, показа-

тели их строения. Установлено, что в буром угле структура органической массы мало упорядочена, ароматические фрагменты изолированы друг от друга большим числом заместителей [4]. В каменных углях формируются более протяженные ароматические кластеры с меньшей степенью замещения. С увеличением стадии метаморфизма растет число слоев в пачках, уменьшается расстояние между слоями.

Изменение надмолекулярной организации углей в ряду метаморфизма приводит к формированию различной пористой структуры [5–8]. Последняя характеризуется весьма широким распределением пор по размерам, значительная доля пористого объема приходится на микропоры [6, 8, 9]. Как правило, минимальную пористость имеют угли средних стадий метаморфизма [5]. Низкометаморфизованные угли обычно отличаются повышенной пористостью. Кроме открытых пор в углях присутствуют замкнутые поры. В целом закрытая пористость низкометаморфизованных углей относительно ниже, высокометаморфизованные угли отличаются более высоким содержанием закрытых пор [10].

Исследования по набуханию углей дают возможность установить особенности надмолекулярной структуры, типов ассоциативных взаимодействий между молекулярными фрагментами. При взаимодействии молекул растворителя с фрагментами ОМУ могут происходить разрушение межмолекулярных связей, сольватация фрагментов, что сопровождается раздвижением полимерных цепей и увеличением кажущегося размера угольных частиц. Величина набухания отражает число разрываемых межмолекулярных связей. Полярные растворители, как правило, наиболее эффективны, они способны вступать в различные межмолекулярные взаимодействия в ОМУ, сольватировать и растворять различные молекулярные компоненты [11]. Неполярные растворители способны к взаимодействию преимущественно с неполярными углеводородными группами.

С учетом особенностей пористого строения углей важным вопросом является механизм проникновения молекул в объем ОМУ. Рассмотрение явлений набухания обычно базируется на молекулярно-кинетическом анализе процессов диффузии молекул растворителя. Обычно принимается, что проникновение молекул в объем ОМУ происходит за счет броуновской физической диффузии по раскрытым порам-полостям по закону Фика, в соответствии с которым перемещение размытого концентрационного фронта с течением времени t пропорционально $\sqrt{t}$. Возможно также диффузия по механизму, обусловленному способностью молекулярных фрагментов ОМУ к релаксационным колебаниям, который развит применительно к непористым

полимерам, имеющим свободный объем [12]. В этом случае при взаимодействии с молекулой растворителя полимер переходит из кристаллического (стеклообразного) состояния в пластическое, что сопровождается увеличением подвижности молекулярных фрагментов, их способности к релаксационным колебаниям. В результате вблизи диффундирующей молекулы в некоторый момент может образоваться полость, в которую молекула проникает за счет физической диффузии. Процесс диффузии аппроксимируется движущимся фронтом проникающих в полимер молекул, продвижение фронта линейно во времени. Распознавание рассмотренных механизмов базируется на анализе кинетики процессов.

Описанный подход был применен в работах Холла, Томаса и Марша [13–15] при изучении набухания углей ряда метаморфизма в среде различных растворителей. Было показано, что при набухании каменного угля с C_{daf} 87% диффузия молекул пиридина осуществляется преимущественно по релаксационному механизму, что указывает на его слабо ассоциированную структуру. С уменьшением стадии метаморфизма увеличивалась степень набухания, при этом перенос молекул растворителей осуществлялся по более сложному механизму, обусловленному как способностью к релаксации, так и физической диффузией. Кинетика набухания бурого угля контролировалась физической диффузией по закону Фика.

На проникновение молекул растворителей в уголь значительное влияние могут оказывать стерические факторы. Так, степень набухания угля в различных n -алкиламинах увеличивалась с ростом длины алкильной цепи только до определенного размера, после которого уменьшалась из-за стерических ограничений структуры [13]. По данным [16], скорость набухания суббитуминозного каменного угля Иллинойс в среде 2,6-диметилпиридина была в 46 раз меньше, а в среде 2,6-дитретбутилпиридина в 1000 раз меньше, чем в пиридине, имеющем малый размер молекул.

Ранее были проведены кинетические исследования процесса набухания различных бурых углей в растворителях [17–19]. Впервые было показано, что механизм транспорта молекул тетрагидрофурана (ТГФ) и пиридина находится в сложной зависимости от плотности прочных метал-карбоксилатных ионных сшивок. Бурые угли с повышенным содержанием кальций-карбоксилатных сшивок (концентрация Са больше 0.8%) имели жесткую надмолекулярную структуру, в которой физическая диффузия ТГФ осложнялась стерическими эффектами. При меньшем содержании кальция (0.2–0.8%) диффузия полностью соответствовала “фиковской”, а в углях, не содержащих ионных сшивок, преимущественно

за счет релаксационных колебаний фрагментов структуры.

Отмеченные результаты свидетельствуют о том, что учет особенностей физической структуры углей является необходимым условием для адекватного описания их химических и технологических свойств, однако изучению этих вопросов посвящено сравнительно мало работ.

В настоящей статье представлены результаты исследования особенностей молекулярного строения углей ряда метаморфизма по данным ИК-спектроскопии и надмолекулярного строения по данным рентгеновской дифракции и набухания в органических растворителях с различными химическими свойствами и размером молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы углей отбирали на месторождениях Кузнецкого, Канско-Ачинского, Иркутского бассейнов, месторождений Тывы (Каа-Хемское и Чаданское), а также ряде месторождений Монголии (Багануур, Шивеово, Нарийнсухайт и Тавантолгой). В опытах использовали измельченные (фракция менее 0.5 мм) и высушенные в вакуумном шкафу пробы.

Элементный анализ углей осуществляли на анализаторе *FlashEATM1112*. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре *Bruker Tensor-27*. Препараты для съемки готовили в матрице KBr.

Особенности надмолекулярной организации углей характеризовали по данным рентгенодифракционного анализа и набухания в растворителях. Дифрактограммы снимали на дифрактометре *PANalyticalX'PertPRO* в CuK_α — излучении в диапазоне углов 2θ от 5° до 70° . Препараты для съемки готовили набивкой измельченного образца в кюветы диаметром 25 мм. Обработку дифрактограмм и расчет параметров пространственной структуры органической массы углей проводили согласно методическим рекомендациям, описанным в литературе [20–22].

При изучении процесса набухания углей в качестве растворителей использовали полярный хиолин, слабо полярный тетрагидрофуран (ТГФ) (значения диэлектрической проницаемости 9.0 и 7.6 и дипольных моментов 2.18 и 1.63 D соответственно) и неполярный биароматический 1-метилнафталин (1МН). Степень набухания (Q) определяли волюметрическим методом по отношению высоты столба набухшего угля в ампуле к высоте столба сухого угля перед добавлением растворителя. Перед каждым измерением ампулы центрифугировали при скорости вращения 3000 об./мин. После измерения содержимое ампулы встряхивали. За изменением высоты столба следили в течение нескольких суток до установления постоянного значения. Погрешность опре-

деления величины Q по результатам 3–4 измерений составляла не более ± 0.02 отн. ед.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики химического состава и технических показателей отобранных образцов расширенной серии различных углей приведены в табл. 1. Все угли относились к витринитовому типу (содержание витринита не менее 70%) с содержанием углерода от 70.9 до 89.6%, выходом летучих веществ от 44.8 до 20.6%. Концентрация кислорода составляла от 2.0 мас. % (в высокометаморфизованных каменных) до 23.1 мас. % (в бурых), серы менее 1.0%, азота от 0.3 до 2.7% (для большинства образцов не превышала 2%). Большинство углей (за исключением трех образцов) имели небольшое количество минеральных веществ (11.2% менее). Таким образом, отобранные для исследования образцы представляли регулярную серию ряда углефикации от бурого до высокометаморфизованных каменных марок К и ОС.

Характеристика молекулярного строения углей по ИК-спектрам. На рис. 1 показаны ИК-спектры для ряда образцов углей разных марок. Во всех спектрах присутствуют полосы поглощения (п.п.) в области $2950\text{--}2750\text{ см}^{-1}$; $1440\text{--}1450$ и 1375 см^{-1} , обусловленные, соответственно, валентными и деформационными колебаниями С–Н-связей в алифатических фрагментах. Полосы в области 3030 см^{-1} ; 1600 см^{-1} и в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие ароматических структур. Распределение интенсивностей п. п. в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ зависело от типа угля, однако их детальное описание, как и полос в области $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, затруднено из-за присутствия силикатных и алюмосиликатных минералов с Si–O- и Al–O-связями, которые поглощают в той же спектральной области. В спектрах бурых и низкометаморфизованных каменных углей присутствуют интенсивные полосы с максимумом при 3400 см^{-1} и в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, что указывает на значительное содержание водородо-связанных фенольных гидроксидов и карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных групп соответственно. В спектрах высокометаморфизованных каменных углей эти полосы выражены в меньшей степени.

Полосы поглощения в характеристичной области $2750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ подвергали разложению на отдельные Гауссовы составляющие в соответствии с рекомендациями [23–25]. Примеры разложения для четырех образцов углей ряда метаморфизма показаны на рис. 2. По результатам разложения определяли ароматичность углей по водороду H_{ar} (т.е. долю ароматических атомов водорода по отношению к суммарному содержанию

Таблица 1. Перечень образцов углей и характеристика их состава и технических показателей

Уголь	Марка угля	Технический анализ, мас. %		Элементный состав, мас. % на ОМУ				
		A^d	V^{daf}	С	Н	N	S	O*
Угли месторождений Восточной Сибири								
BC1	2Б	7.7	44.8	72.0	5.1	0.3	0.3	21.5
BC2	2Б	6.5	44.7	71.0	4.9	0.7	0.3	23.1
BC3	Д	18.7	45.5	76.0	5.5	1.4	0.7	16.4
BC4	Г	7.5	44.0	75.7	5.1	1.7	0.6	17.5
Угли месторождений республики Тыва								
PT1	Г	8.2	45.2	78.0	6.0	1.2	0.3	14.5
PT2	ГЖ	5.6	35.8	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9
Угли месторождений Кузбасса								
KB1	Г	5.7	42.3	82.9	6.0	2.3	0.3	8.5
KB2	ГЖ	3.4	38.7	85.4	5.9	1.1	0.3	7.3
KB3	ГЖ	6.3	38.7	86.6	5.7	1.0	0.7	6.0
KB4	ГЖ	3.8	40.6	85.5	6.1	1.1	0.3	7.0
KB5	ГЖ	9.6	38.4	86.7	5.5	1.1	1.2	5.5
KB6	Ж	11.2	34.5	87.5	5.6	0.9	0.5	5.5
KB7	К	7.0	19.4	90.0	4.6	2.0	1.4	2.0
KB8	ОС	6.1	20.6	89.6	4.8	1.9	0.3	3.4
KB9	Ж	25.9	37.5	86.0	5.8	2.7	0.5	5.0
KB10	Ж + К	10.7	32.0	87.0	5.2	1.5	0.4	5.9
Угли месторождений Монголии								
PM1	2Б	5.1	44.7	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4
PM2	Д	18.7	44.8	73.1	4.3	1.0	0.9	20.7
PM3	ГЖ	6.8	36.1	84.4	4.9	1.1	0.8	8.8
PM4	КЖ	8.2	27.7	87.8	5.2	1.2	0.4	5.4

*Рассчитано по разности.

ароматического и алифатического водорода), аналогичный показатель C_{ar} по углероду и соотношение числа CH_3/CH_2 -групп, отражающее длину алифатических цепей. Ароматичность по водороду H_{ar} оценивали по отношению интегральной интенсивности п. п. в области $3100-3000\text{ см}^{-1}$ (A_{ar}) (валентные колебания ароматических С–Н-связей) и в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ (A_{al}) (валентные колебания алифатических С–Н-связей). Соответствующий показатель ароматичности C_{ar} по углероду оценивали аналогично [26] с учетом элементного состава и полученных из H_{ar} значений H_{al}/H . Соотношение CH_3/CH_2 -групп определяли по отношению интенсивностей п. п. при 2960 и 2920 см^{-1} . При оценке указанных показателей учитывали [23, 27], что отно-

шение коэффициента экстинкции для валентных колебаний ароматических С–Н-связей к коэффициенту экстинкции для алифатических С–Н-связей для углей составляет в среднем 0.2 , а для С–Н-связей в CH_2 - и в CH_3 -группах – 0.5 . Расчет проводили по уравнениям.

$$H_{ar} = \frac{A_{ar}/0.2A_{al}}{1 + (A_{ar}/0.2A_{al})}, \quad (1)$$

$$C_{ar} = 1 - \frac{\frac{H_{al}}{H}}{\frac{H_{al}}{H} C_{al}}, \quad (2)$$

$$\frac{CH_3}{CH_2} = 0.5 \frac{A_{2955}}{A_{2923}}. \quad (3)$$

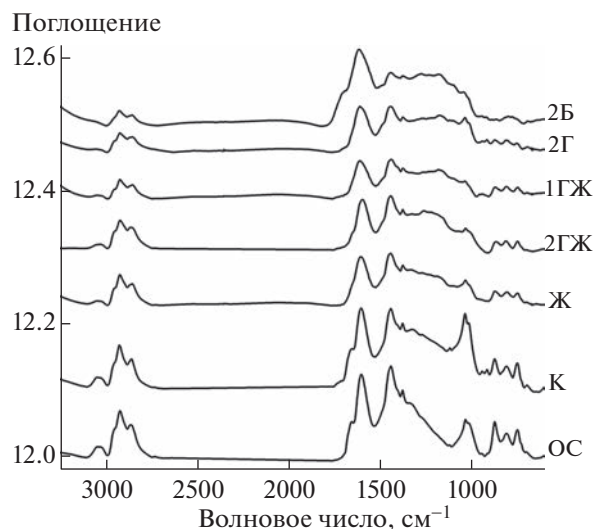


Рис. 1. ИК-спектры для углей разной степени углефикации.

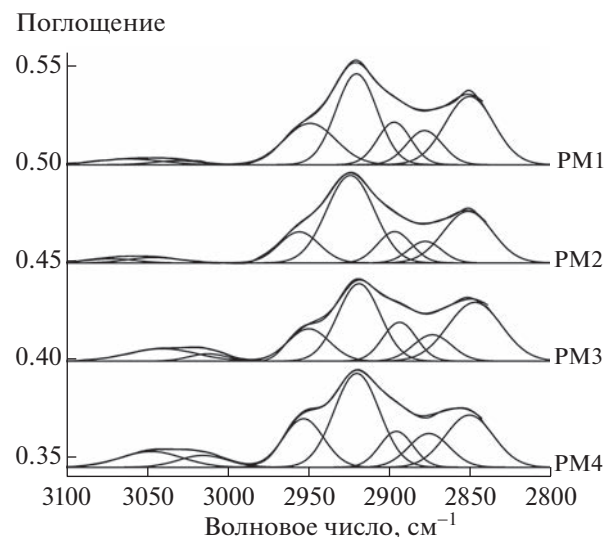


Рис. 2. Примеры разложения полос поглощения в области 2800–3100 см⁻¹.

Показатель степени конденсированности ароматических структур (СК) рассчитывали по модифицированному уравнению Ван-Кревелена [2, 28, 29] вида:

$$СК = 2 - f_a - \frac{H}{C},$$

где f_a — ароматичность угля; H/C — атомное отношение по данным элементного анализа.

Рассчитанные из ИК-спектров показатели молекулярного строения расширенной серии углей представлены в табл. 2. Отметим, что ранее [30] было показано, что для углей и полученных из них растворимых веществ показатели ароматичности по углероду и водороду, определенные из ИК-спектров, хорошо совпадали с величинами, определенными из 1H - и ^{13}C ЯМР-спектров. Из данных табл. 2 видно, что использованные угли значительно различаются по показателям ароматичности, степени конденсированности ароматических структур и величинам отношения CH_3/CH_2 , что отражает особенности их молекулярного строения.

На рис. 3 данные по ароматичности углей и степени конденсированности представлены в виде графической зависимости от содержания C^{daf} (степени метаморфизма). Наблюдается увеличение ароматичности и степени конденсированности со стадией углефикации, что отмечалось в ряде публикаций, в том числе по данным спектров ^{13}C ЯМР [1, 31, 32]. Прогрессирующий рост ароматичности по углероду и водороду наблюдается при переходе к углям с C^{daf} более 83%. При этом нарастание конденсированных ароматических

структур происходит в несколько этапов. Первый этап увеличения степени конденсированности происходит при переходе от бурых углей к низко-

Таблица 2. Показатели молекулярного строения углей по данным ИК-спектров

Уголь	Индекс ароматичности		Степень конденсированности	CH_3/CH_2
	C_{ar}	H_{ar}		
BC1	0.65	0.17	0.28	0.28
BC4	0.64	0.17	0.38	0.25
BC3	0.65	0.19	0.32	0.23
PT1	0.63	0.21	0.31	0.30
PT2	0.71	0.23	0.44	0.26
KB1	0.67	0.22	0.38	0.27
KB2	0.71	0.29	0.40	0.24
KB3	0.73	0.31	0.43	0.29
KB4	0.67	0.23	0.41	0.25
KB5	0.74	0.31	0.45	0.18
KB6	0.73	0.28	0.45	0.24
KB7	0.83	0.46	0.54	0.29
KB8	0.82	0.45	0.51	0.30
KB9	0.73	0.28	0.42	0.20
PM1	0.66	0.19	0.22	0.29
PM3	0.76	0.36	0.47	0.20
PM4	0.76	0.41	0.48	0.23

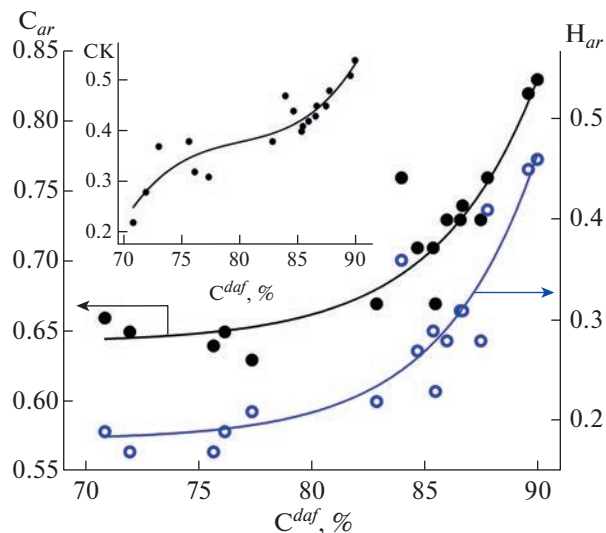


Рис. 3. Изменение ароматичности углей и конденсированности (СК) ароматических структур в ряду метаморфизма.

метаморфизованным каменным, второй — при переходе к углям с C^{daf} более 83%.

Надмолекулярное строение углей. Дифрактограммы углей содержали широкие рефлексы в области углов 2θ от 7 до 34° и в области от 34 до 52° , обусловленные определенным меж- и внутримолекулярным упорядочением фрагментов органической массы соответственно. На рис. 4 в качестве примера приведены фрагменты дифрактограмм для трех представительных образцов различных углей. Во всех случаях широкий асимметричный рефлекс в области 2θ от 7 до 34° наилучшим образом описывался суперпозицией трех Гауссиан, которые обычно приписывают [1, 21,

33] к сравнительно упорядоченной графитоподобной компоненте ($C_{\text{граф}}$ с максимумом около $2\theta = 25^\circ$), представляющей пачки из упакованных плоских полиароматических фрагментов ОМУ, и к двум малоупорядоченным γ -компонентам (максимумы при $2\theta \approx 17-20^\circ$ и $9-15^\circ$), расположенным на периферии пакетов.

Результаты количественной обработки дифрактограмм представлены в табл. 3. В углях низкого ранга (в бурых и низкометаморфизованных каменных) основная часть органической массы (более 65%) представлена неупорядоченными γ -структурами (преимущественно γ_1 -компонентой) с долей упорядоченных графитоподобных пакетных структур $C_{\text{граф}}$ менее 40%. С увеличением стадии метаморфизма (содержания углерода) увеличивается доля графитоподобной компоненты (в основном за счет уменьшения γ_1 -компоненты). Полученные результаты согласуются с данными, опубликованными в работах авторов [21, 34–36]. Отметим, что, как видно из рис. 5, в углях с C^{daf} менее 80% увеличение доли графитоподобной компоненты и числа графеновых слоев-ламелей в пакетах сравнительно невелико, прогрессирующий рост начинается при содержании углерода более 80–82%. Наблюдается синхронное изменение доли графитоподобной компоненты $C_{\text{граф}}$ (рис. 5) и степени конденсированности ароматических циклов (СК) (рис. 4). Отметим, что это соответствует также характеру изменения доли ароматического углерода внутри ароматических кластеров по данным ^{13}C ЯМР [37].

Малоупорядоченные структуры γ_1 -компоненты отличались рыхлой упаковкой со средним расстоянием между структурными элементами от 6.1 до 6.8 Å.

Распространено мнение, что доля графитоподобной компоненты ($C_{\text{граф}}$) в угле характеризует

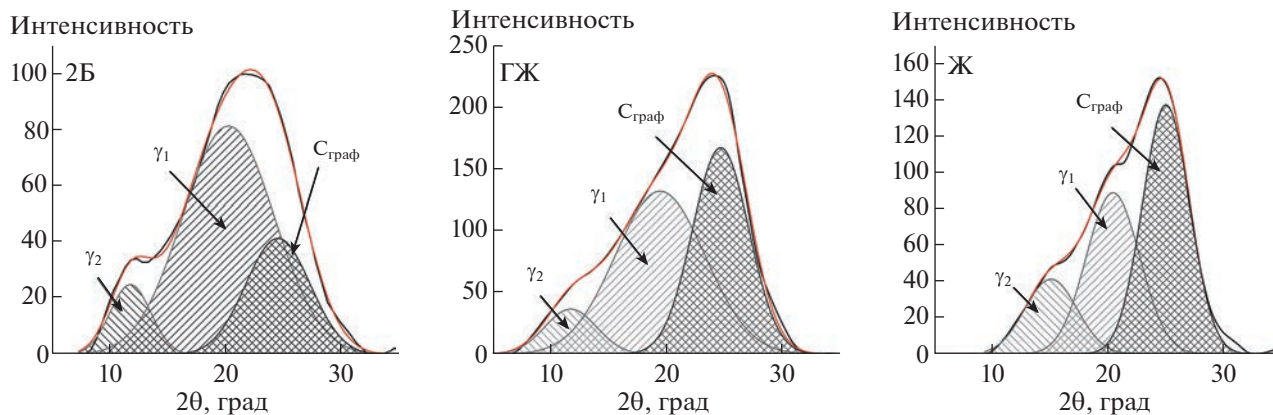


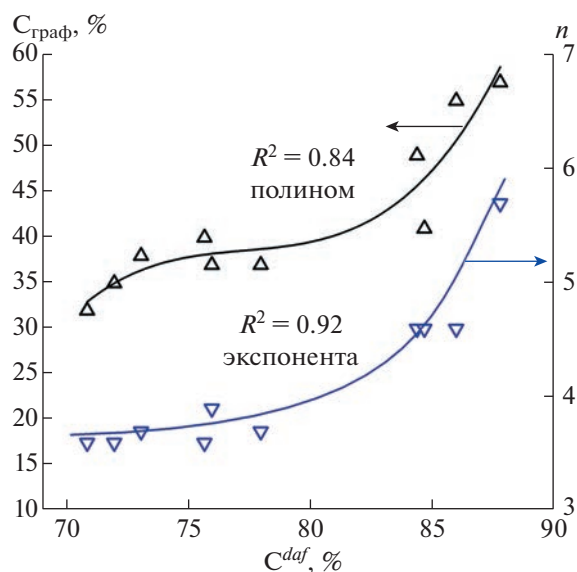
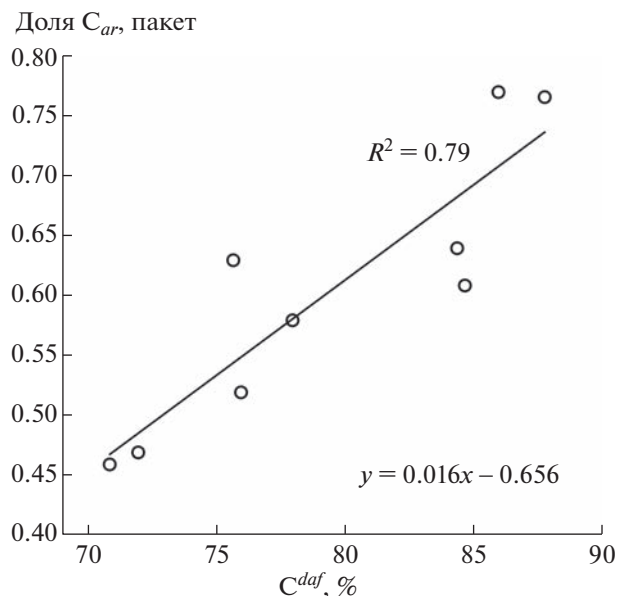
Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм для углей марок 2Б, ГЖ и Ж.

Таблица 3. Доля графитоподобной компоненты и ее структурные параметры для углей ряда метаморфизма

Уголь	Марка угля	Доля графитоподобной компоненты, $C_{\text{граф}}$, %	Показатель строения графитоподобной компоненты			
			d , Å	n	L_c	L_a
PM1	2Б	30	3.64	3.6	9.6	22.9
BC1	2Б	35	3.69	3.6	9.8	22.5
BC3	Д	37	3.66	3.9	10.6	21.9
BC4	Г	40	3.74	3.6	9.8	29.3
PT1	Г	37	3.74	3.7	10.1	27.5
PM3	ГЖ	49	3.62	4.6	13.2	24.0
PT2	ГЖ	41	3.61	4.6	13.0	18.8
KB9	Ж + К	55	3.58	4.4	12.0	15.1
PM4	КЖ	57	3.66	5.7	17.3	20.7

степень его ароматичности. Сопоставление значений $C_{\text{граф}}$ (табл. 3) и ароматичности C_{ar} , определенной по ИК-спектрам (табл. 2), показывает, что во всех случаях величины C_{ar} значительно больше, чем $C_{\text{граф}}$. При принятом допущении [1, 21, 28] это может означать, что только часть ароматического углерода находится в составе плоских полиароматических фрагментов в пачках.

В бурых углях пачки содержат менее половины всех ароматических атомов углерода (рис. 6), большая часть находится, по-видимому, в малых и/или сильно замещенных ароматических фрагментах в составе неупорядоченных γ -компонент на периферии пакетов. С ростом степени углефикации все большая доля ароматического углерода входит в состав пакетных структур. В углях ма-

**Рис. 5.** Изменение содержания графитоподобной компоненты ($C_{\text{граф}}$) и числа слоев (n) в пакетах в зависимости от содержания углерода в углях.**Рис. 6.** Изменение доли ароматических атомов углерода в составе графитоподобных пакетов в зависимости от стадии метаморфизма угля.

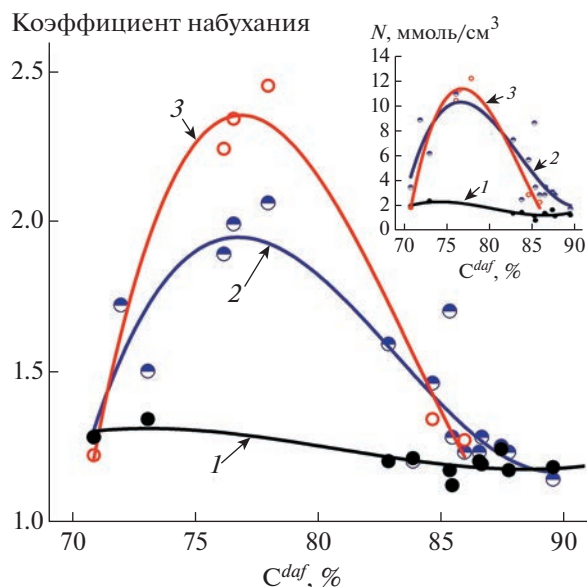


Рис. 7. Коэффициенты набухания углей в 1-метилнафталине (1), ТГФ (2), хинолине (3) и число внедрившихся в уголь молекул растворителя (N) в зависимости от содержания углерода в углях.

рок Ж и КЖ в пакетах находится более 75% всех ароматических атомов углерода (рис. 6). Установленные закономерности распределения ароматического углерода между аморфной и упорядоченной фрагментами ОМУ согласуются с данными [21, 28].

Таким образом, полученные данные показывают, что формирование надмолекулярного строения углей по мере метаморфизма происходит в несколько этапов. На первом этапе рост доли упорядоченных структур в виде пакетов поликонденсированных ароматических циклов происходит в основном за счет преобразования неупорядоченной γ_1 -компоненты. В углях с содержанием углерода более 80% происходит укрупнение ароматических пакетов за счет увеличения числа слоев.

Набухание углей в растворителях. Процесс набухания углей в использованных растворителях протекал от 1 до 3 сут, равновесное состояние достигалось обычно в течение 1–2 сут. Полученные равновесные величины коэффициента набухания в ТГФ, хинолине и 1-метилнафталине приведены на рис. 7 в зависимости от содержания углерода в угле. Наблюдается экстремальный характер зависимости, что может быть связано с особенностями состава, типа межмолекулярных связей в органической массе углей и специфичностью взаимодействия молекул растворителей с функциональными группами. В среде полярных растворителей ТГФ и хинолина максимальную способность к набуха-

нию проявляют низкометаморфизованные каменные угли с содержанием углерода 76–78%. Это свидетельствует о том, что эти угли отличаются наибольшей плотностью межмолекулярных связей, которые могут разрушаться под действием растворителей (ТГФ и хинолина) при комнатной температуре.

Рисунок 7 показывает, что степень набухания угля зависит также от типа растворителя. В среде хинолина с повышенными значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости достигаются наиболее высокие степени набухания (Q до 2.3–2.4). Существенно меньше степень набухания в ТГФ, в 1-МН оно незначительно.

По приросту объема набухшего угля с учетом значений мольного объема растворителя (V) были сделаны оценки числа (N) внедрившихся в уголь молекул по формуле $N = (Q_{eq} - 1)/V$. Из приведенной на рис. 7 вставки видно, что в набухший уголь внедряется почти одинаковое число молей хинолина и ТГФ, несмотря на разные размеры молекул, значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости. При допущении равной стехиометрии реакции взаимодействия молекул растворителей с активными группами углей это может означать, что ТГФ и хинолин проявляют одинаковую способность в разрушении межмолекулярных взаимодействий в различных углях. Молекулы 1-МН отличаются очень низкой активностью.

При анализе кинетических особенностей набухания использовали обобщенное кинетическое уравнение [12] вида:

$$(Q_t - 1)/(Q_{eq} - 1) = kt^n, \quad (4)$$

где Q_t – степень набухания в момент времени t , Q_{eq} – равновесная величина набухания, k – константа скорости процесса, n – экспериментальный показатель, отражающий особенности состава и надмолекулярного строения органической массы углей, механизм проникновения молекул растворителя в объем [12]. При физической диффузии по закону Фика величина n близка к 0.5, в случае диффузии, обусловленной релаксационными колебаниями фрагментов структуры, – к 1.0.

