

ISSN 0023-1177

Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



**ХИМИЯ  
ТВЕРДОГО  
ТОПЛИВА**

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Номер 6, 2023

---

---

Альберт Львович Лапидус ( <i>к 90-летию со дня рождения</i> )	3
Влияние фазового состава катализатора Fe/биоуголь на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша: теория бифункциональных каталитических центров А.Л. Лапидуса <i>М. И. Иванцов, К. О. Крысанова, А. А. Грабчак, М. В. Куликова</i>	5
Газификация смесей угля и биомассы <i>А. Л. Лапидус, А. В. Шумовский, Е. Г. Горлов</i>	11
Влияние каталитических ядов на селективность Со-катализатора синтеза Фишера–Тропша с точки зрения теории астехиометрических компонентов каталитических реакций <i>А. Ю. Крылова, С. А. Свицерский, М. В. Куликова, А. Л. Лапидус</i>	19
Влияние обработки угля суспензией доменного шлака на изменение физико-химических свойств поверхности <i>Ю. Ф. Патраков, А. Е. Майоров, С. А. Семенова, Д. П. Кулик</i>	32
Исследование результатов твердофазной реакции гуминовых кислот с перкарбонатом натрия как способ изучения процессов, происходящих при механохимическом окислении бурого угля <i>Т. С. Скрипкина, Л. И. Юдина, В. Д. Тихова, А. Л. Бычков, И. О. Ломовский</i>	40
Извлекаемость редкоземельных элементов из бурых углей Сергеевского месторождения (Приамурье) по экспериментальным данным <i>В. И. Радомская, Л. П. Шумилова, А. П. Сорокин, Б. Р. Соктоев, В. В. Иванов, Л. М. Павлова</i>	49
Гранулированный углеродный адсорбент на основе сажи и синтетического пека <i>П. В. Кугатов, Е. А. Ивашкина, Б. С. Жирнов</i>	61
Исследование медленного пиролиза лигнина, гемицеллюлозы, целлюлозы и эффекта их взаимодействия в растительной биомассе <i>В. М. Зайченко, В. А. Лавренов, Ю. М. Фалеева</i>	66

---

---

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](mailto: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](mailto:publishingsystem@sciencejournals.ru).

*Редакция*

## АЛЬБЕРТ ЛЬВОВИЧ ЛАПИДУС (к 90-летию со дня рождения)

DOI: 10.31857/S0023117723060099, EDN: BRVWCU



30 ноября 2023 г. исполнилось 90 лет Главному редактору нашего журнала Альберту Львовичу Лapidусу, выдающемуся российскому ученому и организатору науки в области катализа, нефте- и газохимии, переработки твердых горючих ископаемых.

В 1957 г. Альберт Львович окончил факультет основного органического синтеза Московского института тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ) по специальности “химическая технология топлив”. В 1959 г., по рекомендации чл.-корр. РАН А.Н. Башкирова и проф. Н.С. Печуро, А.Л. Лapidус поступил в аспирантуру МИТХТ и в 1963 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию. С 1963 г. и по настоящее время он работает в Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского (ИОХ РАН), где в 1975 г. защитил докторскую диссертацию на тему “Синтез и превращения олефиновых и пара-

финовых углеводородов на катализаторах, содержащих кристаллические и аморфные алюмосиликаты”. В том же году он возглавил лабораторию каталитических реакций оксидов углерода. В 1982 г. А.Л. Лapidусу было присвоено звание профессора, в 1997 г. он был избран членом-корреспондентом Российской академии наук. С 1988 г. и по настоящее время Альберт Львович беспрерывно возглавляет редакцию журнала “Химия твердого топлива” и журнала “Solid Fuel Chemistry”.

Основные направления научных работ А.Л. Лapidуса – каталитические процессы основного органического синтеза, переработка природных газов, нефти, твердых горючих ископаемых в ценные химические продукты. Особенно большую известность в нашей стране получили труды Альберта Львовича в области каталитических реакций монооксида углерода – превращение синтез-газа в высшие углеводороды и карбонилирование органических соединений. Им предложена двухцентровая модель строения активных центров на поверхности кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, разработаны новые кобальтциркониевые и кобальт-цеолитные катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>, описан механизм инициации ацетиленом роста углеводородных цепей. Он впервые применил цеолитсодержащие катализаторы для проведения реакций гидрополимеризации низших алкенов и ацетилена с участием монооксида углерода. В области каталитического карбонилирования им разработаны эффективные методы получения карбонильных соединений, имеющих важное значение в различных областях технической химии, полимерной промышленности, медицине. Альберт Львович успешно работал и в других областях катализа: им выполнен цикл работ по механизмам олигомеризации и изомеризации олефинов на цеолитах, открыта реакция восстановительной олигомеризации ацетилена, исследовано влияние оксидов углерода на превращение олефинов на поверхности гетерогенных катализаторов, разработаны новые методы синтеза ценных органических продуктов на основе СО<sub>2</sub>. Совместно с учеными Казахстана он разработал процесс каталитической гидрогенизации угля под воздействием смеси оксида углерода и воды.