На рис. 8 приведены кинетические зависимости набухания углей в ТГФ и хинолине для начальных стадий (при степенях набухания менее 50%) в координатах $\lg(Q_t - 1)/(Q_{eq} - 1)$ от $\lg t$. Из представленных кинетических зависимостей видно, что начальные стадии набухания описываются прямыми линиями с разными углами наклона. Рассчитанные по углу наклона величины n приведены в табл. 4. Полученные величины n варьируют от 0.15 до 0.60, что указывает на разный

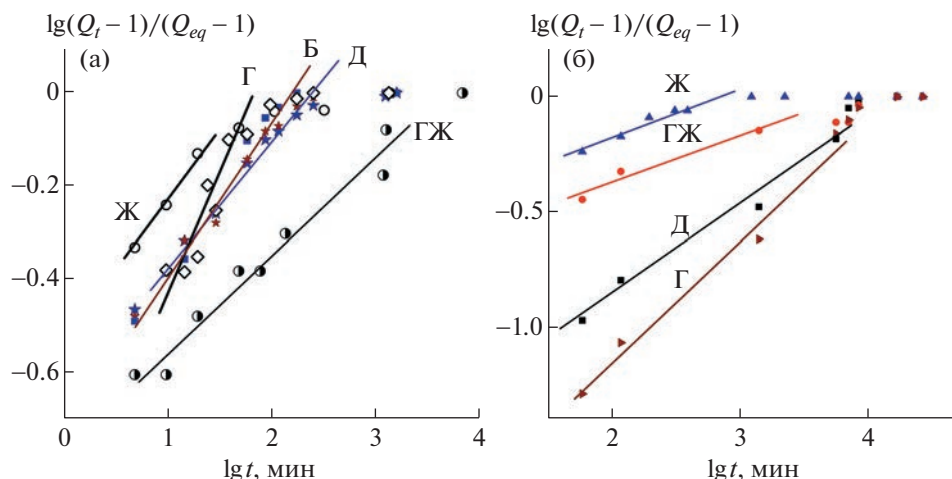


Рис. 8. Кинетика набухания в ТГФ (а) и хинолине (б) углей разной стадии метаморфизма.

механизм диффузии растворителей в различных углях. При набухании газового угля в среде ТГФ и хинолина показатель n находится в пределах 0.60–0.53, что близко к величине 0.5, характерной для “фиковского” механизма проникновения молекул растворителей в объем ОМУ по открытым порам. Для каменных углей более низкой и более высокой стадии метаморфизма, а также для бурого угля показатели n отличаются аномально низкими величинами, не согласующимися с рассмотренными выше моделями. Такой тип транспорта молекул может быть обусловлен “псевдофиковской” диффузией, осложненной стерическими ограничениями пористой структуры. В этом случае эффективный коэффициент диффузии может зависеть от размера и конфигурации пор и по мере проникновения в объем ОМУ может уменьшаться из-за стерических ограничений и необходимости обходить плотные структурные образования и диффундировать по более рыхлой аморфной части ОМУ.

Таблица 4. Величины показателя n в уравнениях кинетики набухания углей в ТГФ и хинолине

Уголь	Марка угля	ТГФ	Хинолин
BC1	Б	0.30	0.15
BC3	Д	0.29	0.40
PT1	Г	0.60	0.53
PT2	ГЖ	0.24	0.25
KB9	Ж	0.30	0.24

ВЫВОДЫ

Методом ИК-спектроскопии определены показатели молекулярного строения бурых и каменных углей ряда метаморфизма. Прогрессивное нарастание ароматичности по углероду и водороду и степени конденсированности ароматических структур происходит при переходе к углям с содержанием углерода более 83%.

Пространственная структура органической массы углей содержит три компоненты, различающиеся степенью упорядоченности. В углях низкого ранга доля упорядоченных графитоподобных пакетных структур составляет менее 40%, основная часть представлена неупорядоченной γ_1 -компонентой. С увеличением стадии метаморфизма увеличивается доля графитоподобной компоненты и нарастает число слоев в пакетах.

Установлено синхронное изменение доли графитоподобной компоненты и степени конденсированности ароматических циклов и что в графитоподобных пакетах содержится только часть ароматических атомов углерода. Прогрессивное развитие графитоподобной компоненты с конденсированными ароматическими структурами происходит в углях с содержанием углерода более 80–82%. В каменных углях марок Ж и КЖ в составе ароматических пакетных структур находится более 75% всех ароматических атомов углерода.

По данным кинетики набухания в ТГФ, хинолине и 1-метилнафталине установлены особенности ассоциативных связей в углях и механизма диффузии молекул в органической массе. Показано, что степень набухания углей находится в экстремальной зависимости от стадии метаморфизма, максимальной способностью к набуха-

нию отличаются низкометаморфизованные каменные угли с содержанием углерода 76–78%, транспорт молекул ТГФ и хинолина в объем органической массы газового каменного угля осуществляется путем физической диффузии по открытым порам в соответствии с законом Фика. В случае бурого угля, низкометаморфизованного каменного угля марки Д и спекающихся каменных углей марок ГЖ и Ж молекулярная физическая диффузия осложнена стерическими ограничениями микропористой структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Speight J.G.* Handbook of Coal Analysis, 2nd Ed. John Wiley and Sons, 2015. 368 p.
2. *Van Krevelen B.D.* Coal. Typology-Chemistry-Physics-Constitution. Amsterdam: Elsevier, 1993. 979 p.
3. *Кричко А.А., Гагарин С.Г., Макарьев С.С.* // ХТТ. 1993. № 6. С. 27.
4. *Скрипченко Г.Б.* // ХТТ. 2009. № 6. С. 7. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43. № 6, P. 333. <https://doi.org/10.3103/S0361521909060019>]
5. *Walker P.L., Jr., Verma S.K., Rivara-Utrilla J., Davis A.* // Fuel. 1988. V. 67. P. 1615. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90204-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90204-9)
6. *Prinz D., Pyckhout-Hintzen W., Littke R.* // Fuel 2004. V. 83. P. 547. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.006>
7. *Исмаилов З.Р., Шикина Н.В., Журавлева Н.В., Поткина Р.Р., Теряева Т.Н., Керженцев М.А.* // ХТТ. 2014. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry. vol. 48, № 4, P. 215. <https://doi.org/10.3103/S0361521914040053>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040057>]
8. *Nie B., Liu X., Yang L., Meng J., Li X.* // Fuel. 2015. V. 158. P. 908. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050>
9. *Alexeev A.D., Vasilenko T.A., Ulyanova E.V.* // Fuel. 1999. V. 78. P. 635. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00198-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00198-7)
10. *Liu T., Zhao Y., Noraei D.* // Front. Earth Sci. 2021. V. 9. P. 1. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.785913>
11. *Ланидус А.Л., Гольмалиев А.М., Жагфаров Ф.Г., Яркова Т.А.* // ХТТ. 2022. № 5. С. 32. [Solid Fuel Chemistry. vol. 56, № 5, P. 342. <https://doi.org/10.3103/S0361521922330011> <https://doi.org/10.31857/S0023117722050061>]
12. *Sperling L.H.* Introduction to physical polymer science. New Jersey: Wily-InterScience. 2006. 845 p.
13. *Hall P.J., Thomas K.M., Marsh H.* // Fuel. 1992. V. 71. P. 1271. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90053-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90053-Q)
14. *Ndaji F.E., Thomas K.M.* // Fuel. 1995. V. 74. P. 842. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00011-S](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00011-S)
15. *Ndaji F.E., Thomas K.M.* // Fuel. 1993. V. 72. P. 1525. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90010-Y](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90010-Y)
16. *Aida T.* // Energy and Fuels. 1991. V. 5. P. 79. <https://doi.org/10.1021/ef00025a013>
17. *Кузнецов П.Н.* // ХТТ. 2013. № 6. С. 19. [Solid Fuel Chemistry, 2013, vol. 47, No. 6, P. 329. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060062> <https://doi.org/10.7868/S0023117713060066>]
18. *Кузнецов П.Н.* // ХТТ. 1998. № 3. С. 53.
19. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И.* // ХТТ. 2008. № 6. С. 57. [Solid Fuel Chemistry, 2008, vol. 42, No. 6, P. 373. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060062>]
20. *Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е.* Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наук. думка. 1988. 192 с.
21. *Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 1821. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00318-3)
22. *Королев Ю.М., Гладун Т.Г., Гагарин С.Г.* // ХТТ. 2003. № 2. С. 14.
23. *Sobkowiak M., Painter P.* // Fuel. 1992. V. 71. P. 1105. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90092-3)
24. *Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.* // Fuel. 2001. V. 80. P. 41. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00057-0)
25. *Solomon P.R., Carangelo R.M.* // Fuel. 1988. V. 67. P. 949. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90095-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90095-6)
26. *Supalukhari S., Larkins F.P., Redlich P., Jackson W.R.* // Fuel Process. Technol. 1989. V. 23. P. 47. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(89\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0378-3820(89)90043-X)
27. *Guillén M.D., Iglesias M.J., Domínguez A., Blanco C.G.* // Fuel. 1995. V. 74. P. 1595. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00139-V](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00139-V)
28. *Li K., Khanna R., Zhang J., Barati M., Liu Z., Xu T., Yang T.* // Energy & Fuels. 2015. V. 29. P. 7178. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02064>
29. *Sfihi H., Legrand A.P.* In: Advanced Methodologies in Coal Characterization. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 115.
30. *Кузнецов П.Н., Авид Будебазар* // Информ. Бюлл. Международное сотрудничество: Россия-Монголия о деятельности Российского фонда фундаментальных исследований. Специальный выпуск.

2022. № 2. С. 36. URL: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_2130405 (дата обращения: 20.12.2022).
31. *Yoshida T., Maekawa Y.* // Fuel Proc. Tech. 1987. V. 15. P. 385.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(87\)90060-9](https://doi.org/10.1016/0378-3820(87)90060-9)
32. *Журавлева Н.В., Хабибулина Е.Р., Исмаилов З.Р., Потоккина Р.Р., Созинов С.А.* // ХИУР. 2016. Т. 24. С. 355.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160310>
33. *Korolev Yu.M., Gagarin S.G.* // Solid Fuel Chemistry. 2003. № 3. P. 11.
34. *Haenel M.W.* // Fuel. 1992. V. 71. I. 11. P. 1211.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90046-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90046-Q)
35. *Popova A.N., Fedorova N.I., Ismagilov Z.R.* // Coke and Chemistry. 2020. V. 63. P. 57.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X20020088>
36. *Скрипченко Г.Б., Никифорова Д.В.* // ХТТ. 1996. № 3. С. 31.
37. *Solum M.S., Pugmire R.J., Grant D.M.* // Energy & Fuels. 1989. V. 3. P. 187.
<https://doi.org/10.1021/ef00014a012>

УДК 61.53.03

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕЙ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Ю. Ф. Патраков^{1,*}, С. А. Семенова^{1,**}, А. В. Яркова^{1,***}

¹ ФГБУН Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Институт угля, 650065 Кемерово, Россия

*e-mail: yupat52@gmail.com

**e-mail: semlight@mail.ru

***e-mail: nas.yarkova1998@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Для комплексной характеристики смачиваемости поверхности в совокупности с определением краевого угла смачивания использован метод фильтрации жидкости через слой угольного порошка. Дана оценка влияния степени химической зрелости (метаморфизма) угля на фильтрационные характеристики слоя с трещиновато-пористыми свойствами. Установлена различная активность поверхности углей к смачиваемости водой при ее переходе от нативного состояния к поверхностноокисленному. Показано, что смачивающие и фильтрационные свойства поверхности углей возрастают от нативных к поверхностноокисленным и снижаются по мере увеличения степени метаморфизма от низко- к среднеметаморфизованным.

Ключевые слова: *каменный уголь, подготовка лабораторной пробы, окисление, смачиваемость, фильтрация*

DOI: 10.31857/S0023117723040096, EDN: OMVYYI

Актуальность проблемы смачиваемости углей обусловлена зависимостью большинства технологических процессов их добычи (смачивание, фильтрация, гидроразрыв) [1–3] и первичной переработки (мокрое обогащение) [4–6] от физико-химических свойств поверхности. Гидрофильность или, напротив, гидрофобность угольной поверхности определяет качество ее взаимодействия с природными фильтрационными водами при нахождении угля в естественной среде [3] и с технологическими жидкостями различного химического состава (антипирогены, заиловочные суспензии) [1, 2, 7–9] для предотвращения взрывов угольной пыли, процессов окисления и самовозгорания при вскрытии угольных пластов.

На смачиваемость поверхности угля главным образом оказывают влияние следующие факторы [6]:

- особенности химического состава органической массы угля (ОМУ);
- наличие минеральных компонентов с гидрофильными свойствами;
- физические свойства поверхности (локальные дефекты, трещины, шероховатость);
- пористость.

Гидрофильные свойства угольной поверхности придают присутствующие в ОМУ гетероатомы кислорода, азота и серы, распределенные по функциональным группам различной полярности. Состав и свойства функциональных групп изменяются с ростом степени метаморфизма углей, трансформируясь из преимущественно кислородсодержащих (N=O, S=O, COO, COOH) сначала в обогащенные водородом (NH, SH, OH), а затем и углеродом (C=N, C=S, C=O, C–O) [10]. Дополнительно под влиянием внешних факторов (атмосферного окисления) на вскрытой угольной поверхности формируются новые кислородные группы, вследствие чего внешний слой угля гидратируется, становясь отличным от внутреннего, более гидрофобного объема угольного вещества [9, 10].

Поскольку при разработке технологических режимов необходимо учитывать качество взаимодействия химически активных жидкостей с внешней поверхностью углей, следует принимать во внимание изменение их химического состава и смачивающих свойств при переходе от одной стадии метаморфизма к другой и от нативного состояния к поверхностно-окисленному.

Цель данной работы — исследование влияния химического и функционального состава углей на смачиваемость поверхности и фильтрационные свойства порошкообразного слоя при подготовке пробы в инертной и воздушной средах.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для оценки влияния степени химической зрелости на процессы смачивания и фильтрации жидкости использовали образцы каменных углей от низкой до средней стадии метаморфизма в диапазоне марочного состава Д — Ж (длиннопламенный — жирный), наиболее подверженные самовозгоранию при отработке пластов карьерным и подземным способом. Место отбора проб — Бейское месторождение Хакасии (Д, ДГ, Г), Байдаевское (ГЖ) и Никитинское (Ж) месторождения Кузбасса.

Для сравнительного анализа фильтрационных свойств нативных и поверхностноокисленных углей использовали бесконтактный с воздухом способ доставки угольных образцов. Все подготовительные операции для анализа нативного угля осуществляли в герметичном перчаточном боксе в чистой инертной газовой среде (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007) [11]. Отделенные с торцов крупных монолитных кусков (200–300 мм) фрагменты угля извлекали из перчаточного бокса и производили пробоподготовку в условиях воздушной атмосферы лаборатории, близкой к стандартной ($T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$, влажность воздуха $60 \pm 2\%$, ГОСТ 8719-90).

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Люмекс Инфралюм ФТ-08” с приставкой диффузного отражения *PIKE Easydiff* в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ИК-спектральный параметр *HI* (индекс гидрофильности) рассчитывали по отношению суммы интенсивностей полос поглощения гидроксильных (3400 см^{-1}) и карбоксильных (1710 см^{-1}) групп к сумме интенсивностей полос поглощения СН-ароматических (3040 см^{-1}) и СН_х-алифатических (2920 см^{-1}) групп: $HI = (2D_{3400} + D_{1710}) / (D_{3040} + D_{2920})$ [5].

Пористую структуру углей исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке *Sorbi* (Россия) для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. Для определения удельной поверхности использовали модель *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*.

Оценку смачиваемости поверхности угля проводили:

— определением краевого угла смачивания поверхности брикетированного порошка угля по капле жидкости с использованием микроскопа, снабженного видеокамерой, проецированием

изображения на экране компьютера и расчетом θ с использованием программного обеспечения [12];

— использованием модернизированной методики [13] оценки скорости поглощения жидкости слоем угольного порошка с учетом изменения давления на границе жидкость-газ в слое угля. Порошкообразный слой угля в данном случае представляется моделью трещиновато-пористого пласта. Пористое пространство между частицами рассматривается как система тонких капилляров.

Для определения угла смачивания использовали способ приготовления поверхности образца угля прессованием порошкообразной пробы. Данный способ подготовки угля основан на его механическом измельчении до порошкообразного состояния с последующим прессованием под давлением 700 МПа в брикет цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Для подготовки брикетов испытывали угольные фракции с размером частиц $<0.1\text{ мм}$. Угольный брикет закрепляли на предметном стекле, горизонтально выравнивали и через капилляр подводили к исследуемой поверхности каплю жидкости. Равновесную форму и краевой угол сцепления капли с поверхностью угля θ регистрировали с помощью микроскопа, снабженного видеокамерой и рассчитывали с использованием программного обеспечения. Для воспроизводимости результатов использовали не менее 5 образцов угля и многократное закрепление капли. Относительная ошибка определения для разных способов подготовки поверхности составила 5–10%.

Скорость поглощения жидкости в условиях фильтрации через вертикальный слой порошка угля фиксировали при постоянном изменении давления на границе жидкость-газ. Порошок угля (фракция $0.1\text{--}0.2\text{ мм}$; масса 25 г) размещали в вертикальном цилиндре (диаметр 40 мм), который сообщается тонким гибким шлангом с емкостью, заполненной фильтруемой жидкостью. Поскольку визуально оценить высоту смачивания черного порошка угля водой весьма затруднительно, то в отличие от способа-прототипа [13] оценивали не высоту подъема жидкости в слое угля, а увеличение массы пробы угольного порошка [14]. Напорное давление фильтруемой жидкости непрерывно увеличивали со скоростью 10 мм вод. ст./мин. Измерения массы угля при насыщении жидкостью регистрировали до достижения постоянной скорости изменения массы, либо до полного его смачивания (просачивание жидкости над поверхностью порошка). Фильтрацию жидкости через слой угля осуществляли непосредственно после измельчения пробы в инертной или воздушной среде.

Оценку фильтрационных свойств угольных порошков осуществляли на основании расчета следующих параметров: начального градиента

напора жидкости ΔP_n , мм вод. ст. и средней скорости увеличения массы порошка на единицу площади поперечного сечения его слоя v_{cp} (г/см²·мин) в начальный период действия капиллярного давления (v_{cp}^1) и в области гидравлического сопротивления слоя (v_{cp}^2) после преодоления ΔP_n (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используемые образцы углей малозольные, преимущественно витринитового типа (табл. 1), что позволяет исключить влияние на оценку смачиваемости поверхности углей гидрофильности минеральных компонентов и неоднородности петрографического состава. При расположении углей в соответствии с повышением степени их химической зрелости наблюдается закономерное изменение физико-химических свойств, обеспечивающих угольной поверхности гидрофильные либо гидрофобные свойства, а именно: снижение содержания кислорода в ОМУ, пористости и, во взаимосвязи с этим, связанной влаги. Об изменении относительного содержания полярных функциональных О-групп гидроксильного и карбоксильного типа в сторону их уменьшения с ростом степени метаморфизма свидетельствуют данные ИК-спектрального параметра HI (индекса гидрофильности) [5] (табл. 2). В соответствии с изменением этих параметров в ряду химической зрелости углей отмечается повышение краевого угла смачивания θ , что свидетельствует о росте гидрофобности поверхности при переходе от низко- (марка Д) к среднеметаморфизованным (марка Ж) углям.

Объяснением этому могут служить принципиальные отличия строения углей низкой и средней стадии метаморфизма. Высокое содержание так

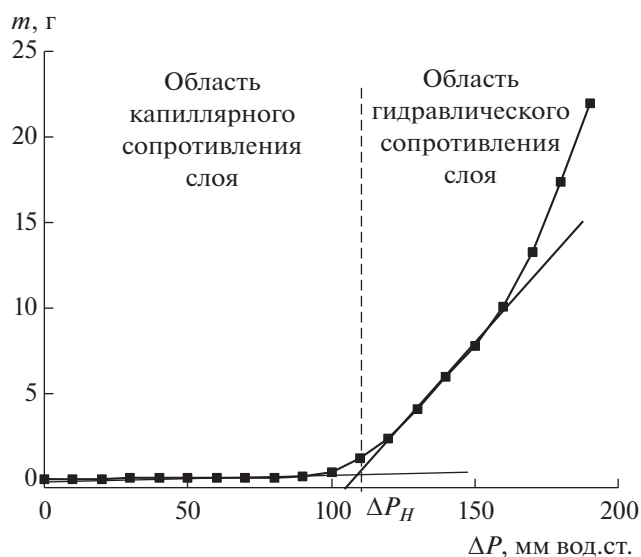


Рис. 1. Пример определения параметров фильтрации по экспериментальной зависимости прироста массы угольного порошка от напорного давления воды на примере образца нативного угля марки Д.

называемых “реакционноспособных” гидроксильных, карбоксильных и карбонильных О-групп в структуре углей начальной стадии химической зрелости (рис. 2, а, б) придает поверхности угольных зерен гидрофильные свойства и обеспечивает возможность образования межмолекулярных водородных связей с полярными молекулами жидкостей, в частности, водой [6, 10, 14]. С другой стороны, прирост в макромолекулах среднеметаморфизованных углей количества алифатических и нафтоароматических структур (рис. 2, в), а также “неактивного” кислорода (эфирных мостиков, лактонов, ангидридов, кислорода гетероциклов) обеспечивает угольным частицам прояв-

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов углей

Марка угля	Влага W^a , %	Зольность A^d , %	Удельная поверхность S_{BET} , м ² /г	Содержание элементов, % на daf			Показатель отражения витринита R_o , %	Петрографический состав, %			
				С	Н	О + N + S		V_t	S_v	I	ΣOK
Д	4.9	3.5	43.04	76.4	5.7	17.9	0.57	94	1	5	6
ДГ	3.8	3.0	12.63	80.1	5.2	14.7	0.59	63	6	21	32
Г	2.1	4.9	2.46	81.6	4.9	13.5	0.76	84	6	10	14
ГЖ	1.2	3.4	2.13	83.5	5.3	11.2	0.79	86	5	9	12
Ж	0.7	5.3	1.25	86.5	5.8	7.7	0.98	89	3	8	10

Таблица 2. Влияние степени химической зрелости углей на их фильтрационные свойства

Марка угля	Образец поверхности	ΔP_n , мм вод. ст.	Средняя скорость фильтрации v_{cp} , г/(см ² мин)		θ , град	Индекс гидрофильности HI , отн. ед.
			v_{cp}^1	v_{cp}^2		
Д	Нативный	105	0.004	0.138	80	2.41
	Окисленный	40	0.009	0.188	88	3.25
ДГ	Нативный	135	0.002	0.111	81	2.73
	Окисленный	70	0.006	0.126	87	2.99
Г	Нативный	183	0.003	0.103	94	2.03
	Окисленный	176	0.004	0.121	102	2.21
ГЖ	Нативный	360	0.002	0.064	97	1.45
	Окисленный	280	0.003	0.101	100	1.52
Ж	Нативный	440	0.001	0.064	95	0.82
	Окисленный	330	0.001	0.077	103	0.88

ление гидрофобных свойств, максимальные значения которых приходятся на угли коксующихся марок [6, 10].

Процесс фильтрации воды через слой угольных частиц с принципиально отличным типом молекулярной структуры протекает однонаправленно, но с различной интенсивностью смачивания в зависимости от гидрофобности их поверхности (рис. 3). Так, низкометаморфизованные угли, отличающиеся повышенным содержанием полярных кислородных групп (рис. 2, а, б) на внешней поверхности частиц и доступной поверхности пор, характеризуются повышенной гидрофильностью и проницаемостью слоя. С ростом степени химической зрелости углей одновременно с убылью содержания кислорода в виде периферийных ОН- и СООН-групп (рис. 2, в) и снижения их пористости (табл. 1) наблюдается ухудшение смачиваемости поверхности и фильтрующих свойств (рис. 3).

Известно, что при контакте жидкости с поверхностью твердых частиц в зоне соприкосновения фаз могут происходить адсорбция и ориентация молекул жидкости с формированием пограничного гидратного слоя [6]. Таким образом, низкометаморфизованные угли (Д, ДГ, Г) с повышенной естественной гидратированностью поверхности проявляют лучшую смачиваемость водой при фильтрации через слой угольного порошка. При переходе к средней стадии метаморфизма (ГЖ, Ж) с повышением гидрофобности ОМУ смачиваемость и фильтрационные свойства углей снижаются.

Чтобы оценить изменение смачиваемости поверхности при переходе массива угля от естественного состояния к поверхностноокисленному, в рамках данной работы исследовали как образцы углей, не подвергавшиеся ранее контакту с кислородом (нативные), так и угли, прошедшие пробоподготовку в воздушной среде (поверхностноокисленные). Характерно, что все исследуемые угли, измельченные в инертной среде, отличаются повышенной гидрофобностью поверхности, о чем свидетельствуют пониженные значения индекса гидрофильности HI (табл. 2, рис. 4, а). Нативные угли имеют низкую эффективность фильтрации – пониженную среднюю скорость поглощения воды как в области влияния капиллярного v_{cp}^1 , так и гидравлического v_{cp}^2 сопротивления слоя и повышенный начальный градиент фильтрации ΔP_n (табл. 2, рис. 3, 4, а). При этом угли, прошедшие пробоподготовку в воздушной среде, напротив, лучше смачиваются и имеют повышенные фильтрационные свойства вследствие окисления и гидрофилизации их поверхности [9].

Таким образом, значения начального градиента давления ΔP_n убывают с ростом гидрофильности поверхности углей, характеризуемой индексом HI , и повышаются при ее гидрофобизации (рис. 4, а). Однонаправленно с этим показателем имеется зависимость ΔP_n от суммы гетероатомов $O + N + S$ (рис. 4, б), присутствующих в ОМУ и оказывающих положительное влияние на смачиваемость поверхности угля [6]. При этом можно полагать, что для процесса смачивания ИК-

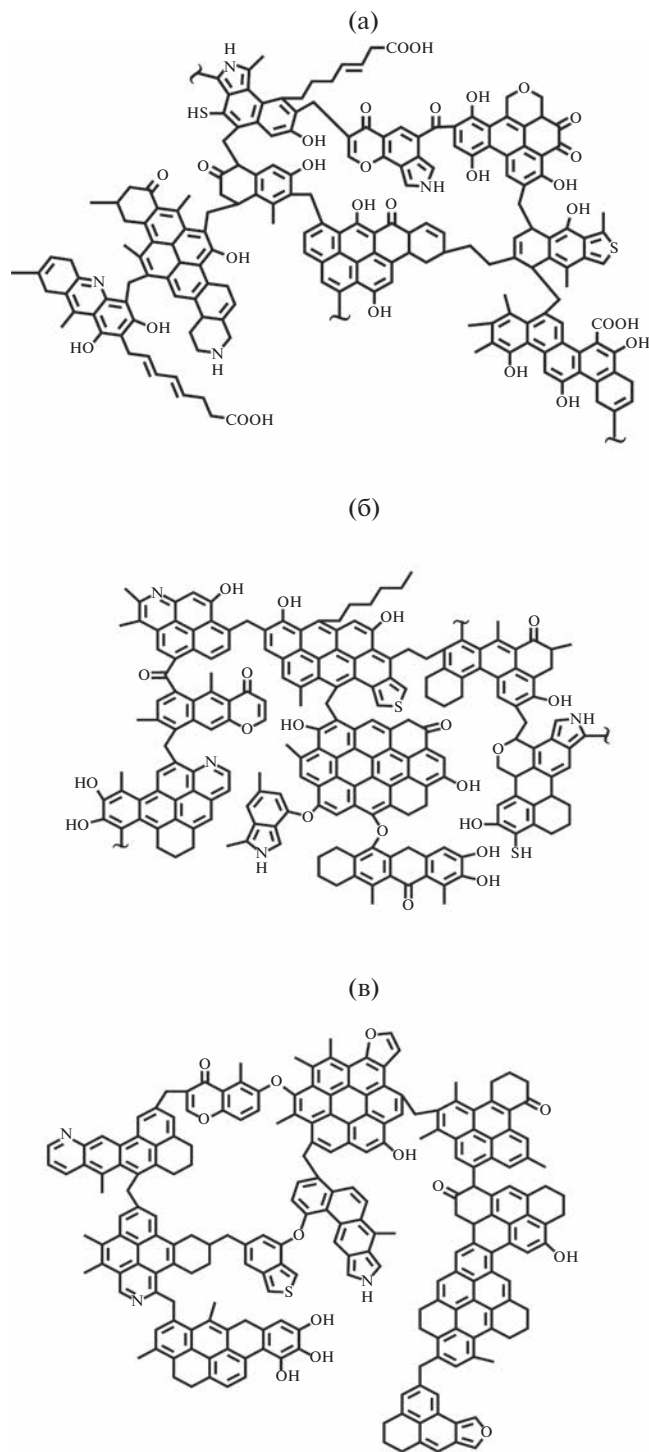


Рис. 2. Гипотетические фрагменты макромолекулярной структуры углей марок Д (а), Г (б) и Ж (в) [15].

спектральный показатель HI является более достоверной характеристикой, поскольку охватывает изменения в поверхностном слое угля и имеет различные значения для нативных и поверхностноокисленных образцов (табл. 2). Значения элементного состава для углей, приго-

товленных в различных газовых средах, остаются при этом неизменными, так как характеризуют объемное состояние ОМУ. Это еще раз доказывает, что первичные окислительные реакции протекают в тонком приповерхностном слое угля, не затрагивая его объема и не оказывая заметного влияния на изменение интегральных технологических характеристик (выхода летучих веществ, спекаемости, зольности и т.д.) [11].

При этом, несмотря на тенденцию к ухудшению смачиваемости угольного слоя методом фильтрации, краевые углы смачивания, измеренные по методике [12], для нативных углей имеют меньшие значения (табл. 2). Объяснением этому может служить несовершенство метода определения краевого угла смачивания способом брикетирования угольного порошка применительно к нативным углям. В данном случае извлеченная из инертной среды порошкообразная проба подвергается барометрическому и термическому воздействию в процессе ее прессования и брикетирования в воздушной среде, что приводит к дополнительному принудительному окислению контактирующего с водой слоя. Применительно к поверхностноокисленным углям эта процедура, по-видимому, уже не оказывает решающего влияния, а уменьшение значений краевого угла смачивания определяется степенью окисленности (гидратированности) поверхности угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере образцов низко- и среднеметаморфизованных углей отработана методика оценки смачивающих свойств углей посредством фильтрации жидкости через непрессованный слой порошкообразных частиц. Этот косвенный метод, основанный на определении скорости поглощения жидкости с фиксацией изменения массы пробы при постепенном повышении давления на границе жидкость–газ, использован для оценки смачиваемости поверхности в совокупности с количественным определением значений краевого угла смачивания.

Установлено влияние подготовки пробы в воздушной среде на изменение состава функциональных кислородных групп, которые оказывают влияние на фильтрационные свойства угля. Окислительные процессы, протекающие на угольной поверхности с образованием полярных О-групп (гидроксильных, карбоксильных), способствуют повышению гидрофильности контактирующего слоя и, вместе с тем, фильтрационных свойств угля.

Установлена различная активность поверхности углей к смачиваемости водой при переходе от нативного состояния к поверхностноокисленному во взаимосвязи с изменением физико-химиче-

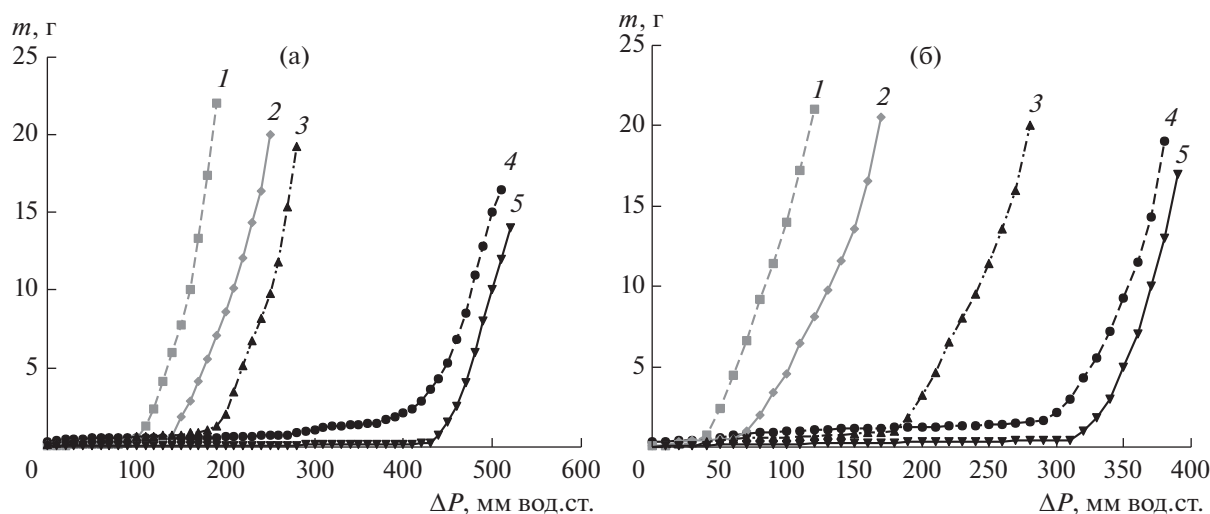


Рис. 3. Результаты фильтрации воды через слой порошка нативных (а) и поверхностноокисленных (б) углей марок Д (1), ДГ (2), Г (3), ГЖ (4) и Ж (5).

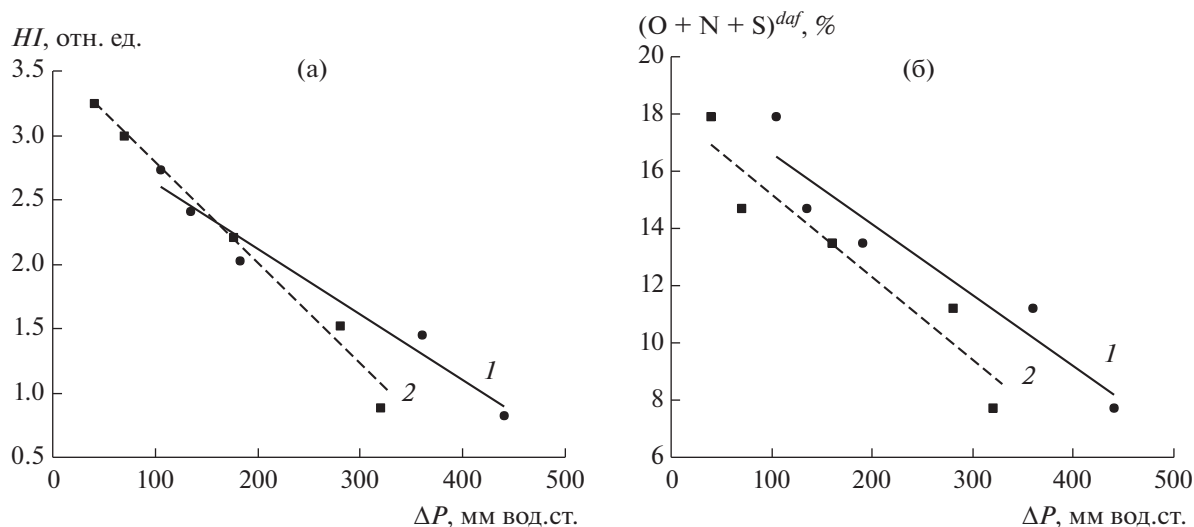


Рис. 4. Зависимость начального градиента напора воды ΔP_n от гидрофильности поверхности HI (а) и суммарного содержания кислорода, азота и серы (б) для нативных (1) и поверхностноокисленных (2) образцов углей.

ских свойств поверхности в ряду метаморфизма углей. Показано, что гидратационные и, как следствие, фильтрационные свойства поверхности углей возрастают от нативных к поверхностноокисленным и снижаются от низко- к средне-метаморфизованным.

Таким образом, принимая во внимание различную активность поверхности углей к смачиваемости водой при переходе от нативного состояния к окисленному, а также во взаимосвязи с изменением физико-химических свойств поверхности в ряду метаморфизма углей, рекомендуется учитывать особенности гидратационных свойств углей при разработке технологических решений и меропри-

ятий по обеспыливанию, взрыво-, пожаробезопасности, а также добычи методом гидроразрыва в шахтах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук” проект FWEZ-2021-0002 “Разработка эффективных технологий добычи угля роботизированными горнодобывающими комплексами без постоянного присутствия людей в зонах ведения горных работ, систем управления и методов оценки технического состояния и диагностики их ресурса и обоснова-

ние обеспечения воспроизводства минерально-сырьевой базы” (рег. № АААА-А21-121012290021-1).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении физико-химических методов анализа Т.А. Папиной, А.В. Аникиной, Е.С. Непеиной (ИУ ФИЦ УУХ СО РАН), Лыршикову С.Ю. (ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liao X., Wang B., Wang L., Zhu J., Chu P., Zhu Z., Zheng S.* // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 21925. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02205>
2. *Xu Ch., Wang D., Wang H., Xin H., Ma L., Zhu X., Zhang Y., Wang Q.* // Powder Technol. 2017. V. 318. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.05.02>
3. *Elkin I., Tan Yu.* // E3S Web of Conferences. 2019. V. 105 P. 1042. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910501042>
4. *Ping A., Xia W., Peng Ya., Xie G.* // Int. J. Mining Sci. Technol. 2021. V. 31. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.12.026>
5. *Jena M.S., Biswal S.K., Rudramuniyappa M.V.* // Int. J. Miner. Process. 2008. V. 87. P. 42. <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2008.01.004>
6. *Laskowski J.S.* Coal flotation and fine coal utilization. Amsterdam: Elsevier, 2001. 368 p.
7. *Torosyan V.F., Torosyan E.S., Borovikov I.F., Yakutova V.A.* // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 127. P. 12022. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/127/1/012022>
8. *Drebenstedt C., Argimbaev K.R.* // Int. J. Eng. 2021. V. 34. P. 292. <https://doi.org/10.5829/ije.2021.34.01a.32>
9. *Саранчук В.И.* Окисление и самовозгорание угля. Киев: Наук. думка, 1982. 166 с.
10. *Van Krevelen Dirk W.* Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam: Elsevier, 1993. 979 p.
11. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 4. С. 42. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-4-42-47>
12. *Архипов В.А., Палеев Д.Ю., Патраков Ю.Ф., Усанина А.С.* // ФТПРПИ. 2011. № 5. С. 22. (*Arkhipov V.A., Paleev D.Y., Patrakov Y.F., Usanina A.S.* Journal of Mining Science, 2011, vol. 47, no. 5, p. 561.)
13. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
14. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е., Созинов С.А.* // Кокс и химия. 2022. № 1. С. 2. [*Patrakov Y.F., Semenova S.A., Majorov A.E., Sozinov S.A.* Coke and Chemistry, 2022, vol. 65, no 1, p. 1. <https://doi.org/10.3103/S1068364X22010045> https://doi.org/10.52351/00232815_2022_01_2]
15. *Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф.* // ХТТ. 2004. № 5. С. 24. [*Fedyayeva O.N., Patrakov Y.F.* Solid Fuel Chemistry, 2004, vol. 38, no. 5, p. 21.]

УДК 662.73

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГУМАТОВ ЖЕЛЕЗА И МАГНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. Т. А. Яркова^{1,*}, А. М. Гольмалиев^{2,**}

¹ ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, 119571 Москва, Россия

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119071 Москва, Россия

*e-mail: tat772003@list.ru

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

Поступила в редакцию 18.09.2022 г.

После доработки 29.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

С применением методов химической термодинамики и диаграмм Пурбе определена термодинамическая устойчивость ионов железа и магния при различной кислотности водной среды. Проведен расчет температурной зависимости термодинамических функций соответствующих реакций. Установлена термодинамическая разрешенность протекания реакций замены ионов калия и натрия в водных растворах солей гуминовых кислот, содержащих карбоксильные и гидроксильные функциональные группы на ионы железа и магния. Образующиеся водорастворимые гуматы железа и магния могут иметь высокий потенциал практического использования.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, водорастворимые гуматы железа и магния, термодинамическая устойчивость катионов, диаграмма Пурбе, электродный потенциал

DOI: 10.31857/S0023117723010103, EDN: VVJPFE

Гуминовые вещества (ГВ) – соединения природного происхождения, являющиеся основным компонентом органического вещества почв, торфов, углей, обладают уникальными биохимическими свойствами. По мнению Д.С. Орлова [1, 2], ГВ – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. Вопросы строения ГВ все больше привлекают внимание исследователей, поскольку присутствие в их составе функциональных групп различного характера позволяет целенаправленно менять биохимические свойства этих соединений с помощью окислительно-восстановительных реакций [3].

В настоящее время ГВ находят широкое применение в различных областях: сельском хозяйстве в качестве активных удобрений, ингредиента комбикормов для животных, адсорбентов – для очистки вод от ионов тяжелых металлов; гуматы калия и аммония имеют ростостимулирующий эффект и являются аналогами фитогормона гетероауксина. Использование модифицированных гидроперитом и полиэтиленгликолем гуматов натрия приводит к увеличению их комплексобра-

зующей способности по отношению к солям двухвалентных металлов [4]. При использовании ГВ в качестве удобрений наилучший эффект достигается при применении водорастворимых солей гуминовых кислот (гуматов), увеличение урожайности при этом достигает 30% [5].

Хорошо зарекомендовавшим себя и простым в применении методом получения гуматов является выделение ГВ из ископаемого сырья в присутствии щелочи [6]. Наибольшее количество активного (способного к химическим взаимодействиям) кислорода гуминовых кислот приходится на фенольные (до 38%), карбоксильные (18–28%) и спиртовые (10–15%) группы, порядка 5–8% – на карбонильные [7]. Благодаря наличию перечисленных реакционноспособных групп и ароматическим фрагментам, ГК вступают в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия [8].

Как известно, для нормальной жизнедеятельности живых организмов необходимы минеральные вещества, присутствующие в макро- (сотые доли процента) и микро- (менее 0.01%) количествах. Для живых организмов железо является важным микроэлементом, который катализирует процессы обмена кислорода, его недостаток вызывает патологические состояния живых организмов: анемию у животных и хлороз у растений.

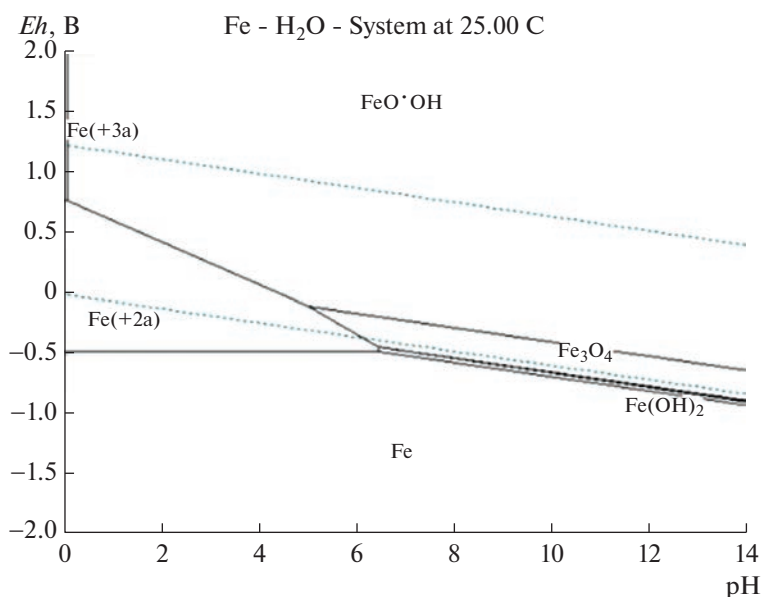


Рис. 1. Зависимость электродного потенциала от кислотности среды при температуре 25°C для системы железо–вода.

Причиной хлороза может стать и недостаток магния, который, помимо того, входит в состав хлорофилла, участвует в процессе аккумуляции и выработки энергии, усвоения глюкозы и образования полисахаридов, синтезе растительных белков, способствует накоплению аскорбиновой кислоты в растениях, усиливает мобильность фосфатов почвы, стабилизирует коллоидные системы растений [9]. Атомы металлов могут вступать в химические взаимодействия с функциональными группами гуминовых кислот, образуя сложные комплексы, подобные гемоглобину и хлорофиллу. В этой связи представляет интерес изучение возможности внедрения катионов железа и магния в структуру нативных гуминовых кислот для получения модифицированных гуминовых препаратов, обогащенных этими элементами. Экспериментальные работы по получению гуматов железа и магния проводились, но многие теоретические вопросы, связанные с модификацией структуры и свойствами полученных гуминовых препаратов, остаются не исследованными.

В данной работе рассмотрен теоретический аспект условий получения гуматов железа и магния. Для этого определяли области термодинамической устойчивости соединений железа и магния в водной среде с использованием диаграммы Пурбе, отображающей устойчивые с термодинамической точки зрения формы существования ионов металлов в водном растворе при различных значениях водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала Eh . На рис. 1 и 2 приведены результаты расчета зависимости электродного потенциала от кислотности среды для водных растворов металлов Fe, Mg, Na, K с

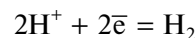
использованием компьютерной программы [10]. Диаграммы состоят из трех типов линий:

- горизонтальные линии, которые представляют реакции, не связанные с электронами, протонами H^+ и гидроксил-анионами OH^- ;
- диагональные линии с положительной или отрицательной крутизной, которые представляют реакции, связанные с электронами, протонами H^+ гидроксил-анионами OH^- ;
- вертикальные линии, которые представляют реакции, проходящие с участием протонов H^+ или гидроксил-анионов OH^- , но не зависящие от электродного потенциала. Другими словами, в этих реакциях не участвуют электроны.

Пунктирными линиями на диаграммах показана область химической стабильности воды. Верхний предел стабильности воды основан на электродном потенциале при генерации кислорода на аноде:



Нижний предел устойчивости основан на формировании водорода на катоде:



Значения свободной энергии Гиббса ΔG^0 вычисляются из стандартных потенциалов по уравнению:

$$\Delta G^0 = -nFE^0,$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, F – постоянная Фарадея (1 Фарадей = $N_A e = 96500$ Кл/моль)

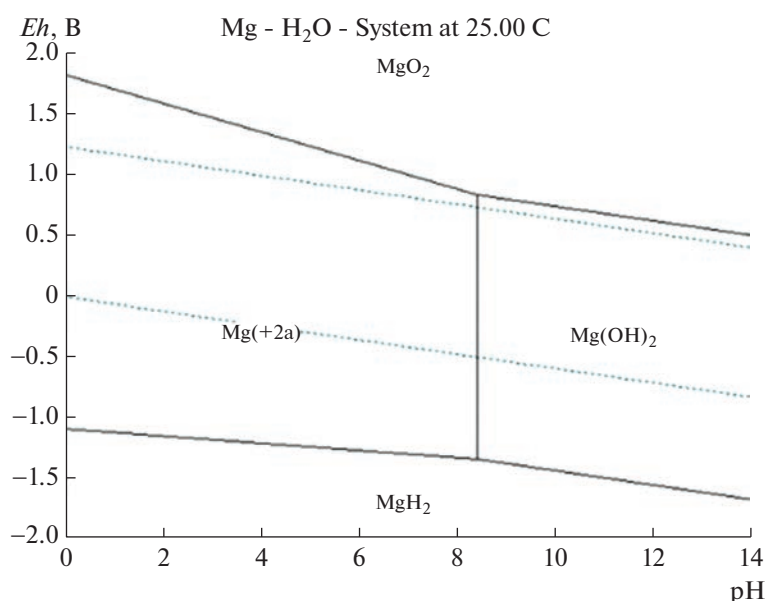
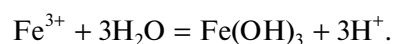
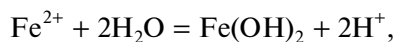


Рис. 2. Зависимость электродного потенциала от кислотности среды при температуре 25°C для системы магний–вода.

и E^0 — стандартный электродный потенциал, вольт (В) при 25°C.

Значения стандартных электродных потенциалов ионов Fe^{+2} , Fe^{+3} и Mg^{+2} в водных растворах приведены в табл. 1.

Области термодинамической устойчивости ионов железа и магния определяются по диаграммам Пурбе, приведенным на рис. 1 и 2. Области стабильности ионов находятся внутри сплошных линий. Согласно рис. 1, в области при $\text{pH} < 7$ и $E = -0.5$ – -0.7 В ион Fe^{+2} термодинамически стабилен, а ион Fe^{+3} стабилен при $E > 0.7$ В в кислой среде. При $E < -0.5$ В ион железа восстанавливается до Fe^0 . При высоких значениях pH ионы железа взаимодействуют с водой с образованием гидроксида железа (II):



Гидроксид железа (III) с брутто-формулой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ представляет собой неустойчивое соеди-

нение из-за наличия неспаренного электрона и является радикалом с дублетной мультиплетностью. Ион магния Mg^{+2} (рис. 2) термодинамически устойчив в широкой области: при $E = -1$ – $-1/9$ В и $\text{pH} = 0$ – 8.2 . При $\text{pH} > 8.2$ ионы Mg^{+2} взаимодействуют с водой, образуя гидроксид магния.

На рис. 3 и 4 приведены диаграммы зависимости электродного потенциала от кислотности среды при температуре 25°C для систем натрий–вода (рис. 3) и калий–вода (рис. 4). Как видно из рисунков, области термодинамической устойчивости ионов натрия совпадают с областью термодинамической устойчивости воды. Ионы калия при $\text{pH} > 9.5$ образуют гидроксид калия. Из приведенных данных по диаграммам зависимости электродных потенциалов от кислотности среды металлов Fe, Mg, K, Na следует, что ионы железа (III) и магния устойчивы при любых значениях кислотности среды, а ионы железа (II) устойчивы в кислой среде.

Температура является важным фактором, влияющим на термодинамическую устойчивость ионов в водном растворе. В табл. 2 и 3 приведены

Таблица 1. Стандартные электродные потенциалы ионов Fe^{+2} , Fe^{+3} и Mg^{+2} в водных растворах [8]

Катионы	Процесс восстановления на катоде	E^0 , В	ΔH^0 , ккал/моль	ΔG^0 , ккал/моль
Fe^{+3}/Fe	$\text{Fe}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	–0.036	–4.28	–2.49
Fe^{+2}/Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	–0.440	–21.00	–20.30
Mg^{+2}/Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	–2.370	–110.36	–109.32

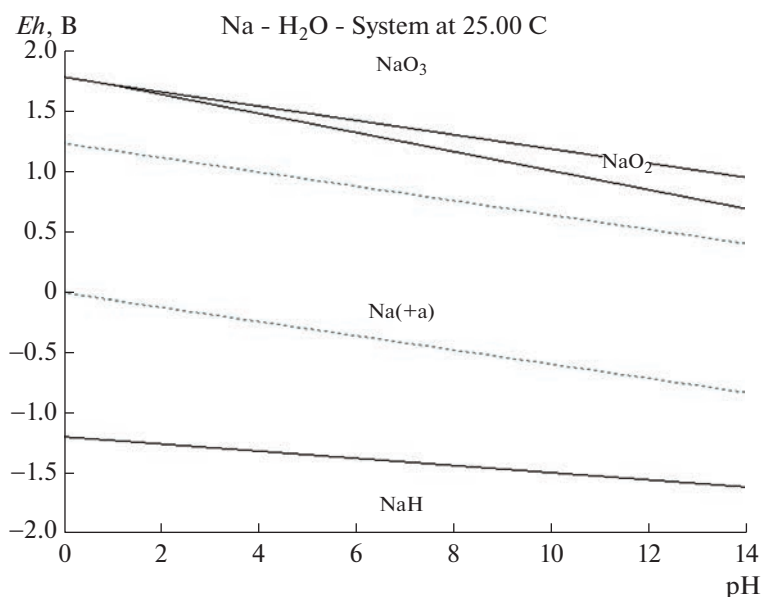


Рис. 3. Зависимость электродного потенциала от кислотности среды при температуре 25°C для системы натрий–вода.

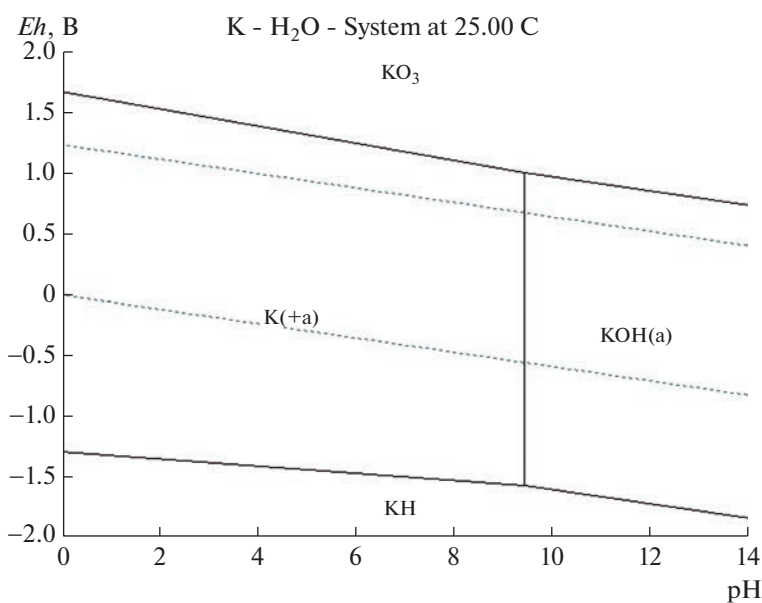
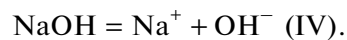
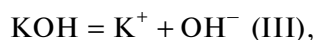
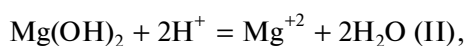
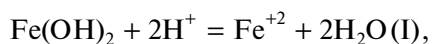


Рис. 4. Зависимость электродного потенциала от кислотности среды при температуре 25°C для системы калий–вода.

температурные зависимости термодинамических функций: энтальпии ΔH , энтропии ΔS , свободной энергии Гиббса ΔG , а также логарифмы констант равновесия $\lg(K)$ для следующих реакций:



Как видно из данных табл. 3 и 4, в кислой среде с ростом температуры свободная энергия Гиббса ΔG обеих реакций растет:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Судя по величине $\lg(K)$ до температуры 200°C и первая, и вторая реакция направлены в сторону образования ионизированных форм железа и магния. Аналогичная картина наблюдается при

Таблица 2. Температурная зависимость термодинамических функций реакций образования ионов Fe^{+2} и Mg^{+2} в кислой среде

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$					$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$			
$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$\Delta S, \text{кал/моль (273+T)}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$	$\lg(K)$	$\Delta H, \text{ккал}$	$\Delta S, \text{кал/моль (273+T)}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$	$\lg(K)$
0	24.360	23.367	-17.977	14.385	-30.274	-25.448	-23.323	18.662
20	-21.513	-12.947	-17.718	13.210	-27.304	-14.595	-23.026	17.168
40	-21.399	-12.573	-17.462	12.188	-27.042	-13.729	-22.742	15.873
60	-21.264	-12.155	-17.215	11.294	-26.754	-12.840	-22.477	14.746
80	-21.141	-11.794	-16.976	10.506	-26.482	-12.045	-22.228	13.757
100	-21.054	-11.555	-16.742	9.807	-26.252	-11.411	-21.994	12.883
120	-21.024	-11.475	-16.512	9.180	-26.085	-10.976	-21.770	12.103
140	-21.072	-11.594	-16.282	8.614	-26.007	-10.780	-21.553	11.402
160	-21.225	-11.953	-16.047	8.097	-26.043	-10.865	-21.337	10.767
180	-21.508	-12.593	-15.802	7.622	-26.223	-11.270	-21.116	10.185
200	-21.953	-13.551	-15.541	7.179	-26.578	-12.034	-20.884	9.647

Таблица 3. Температурная зависимость термодинамических функций реакций образования ионов K^+ и Na^+ в водном растворе

$\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$					$\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$			
$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$\Delta S, \text{кал/моль (273+T)}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$	$\lg(K)$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$\Delta S, \text{кал/моль (273+T)}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$	$\lg(K)$
20	-13.526	7.508	-14.303	11.445	-10.444	-3.332	-9.467	7.059
40	-14.421	2.995	-14.404	10.740	-11.147	-5.655	-9.376	6.544
60	-15.206	0.040	-14.433	10.074	-11.731	-7.464	-9.244	6.065
80	-15.963	-2.392	-14.409	9.453	-12.281	-9.068	-9.079	5.619
100	-16.745	-4.597	-14.339	8.875	-12.855	-10.649	-8.882	5.202
120	-17.589	-6.751	-14.226	8.332	-13.493	-12.313	-8.652	4.810
140	-18.534	-8.954	-14.069	7.821	-15.529	-17.386	-8.346	4.415
160	-19.622	-11.298	-13.867	7.336	-16.425	-19.504	-7.977	4.025
180	-20.895	-13.868	-13.615	6.870	-17.522	-21.977	-7.563	3.648
200	-22.395	-16.738	-13.310	6.420	-18.869	-24.883	-7.095	3.278

образовании ионов K^+ и Na^+ в водной среде, термодинамические данные которых приведены в табл. 3. Следовательно, можно утверждать, что если в указанном температурном интервале гюмы щелочных металлов будут находиться в растворе в ионизированной форме, то замена иона

щелочного металла на ионы железа (II) и магния является термодинамически разрешенной.

Интересно отметить, что свободная энергия Гиббса ΔG реакций образования ионов Fe^{+2} и Mg^{+2} , а также реакций образования ионов K^+ и Na^+ в

Таблица 4. Зависимость термодинамических функций равновесной системы, состоящей из водного раствора гумата калия и ионов железа (II) от температуры

$$\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})_2(-a) + 2\text{Fe}(+2a) = 2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})(+a) + \text{K}(+a)$$

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ ккал/моль	$\Delta S,$ кал/моль (273+ T)	$\Delta G,$ ккал/моль	$\lg(K)$
0	-2.685	6.495	-4.460	3.568
20	-1.603	10.331	-4.631	3.453
40	-0.809	12.951	-4.865	3.396
60	-0.085	15.195	-5.147	3.377
80	0.636	17.296	-5.472	3.387
100	1.402	19.404	-5.839	3.420
120	2.248	21.611	-6.249	3.474
140	3.215	24.009	-6.704	3.547
160	4.349	26.688	-7.211	3.639
180	5.697	29.728	-7.774	3.750
200	7.310	33.209	-8.403	3.882

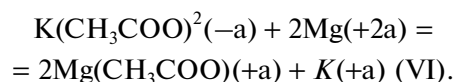
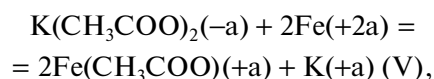
Таблица 5. Зависимость термодинамических функций равновесной системы, состоящей из водного раствора гумата калия и ионов магния от температуры

$$\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})_2(-a) + 2\text{Mg}(+2a) = 2\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})(+a) + \text{K}(+a)$$

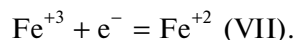
$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ ккал/моль	$\Delta S,$ кал/моль (273 + T)	$\Delta G,$ ккал/моль	$\lg(K)$
0	-4.749	-3.070	-3.910	2.910
20	-3.356	1.867	-3.903	2.773
40	-2.424	4.946	-3.973	2.688
60	-1.633	7.397	-4.097	2.641
80	-0.888	9.569	-4.267	2.624
100	-0.126	11.668	-4.479	2.632
120	0.696	13.811	-4.734	2.663
140	1.620	16.103	-5.033	2.715
160	2.693	18.637	-5.380	2.788
180	3.960	21.496	-5.781	2.884
200	5.471	24.756	-6.242	3.129

высокой степени линейно коррелируют ($R^2 = 1$). Можно предположить, что обе реакции идут по химически активным карбоксильным и гидроксильным группам гуминовых кислот.

На примере этановой кислоты, моделирующей фрагмент гумата как карбоксильной функции, связанной с углеводородным фрагментом, рассмотрим вопрос приемлемого температурного режима реакций замены ионов калия и натрия в карбоксильных группах на ионы Fe^{+2} и Mg^{+2} . В табл. 4 и 5 приведены зависимости термодинамических функций следующих реакций от температуры:

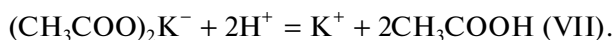


Положительные значения логарифма константы равновесия $\lg(K)$ показывают, что с ростом температуры направление процессов смещается вправо, т.е. в сторону образования гуматов железа и магния. Эта тенденция обеспечивает возможность при выборе температуры получения гуматов железа и магния руководствоваться только термостабильностью гуминовых кислот. Для общих выводов в случае железа необходимо оценить температурную зависимость термодинамических функций реакции восстановления ионов Fe^{+3} до Fe^{+2} :



Результаты расчетов, приведенные в табл. 6, показывают, что в рассмотренном температурном интервале по знаку энергии Гиббса ΔG можно сделать вывод о направлении течения процесса в сторону образования восстановленной ионной формы железа.

В заключение рассмотрим реакцию осаждения модельной структуры гуминовой кислоты в кислой среде:



В табл. 7 приведена зависимость термодинамических функций реакции (VII) от температуры. Анализ данных показывает, что с ростом температуры энергия Гиббса реакции уменьшается, другими словами, при повышении температуры гуминовые кислоты в кислой среде будут в молекулярной форме, что является экспериментально подтвержденным фактом [11]. Следует особо отметить, что результаты фундаментальных исследований ионообменных процессов в зависимости от pH среды [12], где обсуждаются и свойства гу-

Таблица 6. Температурная зависимость термодинамических функций реакции образования ионов $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2}$

$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2}$				
$T, ^\circ\text{C}$	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/моль (273 + T)	ΔG , ккал/моль	$\lg(K)$
0	−10.440	24.538	−17.143	0.744
20	−10.237	25.258	−17.641	0.766
40	−10.098	25.716	−18.151	0.788
60	−9.961	26.140	−18.670	0.810
80	−9.807	26.590	−19.197	0.833
100	−9.619	27.107	−19.734	0.856
120	−9.383	27.723	−20.282	0.880
140	−9.080	28.473	−20.844	0.904
160	−8.690	29.395	−21.422	0.930
180	−8.188	30.527	−22.021	0.956
200	−7.549	31.906	−22.645	0.983

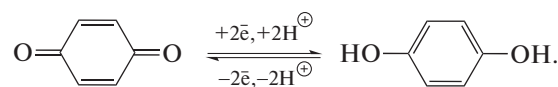
Таблица 7. Температурная зависимость термодинамических функций реакции осаждения модельной структуры гуминовой кислоты в кислой среде

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{K}^- + 2\text{H}^+ = \text{K}^+ + 2\text{CH}_3\text{COOH}$			
$T, ^\circ\text{C}$	H , ккал/моль	ΔS , кал/моль (273 + T)	ΔG , ккал/моль
0	25.322	100.409	−4.113
20	23.335	93.842	−6.052
40	21.750	88.930	−7.877
60	20.413	85.030	−9.616
80	19.240	81.797	−11.283
100	18.196	79.072	−12.891
120	17.263	76.755	−14.449
140	16.431	74.787	−15.963
160	15.701	73.139	−17.442
180	15.080	71.797	−18.891

миновых кислот, не могут быть учтены в квантово-химическом расчете ввиду отсутствия данных по термодинамическим функциям гуминовых кислот в программном модуле [10]. Это обстоятельство ограничивает расчеты алкилпроизводными функциональных групп, присутствующих в ГВ.