А.Л. Лapidус — автор более 700 научных публикаций, в том числе 4 монографий. Его исследования имеют не только значительное теоретическое значение, но и большую практическую направленность: так, ряд разработанных им кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша внедрен в промышленное производство, другие успешно прошли пилотные и опытно-промышленные испытания. С его непосредственным участием запущено первое в нашей стране производство уксусной кислоты карбонилированием метанола. Под руководством А.Л. Лapidуса велись исследовательские работы по заказу крупнейших российских и зарубежных нефтехимических компаний. Его изобретения защищены 43 патентами.

А.Л. Лapidус внес огромный вклад в подготовку научных и производственных кадров. Среди его учеников 9 докторов и более 80 кандидатов химических и технических наук. В 1999 г. в Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина Альберт Львович орга-

низовал и возглавил первую в нашей стране кафедру газохимии, готовящую специалистов по переработке природного газа и газовых конденсатов. Он — соавтор первого в стране учебника по газохимии.

А.Л. Лapidус — член диссертационных советов в ИОХ РАН и РГУ нефти и газа, главный редактор журналов “Химия твердого топлива” и “Нефтегазохимия”, член редколлегии ряда отечественных и международных научных журналов, член научного общества имени Лейбница Прусской академии наук (Германия). Он награжден орденом Дружбы и медалями. Лауреат премий Совета Министров СССР и Правительства Российской Федерации, премией АН СССР имени Н.Д. Зелинского и премиями РАН имени В.Н. Ипатьева и А.А. Баландина.

*Редакционная коллегия журнала и издательство “Pleiades Publishing” желает Альберту Львовичу крепкого здоровья и дальнейшей работы на благо российской науки.*

УДК 544.4

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА Fe/БИОУГОЛЬ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША: ТЕОРИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ А.Л. ЛАПИДУСА

© 2023 г. М. И. Иванцов<sup>1,\*</sup>, К. О. Крысанова<sup>1</sup>, А. А. Грабчак<sup>1,\*\*\*</sup>, М. В. Куликова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

\*e-mail: ivantsov@ips.ac.ru

\*\*e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

\*\*\*e-mail: ale.grabchak@ips.ac.ru

\*\*\*\*e-mail: m\_kulikova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Исследованы нанесенные железные катализаторы на основе углеродосодержащего материала, представляющего собой биоуголь, полученный методом гидротермальной карбонизации биополимеров (целлюлозы и лигнина). Каталитические системы показали высокую активность в синтезе Фишера–Тропша. Зафиксирован не характерный для железосодержащих катализаторов состав жидких продуктов C<sub>5+</sub>, отличающийся высоким содержанием изоалканов (до 55%). Данный факт продискутирован в ключе теории о бифункциональных центрах, предложенной А.Л. Лапидусом с сотрудниками. Высказано предположение, что активные центры исследованных катализаторов могут рассматриваться как бифункциональные (карбидная фаза, оксидная фаза). Показана корреляция данных синтеза Фишера–Тропша на исследованных катализаторах с данными, полученными А.Л. Лапидусом с сотрудниками на кобальтсодержащих катализаторах.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, Fe/биоуголь, гидротермальная карбонизация, лигнин, целлюлоза

DOI: 10.31857/S0023117723060026, EDN: BJLART

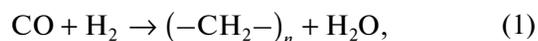
### ВВЕДЕНИЕ

Синтез Фишера–Тропша (синтез углеводородов из оксида углерода и водорода) – вторая, основная стадия современной технологии переработки органического сырья в ценные продукты, прежде всего жидкие углеводороды, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив, растворителей и сырья для производства целого ряда химических соединений. Изучение синтеза Фишера–Тропша проводится уже более ста лет, но поиск эффективных и активных каталитических систем остается чрезвычайно важной задачей. Повышенный интерес к этой реакции обусловлен тем, что синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода) может быть произведен из различного углеродосодержащего сырья – от природного газа и угля до биомассы и бытовых отходов [1–3]. Кроме того, оксид углерода может быть получен из диоксида углерода, являющегося одним из основных “парниковых” газов [4–7], что делает исследования в области химического превращения CO важными и акту-

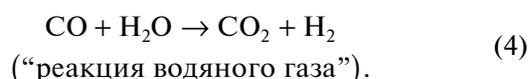
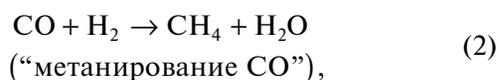
альными для решения проблемы уменьшения углеродного следа и, как следствие, снижения антропогенного влияния на окружающую среду.