Таким образом, проведенные термодинамические исследования реакций образования ионов калия, натрия, железа (III) и магния показывают, что ионы этих металлов в водной среде устойчивы при определенных значениях pH среды. Железо (II) может образовываться путем восстановления железа (III). Результаты термодинамических расчетов показывают, что замена ионов калия и натрия на ионы железа и магния является термодинамически возможной и может быть осуществлена при добавлении в раствор, содержащий ионы Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , эквивалентного количества гумата щелочного металла. Отрицательные значения энергии Гиббса такого ионообменного процесса, имеющие слабую зависимость от температуры, позволяют считать такую замену термодинамически возможной. Образующиеся гуматы железа и магния оказываются термодинамически более устойчивыми, чем гуматы щелочных металлов. Следовательно, для практического использования гуматов железа и магния их получение необходимо вести в условиях, определяемых свойствами ГК: при температуре, позволяющей избежать их деструкции и кислотности среды, обеспечивающей их существование в ионной форме. Вероятно, что растворимость образовавшихся гуматов железа и магния будет несколько ниже растворимости исходных гуматов щелочных металлов.

Отметим, что в реакциях типа $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2}$ могут использоваться электроны, образующиеся в результате химических процессов, протекающих в органической массе ГВ. Примером такого процесса может служить восстановление хинона в гидрохинон:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во СПбУ. 2004. 248 с.
2. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ. 1992. 259 с.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ. 1990. 325 с.
4. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley & Sons, 1982. p. 443.

5. Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И. // Вестн. НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. № 4 (125). С. 68.
[https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).68-71](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).68-71)
6. Мишустин А.О., Шукин В.Б., Павлова О.Г., Ильясова Н.В. // Изв. Оренбургского гос. аграрн. ун-та. 2022. № 1 (93). С. 9.
<https://doi.org/10.37670/2073-0853-2021-93-1-9-14>
7. Perdue E.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. № 7. P. 1435.
8. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2018. № 2. С. 17. [Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52. № 2. P. 73.
<https://doi.org/10.3103/S036152191802012X>
<https://doi.org/10.7868/S0023117718020044>
9. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2000. 359 с.
10. Биохимия. / Под ред. Северина Е.С. 2004. 784 с.
11. HSC Chemistry 6. <http://www.hsc chemistry.net/>
12. Лиштва И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Мн.: Наука и техника, 1976. 264 с.
13. Гамаюнов Н.И., Косов В.И., Масленников Б.И. Ионнообменные процессы и электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах. Тверь: Изд-во ТГТУ, 1999. 155 с.

УДК 544.452.1, 520.843.054

ЗАЖИГАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ЛАЗЕРАМИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ С ДЛИНАМИ ВОЛН 450 И 808 нм

© 2023 г. Б. П. Адуев^{1,*}, Г. М. Белокуров¹, И. Ю. Лисков¹, З. Р. Исмагилов¹

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (ФИЦ УУХ СО РАН),
650000 Кемерово, Россия

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

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Проведено измерение кинетических и энергетических характеристик зажигания порошков микро-частиц углей с насыпной плотностью 0.4 г/см³ марок Г (газового), Ж (жирного), К (коксующего) при воздействии лазерного излучения непрерывного действия с длинами волн $\lambda = 450$ нм и $\lambda = 808$ нм с временем экспозиции 1 с. Зажигание углей осуществляется только во время излучения, эффект распространения пламени отсутствует. Измерены времена задержки зажигания в зависимости от плотности мощности излучения и определены критические значения плотности энергии зажигания углей. Энергетические затраты на зажигание углей для излучения с $\lambda = 808$ нм больше, чем для излучения с $\lambda = 450$ нм для всех марок углей. Установлено, что поглощение лазерного излучения образцами углей имеет квантовый характер.

Ключевые слова: уголь, пылеугольное топливо, лазерное зажигание, горение

DOI: 10.31857/S0023117723040023, EDN: OMAJSW

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время взято направление на развитие безуглеродной энергетики. Тем не менее на ближайшие 10–20 лет каменные угли остаются основными материалами, применяемыми в энергетике. В связи с этим совершенствование методов сжигания угля с наибольшей эффективностью и наименьшим ущербом для окружающей среды является актуальной задачей.

В этом направлении перспективно развитие безмазутного розжига пылеугольного топлива в промышленных топках. Мазут приводит к ускоренной коррозии конструктивных элементов и наносит ущерб окружающей среде [1]. Эту задачу можно решить, используя физические методы розжига пылеугольного топлива. В литературе сообщается о применении плазмотронов [2, 3]. Другим подходом к решению этой задачи является применение лазеров для розжига пылеугольного топлива. Для нахождения технологических решений необходимо исследовать механизмы лазерного зажигания углей. Исследование энергетических и кинетических характеристик зажигания углей проводится с использованием неодимовых и СО₂ — лазеров [4–11]. Информацию о деталях механизма лазерного зажигания можно получить, используя импульсные лазеры в сочетании с регистрирующей электронно-оптической аппара-

турой, имеющей высокое временное разрешение. Такая информация получена в наших работах с использованием неодимового лазера с длительностью импульса $\tau_i = 120$ мкс [12–20]. Установлено, что процесс зажигания углей условно можно разбить на три стадии: первая — зажигание микровыступов на поверхности угольных частиц во время лазерного импульса при достижении критической плотности энергии H_{cr}^1 ; при повышении плотности энергии до H_{cr}^2 , характерной для каждой марки угля, кроме процессов, протекающих при H_{cr}^1 , происходит инициирование термохимических реакций в алифатической части макромолекулы угля, выход и зажигание летучих веществ; при достижении H_{cr}^3 , кроме процессов зажигания поверхностных факелов, прогрева объема частиц, выхода и зажигания летучих веществ, происходит инициирование термохимических реакций в ароматической части макромолекулы угля и зажигание нелетучего остатка [21]. Каждая из стадий протекает в определенном временном интервале, которые измерены экспериментально. Измерены спектрально-кинетические характеристики свечения пламен на каждой стадии [18]. Таким образом, применение импульсного лазера и аппаратуры, способной регистрировать спектрально-кинетические характеристики зажигания с высоким

Таблица 1. Результаты технического анализа аналитических проб углей

Марка угля	Технический анализ, %			
	W^a	A^d	V^{daf}	C , %
Г	1.2	3.3	40.4	81
Ж	0.8	7.8	33.3	88
К	0.6	4.9	21.3	90

Примечание. W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – показатель выхода летучих веществ, C – содержание углерода.

временным разрешением, позволили получить новую информацию о механизме зажигания угольных частиц.

Тем не менее для практического применения необходимо проводить исследования с использованием относительно дешевых полупроводниковых лазеров непрерывного действия. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование зажигания широко применяемых каменных углей марок Г (газовый), Ж (жирный) и К (коксовый) с помощью излучения полупроводниковых лазеров непрерывного действия на длинах волн $\lambda = 450$ нм и $\lambda = 808$ нм и дана интерпретация результатов с помощью представлений полученных при использовании импульсного лазерного зажигания углей.

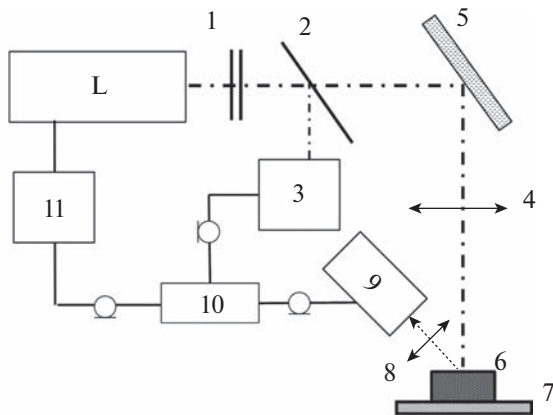


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки для измерения кинетических и энергетических характеристик зажигания углей: 1 – нейтральные светофильтры; 2 – светоделительная пластина; 3 – фотодиод; 4 – линза $F = 25$ см; 5 – поворотное зеркало; 6 – образец; 7 – основание; 8 – линза $F = 10$ см; 9 – фотоэлектронный умножитель; 10 – осциллограф; 11 – генератор Г5-56, L – источник лазерного излучения ($\lambda = 808$ нм, либо $\lambda = 450$ нм).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

В экспериментах применялись следующие марки каменных углей: газовый (Г) шахта им. Кирова, пласт Поленовский; жирный (Ж) шахта “Тихова”, пласт № 23 и коксовый (К) ООО “Участок коксовый”, пласт II внутренний. Производились помол углей на шаровой мельнице АГО-2 и просеивание через сито с ячейкой 63 мкм. Просеянный порошок собирался в специальной посуде, закрытой для доступа воздуха.

Результаты технического анализа порошков углей, измеренные согласно ГОСТ Р.53357-2013, представлены в табл. 1.

Измерение распределения частиц порошков углей по размерам при помощи лазерного дифрактометра *Fritsch Analysette 22 comfort* показало, что частицы углей занимают диапазон от 0.5 до 63 мкм. Наибольшее число частиц содержится в диапазоне 10–40 мкм, максимум распределения находится при 20 мкм.

В экспериментах использовались образцы на сыпной плотности с $\rho = 0.4$ г/см³, которые помещались в медный капсюль диаметром 5 мм и глубиной 2 мм.

Функциональная схема экспериментальной установки для измерения кинетических и энергетических характеристик зажигания углей представлена на рис. 1.

Зажигание углей осуществлялось с помощью полупроводниковых лазеров (L) непрерывного действия на длинах волн $\lambda = 808$ нм, либо $\lambda = 450$ нм с регулируемой мощностью излучения до 10 и 20 Вт соответственно.

Мощность излучения регулировалась с помощью стеклянных нейтральных светофильтров (1) с известными коэффициентами ослабления. Для контроля мощности часть излучения (8%) отводилась прозрачной стеклянной пластиной (2) на калиброванный фотодиод (3). Нестабильность мощности излучения лазеров составляла не более 2%. С помощью фокусирующей линзы (4) с фокусным расстоянием $F = 25$ см и поворотного зеркала (5) излучение направлялось на образец (6), находящийся на массивном основании (7). Площадь лазерного пятна на образце $S = 0.03$ см². Свечение образца собиралось линзой (8) и регистрировалось с помощью фотоэлектронного умножителя *Hamamatsu H10721-20* (9) и осциллографа *LeCroy WaveJet WJ332A* (10). Синхронный запуск лазера и развертки осциллографа осуществлялся с помощью генератора импульсов Г5-56 (11). Время экспозиции лазерного излучения задавалось импульсным генератором (11) с максимальным значением $t = 1$ с.

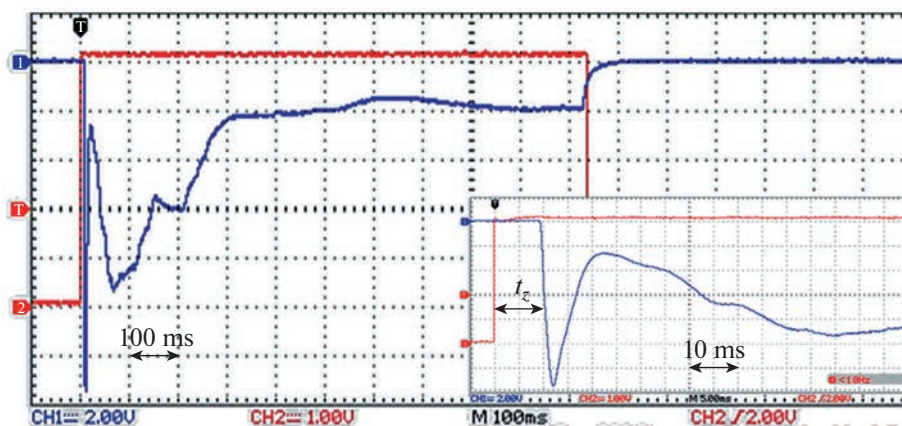


Рис. 2. Типичная осциллограмма зависимости интенсивности свечения от времени во время лазерного воздействия на $\lambda = 808$ нм для угля марки Ж. На врезке показан начальный участок осциллограммы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведено исследование кинетических характеристик зажигания микрочастиц каменных углей марок Г, Ж и К насыпной плотности во время воздействия лазерного излучения длительностью 1 с на длинах волн $\lambda = 450$ нм и $\lambda = 808$ нм. Типичная осциллограмма для угля марки Ж, зарегистрированная с помощью фотоумножителя (9) и осциллографа (10) (рис. 1), представлена на рис. 2. Для углей марок Г и К осциллограммы имеют аналогичный характер.

Для сравнения эффекта лазерного воздействия различных длин волн на угли представляет интерес нахождение вероятности зажигания образцов в зависимости от плотности мощности излучения W_p , поглощаемого образцом. Поскольку излучение полностью поглощается образцами углей, то W_p связана с экспозиционной плотностью мощности излучения W_e согласно (1):

$$W_p = (1 - R)W_e, \quad (1)$$

где R – коэффициент отражения образцов соответствующей марки угля.

Было проведено измерение коэффициентов отражения экспериментальных образцов углей марок Г, Ж и К для излучения с $\lambda = 808$ нм и $\lambda = 450$ нм с использованием фотометрического шара, аналогично работам [22, 23]. Результаты представлены в табл. 2.

Из рис. 2 видно, что зажигание углей начинается через определенное время экспозиции t_z . Как показал эксперимент, при использовании нескольких образцов на фиксированной мощности излучения время t_z имеет статистический характер, не связанный с нестабильностью интенсивности лазерного излучения. В связи с этим на каждой фиксированной мощности излучения производились эксперименты на многих образ-

цах до регистрации 5 вспышек. Далее вычислялись среднее значение t_z и доверительный интервал Δt_z для пяти измерений по методу Стьюдента. Значения $t_z \pm \Delta t_z$ для углей марок Г, Ж и К при воздействии излучений с $\lambda = 808$ и 450 нм представлены в табл. 3, 4 и 5 соответственно при различных плотностях мощности излучения W_e и W_p . Для наглядности на рис. 3 представлена графическая зависимость времен задержки зажигания t_z с доверительными интервалами Δt_z для угля марки Ж от плотности мощности лазерного излучения W_p для обоих типов лазеров. С ростом плотности мощности излучения время t_z монотонно уменьшается для всех марок углей при обоих видах излучения. При совпадающих для обоих видов излучения значения W_p соответствующие времена задержки зажигания совпадают в погрешности измерений (рис. 3).

В следующей серии экспериментов измерялись вероятности зажигания образцов углей в зависимости от плотности мощности лазерного излучения с $\lambda = 808$ нм и $\lambda = 450$ нм. При фиксированной плотности мощности последовательно облучали 10 образцов излучением с длительностью экспозиции 1 с. Наличие зажигания за вре-

Таблица 2. Коэффициенты отражения экспериментальных образцов углей марок Г, Ж и К на длинах волн 450 и 808 нм

λ , нм	R , %		
	Г	Ж	К
450	3.6	3.7	4.2
808	11.2	9.6	7.8

Таблица 3. Время задержки зажигания t_z и вероятности зажигания образцов угля марки Г в зависимости от плотности мощности излучения W_p , поглощенного образцами, и экспозиционной плотности мощности W_e

808 нм				450 нм			
W_e , Вт/см ²	W_p , Вт/см ²	$t_z \pm \Delta t_z$, мс	P	W_e , Вт/см ²	W_p , Вт/см ²	$t_z \pm \Delta t_z$, мс	P
166	148	32 ± 2	1	314	303	1 ± 0.3	1
144	127	46 ± 3	1	226	217	2 ± 0.3	1
126	112	150 ± 20	0.9	196	189	4 ± 1	0.9
114	102	560 ± 110	0.6	193	186	6 ± 1	0.8
107	95	600 ± 140	0.5	182	176	7 ± 3	0.6
101	90	693 ± 167	0.3	178	172	9 ± 3	0.5
80	71		0	171	165	9 ± 3	0.3
67	59		0	166	160	19	0.1

Таблица 4. Время задержки зажигания t_z и вероятности зажигания образцов угля марки Ж в зависимости от плотности мощности излучения W_p , поглощенного образцами, и экспозиционной плотности мощности W_e

808 нм				450 нм			
W_e , Вт/см ²	W_p , Вт/см ²	$t_z \pm \Delta t_z$, мс	P	W_e , Вт/см ²	W_p , Вт/см ²	$t_z \pm \Delta t_z$, мс	P
134	121	175 ± 80	1	219	211	9 ± 4	1
122	111	670 ± 120	0.9	202	195	12 ± 5	0.8
109	99	590 ± 120	0.7	191	184	14 ± 3	0.7
106	93	640 ± 130	0.5	174	168	18 ± 2	0.5
99	89	767 ± 150	0.3	165	159	27 ± 5	0.4
91	83	760 ± 200	0.2	163	157	45 ± 16	0.2
83	75		0	154	148		0

Таблица 5. Время задержки зажигания t_z и вероятности зажигания образцов угля марки К в зависимости от плотности мощности излучения W_p , поглощенного образцами, и экспозиционной плотности мощности W_e

808 нм				450 нм			
W_e , Вт/см ²	W_p , Вт/см ²	$t_z \pm \Delta t_z$, мс	P	W_e , Вт/см ²	W_p , Вт/см ²	$t_z \pm \Delta t_z$, мс	P
195	179	130 ± 30	1	504	482	5.0 ± 0.5	1
173	159	386 ± 100	1	324	310	9.0 ± 0.8	1
153	141	540 ± 80	1	225	216	17 ± 1	1
134	124	635 ± 110	0.8	209	200	25 ± 7	0.8
122	113	774 ± 140	0.7	198	190	23 ± 13	0.7
117	108	670 ± 150	0.5	193	185	36 ± 7	0.6
109	101	578 ± 110	0.4	191	183	40 ± 7	0.5
106	97	600 ± 150	0.1	186	178	45 ± 8	0.3
99	91		0	176	169		0

мю облучения фиксировалось по осциллограммам (рис. 2). Определяли вероятность зажигания:

$$P = n/N, \quad (2)$$

где n — число зажиганий во время воздействия лазерного излучения, $N = 10$ общее число опытов на фиксированной плотности мощности.

Экспериментальные значения W_e и соответствующие значения W_p , P рассчитанные по экспериментальным данным для углей марок Г, Ж и К с использованием выражений (1) и (2), представлены в табл. 3, 4 и 5 соответственно.

Для графической иллюстрации на рис. 4а представлены зависимости $P(W_p)$ для угля мар-

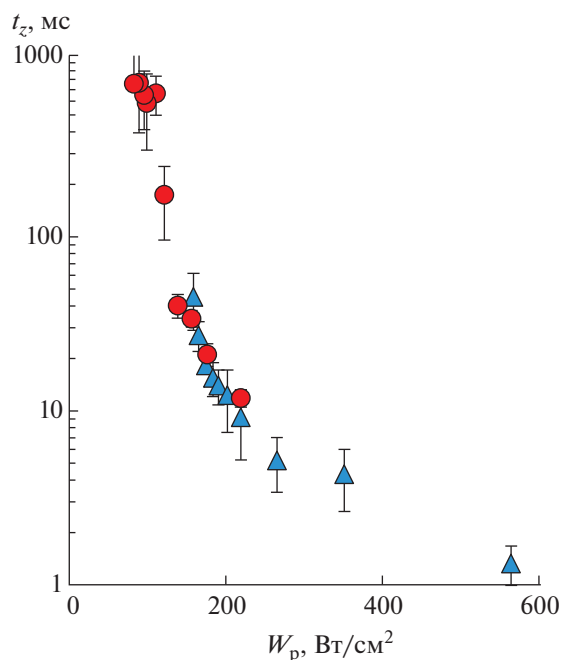
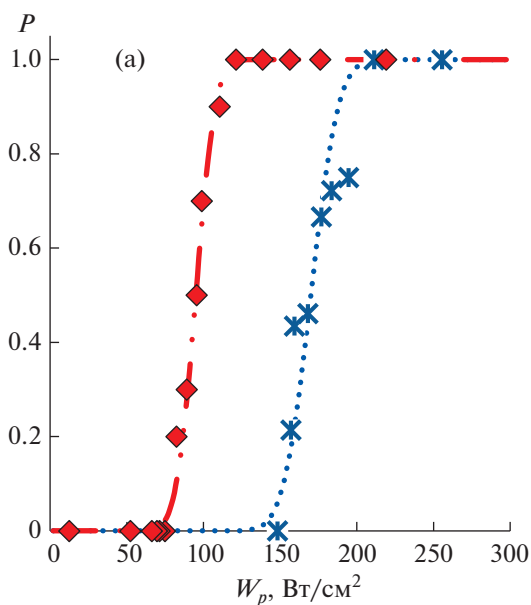


Рис. 3. Зависимость времени задержки зажигания t_z угля марки Ж от плотности мощности лазерного излучения W_p , поглощаемого образцами ($\blacktriangle$ — $\lambda = 450$ нм, $\bullet$ — $\lambda = 808$ нм).

ки Ж, построенные по данным табл. 4 для обоих видов излучения.

Экспериментальные точки на рис. 4а аппроксимированы интегралом вероятности:



$$p(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^W \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{W - W_{cr}}{\Delta W}\right)^2\right] dW, \quad (3)$$

где W_{cr} — критическое значение плотности мощности лазерного излучения, соответствующее 50% вероятности появления вспышки, ΔW — среднеквадратичное отклонение.

Аналогичная обработка результатов проведена для углей марок Г и К. Параметры зажигания всех исследованных марок углей W_{cr} и ΔW , определенные для зависимости $P(W_p)$, представлены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из осциллограмм рис. 2 следует, что после зажигания горение продолжается до конца лазерного воздействия и прекращается одновременно с облучением. Следовательно, переход к стационарному горению за время 1 с не наблюдается. Это справедливо для всех марок углей и любых мощностей излучения лазерных импульсов. Более того при увеличении времени экспозиции для всех марок углей горение прекращается после прекращения лазерного воздействия, либо при полном выгорании образцов в зоне облучения. Этот результат не вполне очевиден для любых условий зажигания. Например, в работе [6] частицы измельченных углей во взвешенном состоянии в ламинарном восходящем потоке зажигались импульсом YAG-Nd³⁺-лазера (1 Дж, 150 мкс, 1064 нм). Съемка горящих частиц видеокамерой показала, что после окончания лазерного им-

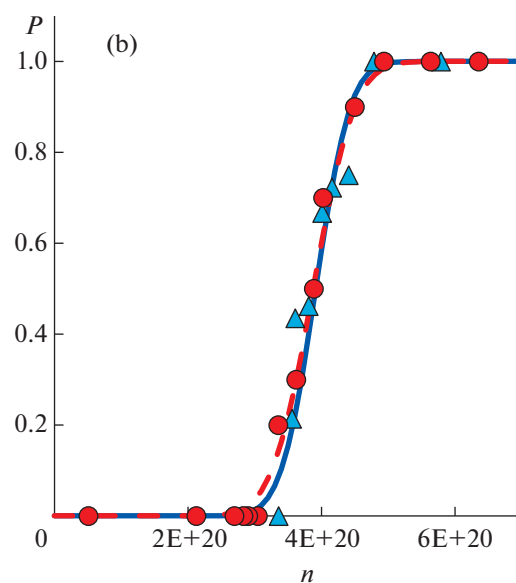


Рис. 4. (а) Вероятность зажигания угля марки Ж от плотности мощности лазерного излучения W_p , поглощаемого образцами ($\blacktriangle$ — $\lambda = 450$ нм, $\blacklozenge$ — $\lambda = 808$ нм); (б) Зависимости вероятности зажигания P от числа поглощенных фотонов n в единицу времени на единичной площади угля марки Ж ($\blacktriangle$ — 450 нм, $\bullet$ — 808 нм).

Таблица 6. Критические значения плотности мощности лазерного излучения (W_{cr}), соответствующие 50% вероятности появления вспышки, определенные для зависимости $P(W_p)$ образцов углей марок Г, Ж и К и среднее квадратичное отклонение ΔW на длинах волн 450 и 808 нм

λ	Г		Ж		К	
	W_{cr} Вт/см ²	ΔW , Вт/см ²	W_{cr} Вт/см ²	ΔW , Вт/см ²	W_{cr} Вт/см ²	ΔW , Вт/см ²
450	172	12	168	14	183	9
808	95	12	93	10	108	13

Таблица 7. Критические значения плотности энергии E_{cr} , поглощенной образцами углей марок Г, Ж и К, соответствующие 50% вероятности появления вспышки, для излучения лазеров с длиной волны 450 и 808 нм

λ , нм	$t_{0.5}$, с	E_{cr} Дж/см ²	ΔE , Дж/см ²	$n_{cr} \times 10^{24}$	Марка угля
450	0.009	1.5	0.5	0.04	Г
	0.03	4.5	0.6	0.1	Ж
	0.04	7.3	1.9	0.2	К
808	0.6	57	15	2.3	Г
	0.6	60	23	2.4	Ж
	0.7	72	19	2.9	К

Примечание. Показатель $t_{0.5}$ — время задержки зажигания при вероятности 0.5, n_{cr} — число, поглощенных фотонов в единицу времени на единичной площади для вероятности зажигания $P = 0.5$.

пульса число горящих частиц увеличивалось, т.е. происходило распространение пламени. В условиях эксперимента, аналогичным в данной работе, но с использованием YAG-Nd³⁺-лазера (1 Дж, 120 мкс, 1064 нм) в наших работах, приведенных в списке литературы к данной статье [12–21], установлено, что максимальное время горения образцов насыпной плотности составляет от 30 мс для антрацита до 100 мс для бурого угля. В работе [4] исследовалось зажигание угольных частиц в условиях эксперимента аналогичных [6]. В этих экспериментах число частиц было мало, так что исключался эффект распространения пламени, и регистрировалось свечение отдельных частиц углей. Длительность свечения частиц антрацита и битумозного угля составила 30 и 50 мс соответственно. Таким образом, в условиях наших экспериментов с использованием импульсного излучения регистрировалось горение отдельных частиц и отсутствовало распространение пламени в образцах насыпной плотности. В данной работе получены аналогичные результаты на таких же образцах при использовании лазеров непрерывного действия. Таким образом, при использовании образцов насыпной плотности не удается до-

стичь эффекта распространения пламени и перехода к стационарному горению, что важно для решения практических задач, указанных во введении. Следовательно, необходимо использовать другой экспериментальный подход. Например, конструкция экспериментальной аппаратуры должна позволять прохождению потока воздуха с регулируемой скоростью через пылеугольное топливо. При этом станет возможным исследование лазерного зажигания углей в кипящем слое или вихревом потоке частиц. Обработка таких режимов позволит создать условия для распространения пламени и осуществить переход к стационарному режиму горения, что позволит проводить дальнейшую разработку установки, имитирующую лазерное зажигание в угольных топках.

Проведем оценку значения критической плотности энергии излучения E_{cr} , поглощенной образцами углей марок Г, Ж и К, затраченной для зажигания углей с вероятностью $P = 0.5$, для $\lambda = 450$ нм и $\lambda = 808$ нм.

Эту величину можно определить по формуле:

$$E_{cr} = W_{cr} t_{0.5}, \quad (4)$$

где $t_{0.5}$ — время задержки зажигания для вероятности зажигания $P = 0.5$.

Значение $t_{0.5}$ можно взять из табл. 3–5, значение W_{cr} можно взять из табл. 6. Значения E_{cr} для всех марок углей, рассчитанные по формуле (4), представлены в табл. 7.

Проведем оценку погрешности измерения значения критической энергии зажигания ΔE_p . Исходя из формулы (4) для ΔE_n можно записать:

$$\Delta E_{cr} = E_{cr} \sqrt{\left(\frac{\Delta t_{0.5}}{t_{0.5}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta W_p}{W_p}\right)^2}. \quad (5)$$

Рассчитанные значения ΔE_{cr} для всех марок углей представлены в табл. 7.

Из результатов, представленных в табл. 7, можно сделать следующие выводы. Во-первых, для фиксированной длины волны лазерного излучения время задержки зажигания $t_{0.5}$ и энергетические затраты E_{cr} возрастают с ростом степени углефикации и уменьшением выхода летучих веществ (см. табл. 1). Для значения E_{cr} эффект отчетливо просматривается для излучения с $\lambda = 450$ нм и слабее для излучения с $\lambda = 808$ нм с учетом погрешности ΔE рассчитанного значения E_{cr} . Во-вторых, при использовании излучения различных длин волн для конкретной марки угля энергетические затраты на зажигание при использовании излучения с $\lambda = 450$ нм меньше, чем излучения с $\lambda = 808$ нм. Последний результат показывает, что для практического применения ла-

зерного зажигания каменных углей более экономично использовать лазер с $\lambda = 450$ нм.

На осциллограммах для всех марок углей в начальный момент зажигания наблюдается максимум излучения (рис. 2). Как показали спектрально-кинетические измерения с использованием углей марок Б (бурый) и ДГ (длинно-пламенный газовый) в аналогичном эксперименте [24], в этом максимуме присутствует свечение пламени СО. В последующие моменты времени спектры описываются только формулой Планка, т.е. в спектрах преобладает свечение углеродных частиц, как при зажигании нелетучего остатка в импульсных измерениях [18]. Подобие кинетических характеристик свечения, исследованных в данной работе углей и полученных ранее в аналогичных условиях эксперимента на углях Б и ДГ [24], позволяет предположить, что во всех углях зажигание имеет одинаковый характер. Вначале в результате нагрева до температуры воспламенения происходит выход из объема частиц и зажигание летучих веществ (первый пик на осциллограммах рис. 2), далее следует зажигание нелетучего остатка [24].

Рассмотрим еще один интересный факт. Плотность мощности излучения, поглощенного образцами углей, можно представить в виде:

$$W_p = nE_\phi, \quad (6)$$

где n — число поглощенных фотонов в единицу времени на единице поверхности.

$$E_\phi = hc/\lambda \quad (7)$$

— энергия фотона, где h — постоянная Планка, c — скорость света, λ — длина волны излучения. На примере угля марки Ж преобразуем зависимость $P(W_p)$ (рис. 4а) в зависимость от $P(n)$, используя выражения (6) и (7). Результат представлен на рис. 4б.

Как видно из рис. 4б, зависимость вероятности зажигания P от числа поглощенных фотонов n в единицу времени на единичной площади в погрешности эксперимента совпадает при использовании обоих видов излучения. Аналогичные результаты получены для углей марок Г и К. Это позволяет сделать вывод, что поглощение излучения носит квантовый характер, причем в единицу времени конкретной маркой угля поглощается одинаковое число фотонов обеих длин волн. Общее число поглощенных фотонов, необходимых для нагрева образцов углей до температуры воспламенения, можно определить из выражения

$$n_{cr} = E_{cr}/E_\phi = E_{cr}\lambda/(hc). \quad (8)$$

Рассчитанные значения n_{cr} представлены в табл. 7, откуда следует, что общее число поглощенных фотонов для нагрева угля конкретной марки до температуры воспламенения меньше

для излучения с $\lambda = 450$ нм, чем для излучения с $\lambda = 808$ нм.

Эти факты свидетельствуют о том, что, не смотря на то, что в единицу времени поглощается одинаковое число фотонов, дальнейшая диссипация энергии в образцах углей приводит к большему нагреву при поглощении излучения с $\lambda = 450$ нм, чем с $\lambda = 808$ нм.

Механизмы возможных фотохимических реакций при поглощении фотонов различных длин волн и дальнейшей диссипации энергии выходят за рамки данной статьи.

ВЫВОДЫ

1. Горение образцов насыпной плотности углей марок Г, Ж и К при воздействии излучения полупроводниковых лазеров непрерывного действия с длинами волн 450 и 808 нм осуществляется только во время излучения. Для решения практических задач лазерного зажигания в угольных топках необходима разработка методик лазерного зажигания в кипящем слое или вихревом потоке угольных частиц.

2. Процесс лазерного зажигания пылеугольного топлива имеет статистический характер. Это проявляется как в статистике времени зажигания образцов t_z на фиксированной мощности излучения, так и в вероятностном характере критической энергии зажигания.

3. Для фиксированной длины волны волны лазерного излучения энергетические затраты E_{cr} на зажигание возрастают с ростом степени углефикации и уменьшением выхода летучих веществ в исследованных марках угля.

4. Энергетические затраты для зажигания каждой из марок углей меньше при использовании излучения с $\lambda = 450$ нм, чем излучения с $\lambda = 808$ нм.

5. Число квантов, поглощаемых угольным образцом в единицу времени на единицу площади, одинаково для обоих видов излучения

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20041, <https://rscf.ru/project/22-13-20041/> и за счет гранта Кемеровской области — Кузбасса (соглашение с № 2 от 22.03.2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul L.D., Seeley R.R. // Corrosion. 1991. V. 47. № 2. P. 152.
<https://doi.org/10.5006/1.3585231>

2. Askarova A.S., Karpenko E.I., Lavrishcheva Y.I., Messerle V.E., Ustimenko A.B. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2007. V. 35. P. 1607.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2007.910142>
3. Masserle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B., Lavrishchev O.A. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 107. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.001>
4. Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K. // Combustion and Flame. 1994. V. 97. № 1. P. 107.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)
5. Глова А.Ф., Лысков А.Ю., Зверев М.М. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 6. С. 537. [Glova A.F., Lysikov A.Yu., Zverev M.M. // Quantum Electron. 2009. V. 39. № 6. P. 537.
<https://doi.org/10.1070/QE2009v039n06ABEH013906>
6. Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y. // Fuel. 2009. V. 88. № 8. P. 1478–.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.009>
7. Boiko V.M., Volan'skii P., Klimkin V.F. // Combust. Explos. Shock. Waves. 1981. V. 17. № 5. P. 545.
<https://doi.org/10.1007/BF00798143>
8. Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // Combustion and Flame. 1993. V. 93. № 1–2. P. 19.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90081-D](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90081-D)
9. Погодаев В.А. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 1. С. 51–55. [Pogodaev V.A. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 1984. V. 20. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.1007/BF00749917>
10. Kuzikovskii A.V., Pogodaev V.A. // Combust. Explos. Shock. Waves. 1977. V. 13. № 5. P. 666.
<https://doi.org/10.1007/BF00742231>
11. Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // Combustion and Flame. 1993. V. 94. № 4. P. 349.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90119-Ng](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90119-Ng)
12. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 47. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Kovalev R.Y., Zaostrovskii A.N., Ismagilov Z.R. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. P. 963.
<https://doi.org/10.1134/S1990793116060154>
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16120025>
13. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Ковалев Р.Ю., Крафт Я.В., Заостровский А.Н., Гудилин А.В., Исмагилов З.Р. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 2. С. 277. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kovalev R.Y., Kraft Ya.V., Zaostrovskii A.N., Ismagilov Z.R., Gudilin A.V. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. P. 293.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X18080039>
<https://doi.org/10.1134/S0030400X18080039>
14. Адуев Б.П., Крафт Я.В., Нурмухаметов Д.Р., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 6. С. 549. [Aduiev B.P., Kraft Y.V., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R. // Chem. Sustain. Dev. 2019. V. 27. P. 549.
<https://doi.org/10.15372/CSD2019172>
<https://doi.org/10.15372/KhUR2019172>
15. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 6. С. 535. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Y.V., Ismagilov Z.R. // Chem. Sustain. Dev. 2020. V. 28. P. 518.
<https://doi.org/10.15372/CSD2020260>
<https://doi.org/10.15372/KhUR2020260>
16. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 12. С. 1898. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Y.V., Ismagilov Z.R. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. P. 2008.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X20120838>
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.12.50327.187-20>
17. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 3. С. 442. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Y.V., Ismagilov Z.R. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. P. 429.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X20030029>
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.03.49073.302-19>
18. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. № 2. P. 1193.
<https://doi.org/10.21883/OS.2022.08.52905.3750-22>
19. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Химическая физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 13. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. // Russ. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 227.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020026>
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030025>
20. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Журнал прикладной спектроскопии. 2021. Т. 88. № 4. С. 582. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Kraft Y.V., Ismagilov Z.R. // J. Appl. Spectrosc. 2021. V. 88. P. 761.
<https://doi.org/10.1007/s10812-021-01237-w>
21. Aduiev B.P., Kraft Y.V., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R. // Combustion Science and Technology. 2022.
<https://doi.org/10.1080/00102202.2022.2075699>
22. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Звеков А.А., Каленский А.В., Никитин А.П., Лысков И.Ю. // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 9. С. 126. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M., Zvekov A.A., Nikitin A.P., Lyskov I.Y., Kalenskii A.V. // Technical Physics. 2014. V. 59. № 9. P. 1387.
<https://doi.org/10.1134/S1063784214090023>
23. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Звеков А.А., Никитин А.П., Нелюбина Н.В., Белокуров Г.М., Каленский А.В. // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 6. С. 60. [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Zvekov A.A., Nikitin A.P., Nelyubina N.V., Belokurov G.M., Kalenskii A.V. // Instrum. Exp. Tech. 2015. V. 58. P. 765.
<https://doi.org/10.1134/S0020441215050012>
<https://doi.org/10.7868/S0032816215050018>
24. Aduiev B.P., Belokurov G.M., Lyskov I.Yu., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2022. V. 24. P. 93.
<https://doi.org/10.18321/ectj1321>

УДК 66.097.3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИНК-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2023 г. А. В. Шумовский^{1,*}, Е. Г. Горлов^{2,**}

¹ФГУП Институт горючих ископаемых — научно-технический центр по комплексной переработке
твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

²ООО «ИГИ-НТЦ», 115230 Москва, Россия

*e-mail: a.shumowsky@yandex.ru

**e-mail: gorloveg@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Рассмотрены варианты модификации цинк-медного катализатора синтеза метанола. Исследованы основные физико-химические характеристики модифицированных катализаторов. Показано влияние модифицирования на работу катализатора в процессе получения метанола из синтез-газа с соотношением $H_2 : CO = 2.1$.

Ключевые слова: уголь, цинк-медные катализаторы, метанол, восстановление, конверсия

DOI: 10.31857/S0023117723040102, EDN: OMZBMK

ВВЕДЕНИЕ

Метанол — один из важнейших товарных химических продуктов, глобальная производственная мощность которого превышает 98 миллионов тонн (Мт) в год. Почти весь метанол получают из ископаемого топлива (природного газа или, в меньшей степени, из угля). При сохранении тенденции производство метанола может вырасти до 500 Мт в год к 2050 г. [1].

В процессах переработки углеродсодержащего сырья в топлива, спирты и олефины первая стадия почти во всех случаях является окислительной. Для природного газа это различные виды конверсии (риформинга), для твердых углеродсодержащих материалов, в том числе для угля — газификация, целевым продуктом которой является синтез-газ [2]. В соответствии с химизмом образования метанола, в сырьевом синтез-газе отношение водорода к окиси углерода по стехиометрии должно быть не менее 2 : 1. В производственных условиях синтез метанола осуществляют по циркуляционной схеме при соотношении $H_2 : CO$ в цикле выше стехиометрического — 2.15–2.25 [3, 4].

Результаты синтеза, и, в первую очередь, состав продуктов реакции, определяются видом используемого катализатора. Катализаторы для синтеза метанола подразделяются на две основные группы: цинк-хромовые (высокотемпературные) — цинк—медь на носителе оксиде хрома и

цинк-медные (низкотемпературные) — цинк—медь на носителе оксиде алюминия. Изменение сырьевой базы производства метанола, а также совершенствование методов очистки газа позволили перейти к использованию более активных низкотемпературных (их максимальная активность наблюдается при 220–260°C) цинк-медь-алюминиевых и цинк-медных катализаторов. Высокая активность таких катализаторов при низких температурах позволяет проводить процесс при давлении ниже 20 МПа, что значительно упрощает аппаратное оформление [3, 4]. В настоящее время катализатор $ZnO/Cu/Al_2O_3$ используется для промышленного синтеза метанола в газовой фазе из смеси синтез-газа и CO_2 при температурах и давлении 220–300°C и 5–10 МПа соответственно [5].

Промышленный катализатор содержит, %: CuO 50–70; ZnO 20–50 и Al_2O_3 5–20. Указанные содержания компонентов обеспечивают формирование стабилизированной поверхности меди с включениями цинка. Полученный оксидный катализатор активируют разбавленным водородом при 190–250°C, при этом CuO полностью восстанавливается до металлических кристаллитов с вкраплениями ZnO/Al_2O_3 [6].

Разработанный компанией Imperial Chemical Industries в 1960-х годах метод синтеза катализатора включает последовательные стадии совместного осаждения, старения смешанных гидроксид-

Таблица 1. Характеристики использованных сырьевых компонентов

Сырье и реагенты	Квалификация	Стандарт
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ХЧ	ТУ 6-09-3757-82
ZnCl_2	Ч	ГОСТ 4529-78
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ч	ГОСТ 3757-75
NH_4HCO_3	Ч	ГОСТ 3762-78

карбонатов металлов Cu, Zn и (Al), термического разложения и активации водородом [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Базовые образцы катализатора $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ — аналога промышленных катализаторов серии СНМ (химический состав невосстановленных образцов: 52–54% CuO, 26–28% ZnO, 5–6% Al_2O_3 , насыпная масса 1.3–1.5 кг/м³, удельная поверхность 0–90 м²/г, пористость ~50%) [8] готовили методом соосаждения. В табл. 1 представлены характеристики использованных сырьевых компонентов реакционных масс.

Предварительно готовили два раствора солей: навески солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

$9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде (раствор А). Навеску соли NH_4HCO_3 также растворяли в дистиллированной воде (раствор Б). Для получения гидратоподобных гомогенных соосажденных структур, медленно приливали раствор Б к раствору А, при интенсивном перемешивании и температуре 85–90°C, доводя pH среды до 7. При этом наблюдалось интенсивное выделение газа. После окончания выделения газа, не прекращая перемешивания, смесь нагревали до 90°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывали на фильтре под вакуумом (на воронке Бюхнера) и промывали горячей водой до отсутствия у промывных вод реакции на щелочь. Полученный осадок высушивали в сушильном шкафу при температуре 110°C, а затем прокаливали при 300°C. Порошок охлаждали, добавляли графит и тщательно перемешивали. Образовавшуюся смесь формовали прессованием.

Исследования конверсии синтез-газа в метанол проводили на проточной по газу каталитической установке со стационарным слоем катализатора (рис. 1). Объем загрузки катализатора в реактор 30 см³, объемная скорость парогазовой реакционной смеси 5000 ч⁻¹, давление 5 МПа.

В качестве сырьевого газа использовали компримированный синтез-газ, полученный в результате прямоточно-вихревой газификации [9]

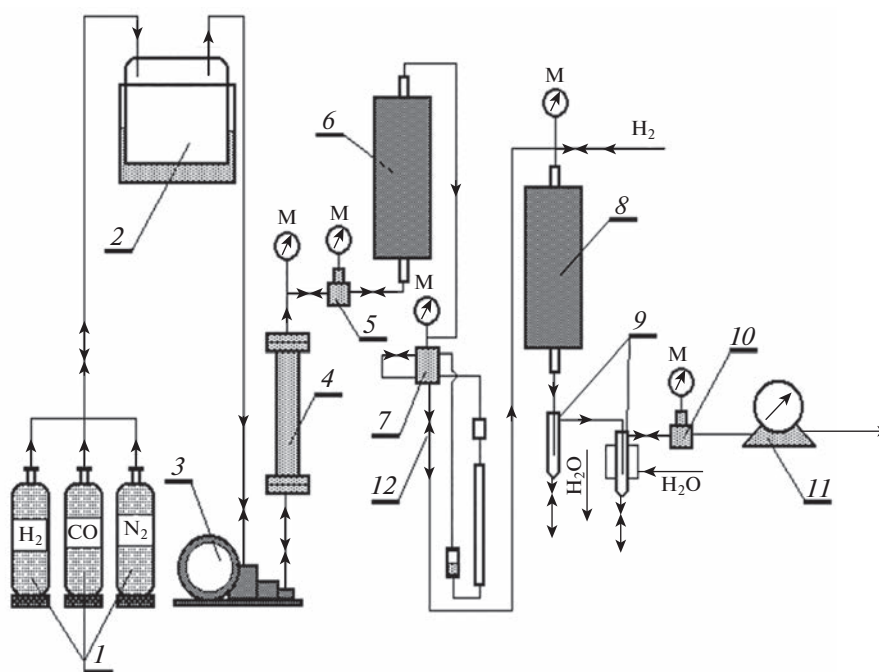


Рис. 1. Схема проточной лабораторной установки со стационарным слоем катализатора: 1 — баллоны со сжатыми газами; 2 — газгольдер; 3 — компрессор; 4 — буфер; 5 — регулятор давления “после себя”; 6 — очистка синтез-газа от кислорода; 7 — электронный регулятор расхода газа; 8 — реактор; 9 — приемники-сепараторы; 10 — регулятор давления “до себя”; 11 — газовые часы; 12 — вентиль регулировки расхода поступающего в реактор газа; М — манометры.

Таблица 2. Характеристики состава исходного угля, мас. %

W_t^r	A^d	S_t^d	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf}
Разрез Березовский, Б2Р						
33.0	7.0	0.3	71.0	4.9	0.7	23.0

Таблица 3. Состав сырьевого синтез-газа

Состав газа, об. %			N_2	C_1	Соотношение H_2/CO
H_2	CO	CO_2			
20.7	9.8	7.9	60.5	1.1	2.1

Таблица 4. Влияние содержания цинка в катализаторе $CuO-ZnO-Al_2O_3$ на синтез метанола из синтез-газа при 5 МПа и 240°C

Содержание в катализаторе ZnO , мас. %	Конверсия CO , %	Выход метанола, г/м ³
21	22	123
23	28	134
25	34	154

водоугольной суспензии Березовского угля (табл. 2) при 1000°C, коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 0.4$ и давлении 1 МПа после его очистки от примесей и охлаждения. Состав сырьевого газа представлен в табл. 3.

Исходный газ из баллонов (1) через газгольдер (2) компрессором (3) закачивали в промежуточную емкость – буфер (4), откуда через регулятор давления (5) исходный сырьевой газ поступал в систему очистки от примеси кислорода (6). Очистку

от кислорода осуществляли каталитически при 150–175°C в две стадии: сначала на восстановленном железном катализаторе, а затем на катализаторе Cu/SiO_2 .

Содержание метанола в продукте определяли хроматографически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе лабораторных исследований было изучено влияние химического состава катализатора $CuO - \geq 55\%$, $ZnO - 21-25\%$, $Al_2O_3 - 8-10\%$, аналогичного по составу промышленному образцу, и, в частности, влияние содержания в нем цинка. Как видно из данных табл. 4, оптимальным при заданных условиях является содержание ZnO , равное 25%.

На следующем этапе лабораторных исследований изменили состав каталитической системы: был исключен дегидратирующий элемент – оксид алюминия.

Результаты синтеза метанола, полученные в присутствии этого катализатора (здесь и далее это цинк-медный катализатор, не содержащий алюминия), представлены в табл. 5. Видно, что исключение дегидратирующего компонента оказало положительное влияние на селективность процесса: этот показатель возрос до 99%. Однако общая активность при этом заметно снизилась.

Сочетание наилучших показателей процесса – выхода метанола, конверсии, производительности и селективности по CH_3OH в зависимости от температуры достигалось в точке, соответствующей 240°C.

При более низких температурах, когда реакция образования водяного газа протекает менее интенсивно, катализатор работает более стабильно и активно. Вероятно, с ростом температуры начинается накопление воды в реакционной зоне за счет активации побочных реакций, и, как следствие, наблюдается общее падение активности каталитической системы.

Таблица 5. Основные показатели синтеза метанола в присутствии цинк-медного катализатора

Температура синтеза, °C	Конверсия CO , %	Выход CH_3OH , г/ч	Производительность 10^3 CH_3OH , г/гКг ч	Селективность по CH_3OH , %
220	10	0.5	60	99
240	18	0.8	98	99
260	12	0.6	66	98
280	10	0.2	28	96
300	9	0.1	17	89
320	8	0.1	15	86

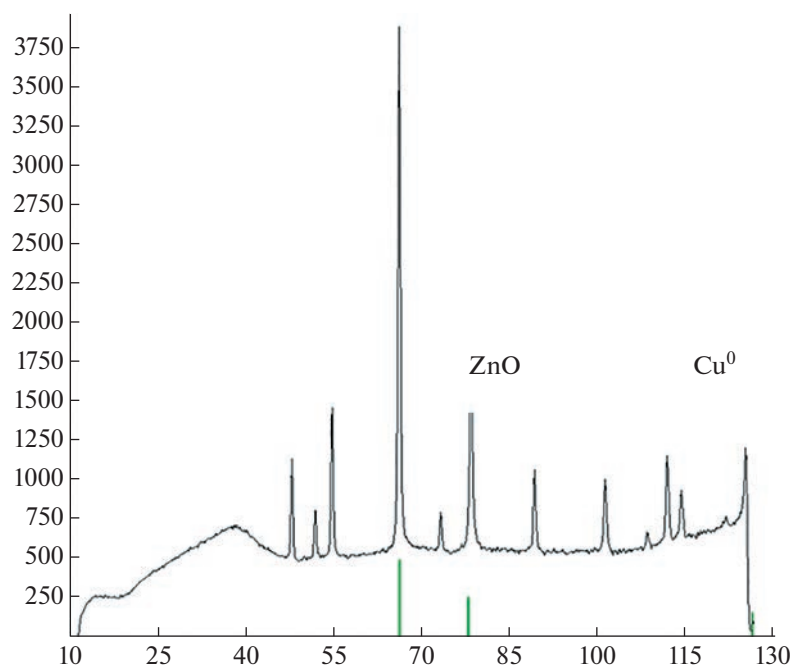


Рис. 2. Дифрактограмма катализатора, модифицированного полиакрилонитрилом.

Как следует из приведенных выше литературных данных [4, 8], стадия восстановления оказывает основополагающее влияние на формирование активных частиц компонентов катализатора в синтезе метанола. Поэтому на следующем этапе лабораторных исследований были предприняты попытки синтеза катализатора, в котором активные компоненты были бы восстановлены уже на стадии приготовления контакта.

С этой целью образец катализатора был приготовлен методом пропитки смеси оксидов цинка и меди 10%-ным раствором полиакрилонитрила (ПАН) в ДМФА с последующим высушиванием полученной смеси и прокаливанием при 350°C для осуществления термоллиза ПАН. В процессе разложения полиакрилонитрила образовывались водород и аммиак, осуществляющие восстановление катализатора.

На рис. 2 представлена дифрактограмма полученного катализатора, модифицированного полиакрилонитрилом (ПАН). Видно, что на рентгенограмме присутствуют рефлексы оксида цинка и металлической меди, которая образовалась в процессе восстановления из ее оксида. Можно предположить, что восстановление меди произошло количественно, поскольку на дифрактограмме не фиксируются (отсутствуют) дифракционные пики исходного CuO . Образец был испытан в синтезе метанола без предварительного восстановления, поскольку, по данным РФА, медь в образце уже присутствует в требуемой степени окисления, равной нулю. Однако полученный катализатор не проявил ожидаемой высокой активности в синтезе метанола (табл. 6). В изученном интервале температур конверсия CO не превышала 12%, а максимальный выход метанола составил всего 0.1 г/ч. И без того низкая при 200°C

Таблица 6. Основные показатели синтеза метанола в присутствии цинк-медного катализатора, модифицированного ПАН

Температура синтеза, °C	Конверсия CO , %	Выход CH_3OH , г/ч	Производительность 10^3 CH_3OH , г/гч	Селективность по CH_3OH , %
200	3.5	0.13	17	75.8
220	3.2	0.10	12	61.3
240	3.4	0.09	11	59.7
260	3,4	0.08	10	56.3

Таблица 7. Состав жидких продуктов синтеза, полученных в присутствии модифицированного ПАН цинк-медного катализатора

Температура, °C	Состав жидких продуктов синтеза, мас. %				
	ДМЭ	Метанол	C ₃	C ₄	H ₂ O
200	14.5	69.5	0.7	0.6	14.8
220	25.6	58.8	0.5	0.3	14.9
240	25.4	56.2	0.4	0.3	17.7
260	24.3	55.8	0.5	0.3	19.3

Таблица 8. Влияние температуры восстановления в мягких условиях на процесс синтеза метанола из синтез-газа на цинк-медном катализаторе

Температура синтеза, °C	Конверсия, %	Выход CH ₃ OH, г/ч	Выход CH ₃ OH, г/м ³	Селективность CH ₃ OH, %
220	15	0.7	71	100
240	55	1.5	258	99
260	65	1.2	160	98
280	70	0.6	70	45
300	72	0.3	30	25

селективность по метанолу по мере повышения температуры до 260°C упала до 56%.

Обращает на себя внимание нехарактерный состав жидких продуктов модифицированного ПАН катализатора: в отсутствие дегидратирующего компонента в составе жидких продуктов наблюдалось значительное количество ДМЭ (табл. 7). Повышение температуры приводило к усилению реакции дегидратации метанола и, как следствие, к увеличению содержания ДМЭ и воды в жидких продуктах синтеза (табл. 8).

Известно, что предварительное восстановление используемого катализатора, т.е. его термообработка в токе водорода, является важнейшим элементом процесса [3, 4]. Можно предположить, что в цинк-медном катализаторе медьсодержащая часть представляет собой смесь двух фаз — оксида меди (Cu²⁺) и твердого раствора оксида меди в промотирующих оксидах. При восстановлении Cu²⁺ переходит в Cu⁺ и в Cu⁰, диспергированные на поверхности катализатора, причем в работающей части катализатора Cu²⁺ координационно окружены ионами кислорода. Возможно, активность определяется не отдельными ионами меди, а парами соседних ионов или даже более крупными их ассоциатами.

При таком подходе ясна необходимость либо восстановления в мягких условиях (при темпера-

турах не выше 100–120°C) без последующего формирования структуры катализатора в условиях синтеза, либо восстановления при 130–250°C с последующим формированием структуры в условиях синтеза. Была принята первая схема восстановления катализаторов, т.е. восстановление в мягких условиях.

В табл. 8 представлены результаты проведения процесса с использованием катализатора после его восстановления при температуре 100–120°C в токе водорода.

Видно, что восстановление катализатора в мягких условиях позволило существенно повысить активность катализатора. Повышение температуры синтеза приводило к росту конверсии СО во всем изученном интервале температур; при 300°C конверсия СО достигала 72%.

Выход метанола также заметно возрастал при повышении температуры, достигая максимума при 240°C, однако дальнейшее повышение температуры приводило к снижению до 30 г/м³ вследствие усиления газообразования в системе.

Таблица 9 иллюстрирует влияние температуры процесса на состав жидких продуктов в присутствии цинк-медного катализатора. Можно видеть, что при 240°C доля метанола в жидких продуктах составляет 98%, а около 1% приходится на пропанол и бутанол. Повышение температуры до

Таблица 9. Влияние температуры процесса на состав жидких продуктов в присутствии цинк-медного катализатора

Температура, °С	Состав жидких продуктов синтеза, %				
	ДМЭ	метанол	пропанол	бутанол	H ₂ O
240	0.4	97.6	0.2	0.7	1.1
260	2.7	90.0	0.4	3.7	3.5
280	4.5	79,8	0.5	5.0	10.2
300	7.0	60.8	0.7	1.2	30.3

Таблица 10. Состав метанола, полученного на цинк-медном катализаторе

Температура, °С	Состав жидких продуктов синтеза, мас. %				
	ДМЭ	метанол	C ₃	C ₄	H ₂ O
220	—	91.6	—	—	8.4
240	—	93.4	—	—	6.6
260	—	90.5	—	—	9.5
280	—	88.4	—	—	11.6
300	7.4	91.9	0.24	—	0.5
320	6.9	86.2	1.0	—	5.9

300°С приводит к заметному увеличению выхода побочных продуктов: доля метанола в жидких продуктах синтеза снижается в 1.5 раза (до 61%), заметно возрастает содержание диметилового эфира (до 7%) — продукта дегидратации метанола, что свидетельствует об усилении этой реакции при повышении температуры, т.е. снижении селективности. При этом, однако, повышалась конверсия синтеза-газа и диоксида углерода, а в составе продуктов наблюдалось большое количество метана и диоксида углерода, который образовывался по вторичным реакциям.

Состав полученного метанола представлен в табл. 10. Видно, что в составе жидких продуктов синтеза присутствуют только метанол и вода. При этом селективность в отношении образования метанола достигала 93.4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при синтезе метанола из синтез-газа, полученного в результате газификации водоугольных суспензий, одним из факторов, определяющих его результаты (степень конверсии сырья и выход метанола), является химический состав применяемого цинк-медного катализатора. А именно, оптимальным при заданных

условиях (5 МПа, 230°С) является содержание ZnO, равное 25%.

Исключение дегидратирующего компонента — алюминия — из состава катализатора оказало положительное влияние на селективность процесса: этот показатель возрос до 99%. Однако общая активность при этом заметно снизилась.

Установлено, что выход метанола в зависимости от температуры проходит через максимум в точке, соответствующей 230°С. Этот факт свидетельствует о том, что на активность и селективность процесса получения метанола большое влияние оказывает накопление воды в зоне реакции. При более низких температурах, когда реакция образования водяного газа протекает менее интенсивно, катализатор работает более стабильно и активно. При повышении температуры, за счет активации побочных реакций, начинается накопление воды в реакционной зоне и, как следствие, наблюдается общее падение активности каталитической системы.

Восстановление катализатора в мягких условиях (в токе водорода при температуре не выше 100–120°С) позволяет существенно повысить его активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://www.irena.org//media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf
2. Вяткин Ю.Л., Сеницын С.А., Кузьмин А.М. // “Neftgaz.RU”. 2020. № 4. С. 114.
3. Speight J.G. Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance. Verlag McGraw-Hill Professional, 2008.
4. Bertau M., Offermanns H., Plass L., Schmidt F., H.-J. Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Asinger's Vision Today. 750 Seiten. Verlag Springer, 2014.
5. Din I., Shaharun M., Alotaibi M., Alharthi A., Nacem A. // J. CO₂ util. 2019. № 34. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.036>
6. Behrens M., Shclogl R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. № 639. P. 2683.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201300356>
7. Song Y., Etim U., Zhong Z. // Frontiers in Energy Research. 2020 V. 8. Art. 545431.
<https://doi.org/10.3389/fengr.2020/545431>
8. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. // Химическая промышленность сегодня: Катализ и каталитические процессы. 2011. № 9. С. 18.
9. Горлов Е.Г., Андриенко В.А., Шнирт М.Я. // ХТТ. 2019. № 6. С. 29.
<https://doi.org/10.1134/S0023117719060021>

УДК 620.953

ВЛИЯНИЕ МЕЖСТРУКТУРНЫХ СВЯЗЕЙ В БИОМАССЕ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОУГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ И ТОРРЕФИКАЦИИ

© 2023 г. К. О. Крысанова^{1,*}, А. Ю. Крылова^{1,**}, Я. Д. Пудова^{1,***}, В. М. Зайченко^{1,****}

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

*e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

**e-mail: aykrylova@yandex.ru

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

****e-mail: zaitch@oivtran.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Изучено влияние температуры гидротермальной карбонизации и торрефикации на свойства биоугля, полученного из биомасс (торф и опил), а также модельных смесей из структурных компонентов (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин), приготовленных в процентном соотношении, соответствующем их количеству в реальной биомассе. Установлено, что для обоих процессов с повышением температуры снижается выход биоугля, возрастают степень деоксигенации, количество углерода в биоугле и его теплотворные способности. Проведено сравнение биоуглей из биомасс и модельных смесей. Сделано предположение об экранирующем действии лигнина при термической обработке, снижающего степень деградации структурных компонентов биомасс.

Ключевые слова: *биоуголь, опил, торф, гидротермальная карбонизация, торрефикация*

DOI: 10.31857/S0023117723040059, EDN: OMJXRM

ВВЕДЕНИЕ

Переход от ископаемого топлива к низкоуглеродным аналогам играет важную роль в сохранении экологической стабильности планеты, поскольку выбросы CO₂, связанные с энергетикой, составляют две трети всех парниковых газов [1]. Предполагается, что доля возобновляемой энергии в общем объеме поставок первичной энергии вырастет с 14% в 2015 г. до 63% в 2050 г. [2] и позволит существенно снизить рост антропогенной нагрузки на окружающую среду. Особый интерес в этой связи вызывает биомасса (прежде всего, разнообразные отходы), представляющая собой CO₂-нейтральное энергетическое топливо. Сжигание таких топлив не оказывает влияние на общий углеродный баланс в атмосфере. Преимуществом биомассы также является ее широкая доступность: ежегодный прирост биомассы в России составляет 14–15 млрд т, что эквивалентно примерно 8 млрд. т условного топлива [3].

Международное энергетическое агентство прогнозирует, что в 2018–2023 гг. биоэнергетика будет самым быстрорастущей областью возобновляемой энергетики и, по оценкам экспертов, уже к 2050 г.

биомасса сможет обеспечить 3000 ТВт ч электроэнергии и снизить ежегодные выбросы CO₂ на 1.3 млрд т в год [2].

Богатый углеродом твердый остаток, получаемый из биомассы термохимической конверсией, называется биоуголь. В отличие от исходной биомассы биоуголь характеризуется большей энергетической плотностью и гидрофобностью, что делает его пригодным к транспортировке и хранению без использования специальных условий. К термохимическим методам можно отнести пиролиз (медленный, быстрый и низкотемпературный – “торрефикацию”), а также гидротермальную карбонизацию (ГТК) [4]. Эти процессы различаются диапазоном температур, скоростью нагрева, временем проведения реакции [5]. Характеризуются разным выходом биоугля, а также разным содержанием и выходом углерода [6]. Наибольший интерес с экономической точки зрения представляют собой низкотемпературные методы – торрефикация и ГТК: процессы, позволяющие получить наибольший выход биоугля [7].

Торрефикация, или “сухая обжарка”, протекает при 200–300°C в инертной среде при атмо-

сферном давлении [8]. Наиболее важным параметром процесса является температура. При 200–275°C наблюдаются относительно небольшие изменения биомассы: выделение воды и низкомолекулярных летучих соединений, а также частичное разложение гемицеллюлозы (одного из трех структурных компонентов биомассы) [9]. Два других компонента (целлюлоза и лигнин) в этой области остаются практически неизменными. Гемицеллюлоза полностью разлагается при 275–300°C. Полученные при этом летучие вещества можно разделить на неконденсируемые (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) и конденсируемые (вода, толуол, бензол, низкомолекулярные карбоновые кислоты, спирты, альдегиды и кетоны) [10]. Известно, что с повышением температуры торрефикации и длительности обработки выход биоугля снижается, а выход летучих, напротив, возрастает [1]. К недостаткам процесса можно отнести необходимость предварительной сушки биомассы до влажности 10–15%. Биоуголь, получаемый методом торрефикации, обычно называют торрефикат.

Гидротермальная карбонизация также протекает в инертной атмосфере, но в более мягких температурных условиях, чем торрефикация (180–230°C). Однако ГТК оказывает более глубокое воздействие на структурные компоненты биомассы, чем торрефикация, поскольку протекает в субкритических условиях, т.е. в присутствии жидкой воды, что объясняет наличие в реакторе давления 15–25 атм [11]. В отличие от торрефикации процесс ГТК не чувствителен к влажности сырья: в этом случае можно использовать биомассу с влажностью до 80%. Выход биоугля из одного и того же вида биомассы при гидротермальной карбонизации ниже, чем при торрефикации, даже при условии использования более мягкого температурного режима. Это связано в основном с тем, что при ГТК гемицеллюлозы и целлюлоза подвергаются не столько термической деструкции, сколько частичному или полному гидролизу, приводящему к образованию большого количества водорастворимых и газообразных соединений [12]. Биоуголь, получаемый методом гидротермальной карбонизации, формируется с участием водорастворимых продуктов и по составу заметно отличается от торрефиката. Такой биоуголь обычно называют карбонизат.

В настоящее время в литературе довольно много сведений по каждому из этих процессов, но в основном они касаются влияния параметров реакции на теплофизические характеристики полученных биоуглей [13, 14]. Лишь относительно небольшое количество исследований посвящено изучению особенностей превращения структурных компонентов растительной биомассы (целлюлозе, гемицеллюлозам, лигнину) [15]. Например, известно [16], что в растительной биомассе

эти компоненты химически связаны друг с другом, обеспечивая жесткость растительного каркаса и питание растений. Работы, посвященные оценке влияния этих связей на характеристики биоуглей, полученных низкотемпературными пиролизическими методами (торрефикацией и ГТК), практически не проводились.

Цель настоящей работы – сравнение влияния ГТК и торрефикации на структурные компоненты, присутствующие в природной растительной биомассе, а также на структурные компоненты, являющиеся частью их модельной смеси. Исследование позволило оценить наличие аддитивного эффекта преобразования структурных элементов в этих процессах и взаимного влияния этих структур друг на друга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве биомассы использовали низинный торф и опил лиственных пород. Сырье было поставлено из центрального региона России. Торф характеризовался следующим содержанием структурных компонентов, мас. %: 61.29 лигнин, 0.85 гемицеллюлозы, 34.46 целлюлоза, 3.4 экстрактивные вещества. Зольность торфа 25.5%. Опил представляет собой мелкодисперсные древесные отходы, полученные в результате лесопильного производства. Содержание структурных компонентов в опиле, мас. %: 26.83 лигнин, 21.81 гемицеллюлозы, 48.71 целлюлоза, 2.65 экстрактивные вещества. Зольность опила 0.54%.

В качестве сырья для получения модельных смесей – аналогов биоугля – были использованы целлюлоза марки М102 (Русхим), гидролизный лигнин (ТУ 64-11-05-87, ООО “Промышленная группа”), а также ксилан березовый (Sigma M5019), как представитель гемицеллюлоз. Смеси были приготовлены в процентном соотношении, соответствующим их количеству в реальной биомассе. В модельные смеси также была добавлена зола, полученная сжиганием торфа или опила при 815°C, в количестве, равном зольности биомассы. Модельная смесь, имитирующая торф, была обозначена МС (торф), имитирующая опил – МС (опил).

Принципиальные схемы лабораторных установок для изучения гидротермальной карбонизации и торрефикации модельных смесей описаны ранее [17].

Для проведения гидротермальной карбонизации 15 г сырья смешивали с водой в пропорции 1:5 (по объему) и загружали в реактор, который продували азотом для создания инертной среды. Реактор нагревали до заданной температуры (190–230°C), выдерживали в изотермическом режиме 4 ч и охлаждали. Полученный твердый оста-

Таблица 1. Выходы биоуглей, полученных из модельных смесей и реальных биомасс после гидротермальной карбонизации и торрефикации

Обработка	T, °C	Материал			
		МС (опил)	опил	МС (торф)	торф
		выход, %			
ГТК	190	73.4	70.3	84.9	85.9
	210	65.6	66.3	82.6	77.3
	230	51.5	57.9	70.2	68.1
Торрефикация	230	84.4	82.8	94.9	91.4
	260	72.1	76.3	86.1	85.1
	290	46.3	74.3	67.6	78.2

ток (карбонизат) отфильтровывали и высушивали до постоянной массы.

Для проведения торрефикации в чашу реактора помещали сырье массой 9 г. Реактор продували азотом для создания инертной среды, нагревали до заданной температуры (230–290°C) со скоростью 10°/мин, выдерживали в изотермическом режиме 1 ч и охлаждали. Полученный биоуголь (торрефикат) взвешивали и собирали для дальнейших исследований.

Зольность сырья и биоугля определяли по ГОСТ 11022-95.

Элементный анализ проводили на приборе *Vario MICRO Cube*, предназначенном для одновременного определения элементов C, H, N и S в образцах.

Кислород (O, мас. %) определяли из материального баланса:

$$O = 100 - (C + H + N + S + A), \quad (1)$$

где C, H, N, S, A – содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое вещество.

Теплотворные способности материалов (высшая и низшая) были рассчитаны по уравнению Менделеева на основе элементного состава:

$$\text{ВТС} = 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] - 0.109[O], \quad (2)$$

$$\text{НТС} = 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] - 0.109[O] - 0.0252[9H + W], \quad (3)$$

где ВТС, НТС – соответственно, высшая и низшая теплотворные способности, МДж/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением сравнительного исследования процессов торрефикации и гидротермальной карбонизации на примере торфа и опила, начатого ранее [17].

В табл. 1 приведены данные по влиянию температуры на выходы биоуглей, полученных из торфа, опила и модельных смесей структурных компонентов, в результате гидротермальной карбонизации и торрефикации. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводило к снижению выходов биоугля во всех случаях, и выход карбонизата для реальной биомассы был ниже, чем выход торрефиката. При повышении температуры ГТК с 190 до 230°C выход карбонизата снижался на 17% для опила и на 20% для торфа. При повышении температуры торрефикации с 230 до 290°C выход торрефиката снижался на 20% для опила и на 14% для торфа. Следует отметить, что при температуре, одинаковой для обоих процессов (230°C), выход торрефиката составлял 90%, в то время как выходы карбонизата не достигали 70%.

В жестких условиях торрефикации (290°C) выходы торрефикатов, полученных из модельных смесей, были заметно ниже выходов торрефикатов, полученных из торфа и опила (табл. 1). Так, для МС (опил) и для МС (торф) выход торрефиката составлял, соответственно, 46.3 и 67.6%, а для торрефикатов торфа и опила этот показатель превышал 75%. Известно, что температура 290°C соответствует пику термического разложения гемицеллюлоз и началу активной деструкции целлюлозы [18]. Значительное снижение выхода биоугля в случае использования модельных смесей может быть объяснено большей деструкцией природных полимеров – структурных компонентов биомассы. Причиной большей реакционной способности модельных смесей может быть отсутствие в них экранирующего действия лигнина, термически стабильного при этой температуре. (Известно [19], что в реальной биомассе лигнин связан с целлюлозой и гемицеллюлозами межмолекулярными связями и препятствует доступу тепла к углеводной части биомассы.) Можно предположить, что отсутствие межмолекулярных связей с лигнином делает гемицеллюлозу и цел-

люлозу более доступными для термического разложения.

В жестких условиях гидротермальной карбонизации (при 230°C) для модельных смесей наблюдали похожие зависимости (табл. 1). Однако снижение выхода биоугля (карбонизата) было не такое интенсивное, как при торрефикации. Это может быть связано с особенностью гидротермальной карбонизации: на первом этапе этого процесса протекает гидролиз полисахаридов, часть продуктов которого может конденсироваться, полимеризоваться и образовывать структуру карбонизата [20]. В отличие от природной биомассы, в которой структурные компоненты связаны химическими взаимодействиями, модельные соединения, представляющие собой механические смеси компонентов, более активно претерпевают превращения, в том числе, подвергаются гидролизу. Результатом, по-видимому, является большее количество интермедиатов, способных к полимеризации и встраиванию в структуру биоуглей.

Следует отметить, что из МС (торф) карбонизаты получались с несколько большими выходами, чем из реального торфа (табл. 1). Известно [21], что в процессе гидротермальной карбонизации под воздействием горячей воды происходит извлечение из материала некоторых элементов, составляющих неорганическую часть биомассы (в основном, щелочных и щелочноземельных). В реальной биомассе и в приготовленных модельных смесях эти элементы находятся в различных формах. В модельные смеси добавлены неорганические соединения, полученные после прокаливания торфа или опила при 850°. Они представляют собой индивидуальные и смешанные оксиды. В реальной биомассе элементы золы могут находиться в виде свободных ионов, неорганических солей и в органических формах, которые связаны со структурой биомассы ковалентными связями [22]. Элементы в формах, представленных в биомассе, имеют большую склонность к растворению в горячей воде, чем их оксиды.

Низкотемпературная термообработка биомассы оказывает заметное влияние на состав полученных углеродных материалов. Элементный состав биоуглей, полученных при разных температурах в процессах ГТК и торрефикации, представлен в табл. 2. Можно видеть, что во всех образцах, подвергнутых низкотемпературной обработке, с повышением температуры обработки наблюдали рост углерода и снижение кислорода в материале. Так, доля углерода в карбонизате опила, полученного при относительно низкой температуре (190°C), составила 52%, что всего на 7% больше, чем у исходного опила. Однако повышение температуры до 230°C позволило увеличить

долю углерода до 66%, что уже на 25% больше в сравнении с необработанным опилом, а доля кислорода в этом образце снижалась на 40% (28% у карбонизата и 44.6% у опила).

После гидротермальной карбонизации торфа при 230°C количество углерода в материале увеличилось с 50 до 63% (табл. 2). Повышение температуры с 190 до 230°C не оказало значительного влияния на количество углерода в торфе: его доля выросла всего до 68%. Однако при этом наблюдали весьма заметное уменьшение содержания кислорода: при 190°C почти на 30%, а при 230°C уже почти вдвое.

Наибольшим количеством углерода обладали торрефикаты, полученные при 290°C (табл. 2): в торрефикате опила доля углерода составляла 57% (на 16% больше, чем в исходном опиле), в торрефикате торфа 74% (на 50% больше, чем у в исходном торфе). Как и в случае ГТК, содержание кислорода в торрефикатах снижалось с ростом температуры. Наибольшее снижение кислорода продемонстрировал торрефикат торфа, полученный при 290°C: доля кислорода в этом случае снизилась почти на 60% в сравнении с исходным торфом.

Сравнение двух низкотемпературных способов обработки биомассы показывает, что на опил большее влияние оказывает гидротермальная карбонизация, а на торф – торрефикация. По-видимому, это связано с наличием в опиле большого количества гемицеллюлоз, которые более активно разрушаются при гидротермальной обработке, чем при торрефикации. В торфе гемицеллюлозы практически отсутствуют и основным структурным компонентом, подвергаемым деградации, является целлюлоза. Можно предположить, что высокая температура при торрефикации (290°C) оказывает на нее деполимеризацию большее влияние, чем гидролизная обработка при 230°C.

Несмотря на то что исходные составы структурных компонентов модельных смесей и реальных биомасс (опила и торфа) были близки, биоугли, полученные из смесей, характеризовались меньшим приростом углерода. Их деоксигенация была так же менее значительна. Однако общие тенденции для процессов сохранялись: повышение температуры приводило к росту углерода и снижению кислорода в материале (табл. 2). Можно предположить, что разложение модельных смесей происходит несколько иначе, чем разложение реального сырья. Причиной этого, по-видимому, является отсутствие в модельных смесях межмолекулярного взаимодействия между компонентами (целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином) [23]. Было установлено [24], что ниже 230°C лигнин имеет тенденцию к размягчению, а при 250–400°C он снова затвердевает. Таким об-

Таблица 2. Элементный состав биоуглей, полученных из модельных смесей и реальных биомасс после гидротермальной карбонизации и торрефикации

Обработка	Сырье	T, °C	Элементный состав ОМУ, мас. %				
			С	Н	N	S	O
ГТК	Торф	—	50.5	5.9	0.4	0.0	39.0
	МС (торф)	—	53.7	6.6	0.5	0.4	39.2
	Опил	—	49.1	5.9	0.0	0.4	44.6
	МС (опил)	—	48.0	7.3	1.1	0.0	43.6
	МС (опил)	190	49.4	5.8	0.4	0.0	44.4
		210	51.7	6.0	0.7	0.0	41.7
		230	58.9	5.2	1.1	0.0	34.8
	Опил	190	52.5	5.7	0.1	0.2	41.7
		210	62.4	5.2	0.1	0.2	32.2
		230	66.2	5.6	0.1	0.2	28.1
	МС (торф)	190	56.1	5.2	0.0	0.0	38.7
		210	58.7	6.6	0.0	0.0	34.7
		230	62.3	6.9	0.0	0.0	30.7
	Торф	190	63.2	5.7	3.0	0.3	27.8
		210	67.2	6.0	3.3	0.4	23.1
		230	68.7	6.3	2.7	0.5	22.3
Торрефикация	МС (опил)	230	50.5	5.8	0.7	0.0	41.3
		260	56.9	5.5	1.0	0.0	36.6
		290	64.4	4.4	1.3	0.0	28.3
	Опил	230	56.6	6.8	0.2	0.0	36.5
		260	58.8	6.4	0.2	0.0	34.5
		290	59.8	6.5	0.1	0.0	33.6
	МС (торф)	230	60.0	6.1	0.0	0.0	34.0
		260	59.6	5.5	0.0	0.0	35.0
		290	75.6	5.1	0.0	0.0	20.4
	Торф	230	67.1	6.3	4.1	0.8	21.7
		260	69.7	6.1	4.2	0.5	19.5
		290	74.3	5.5	4.3	0.5	15.3

разом, размягчение и повторное затвердевание происходит в диапазоне температур, при котором реализуется деструкция целлюлозы и гемицеллюлоз. Летучие вещества, высвобождаемые из целлюлозы и гемицеллюлоз, могут захватываться вязким лигнином, что приводит к другому распределению состава продуктов и скорости реакции [25]. При термическом воздействии на реаль-

ную биомассу размягчения лигнина не наблюдается из-за присутствия целлюлозы, с которой он связан химическими связями [26].

В табл. 3 представлены теплотехнические характеристики биоуглей. Из приведенных данных следует, что гидротермальная карбонизация при наиболее мягких условиях приводит к снижению зольности полученных биоуглей. Карбонизаты,

Таблица 3. Технические характеристики биоуглей, полученных из модельных смесей и реальных биомасс после гидротермальной карбонизации и торрефикации

Обработка	Сырье	T, °C	Технический анализ, %			Топливный коэффициент
			зольность	выход летучих	фиксированный углерод	
ГТК	МС (опил)	190	2.2	78.0	19.8	0.25
		210	2.0	75.1	22.9	0.30
		230	1.1	59.0	39.8	0.67
	Опил	190	0.3	76.7	23.0	0.30
		210	0.5	70.4	29.0	0.41
		230	0.8	66.3	32.9	0.50
	МС (торф)	190	32.4	57.1	10.5	0.18
		210	31.6	54.1	14.3	0.26
		230	37.0	40.0	23.0	0.57
	Торф	190	14.6	53.4	32.0	0.60
		210	16.8	49.3	33.9	0.69
		230	26.9	46.7	26.4	0.57
Торрефикация	МС (опил)	230	3.7	75.6	20.6	0.27
		260	3.3	63.4	33.3	0.52
		290	3.1	42.0	54.9	1.31
	Опил	230	0.6	76.9	22.6	0.29
		260	0.7	74.2	25.1	0.34
		290	0.8	72.8	26.4	0.36
	МС (торф)	230	30.7	50.6	18.7	0.37
		260	34.8	43.6	21.6	0.49
		290	40.9	36.4	22.7	0.62
	Торф	230	26.2	50.3	23.5	0.47
		260	26.7	49.0	24.9	0.51
		290	27.1	45.7	27.8	0.61

полученные при 190°C, имели вдвое меньшую зольность в сравнении с исходным сырьем. Как было отмечено выше, такой эффект обусловлен не только вымыванием минеральных компонентов, попавших в биомассу вместе с грязью в процессе ее сбора, но и растворением элементов, связанных со структурой биомассы [21]. При разложении компонентов биомассы, особенно гемицеллюлоз, происходит выделение минеральных компонентов из матрицы биомассы в реакционную воду, и, как следствие, снижение их концентрации в биоугле. Гидротермальная карбонизация модельных соединений не дает значительно-

го снижения их зольности, что, вероятно, связано с оксидной формой металлов в модельной смеси.

Увеличение зольности торрефикатов (табл. 3), по-видимому, обусловлено разложением структурных компонентов биомассы, что приводит к потере части органической массы и увеличению концентрации минеральных составляющих в материале.

Известно [27], что для процесса сжигания твердых топлив большое значение имеет соотношение выхода летучих веществ и доли фиксированного углерода в топливе. Высокий выход летучих веществ отрицательно сказывается на эффективности сгорания, а также приводит к высоким

выбросам загрязняющих веществ. Выход летучих веществ из биоуглей снижался с повышением температуры, а изменение доли фиксированного углерода находился в обратной зависимости (табл. 3). Карбонизаты характеризовались меньшими выходами летучих веществ и большей долей фиксированного углерода, чем торрефикаты.

Карбонизаты, полученные из модельных смесей при 190–210°C, демонстрировали больший выход летучих веществ и меньшую долю фиксированного углерода, чем карбонизаты, полученные из природного торфа и опила (табл. 3). Для образцов МС (опил) и МС (Торф) повышение температуры ГТК до 230°C снижает выход летучих веществ на 10 и 13% соответственно.

Торрефикаты, полученные из модельных соединений, характеризовались меньшими значениями выхода летучих веществ, чем торрефикаты торфа и опила, полученные при той же температуре (табл. 3). Например, выход летучих компонентов из торрефиката, полученного обработкой МС (опил) при 290°C, составлял всего 42%, что на 40% меньше чем у торрефиката опила, полученного при той же температуре. Одновременно наблюдали рост фиксированного углерода: до 55% для торрефиката, полученного при 290°C из МС (опил), что вдвое больше, чем у торрефиката опила, полученного при той же температуре.

“Топливный коэффициент” (табл. 3) представляет собой отношение доли фиксированного углерода к выходу летучих веществ. Считается [28], что рост этого показателя связан с деструкцией целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, а следовательно, может косвенно свидетельствовать о глубине протекающих процессов. Карбонизаты, полученные из торфа и опила при более мягких температурах обработки, обладали большими топливными коэффициентами. При сравнении термически обработанных модельных смесей и исходных видов сырья (опила и торфа) установлено, что биоугли, полученные при максимальной температуре обработки (230°C для ГТК, 290°C для торрефикации) из модельных смесей, обладали либо сравнимыми, либо большими топливными коэффициентами, чем биоугли, полученные из соответствующих видов реальной биомассы. Наибольший топливный коэффициент (1.31) демонстрировал торрефикат, полученный из МС (опил) при 290°C. Аналогичный показатель у торрефиката из опила составлял всего 0.36.

В табл. 4 приведены величины теплотворных способностей биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой модельных соединений и биомассы. Как и следовало ожидать, усиление температурного воздействия на сырье, способствующее росту доли углерода в связи с деоксигенацией материала, положительно влияло на выс-

Таблица 4. Величины теплотворных способностей биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой модельных смесей и биомассы

Обработка	Сырье	T, °C	Теплотворные способности, МДж/кг	
			ВТС	НТС
ГТК	МС (опил)	190	18.7	17.5
		210	20.1	18.7
		230	22.5	21.3
	Опил	190	20.4	19.1
		210	24.1	23.0
		230	26.2	25.0
	МС (торф)	190	13.4	12.7
		210	16.7	15.7
		230	17.9	16.9
Торрефикация	Торф	190	21.8	20.7
		210	23.2	22.1
		230	20.5	19.4
	МС (опил)	230	19.7	18.4
		260	21.5	20.3
		290	24.0	23.1
	Опил	230	23.6	22.0
		260	24.1	22.6
		290	24.6	23.1
	МС (торф)	230	17.3	16.3
		260	15.6	14.8
		290	17.8	17.1
	Торф	230	20.9	19.9
		260	21.4	20.4
		290	22.3	21.3

шую (ВТС) и низшую (НТС) теплотворные способности полученных биоуглей.

При повышении температуры ГТК опила с 190 до 230°C теплотворные способности карбонизатов заметно возрастали: на 23% ВТС и на 24% НТС (табл. 4). Наибольшие значения этих показателей (ВТС 26.2 МДж/кг, НТС 25 МДж/кг) наблюдали у карбонизата, полученного при 230°C. В противоположность гидротермальной обработке, торрефикация опила в жестких температурных условиях (290°C) не приводила к такому же

эффекту: торрефикат имел следующие характеристики – 24.6 МДж/кг ВТС, 23.1 МДж/кг НТС.

Биоугли, полученные из торфа, характеризовались меньшим значением теплотворных способностей (табл. 4), что может быть связано с большей зольностью материала и отсутствием гемицеллюлоз – наиболее термически нестабильных структурных компонентов биомассы.

В качестве небольшого заключения к этой части работы можно отметить, что торрефикаты отличаются несколько меньшей калорийностью, чем карбонизаты, полученные из того же вида биомассы. Теплотворные способности биоуглей, полученных из модельных смесей как торрефикацией, так и методом ГТК, имеют более низкую калорийность, чем у биоуглей, полученные из реальных видов биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальная карбонизация и торрефикация – перспективные низкотемпературные процессы получения биоуглей из биомассы различных стадий углефикации: неуглефицированного (опил) или гумифицированного (торф) сырья.

Изучение влияния межмолекулярных взаимодействий структурных компонентов биомассы позволяет оценить наличие аддитивного эффекта при термическом преобразовании, а также в последующем предсказать поведение сырья при его низкотемпературной обработке на основании структурного анализа.

Было установлено, что гидротермальная карбонизация оказывает большее влияние на превращение биомассы, по-видимому из-за большей чувствительности полисахаридов к гидролизу, протекающему на первой стадии процесса. Теплотворные способности биоугля, полученного методом ГТК при более мягких температурных условиях, были выше, чем при использовании торрефикации.

Сравнение биоуглей, полученных из модельных смесей структурных компонентов разных видов биомассы, с биоуглями, полученными обработкой реальной биомассы, позволяет сделать вывод о взаимном влиянии структурных компонентов, в частности целлюлозы и лигнина, снижающих степень их деполимеризации при термической обработке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00862 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadaka S., Sharara M., Ashworth A., Keyser P., Allen F., Wright A.* // *Energies*. 2014. V. 7. P. 548.
2. *Gielen D., Boshell F., Saygin D., Bazilian M.D., Wagner N., Gorini R.* // *Energy. Strateg. Rev.* 2019. V. 24. P. 38.
3. Стратегическая программа исследований по биоэнергетике (Редакция 6, переработанная и дополненная). Технологическая платформа “Биоэнергетика”. Москва, 2021. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.tp-bioenergy.ru/upload/file/spi_bioenergy_2021.pdf (дата обращения 10.08.2022)
4. *Al-Rumaihi A., Shahbaz M., McKay G., Mackey H., Al-Ansari T.* // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 2022. V. 167. P. 112715.
5. *Chi N.T.L., Anto S., Ahamed T.S., Kumar S.S., Shanmugam S., Samuel M.S., Mathimani T., Brindhadevi K., Pugazhendhi A.* // *Fuel*. 2021. V. 287. P. 119411.
6. *Meyer S., Glaser B., Quicker P.* // *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45 P. 9473.
7. *Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadili A.* // *Energy. Convers. Manag.* 2008. V. 49. P. 3666.
8. *Zaichenko V.M., Knyazeva M.I., Krylova A.Y., Krysanova K.O., Kulikov A.B.* // *Solid Fuel Chem.* 2019. V. 53. P. 159–165. [Химия твердого топлива, 2019, № 3, с. 34. <https://doi.org/10.1134/S0023117719030125>] <https://doi.org/10.3103/S036152191903011X>
9. *van der Stelt M.J.C., Gerhauser H., Kiel J.H.A., Ptasinski K.J.* // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. P. 3748.
10. *Chen W.-H., Peng J., Bi X.T.* // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 2015. V. 44. P. 847.
11. *Wang R., Liu S., Xue Q., Lin K., Yin Q., Zhao Z.* // *Renew. Energy*. 2022. V. 183. P. 575.
12. *Kambo H.S., Dutta A.* // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 2015. V. 45. P. 359.
13. *Wang Y., Qiu L., Zhu M., Sun G., Zhang T., Kang K.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 5535.
14. *Roy P., Dutta A., Gallant J.* // *Energies*. 2018. V. 11. P. 2794.
15. *Sharma H.B., Dubey B.K.* // *Waste. Manag.* 2020. V. 118. P. 521.
16. *Chen D., Gao A., Cen K., Zhang J., Cao X., Ma Z.* // *Energy. Convers. Manag.* 2018. V. 169. P. 228.
17. *Krysanova K.O., Krylova A.Y., Pudova Y.D., Kulikova M.V.* // *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. P. 306–311. [Химия твердого топлива, 2021, № 5, с. 38. <https://doi.org/10.31857/S0023117721050030>] <https://doi.org/10.3103/S0361521921050037>
18. *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C.* // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1781.
19. *Liu Q., Luo L., Zheng L.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. V. 19. P. 335.

20. *Funke A., Ziegler F.* // Biofuels, Bioprod. Biorefining. 2010. V. 4. P. 160—.
21. *Reza M.T., Lynam J.G., Uddin M.H., Coronella C.J.* // Biomass and Bioenergy. 2013. V. 49. P. 86—.
22. *Leijenhorst E.J., Wolters W., van de Beld L., Prins W.* // Fuel Process. Technol. 2016. V. 149. P. 96.
23. *George A., Morgan T.J., Kandiyoti R.* // Energy & Fuels. 2014. V. 28. P. 6918.
24. *Shrestha B., le Brech Y., Ghislain T., Leclerc S., Carré V., Aubriet F.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 6940.
25. *Hilbers T.J., Wang Z., Pecha B., Westerhof R.J.M., Kersten S.R.A., Pelaez-Samaniego M.R., et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 114. P. 197.
26. *Dufour A., Castro-Díaz M., Marchal P., Brosse N., Olcese R., Bouroukba M., et al.* // Energy & Fuels. 2012. V. 26. P. 6432.
27. *Khan A.A., de Jong W., Jansens P.J., Spliethoff H.* // Fuel Process. Technol. 2009. V. 90. P. 21.
28. *Yadav K., Tyagi M., Kumari S., Jagadevan S.* // Bio. Energy. Res. 2019. V. 12. P. 1052.

УДК 537.311.32

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЧЕШУЙЧАТОГО ГРАФИТА В КАЛИБРОВКЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2023 г. А. А. Ершов^{1,2,*}, А. В. Дмитриев^{3,**}

¹ФГБУН Институт математики и механики УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

³Челябинский государственный университет, 454001 Челябинск, Россия

*e-mail: ale10919@yandex.ru

**e-mail: avdm@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Для специально изготовленных модельных материалов на основе узких фракций порошков чешуйчатого графита и размолотого пирографита с пластинчатыми частицами произведено определение размера блоков мозаики вдоль слоев графита (т.е. среднего диаметра кристаллитов в базисной плоскости) двумя методами. Первый метод заключается в вычислении размеров блоков мозаики по минимуму температурной зависимости электропроводности с помощью эмпирической закономерности Мэзона; второй метод на основе математического моделирования использует значения магнетосопротивления углеродных материалов при температурах 80 и 300 К. Показано соответствие вычисленных по этим методам размеров блоков мозаики вдоль слоев графита в рассмотренных материалах. Определена поправка на пластинчатую форму кристаллитов графита для вычисления размеров блоков мозаики в перпендикулярном слое графита направлении по уширению пика 002 на дифрактограмме.

Ключевые слова: *явнокристаллический природный графит, терморасширенный графит, поликристаллический графит, цепочечная модель проводимости, формула Шерера, удельное электрическое сопротивление, магнетосопротивление, размер блоков мозаики*

DOI: 10.31857/S0023117723040035, EDN: OMJNCS

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы на основе коксов широко используются в промышленности и имеют в основе кристаллической структуры графитовые сетки, упакованные в пакеты. Характеристику структуры коксов и ее изменение при термической обработке проводят с использованием инструментальных методов [1–3]. Общее описание кристаллической структуры углеродных материалов первоначально проведено с использованием результатов таких инструментальных методов, как порометрия и рентгеноструктурный анализ. Для построения модели упаковки кристалликов в углеродных материалах Франклин использовала вычисленные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и пор [4]. При расчете размеров ОКР по уширению линии 002 применяют формулу Шерера:

$$D = A\lambda / (H_{FWHM} \cos \theta), \quad (1)$$

где D — размер ОКР, нм; λ — это длина волны рентгеновского излучения, нм; H_{FWHM} — это ши-

рина линии (в единицах 2θ) на половине высоты максимума при угле дифракции θ . Безразмерная величина фактора формы A принята равной 0.89 для линии 002 и 1.84 для линии 110. Для исследования были использованы коксы, полученные из различных размягчающихся при деструкции углеводородов, включая сахар и коксовые остатки перегонки природных углеродных материалов. Термообработка до температур выше 2500°C показала, что в результате получают как материалы со структурой трехмерно упорядоченного графита, так и не переходящие в трехмерно упорядоченный графит. Размеры кристалликов в направлениях параллельно и перпендикулярно графитовых слоев у выделенных двух видов коксов различаются, и эти различия связаны со способностью к трехмерному упорядочению, или графитации. Для неграфитируемого сахарного кокса слой графита имеют длину 1.8 нм, анизометрия ОКР составила 2.4 при числе слоев 2.1. Для графитируемого нефтяного кокса при длине слоев 2.2 нм анизометрия ОКР равна 1.6 при числе сло-

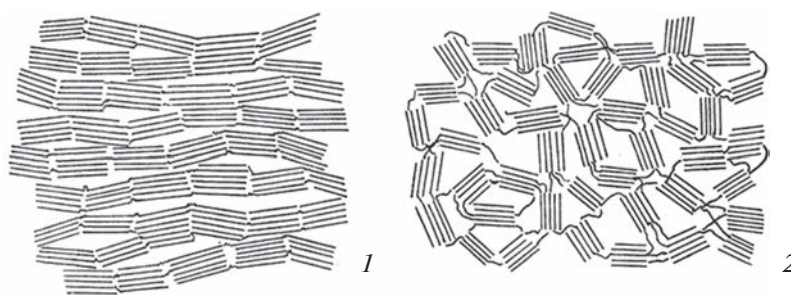


Рис. 1. Структура углеродных материалов по Франклин: 1 — неграфитируемые, (слева), 2 — графитируемые (справа).

ев, равном 4.1. Различие неграфитируемой и графитируемой структур было объяснено различием в упаковке соответствующих размерам ОКР кристалликов, прочно скрепленных перекрестными углерод-углеродными связями. По результатам вычислений размеров ОКР структура этих двух различных коксов схематично представлена пластинками в виде пакетов из графитовых плоскостей на рис. 1. В типичном неграфитирующемся сахарном коксе пластинчатые кристаллики образуют замкнутые соты. Это обеспечивает образование микропор, но препятствует укрупнению кристалликов. Для графитируемой структуры нефтяного кокса сделан вывод, что кристаллики расположены с ориентацией плоскостей в одном направлении. Скрепления кристалликов по плоскостям графита по модели Франклин для графитирующихся и неграфитирующихся структур (рис. 1) не рассматриваются. Модель Франклин использована для характеристики структуры искусственных графитов с использованием температурной зависимости электропроводности и теплопроводности. Важные результаты были получены для искусственного графита на основе изотропного кокса. При исследовании температурной зависимости удельного электрического сопротивления (УЭС) было установлено [5], что между размером ОКР в параллельном слоям направлении L_a (нм) и температурой минимума $T_{\min}$ (К) на температурной зависимости УЭС имеется закономерность:

$$L_a = \frac{1}{\alpha T_{\min}^2}. \quad (2)$$

В формуле (2) величина α определена экспериментально как $14.3 \text{ нм}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Размер L_a меняли при проведении эксперимента увеличением температуры графитации от 2100 до 2900°C, что приводило к росту кристалликов от 50 до 130 нм. Математическая зависимость в уравнении (2) показывает на закономерности связи структуры искусственных графитов и электрофизических свойств. Соответствие между размерами ОКР и вычисленной длиной свободного пробега при рассеянии на границах кристалликов получено

для теплопроводности [6]. Для искусственного графита на основе изотропного кокса КНПС имеется совпадение вычисленных по формуле (2) размеров кристалликов в 80 нм, определенными по теплопроводности. Вычисленный для квази-монокристалла графита размер кристалликов составил 2 мк. Это соответствовало оценке размеров блоков мозаики в отожженном пирографите на основе измерений магнетосопротивления, а структура отожженного графита визуальна характеризуется как блочная монокристаллическая [7]. Но в анизотропном искусственном графите вычисленные по результатам измерения температурной зависимости удельного электрического сопротивления и теплопроводности размеры кристалликов в направлении текстурированности заготовок и в перпендикулярном направлении различались, составляя 220 и 100 нм соответственно [6]. Для анизотропных искусственных графитов различие в вычисленных размерах кристалликов оказалось не объяснимым при использовании структурной модели.

Более подходит для анализа протекания электрического тока в искусственном графите структурная модель пластинчатого поликристалла графита. За основу при разработке этой модели взята структура модельных материалов с наполнителем из порошка природного чешуйчатого графита. Отдельные чешуйки являются структурными элементами и имеют мозаичную структуру. В этой модели блоки мозаики образуют мелкий масштаб и соответствуют кристалликам в модели на основе определения размеров ОКР (см. рис. 1). Размеры чешуек природного графита являются структурными элементами в более крупном масштабе. Протекание электрического тока в модели пластинчатого поликристалла графита приближенно описывается при помощи цепочечной модели проводимости [8], которая удовлетворительно описывает влияние текстуры на удельное электрическое сопротивление и магнетосопротивление композиции на основе природного чешуйчатого графита, заготовки которой получены методом экструзии. Также цепочечная модель проводимости использована для расчета разме-

ров блоков мозаики по величине магнетосопротивления искусственного графита [8, 9]. Для вычисления использовано приближение преобладания контактного сопротивления в сопротивлении структурных элементов. Для калибровки вычислений использован искусственный графит в виде графитированных лабораторных образцов на основе кокса КНПС. Размеры блоков мозаики для материала на основе природного графита составляют приблизительно 2 мк при температуре измерения 300 К и 1.5 мк для 80 К. Для искусственного графита на основе игольчатого кокса размеры блоков мозаики значительно меньше, чем для материала на основе природного графита. Также результаты вычислений для температуры 300 К превышают измеренные при 80 К. Эти различия связаны с особенностью расчета в приближении преобладания контактного электрического сопротивления, поэтому для получения независимых от температуры измерения результатов было проведено математическое моделирование протекания электрического тока в проводящих цепочках по модели пластинчатого поликристалла графита. Полученные формулы использованы для вычисления температурной зависимости УЭС графита марки ГМЗ, изготавливаемого на основе изотропного кокса КНПС. При вычислениях принималось, что структура кокса КНПС образована структурными элементами, аналогичными чешуйкам природного графита, и структурные элементы имели блочную структуру, как и чешуйки природного графита.

Выделение структурных элементов в структуре коксов, аналогичных чешуйкам природного графита, затруднено тем, что для них анизотропия кристалликов, как и ОКР, невелика и составляет 3.5 [1]. При контакте кристалликов возможны несовпадения ориентаций в местах соединения плоскостей. Косые соединения позволяют протекание электрического тока вдоль плоскостей одного кристаллика с одной плоской грани структурных элементов на противоположную ей грань, поэтому для графита с пластинчатой формой кристалликов важно уточнить особенности проведения расчета размера ОКР в перпендикулярном слоям графита направлении при использовании формулы (1). Для этого удобно использовать материал на основе терморасширенного графита, полученный методом утолщения стенок сот слоями каменноугольного пека. Для такого материала толщина стенок сот определена равной 5.3 нм с помощью измерения толщины пакетов и числа слоев в пакетах с учетом объемных долей пекового кокса и ТРГ в составе материала [10]. Утолщение стенок сот каменноугольным пеком препятствует их слипанию, приводящему к образованию более толстого пакета слоев графита.

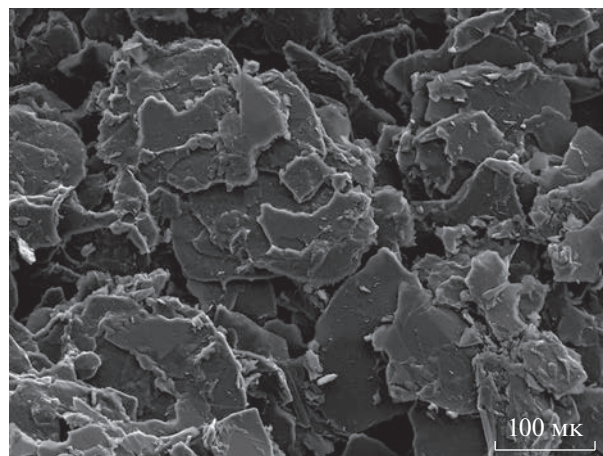


Рис. 2. Модельная композиция природный чешуйчатый графит – связующее каменноугольный пек.



Рис. 3. Графеновые нанопластинки, прослоенные каменноугольным пеком.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления модельных материалов использованы узкие фракции порошков чешуйчатого графита (материалы 1 и 2) и размолотого пирографита (материал 3) с пластинчатыми по форме частицами. Размер частиц наполнителя был выбран 0.16 ± 0.05 мм, и они являлись структурными элементами. Анизотропия частиц чешуйчатого графита определена отдельно и равна 16 для пирографита и 23 для чешуйчатого графита. Изготовление лабораторных заготовок модельных композиций описано в монографии [8]. Жидкий каменноугольный пек после смешения с наполнителем распределяется тонкими пленками по поверхности наполнителя, чешуйчатого графита или ТРГ (рис. 2 и 3). В качестве материалов на основе анизотропного и изотропного коксов использовали графит промышенных электродов на основе игольчатого кокса и лабораторные образцы на основе изотропного кокса КНПС. Для изотропного кокса размер кристал-

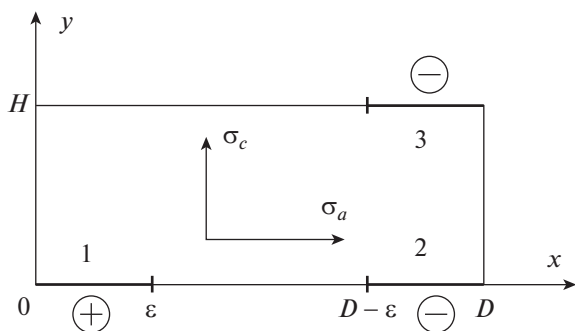


Рис. 4. Подключение кристалликов по одну сторону (1–2) или по противоположным (1–3) сторонам оснований.

ликов определяется по формуле (1) и его использовали как эталонный материал при проведении электрофизических исследований. Заготовки модельных материалов на основе природного графита, пирографита и кокса КНПС обжигали и графитировали в условиях производства графитированных электродов. Для электрофизических исследований использовали образцы, вырезанные размерами $40 \times 10 \times 3$ мм. Также для исследований были использованы образцы из электродного графита на основе игольчатого кокса, этот материал обозначен согласно названиям поставляющих фирм. Измерения удельного электрического сопротивления (ρ) и магнетосопротивления проводили по описанной в [8] методике.

Модельный материал на основе композиции терморасширенного графита с пеком изготавливали согласно методике, описанной в [8]. Терморасширенный графит получили на основе выпускаемого промышленностью окисленного серной кислотой природного чешуйчатого графита. Окисленный графит расширили термоударом при температуре нагрева выше 1000°C . Полученный порошок ТРГ состоял из вермикулитивных частиц насыпным весом 4 г/дм^3 . Его смешивали с расплавом каменноугольного пека до равномерного распределения расплава пека по поверхности стенок сот в частицах порошка ТРГ. Смесь окисляли кислородом воздуха для отверждения каменноугольного пека. Окисленную смесь размалывали в лабораторной шаровой мельнице. Полученный порошок использовали для прессования заготовок. В них сжатые стенки сот прослоены слоями окисленного пека, воздух между слоев был вытеснен при прессовании заготовок. Полученный компактный материал после измельчения использовали как порошок для рентгенографических исследований.

Для исследования микроструктуры использовали сканирующий микроскоп JEM 2010 и рентгеновский дифрактометр с цифровой записью интенсивности отраженных лучей. Анализ ли-

нии 002 проводили при помощи программы "ORIGIN 6.1" с аппроксимацией Гаусса и Лоренца.

Определение размера мозаичности в направлении параллельно слоям графита. Определение размера блоков мозаики в базисной плоскости пластинчатых кристалликов графита провели по величине свободного пробега носителей электрического заряда. Для калибровки использовали модельную композицию на основе кокса КНПС. При анализе протекания электрического тока в искусственном графите удобно использовать относительные величины, так как они не зависят от пористости. К ним относится магнетосопротивление, его измерение проводили при 80 и 300 К, при трех взаимно перпендикулярных ориентациях образца в магнитном поле. Суммированием этих трех величин получали полное магнетосопротивление $\Delta\rho/\rho$, величина которого в случае цепочечного подключения отдельных структурных элементов в проводящие цепочки соответствует магнетосопротивлению, определенному при направлении магнитного поля в перпендикулярном слоям графита направлении для каждого из звеньев цепочки. Локальные отклонения структурных элементов в проводящих цепочках от направления протекания электрического тока в материале практически не влияют на величину $\Delta\rho/\rho$. Схема электрического подключения структурных элементов как звеньев в проводящей цепочке приведена на рис. 4.

Для структурного элемента в двумерном приближении протекание электрического тока определяется величинами проводимости в параллельном σ_a ($\text{Ом}^{-1} \text{ нм}^{-1}$) и перпендикулярном σ_c ($\text{Ом}^{-1} \text{ нм}^{-1}$) слоям графита направлении и геометрией его подключения. К ней относятся следующие параметры: h — эффективная средняя толщина чешуйки (нм), d — эффективные средние длина и ширина чешуйки (нм), ϵ — эффективная ширина контактов (нм), P_3 — вероятность подключения чешуйки поликристалла графита по противоположным сторонам оснований, безразмерное произведение $KS(\epsilon)$ включает коэффициенты учета текстуры и пористости. Математическое моделирование позволило получить точное аналитическое решение для вычисления удельного электрического сопротивления материала, его температурной зависимости и магнетосопротивления [11, 12]. Для расчета использовали данные для электропроводимости квазимонокристалла графита в параллельном и перпендикулярном слоям направлении.

Обозначение l_b (нм) далее принято для размера блоков мозаики в параллельном слоям направлении. Здесь символ b соответствует отношению к блокам мозаики. Для слоистого кристалла графита оси обозначены в плоскости a и b , ось c в пер-

Таблица 1. Измеренные величины полного магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ для образцов искусственных графитов и вычисленные величины анизотропии ν , размера блоков мозаики l_b

№	Вид искусственного графита	$\Delta\rho/\rho$, %		Математическое моделирование		Преобладание контактного электрического сопротивления	
		80 К	300 К	ν	l_b , мк	l_b , 80 К	l_b , 300 К
1	ГР30, поперек оси структуры	140	30	13.58	2	1.465	1.9
2	ГР30, вдоль оси текстуры	150	33	17.42	1.31	2.12	—
3	ПГ-30	131	29	12.66	1.66	—	—
4	TORO Carbon	85.3	27.24	12.36	0.329	0.397	0.706
5	Union Carbide	66.9	22.7	8.68	0.312	0.274	0.312
6	Tokai Carbon	52	20.1	7.31	0.212	0.2	0.223
7	TORO Carbon	43.6	17.15	5.64	0.221	0.165	0.159
8	КНПС	33	15	4.89	0.127	0.1263	0.127

пендикулярном плоскости слоев направлении. Эти символы относятся к компонентам тензорных величин, и размеры ОКР параллельно и перпендикулярно текстуре обозначают с этими символами при использовании для измеряемой величины заглавных букв латинского алфавита.

Схема расчета размеров блоков мозаики с использованием математического моделирования была следующая. В [12] на основе цепочечной модели проводимости была выведена формула для размера l_b блоков мозаики:

$$l_b = \left[\frac{eH}{m^*v} \left(\Phi \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \times \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \times \left(1 + \nu^{-1} P_3 \ln^{-1} \left(\frac{d}{\varepsilon} \right) \sqrt{\eta} \right) + 1 \right)^2 - 1 \right)^{-0.5} - l_p^{-1} \right]^{-1}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона (Кл), m^* и v — эффективная масса (кг) и групповая скорость (нм/с) носителей заряда в базисной плоскости, H — напряженность магнитного поля (Тл), Φ — поправочный коэффициент на деформацию линий тока к пятнам контакта и магнетосопротивление поперек слоев графита, $\Delta\rho/\rho$ — измеряемое полное магнетосопротивление образца, ν — анизотропия чешуек, P_3 — доля чешуек, подключенных по противоположным сторонам основания, η — анизотропия чешуек, l_p — длина свободного пробега (нм) при рассеянии носителей заряда на фононах. Использовались следующие значения для данных величин. Величина H в экспериментах была равной 1 Тл, соответственно было вычислено $\frac{eH}{m^*v} = 5.82 \times 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$, поправочный коэффициент Φ был подобран равным 0.2 и 0.49 при 80 и

300 К, в качестве подходящей величины было использовано значение $P_3 \ln^{-1} \left(\frac{d}{\varepsilon} \right) = 0.18$, было использовано значение $\eta = 10000$ при $T = 80 \text{ К}$ и $\eta = 3500$ при $T = 300 \text{ К}$, l_p считалось равным 320 и 70 нм при температурах 80 и 300 К соответственно.

Обозначим зависимость l_b от температуры T по формуле (3) функцией $l_b(T)$. Из уравнения $l_b(80) = l_b(300)$ находилось неизвестное значение анизотропии ν . Подставляя найденную таким образом анизотропию ν в (3), были вычислены значения размеров блоков мозаики для различных образцов графита (табл. 1).

Для определения величины l_b использовали также формулу, полученную для приближения с преобладанием контактного сопротивления в общем удельном электрическом сопротивлении проводящих цепочек [8, 9], в виде

$$l_b = \left[\frac{eH}{m^*v} \left(\Phi \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} + 1 \right)^2 - 1 \right)^{-0.5} - l_p^{-1} \right]^{-1}. \quad (4)$$

В формуле (4) величины поправочных коэффициентов Φ определены отдельно и составляют 0.38 и 0.55 соответственно для 80 и 300 К. Их значения отличаются от величины поправочных коэффициентов, использованных при вычислении методом математического моделирования по формуле (3). Для калибровки использовали образцы, вырезанные из графитированных лабораторных заготовок, изготовленных на основе изотропного кокса КНПС. При этом размер блоков мозаики в базисной плоскости приравняли к размеру областей когерентного рассеяния, определенного по уширению пиков линии 110. По вели-

чине $\Delta\rho/\rho$ для всех образцов вычислены величины l_b и ν , с использованием формулы (3). Отдельно приведены вычисленные с использованием приближения контактного сопротивления величины l_b для 80 и 300 К.

Приведенные в табл. 1 данные по составу исследуемых материалов можно разделить на две группы. В группе модельных материалов (образцы 1, 2 и 3) у образца 2 самое большое значение $\Delta\rho/\rho$, что соответствует протеканию электрического тока параллельно оси текстуры заготовки [13]. У вырезанного в перпендикулярном оси текстуры заготовки направлении образца 1 величина $\Delta\rho/\rho$ незначительно меньше. Еще немного меньше $\Delta\rho/\rho$ у образца 3 на основе пирографита. В группе на основе нефтяных коксов наибольшее значение $\Delta\rho/\rho$ у образца 4 электродного графита из игольчатого кокса. У этого образца $\Delta\rho/\rho$ значительно, приблизительно в 2 раза меньше, чем у модельных материалов, из которых вырезаны образцы 1 и 3, и дополнительно снижается при переходе от игольчатого кокса, образцы 5, 6 и 7, к изотропному коксу образца 8. У образца 7 с наименьшим $\Delta\rho/\rho$ оно практически не намного больше, чем у образца 8 на основе кокса КНПС. Уменьшение $\Delta\rho/\rho$ приводит к снижению вычисленных величин l_b и ν . Следует отметить, что для образца 2 величина $\Delta\rho/\rho$ в направлении текстуры превышает $\Delta\rho/\rho$, определенное для образца 1. Соответственно вычисленные значения l_b у образца материала 2 превышают величину l_b образца 1. Различия можно отнести к применению для калибровки поправочных коэффициентов в формуле (4) величины $\Delta\rho/\rho$, измеренной у образца 8 на основе изотропного кокса КНПС. Изотропная структура кокса КНПС соответствует разориентации чешуек в направлении протекания электрического тока в образце 1, и менее соответствует для материала 2, когда все чешуйки ориентированы в направлении экструзии при изготовлении заготовок. Также есть различия в результатах вычислений ν материалов 1 и 2 (см. табл. 1). Эта величина отдельно определена методом световой микроскопии, она составляет 23 для чешуек графита и 16 для пластинчатых частиц размолотого пирографита. Соответствие этих величин определенным величинам ν , вычисленным на основе электрофизических измерений и приведенным в табл. 1, показывает применимость используемых для вычислений формул. Результаты вычисления l_b при использовании формул на основе преобладания контактного электрического сопротивления по порядку величин соответствуют результатам вычислений на основе физического моделирования. Но численные значения отличаются для этих двух разных видов расчета.

Для образца 2 значения l_b для температуры 80 К с использованием формулы (4) не получены при используемых поправочных коэффициентах. Также особенно заметно увеличение l_b для температуры измерения 80 К у образца 5 по величине, относительно измеренной величины при 300 К.

Определение размеров блоков мозаики в перпендикулярном слое графита направлении. Толщину стенок сот ТРГ при прямом измерении линейных величин определяют методом утолщения стенок. Для этого измеряют толщину пакетов и число слоев в них (рис. 2), по толщине слоя проводят расчет толщины графитовой пластинки при заданном соотношении объемов ТРГ и кокса утолщения стенок [10]. Полученная величина принята как эталонная при корректировке формулы (1). Общий вид дифрактограммы материала 1 показан на рис. 5 слева. Отдельно на рис. 5 справа показана аппроксимация функцией Гаусса линии 002 при помощи программы “Ориджн”, с выделением двух пиков, что соответствует двум фазам исследуемого композиционного материала. Острый пик линии 002 соответствует графиту ТРГ, сильно размытый пик окисленному пеку. Использование композитного материала позволило получить дифрактограммы на порошках, в частицах которых тонкие графитовые нанопластинки разделены слоями пека, что воспрепятствовало их слипанию. Разделение пиков обеспечило математическую обработку с программным вычислением H_{FWHM} , результаты для образцов, отобранных от трех различных заготовок, приведены в табл. 2. Отдельно по положению максимума пика 002 определили межплоскостное расстояние, результаты приведены в табл. 3. Аппроксимацию проводили в приближении Гаусса и Лоренца, различие между ними незначительное. Для расчетов по формуле (1) дополнительно используют поправочный коэффициент на форму кристалликов, обычно равный 0.89, что соответствует переходу от сферической формы кристалликов к огранке в форме куба. Для вычислений использовали выполненные программой “Ориджн” аппроксимации Гаусса и Лоренца, различие между ними невелико. При расчете ОКР окисленного пека разброс вычисленных значений увеличен, так как максимум сильно размыт, что влияет на результаты аппроксимации. Вычисленная по формуле (1) усредненная по трем образцам величина ОКР в результате усреднения аппроксимаций Лоренца и Гаусса составляет 29 нм, для окисленного пека ~1 нм. Толщина стенок пузырьков ТРГ, определенная методом утолщения графитовых нанопластинок слоями пека, составляет 5.3 нм [10]. Соответствие измеренной с использованием ПЭМ толщины стенок сот по формуле (1) обеспечивает введение дополнительной поправки, которая увеличивает расчетную величину

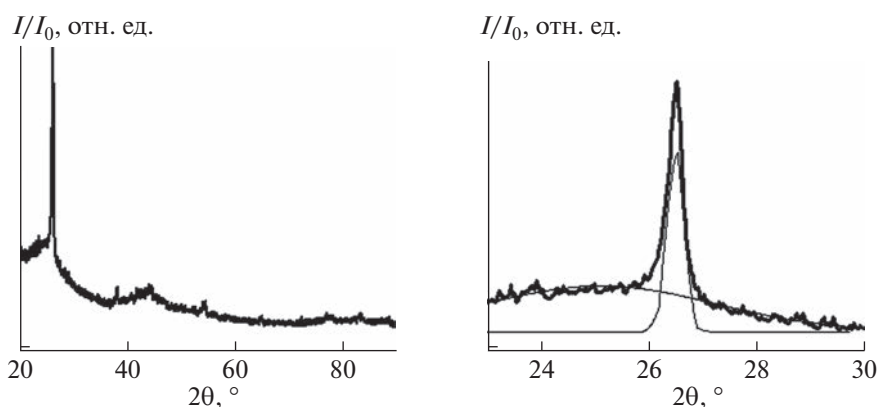


Рис. 5. Дифрактограмма и отдельно двойной пик линии 002 композиции природный графит — связующее.

ОКР в перпендикулярном слоям графита направлении в 5.5 раза. Для этого к поправочному коэффициенту $A = 0.89$ в формуле (1) нужно добавить множитель $A_p = 0.18$ как поправку на анизотрию сильно вытянутых нанопластинок — стенок сот ТРГ. Тогда формула (1) преобразуется к виду

$$D = AA_p \lambda / (H_{FWHM} \cos \theta). \quad (5)$$

Поправка A_p , определенная для стенок сот ТРГ, можно полагать, составляет верхнюю границу для кристалликов графита, так как она определена для случая очень большой анизотрии ОКР. При меньшей анизотрии ОКР A_p соответственно увеличится и будет в меньшей степени изменять величину, вычисленную по формуле (1). В окисленном пеке межслоевое расстояние относительно межслоевого расстояния в ТРГ увеличено (см. табл. 3). Структура окисленного пека состоит из полиароматических молекул, с учетом поправки молекулы не составляют отдельного слоя. Применительно к результатам определения размеров ОКР в коксах, приведенных в работе [4], учет поправки их снизит, можно полагать, до величин менее одного слоя, так как в сахарном коксе ОКР составляют 2 слоя, а в нефтяном 4 слоя. Соответственно ОКР в перпендикулярном слоям графита направлении можно отнести к фрагментам графитоподобных слоев при сохранении протяженности фрагментов, определенной по формуле (1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования применимости инструментальных методов использованы модельные материалы и коксы с изотропной и анизотропной структурами. При изготовлении материала на основе природного графита использовался порошок фракции с размерами частиц 0.16 ± 0.05 мм, поэтому в таких частицах возможны дефекты

структуры, проанализировать которые достаточно сложно. Для пирографита после размолла и отжига в печи промышленной графитации кристаллическая структура, можно полагать, менее дефектная. Величина полного магнетосопротивления у материала на основе отожженного пирографита немного меньше, чем у материала на основе природного графита. У образцов на основе природного графита вычисленный размер l_b превышает определенный для отожженного пирографита, что соответствует большей величине магнетосопротивления. Для материала на основе природного графита $\Delta\rho/\rho$ у образца 2 превышает определенное у образца 1. Размеры l_b в перпендикулярном текстуру направлении достигают 2 мк, и эта величина превышает определенную в параллельном текстуру направлении. Результаты вычислений l_b для модельных композиций по формулам (3) и (4) превышают 1 мк (см. табл. 1). Эти величины соответствуют определенным для отожженного пирографита с использованием измерений теплопроводности (2 мк) и электрофизическим методом (более 1 мк) в работах [6, 7]. Для образцов 1 и 2 вычисленные размеры l_b в параллельном текстуру направлении оказываются меньше, а v больше,

Таблица 2. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определенные по формуле (1) для фаз ТРГ и окисленного пека с использованием аппроксимации Гаусса и Лоренца

Номер образца	Размер ОКР для фазы ТРГ, нм		Размер ОКР для окисленного пека, нм	
	Гаусс	Лоренц	Гаусс	Лоренц
1	26.5	26.6	1.02	0.66
2	29.3	28.7	0.92	0.66
3	33.7	32.9	1.0	0.715
Среднее	29.83	29.4	0.98	0.68

Таблица 3. Размер межплоскостного расстояния d_{002} фаз в материале 1

Номер образца	d_{002} для фазы ТРГ, нм		d_{002} для окисленный пек, нм	
	Гаусс	Лоренц	Гаусс	Лоренц
1	0.336	0.336	0.369	0.383
2	0.3363	0.3363	0.373	0.378
3	0.3368	0.3368	0.375	0.381

что можно отнести к особенности используемого расчета по формуле (3), с калибровкой по изотропному графиту. Величина ν структурных элементов у модельных композиций несколько меньше анизотропии пластинчатых частиц у порошков природного графита и частиц размолотого пирографита, составляющих 23 и 16 соответственно [8]. Возможно, это связано с увеличенным сопротивлением более толстых пластинок пирографита и природного графита в проводящих цепочках.

Для игольчатых коксов, включая образцы 4–7, вычисленные по формуле (3), величины l_b и ν превышают определенные для образца 8 на основе изотропного кокса (табл. 1), что прямо связано особенностью их получения. Также размеры l_b у нефтяных коксов значительно меньше, чем l_b для графита в модельных композициях. Но наибольшая из измеренных величина ν в игольчатых коксах отличается не сильно от ν , определенной для модельных композиций. Этим структурные элементы игольчатых коксов походят на чешуйки природного графита и размолотого пирографита. Можно полагать, сплошные графитовые слои закладываются в процессе получения кокса с образованием трехмерно упорядоченного графита в результате графитации.

Обычно толщину стенок сот ТРГ определяют по результатам измерений общей поверхности, вычисляя присоединенный объем газа при выполнении условия заполнения молекулами газа однослойной кристаллической структуры на поверхности гексагонального графита. Для получения ТРГ в промышленности выпускается интеркалированный серной кислотой чешуйчатый графит. Полученный из него в результате термического удара порошок ТРГ считается эталонным. Определенная для него по адсорбции азота толщина стенок сот составляет 20 нм, или 60 слоев [14]. Можно полагать, что такое завышение толщины стенок сот ТРГ связано с использованием посадочной площадки для одной молекулы газа площадью в три гексагона [15]. Если расстояние между молекулами двумерного кристалла на поверхности базисной плоскости графита увеличить в два раза, то площадь посадочной площадки воз-

растет в 4 раза. Вычисленная при таком увеличении расстояния между молекулами толщина стенок сот ТРГ снизится до 5 нм, т.е. практически до величины, определяемой прямым методом при помощи утолщения стенок сот ТРГ и равной 5.3 нм [10]. Для ТРГ толщина стенок сот составляет нанометры, а длина стенок сот – микроны, поэтому анизометрию ОКР можно считать предельно большой, при этом полученное значение поправочного коэффициента в 5.5 раза является верхней границей. Анизометрия ОКР в процессе графитации нефтяных коксов возрастает от 2 до 3.5 по данным [1]. С учетом поправки оценка анизометрии ОКР соответственно увеличится. В частности, в перпендикулярном слоем направлении, после умножения на поправочный коэффициент верхней оценкой анизометрии ОКР в коксах будет ~10 после коксования и ~18 после графитации. В таких коксах из сильно анизометричных блоков мозаики сформированы анизометричные структурные элементы. Анизометрия структурных элементов в графитированных игольчатых коксах ненамного меньше анизометрии чешуек природного графита и размолотого пирографита. Вычисление этой величины на основе электрофизических измерений позволяет характеризовать микроструктуру текстурированных коксов в численном выражении.

ВЫВОДЫ

Для инструментальных методов использование природного чешуйчатого явно кристаллического графита и слоистого пирографита обеспечивает их калибровку для учета пластинчатой формы кристаллов графита в искусственном графите. Такие параметры структуры, как анизометрия ОКР, анизометрия структурных элементов и упаковка зерен кокса наполнителя в искусственном графите вместе с размерами блоков мозаики параллельно и перпендикулярно слоям, являются структурными параметрами искусственных графитов и их можно определить с использованием инструментальных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соседов В.П.* Свойства конструкционных материалов на основе углерода (справочник). М.: Металлургия, 1975. 336 с.
2. *Белавин В.В., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Котосонов А.С., Вялых Д.В., Молодцов С.Л.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 4. С. 694. [Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2006, vol. 103, no. 4, p. 604. <https://doi.org/10.1134/S1063776106100128>]
3. *Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Sorokin A.I., Kotosonov A.S.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. V. 5. № 1. P. 186.

4. *Franklin R.E.* // Proc. Royal Soc. London. 1951. V. 209. № 1097. P. 196. URL: <http://www.jstor.org/stable/98890>
5. *Mason I.B.* Proceeding of the fourth conference on carbon (Edited by Mrozowski). Oxford: Pergamon Press, 1960. 778 p. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90228-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90228-1)
6. *Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К.* // Заводская лаборатория. 1973. № 10. С. 1201.
7. *Klein C.A.* // J. Appl. phys. 1962. V. 33. № 11. P. 3338. <https://doi.org/10.1063/1.1931167>
8. *Дмитриев А.В.* Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов: монография. Челябинск: ЧГПУ, 2005. 198 с. URL: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_61515
9. *Дмитриев А.В.* // Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 17.
10. *Дмитриев А.В.* // ХТТ. 2013. Т. 47. № 6. С. 54. [Solid Fuel Chemistry, 2013, vol. 47, no. 6, p. 365. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060025> <https://doi.org/10.7868/S0023117713060029>
11. *Ершов А.А., Дмитриев А.В., Давлетов Д.Б.* // ХТТ. 2021. № 6. С. 41. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 6, p. 391. <https://doi.org/10.3103/S0361521921060069> <https://doi.org/10.31857/S0023117721060062>
12. *Дмитриев А.В., Ершов А.А.* // Математическое моделирование. 2020. № 1. С. 100. [Mathematical Models and Computer Simulations, 2020, vol. 12, № 5, p. 740. <https://doi.org/10.1134/S2070048220050051> <https://doi.org/10.20948/mm-2020-01-07>
13. *Soule D.E.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 3. P. 698. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.698>
14. *Chung D.D.L.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 554. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
15. *Celzard A., Mareche J.F., Furdin G.* // Carbon. 2002. V. 40. № 12. P. 2713. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00183-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00183-5)

УДК 550.4.02 + 502.42 + 504.54.062.4

МОБИЛЬНОСТЬ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОТХОДАХ ДОБЫЧИ УГЛЕЙ

© 2023 г. Хао Цзе^{1,*}, Е. М. Кочеткова^{1,**}, С. А. Эпштейн^{1,***}

¹ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”
(ФГАОУ ВО НИТУ “МИСИС”), 119049 Москва, Россия

*e-mail: haoj1127@yandex.ru

**e-mail: lizavetakochetkova@mail.ru

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

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 05.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Рассмотрены отечественные и зарубежные статические тесты для оценки воздействия минеральных отходов добычи и переработки углей на водные объекты при размещении отходов в отвалах или использовании в целях рекультивации. Приведены результаты статических тестов по ГОСТ Р 58914–2020 для трех проб минеральных отходов, отобранных на месторождениях каменного и бурого углей. Представленные отходы существенно различаются по минеральному и химическому составу, в том числе по содержанию серы. Показано, что высокое содержание в отходе серы, в том числе в водорастворимой форме, определяет низкое значение pH водной вытяжки. Это, в свою очередь, приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ и повышению мобильности макро- и микроэлементов.

Ключевые слова: уголь, выщелачивание, отходы добычи углей, макро- и микроэлементы, оценка воздействия на окружающую среду, мобильность, водорастворимые формы

DOI: 10.31857/S0023117723040047, EDN: OMJQGW

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет уголь остается востребованным энергоносителем. Согласно отчетам, опубликованным на сайте *International Energy Agency (IEA)* [1, 2], мировое потребление угля в 2021 г. составило 7929 млн т, из которых 5735 млн т было направлено на угольную генерацию. По данным, представленным на сайте Министерства энергетики Российской Федерации [3], в 2021 г. в стране было добыто 438.4 млн т углей. Негативной стороной высокого спроса на уголь является образование большого числа отходов. В 2017 г. в результате добычи углей было образовано 3598 млн т отходов, из которых 1892 млн т было размещено во внешних отвалах [4]. Сохранение и увеличение темпов добычи углей приводит к росту количества минеральных отходов добычи и переработки, что в свою очередь приводит к деградации существующего почвенно-растительного покрова, нарушению целостности естественных ландшафтов и сельскохозяйственных угодий, а также химическому загрязнению грунтовых вод и почвы [5, 6].

Воздействие минеральных отходов на состояние поверхностных и подземных вод определяет-

ся мобильностью входящих в состав отходов макро- и микроэлементов, т.е. их способностью переходить в водорастворимые формы при контакте с водой. Процессы вымывания из отходов макро- и микроэлементов часто называют выщелачиванием.

Изучению механизмов выщелачивания отходов добычи углей посвящено большое количество исследований. В работах [7–9] показано, что воздействие климатических и техногенных факторов может привести к миграции таких элементов, как Cd, Co, Mg, Mn, Ni, Pb, S и Zn из толщи отходов и увеличению степени химического загрязнения почв и грунтовых вод районов добычи углей. Наличие окислительной атмосферы и влаги закономерно приводит к изменению состава отходов и переходу потенциально опасных соединений в водорастворимую форму [10–12].

Для прогнозирования поведения отходов в части их возможного выщелачивания используют статические тесты, отличающиеся экспрессностью и простотой выполнения [7]. Суть статических тестов заключается в одноступенчатой статической экстракции исследуемого образца фиксированным объемом элюента, как правило

воды, и последующей оценке риска перехода потенциально опасных соединений в водорастворимую форму [13, 14].

В Российской Федерации для проведения статических тестов отходов добычи, переработки и сжигания углей разработан ГОСТ Р 58914–2020 “Топливо твердое минеральное. Определение выхода и состава водорастворимых форм веществ”. В зарубежной практике наибольшее распространение получили европейские и американские стандарты, подробно рассмотренные в работе [13].

Наиболее полно оценить риск миграции в водные объекты экологически значимых элементов, содержащихся в отходах добычи и переработки углей, позволяют тесты, основанные на многоступенчатой экстракции. В таких тестах в качестве элюента используется широкий диапазон реагентов, что позволяет точно установить условия, при которых концентрация выделившихся элементов будет наибольшей [11, 15, 16].

В статических тестах риски миграции потенциально опасных макро- и микроэлементов в окружающую среду оценивают на основе сопоставления концентраций элементов, выделившихся в результате экстракции, с предельно допустимыми концентрациями, установленными в различных санитарно-гигиенических стандартах [14]. В Российской Федерации при оценке воздействия отходов на окружающую среду определяют водно-миграционный показатель (СП 2.1.7.1386-03 Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления), который рассчитывают как отношение концентрации i -го элемента в водной вытяжке к их предельно допустимой концентрации (ПДК) в водах определенного назначения. Значение полученного ориентировочного водно-миграционного показателя (ОВМП_Е) для отдельных элементов используют для оценки класса опасности отходов с точки зрения их влияния на поверхностные и подземные воды.

В статье рассмотрены результаты статического теста по ГОСТ Р 58914–2020 для трех отходов добычи каменного и бурого углей, существенно различающихся по минеральному и химическому составу. На основании результатов исследования выявлены потенциальные загрязнители водных объектов при размещении таких отходов в отвалах и использовании для рекультивации.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы пород были отобраны на двух угольных месторождениях открытой добычи углей. Пробы У1 и У2 были отобраны на Березовском месторождении бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Пробу У1 отбирали от подстилающей уголь-

ный пласт породы. Породы вскрыши на Березовском месторождении отбирали по всей мощности на пяти отдельных вскрышных уступах. Для исследования использовали вскрышную породу, отобранную на пятом (нижнем) уступе. Выбор этой пробы для исследования был обоснован результатами предварительного опробования по содержанию в пробах серы. Отбор проб производили от предварительно зачищенной поверхности.

Проба У3 была отобрана после буровзрывных работ по вскрыше на Ургальском угольном месторождении Буреинского бассейна.

Отобранные пробы отходов (крупностью менее 3 мм) были помещены в герметичную тару, исключаящую их окисление при хранении. Для проведения исследований пробы были доведены до воздушно-сухого состояния, после чего измельчены до аналитической крупности менее 0.2 мм.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение минерального и элементного состава исследуемых проб. Минеральный состав исследуемых проб и их элементный состав по основным золообразующим элементам определяли методами рентгеновского дифракционного и рентгенофлуоресцентного анализа. Измерения проводили на аналитическом комплексе *ARL 9900 Workstation IP3600*, в котором реализована комбинированная конструкция “рентгенофлуоресцентный спектрометр с верхним расположением трубки + θ – θ дифрактометр”. Идентификацию минеральных фаз выполняли с использованием базы данных *ICDD PDF-2* и программного пакета *Crystallographica Search-Match*. Долю рентгеноаморфных минеральных фаз рассчитывали как разность между исходной площадью дифрактограммы и площадью реконструированной дифрактограммы всех кристаллических фаз. Для исследований пробы отходов дополнительно измельчали до крупности менее 63 мкм. Измерения проводили на исходных пробах отходов, без их предварительного озоления.

Дополнительно в пробах отходов определяли содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) по РД 34.09.603–88 “Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями”. Суть метода заключается в проведении последовательных стадий деминерализации пробы соляной кислотой, высушивании при $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ и прокаливании при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ отфильтрованного остатка до постоянной массы.

Для определения в отходах содержания фтора, хлора, ртути, серы использовали пробы аналитической крупности (менее 0.2 мм). Пробы перед анализом кондиционировали на воздухе до воздушно-сухого состояния. Для определения в от-

ходах содержания влаги (W , %) представительную часть воздушно-сухой пробы (ориентировочно 1 г), взвешивали с точностью до 0.0001 г в предварительно взвешенном бюксе, и помещали в сушильный шкаф, нагретый до температуры 105–110°C. Фиксировали изменение массы пробы каждый час до ее стабилизации. Полученное значение содержания влаги использовали для пересчета содержания элементов на сухое состояние проб отходов. Содержание в отходах серы определяли аналогично ГОСТ 32465–2013 (ISO 19579:2006) “Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектроскопии”; фтора аналогично инструкции НСАМ 188-Х, 189-Х “Ионометрическое определение фтора в минеральном сырье”; хлора по ГОСТ Р 59013 “Топливо твердое минеральное. Определение содержания хлора”; ртути – по ГОСТ Р 59176 “Топливо твердое минеральное. Определение содержания ртути на основе прямого сжигания”.

Для определения других элементов пробу аналитической крупности подвергали озолению в муфельной печи *SNOL 7.2/900* при $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$ по следующей схеме: пробу в предварительно взвешенном тигле помещали в муфельную печь при комнатной температуре, после чего ее равномерно повышали до 500°C в течение 60 мин. Обработку заканчивали по результатам определения массы пробы после ее полной стабилизации.

Определяли остаток после озоления пробы (A_{500}^d , %) с учетом содержания в ней влаги.

Расчет показателя (A_{500}^d) производили по формуле:

$$A_{500}^d = \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) \left(\frac{100}{100 - W} \right),$$

где m_1 – масса пустого тигля, г; m_2 – масса тигля с навеской пробы, г; m_3 – масса тигля с озоленной пробой, г; W – содержание в пробе влаги, %.

После озоления пробу переводили в раствор путем обработки смесью плавиковой, азотной и соляной кислот. В полученном растворе определяли концентрацию элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (*ICP-AES*) на приборе *ICAP 7200 Thermo* с аксиальным обзором плазмы. Полученные значения пересчитывали на сухое состояние отходов с учетом величины A_{500}^d .

Определение выхода и состава водорастворимых форм веществ в отходах. Выход водорастворимых форм веществ из отходов и содержание макро- и микроэлементов в полученных водных вытяжках определяли по ГОСТ Р 58914–2020. Суть метода заключается в экстракции пробы бидистиллированной водой при соотношении твердого вещества к жидкому 1 : 50 и последующем определе-

нии в полученной водной вытяжке концентрации водорастворимых форм макро- и микроэлементов. Выход водорастворимых веществ определяли по массе сухого остатка, полученного после упаривания аликвоты водной вытяжки. Концентрацию макро- и микроэлементов в водной вытяжке определяли на отдельных аликвотах в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 58914–2020: фтор – ПНД Ф 14.1:2:3.173-2000 “Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-ионов в сточных, природных поверхностных и подземных водах потенциометрическим методом”; остальные элементы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (*ICP-AES*) на приборе *ICAP 7200 Thermo*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Минеральный и химический состав исследуемых проб. В табл. 1–3 представлены результаты определения минерального и химического состава исследуемых проб.

Исследуемые отходы существенно различаются по минеральному составу (табл. 1). В составе пробы У1 преобладают кварц и алюмосиликаты, суммарное содержание которых составляет 78%. Минеральный состав пробы У2 более разнообразен: в нем помимо алюмосиликатов и кварца (суммарно – 65%) присутствуют железо- и серосодержащие минералы в виде гипса и ярозита. Состав пробы У3 существенно отличается от У1 и У2. В этой пробе наряду с кварцем и алюмосиликатами (суммарно – 70%) присутствуют карбонатные породы в виде доломита и сидерита. Наибольшее содержание рентгеноаморфной минеральной фазы обнаружено в составе пробы У2, наименьшее – в У1.

Результаты РФА и *ICP-AES* (табл. 2) показали, что выбранные для исследования пробы различаются по содержанию основных золообразующих элементов. Проба У1 характеризуется наибольшим содержанием алюминия и титана, а также минимальным содержанием кальция, железа, калия, магния, натрия, фосфора, кремния и серы. Содержание в отходах кремния в целом сопоставимо и находится в диапазоне от 28.6 до 31.06%. Проба У2, имеющая наиболее разнообразный минеральный состав, характеризуется максимальным содержанием кальция, железа, магния, фосфора и серы (1.6%), а также минимальным содержанием алюминия. Вскрышная порода У3 характеризуется наибольшим содержанием кремния, натрия и калия. Повышенное содержание в пробе У3 натрия и калия обусловлено, по всей видимости, наличием в ее составе значительного количества альбита и ортоклаза. Содержание ор-

Таблица 1. Результаты рентгеновского дифракционного анализа исследуемых проб

№ пробы	Фаза	Состав	Массовая доля, %
У1	Кварц	SiO ₂	41.02
	Мусковит	KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4.68
	Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	32.33
	Рентгеноаморфная минеральная фаза	—	21.97
У2	Кварц	SiO ₂	37.79
	Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	8.20
	Мусковит	KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4.94
	Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	2.39
	Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	11.94
	Гипс	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	3.69
	Ярозит	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	1.00
	Рентгеноаморфная минеральная фаза	—	30.04
У3	Кварц	SiO ₂	36.47
	Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	18.14
	Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	2.59
	Мусковит	KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	5.25
	Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	6.08
	Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3.95
	Сидерит	FeCO ₃	2.41
	Рентгеноаморфная минеральная фаза	—	25.11

ганического углерода (C_{орг}) в пробах находится в диапазоне 2.4–5.8%.

В табл. 3 представлены результаты определения валового содержания в отходах микроэлементов.

Содержание в исследуемых пробах основных микроэлементов в целом соответствует значениям кларков этих элементов в верхней части земной коры [17, 18]. В пробе У2 отмечено превышение содержания лития, фтора и мышьяка относительно соответствующих кларков.

Состав пробы У2 отличается более высоким содержанием таких элементов, как мышьяк, барий, хром, фтор, хлор, литий, никель, стронций и цинк по сравнению с пробами У1 и У3. В пробе У3 отмечено минимальное содержание диагностируемых элементов, а проба У1 отличается более высоким содержанием меди по сравнению с остальными отходами.

Выход и состав водорастворимых форм веществ из отходов. На рис. 1, 2 представлены результаты определения выхода водорастворимых форм веществ из отходов и значения pH водной вытяжки, полученной в соответствии с ГОСТ Р 58914–2020. Пробы У1 и У3 отличаются достаточно низким содержанием в своем составе водорастворимых форм веществ (0.3 и 0.1% соответственно), в то время как соответствующий показатель для пробы У2 составил 4.3%. Показатель кислотности pH для водных вытяжек из проб У1 и У3 близок к нейтральной среде, а для водной вытяжки из пробы отхода У2 pH составляет 3.6 ед., что обусловлено, по всей видимости, высоким содержанием общей серы и ее водорастворимой формы в пробе (табл. 4).

В табл. 4 представлены данные о содержании в исследуемых отходах водорастворимых форм макро- и микроэлементов. Данные, приведенные в табл. 4, рассчитывали на основании результатов

Таблица 2. Содержание в пробах золообразующих элементов по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и ICP-AES

Элемент	№ пробы		
	У1	У2	У3
Содержание элементов в пробах отходов, %			
Na	0.06 (0.06)	0.49 (0.71)	1.25 (1.2)
Mg	0.31 (0.25)	0.94 (0.67)	0.58 (0.41)
Al	13.10 (11.3)	7.94 (6.1)	10.00 (6.3)
Si	28.60	29.40	31.06
P	0.02 (0.01)	0.32 (0.30)	0.04 (0.04)
S	0.15 (0.03)	1.56 (1.6)	0.35 (0.04)
K	1.41 (1.5)	2.07 (2.1)	3.43 (2.7)
Ca	0.15 (0.14)	1.62 (1.0)	1.09 (0.58)
Ti	0.67 (0.73)	0.61 (0.59)	0.33 (0.25)
Mn	0.02 (0.01)	0.05 (0.03)	0.03 (0.03)
Fe	0.72 (0.60)	4.33 (3.9)	2.04 (1.6)
Дополнительные характеристики проб			
$C_{\text{орг}}$	4.4	2.4	5.8
A_{500}^d	92.6	93.4	92.3
W	1.3	5.0	0.9

Примечание. В скобках указано содержание элементов (на сухое состояние), определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), а также содержание серы (на сухое состояние), определенное по ГОСТ 32465–2013.

определения концентраций макро- и микроэлементов (в мг/дм³) в водных вытяжках (табл. 5). Содержание водорастворимой формы элемента в водной вытяжке (в мкг/г) рассчитывали по формуле:

$$\frac{CV}{m} \times 1000,$$

где C — измеренная концентрация элемента в водной вытяжке, мг/дм³; V — объем водной вытяжки, дм³; m — масса пробы, взятой для анализа, в пересчете на сухое состояние, г; 1000 — пересчет мг в мкг.

В настоящей работе масса пробы (m) составляла 10 г, а объем водной вытяжки (V) — 0.5 дм³.

Массовую долю водорастворимой формы элемента в пробе отходов рассчитывали по формуле:

$$\frac{X_{\text{вр}}}{X_{\text{общ}}} \times 100,$$

Таблица 3. Содержание микроэлементов в пробах

Элемент	Содержание элементов (мкг/г) в пробах			Кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры, мкг/г [17, 18]
	У1	У2	У3	
Li	<5.5	135	40	5–56
Be	1.1	1.6	2.4	1.3–3.8
B	31	29	7.6	9.2–47
F	333	1061	441	500–720
Cl	122	160	13	100–1500
V	63	98	44	53–121
Cr	41	66	29	34–92
Ni	4.3	29	9.6	18.6–50
Cu	39	26	13	14–47
Zn	12	80	75	51–83
Ga	23	12	15	4–19
As	1.7	18	8.2	1.5–11
Sr	59	167	112	230–350
Mo	<1.7	1.3	1.3	0.6–1.56
Cd	<0.12	0.54	0.39	0.06–0.64
Ba	39	52	11	510–1070

где $X_{\text{вр}}$ — содержание водорастворимой формы элемента в водной вытяжке, мкг/г; $X_{\text{общ}}$ — общее содержание элемента в пробе отходов, мкг/г.

При расчете массовой доли водорастворимых форм элементов в пробе отходов использовали результаты определения общего содержания элементов в пробе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), а общего содержания серы по ГОСТ 32465–2013.

Вскрышная порода У2 отличается наибольшим содержанием водорастворимых форм различных элементов, таких как кальций, магний, стронций, марганец, кобальт и цинк. Несмотря на высокое валовое содержание меди в пробе У1 (39 мкг/г), ее водорастворимая форма составляет 3.0%. При этом в пробе У2 содержание водорастворимой формы меди составляет 18.9%.

Высокое содержание в составе пробы У2 водорастворимых форм элементов обусловлено в первую очередь низким значением pH водной

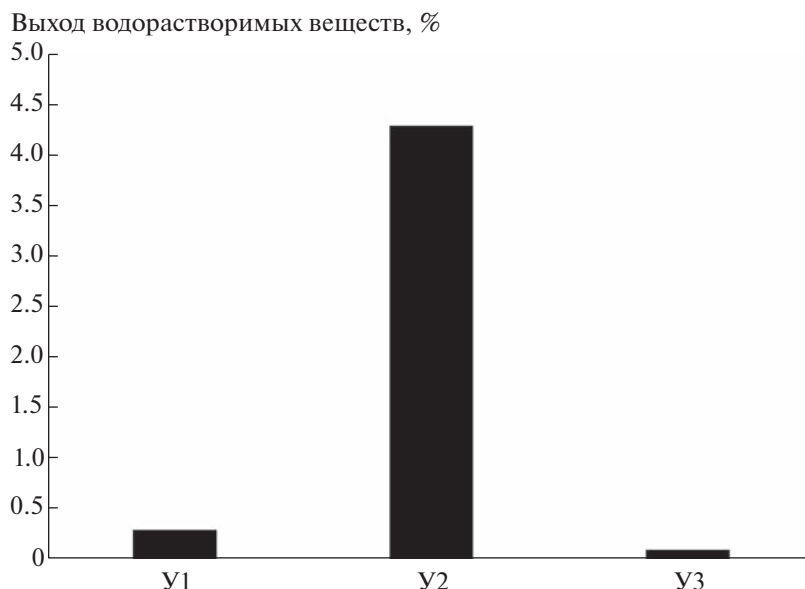


Рис. 1. Выход водорастворимых веществ из отходов.

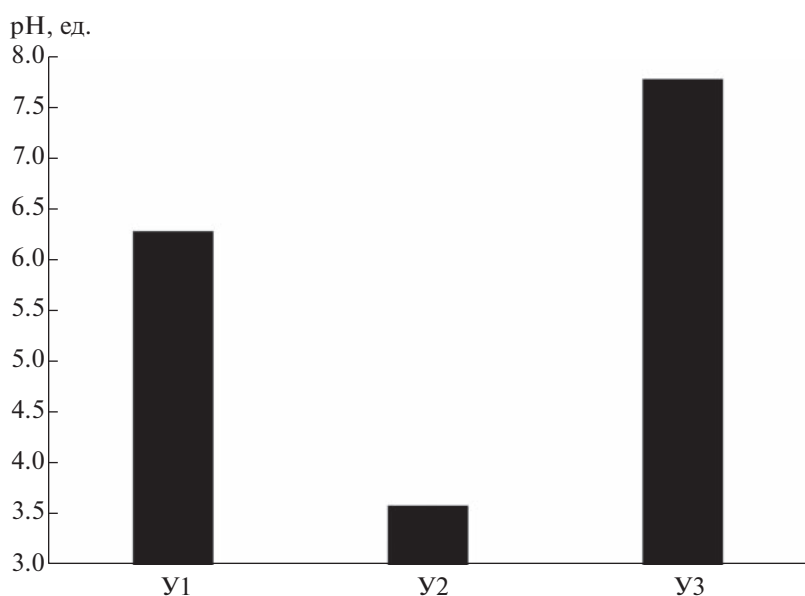


Рис. 2. pH водной вытяжки из отходов.

вытяжки из этого отхода. Хорошо известно, что потенциал выщелачивания макро- и микроэлементов, в том числе потенциально опасных, в значительной степени зависит от значения pH: чем выше кислотность водной вытяжки, тем больше вероятность повышения мобильности водорастворимых форм элементов [16, 19].

Проба У1 отличается высоким содержанием водорастворимого натрия. Для пробы У3 характерно более высокое, чем в пробах У1 и У2 содержание водорастворимых форм молибдена и ба-

рия, содержание остальных элементов составляет не более 2% от их валового содержания в отходе.

Полученные данные позволяют оценить потенциальные загрязнители в каждом из представленных отходов. В табл. 5 показаны концентрации элементов в водных вытяжках и показатели ОВМП_Е по отдельным элементам.

Результаты, представленные в табл. 5, показывают, что потенциальным загрязнителем водных объектов для отхода У1 является медь, ОВМП_Е которой составляет 23.0 ед. Все остальные эле-

Таблица 4. Содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов в водной вытяжке (мкг/г) и их массовая доля (%) от общего содержания в отходах

Элемент	№ пробы					
	У1		У2		У3	
	содержание водорастворимой формы					
	в водной вытяжке, мкг/г	от общего содержания в отходах, %	в водной вытяжке, мкг/г	от общего содержания в отходах, %	в водной вытяжке, мкг/г	от общего содержания в отходах, %
Li	<0.12	<2.2	2.1	1.5	<0.17	<0.4
Na	91	16.5	20	0.3	19	0.2
Mg	30	1.2	918	13.7	82	2.0
Al	25	0.02	592	1.0	18	0.03
P	0.55	0.4	7.1	0.2	0.01	0.002
S	103	34.5	6077	37.3	8.1	2.0
K	123	0.8	88	0.4	123	0.5
Ca	126	9.3	4251	42.0	285	4.9
Ti	0.92	0.01	<0.31	<0.01	0.22	0.01
V	0.19	0.3	0.05	0.1	0.004	0.01
Cr	0.03	0.1	0.44	0.7	0.01	0.03
Mn	0.24	0.4	160	48.9	0.59	0.2
Fe	4.4	0.1	405	1.0	3.8	0.02
Co	<0.01	<1.0	6.3	39.2	0.01	0.2
Ni	0.06	1.4	12	40.2	0.09	0.9
Cu	1.2	3.0	4.9	18.9	<0.29	<2.3
Zn	1.6	13.5	32	39.5	<2.4	<3.2
As	<0.04	<2.4	0.10	0.6	0.02	0.2
Sr	2.3	3.9	42	25.1	1.9	1.7
Mo	0.02	<1.2	<0.02	<1.5	0.10	7.9
Ba	0.39	1.0	2.9	5.5	0.87	7.9

менты не представляют потенциальной опасности как загрязнители водных объектов.

Для отхода У3 не выявлено явных потенциальных загрязнителей, так как значения ОВМП_Е определяемых элементов менее 5.0 ед., что, в соответствии с СП 2.1.7.1386-03, говорит о безопасности этого отхода для водных объектов.

По сравнению с отходами У1 и У3 вскрышная порода У2 отличается большим количеством потенциальных загрязнителей: ОВМП_Е таких элементов как медь, железо, марганец и цинк составляет 93.2, 77.0, 304.0, 60.1 ед. соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Мобильность макро- и микроэлементов в составе минеральных отходов в мировой и отечественной практике оценивают по результатам статических тестов, основанных на определении концентрации элементов в водных вытяжках, выделенных из отходов в различных условиях.

2. Исследованы три пробы минеральных отходов разных угольных месторождений. Показано, что представленные отходы различаются по своему минеральному и химическому составу. Отмечено, что содержание серы в отходах различно и

Таблица 5. Концентрации элементов в водных вытяжках и показатели ОВМП_Е по отдельным элементам

Элемент	№ пробы								
	У1			У2			У3		
	С, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	ОВМП _Е	С, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	ОВМП _Е	С, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	ОВМП _Е
Li	Н.п.о. (<0.002)	0.08	—	0.04	0.08	0.5	Н.п.о. (<0.003)	0.08	—
B	Н.п.о. (<0.09)	0.5	—	0.003	0.5	0.01	0.09	0.5	0.2
Na	1.8	120	0.02	0.38	120	0.003	0.37	120	0.003
Mg	0.60	40	0.01	17	40	0.4	1.6	40	0.04
S	2.0			116			0.16		
S (в пересчете на сульфаты)	6.0	100	0.1	347	100	3.5	0.48	100	0.005
K	2.4	50	0.05	1.7	50	0.03	2.4	50	0.05
Ca	2.5	180	0.01	81	180	0.4	5.7	180	0.03
Ti	0.02	0.06	0.3	Н.п.о. (<0.01)	0.06	—	0.004	0.06	0.1
V	0.004	0.001	3.8	0.001	0.001	1.0	0.0001	0.001	0.1
Mn	0.005	0.01	0.5	3.0	0.01	304.0	0.01	0.01	1.2
Fe	0.09	0.1	0.9	7.7	0.1	77.0	0.08	0.1	0.8
Co	Н.п.о. (<0.0001)	0.01	—	0.12	0.01	11.9	0.0002	0.01	0.02
Ni	0.001	0.01	0.1	0.22	0.01	22.2	0.002	0.01	0.2
Cu	0.02	0.001	23.0	0.09	0.001	93.2	Н.п.о. (<0.01)	0.001	—
Zn	0.03	0.01	3.2	0.60	0.01	60.1	Н.п.о. (<0.05)	0.01	—
As	Н.п.о. (<0.001)	0.05	—	0.002	0.05	0.04	0.0005	0.05	0.01
Sr	0.05	0.4	0.1	0.80	0.4	2.0	0.04	0.4	0.1
Mo	0.0004	0.001	0.4	Н.п.о. (<0.0005)	0.001	—	0.002	0.001	2.0
Ba	0.01	0.74	0.01	0.05	0.74	0.1	0.02	0.74	0.02

Примечание: Показатель С — измеренная концентрация элемента в водной вытяжке; ПДК — предельно допустимая концентрация элемента в водах рыбохозяйственного назначения в соответствии с [20]; ОВМП_Е — ориентировочный водно-миграционный показатель в соответствии с Санитарными правилами СП 2.1.7.1386-03; Н.п.о. — ниже предела определения, в скобках указан предел определения данного элемента; тире — значение близко к нулю.

составляет: 0.15, 0.35 и 1.56% по данным РФА анализа.

3. Установлено, что для отхода с содержанием серы 1.56%, водная вытяжка, полученная по ГОСТ Р 58914—2020, характеризуется значением рН 3.6 ед. Водные вытяжки из отходов с содержанием серы 0.15 и 0.35% характеризуются значениями рН 6.3 и 7.8 ед. соответственно.

4. Выход водорастворимых форм веществ для отхода с низким значением рН водной вытяжки (3.6 ед.) значительно выше, чем для отходов, имеющих водные вытяжки со значениями рН 6.3 и 7.8 ед. Низкое значение рН водной вытяжки определяет высокую мобильность таких элементов, как кобальт, железо, марганец, никель, медь и цинк. Значения ОВМП_Е вышеперечисленных

элементов составляют 11.9, 77.0, 304.0, 22.2, 93.2 и 60.1 ед. соответственно. Для отходов с рН водной вытяжки 6.3 и 7.8 ед. ОВМП_Е этих элементов составляют от 0.02 до 23.0 ед., а в целом по всем элементам не более 23.0 ед.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA (2021), Coal 2021, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/coal-2021>, License: CC BY 4.0 URL: <https://www.iea.org/reports/coal-2021>
2. IEA (2022), Coal 2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/coal-2022>, License: CC BY 4.0 URL: <https://www.iea.org/reports/coal-2022>
3. Добыча угля. Сайт Министерства энергетики РФ. URL: <https://minenergo.gov.ru/node/435>
4. Силка Д.Н., Аникеев В.В. // Энергетическая политика. 2020. № 1. С. 72.
5. Adibee N., Osanloo M., Rahmanpour M. // Environmental Earth Sci. 2013. № 70. P. 1581. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2243-0>
6. Bian Z., Dong J., Lei S., Leng H., Mu S., Wang H. // Environmental Geology. 2009. № 58. P. 625. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1537-0>
7. Chotpanarat S. // Amer. Appl. Sci. 2011. V. 8. № 4. P. 400.
8. Helser J., Cappuyns V. // Environmental Chem. Enging. 2022. V. 10. № 4. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108158>
9. Chuncai Z., Guijian L., Dun W., Ting F., Ruwei W., Xiang F. // Chemosphere. 2014. V. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.065>
10. Hilton M., Shaygan M., McIntyre N., Baumgartl T., Edraki M. // Minerals. 2019. V. 12. № 9. P. 760. <https://doi.org/10.3390/min9120760>
11. Ribeiro J., Flores D. // Energy Geoscience. 2021. V. 2. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2020.09.005>
12. Welch C., Barbour S.L., Hendry M.J. // Sci. Total Environment. 2021. V. 795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148798>
13. Силютин С.А., Эпштейн С.А., Гущина Т.О. // ГИАБ. 2020. №5. С. 5. [Silyutin S.A., Epshtein S.A., Gushchina T.O. // MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020. № 5. P. 5. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-5-0-5-16> <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-5-0-5-16>
14. Гущина Т.О., Силютин С.А., Соколовская Е.Е., Эпштейн С.А. // ГИАБ. 2020. № 8. С. 145. [Gushchina T.O., Silyutin S.A., Sokolovskaya E.E., Epshtein S.A. // MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020. № 8. P. 145. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-8-0-145-162> <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-8-0-145-162>
15. Tang Q., Li L., Zhang S., Zheng L., Miao C. // J. Chem. Exploration. 2018. V. 186. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jexplo.2017.11.018>
16. Dang Z., Liu C., Haigh M.J. // Environmental Pollution. 2002. V. 118. № 3. P. 419.
17. Касимов Н.С., Власов Д.В. // Вестн. МГУ. Сер. 5. География. 2015. № 2. С. 7.
18. Шнирт М.Я., Раиевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. 384 с.
19. Dong Y., Lu H., Lin H. // Environmental Research. 2023. V. 217. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114871>
20. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 № 552 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения” URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006?rangeSize=50>