Традиционными катализаторами синтеза Фишера–Тропша являются металлы VIII группы, нанесенные на носители [8, 9], в качестве которых в основном используют оксиды с развитой удельной поверхностью, такие как SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д. При этом реализуются следующие реакции [10, 11]:

основная



побочные



В основе процесса лежит реакция поликонденсации с образованием углеводородов парафинового и олефинового рядов. Целевыми продуктами синтеза Фишера–Тропша как реакции полимеризации являются линейные углеводороды [12].

В России исследования процессов каталитического гидрирования монооксида углерода неразрывно связаны с именем чл.-корр. РАН профессора Лапидуса Альберта Львовича, долгие годы возглавлявшего лабораторию каталитических реакций оксидов углерода. Под его руководством было совершено много выдающихся открытий, связанных с природой протекающих взаимодействий между монооксидом углерода, водородом и активным каталитическим центром [13].

Одним из основных направлений работы А.Л. Лапидуса и его сотрудников было исследование влияния оксидных носителей на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша [14, 15]. При этом было установлено, что оксидные носители обладают рядом недостатков – в процессе получения катализатора могут формироваться трудно восстанавливаемые смешанные оксиды.

Также А.Л. Лапидус с сотрудниками установили, что, изменяя кислотность и структуру активного центра катализатора, можно влиять на длину образующейся в процессе синтеза углеводородной цепи и групповой состав продуктов. В частности, в работах [16, 17] описаны каталитические системы, в присутствии которых получают жидкие углеводороды, обогащенные изоалканами. В традиционных процессах производства синтетических топлив из альтернативного сырья из синтез-газа получают длинноцепочечные углеводороды (ФТ-воски), которые затем подвергают гидрокрекингу/гидроизомеризации для увеличения доли изопарафинов.

Однако изопарафины могут быть получены непосредственно на стадии синтеза Фишера–Тропша. В этом случае используют “бифункциональные катализаторы” [18–20], содержащие компонент, на котором происходит образование длинноцепочечных молекул, и компонент, на котором эти продукты потом претерпевают изомеризацию. Было показано [21], что второй компонент должен обладать заметной кислотностью.

Чаще всего в качестве кислотного компонента бифункциональных катализаторов синтеза Фишера–Тропша используют цеолиты [16]. Однако цеолитные носители зачастую снижают активность кобальтовых катализаторов в образовании длинноцепочечных углеводородов, что обуславливает образование побочных продуктов, прежде всего метана.

Велись активные работы по поиску альтернативных носителей активной фазы катализатора, которые привели к использованию углеродных материалов [22–26]. Преимуществом углеродных

систем является отсутствие значительного взаимодействия активной фазы с носителем, а также легкость функционализации поверхности.

Биоугли – углеродосодержащие материалы, полученные гидротермальным синтезом, характеризуются высокой степенью насыщения поверхностными активными группами, что позволяет эффективно производить нанесение прекурсоров активного компонента на поверхность носителя [27, 28]. Синтез таких носителей осуществляется термообработкой углеродосодержащего сырья в присутствии субкритической воды. В качестве сырья возможно использование вторичной биомассы или ее отдельных компонентов, что делает исследования углеродных носителей актуальными для решений проблем, связанных с переработкой природных, возобновляемых источников сырья.

Цель данной работы – создание катализаторов с заданными свойствами, в частности селективностью по изоалканам на основании опыта А.Л. Лапидуса и сотрудников.

Ранее было показано [29], что в присутствии катализатора на основе железа, нанесенного на биоуголь, приготовленный гидротермальной карбонизацией лигнина, содержание изопарафинов в жидких продуктах составляло 48%.

В настоящей работе проведено конструирование катализаторов на основе прекурсора железа и биоуглей, полученных методом гидротермальной карбонизации природного полимера (лигнина и целлюлозы). Сопоставлены результаты, полученные на синтезированных катализаторах с положениями теории А.Л. Лапидуса о влиянии структуры катализаторов на продукты реакции в синтезе Фишера–Тропша.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения катализаторов были использованы гидролизный лигнин (ТУ 64-11-05-87, ООО “Промышленная группа”) и целлюлоза (CAS 9004-34-6, РусХим).

Гидротермальную карбонизацию сырья (лигнина и целлюлозы) проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 0.5 л, снабженном механической мешалкой, термопарой, манометром, трубчатой печью, и изотермическим регулятором. Сырье массой 30 г смешивали с водой в массовом отношении 1/4 на сухое сырье и помещали в реактор. Реактор нагревали до 190°C и выдерживали в изотермическом режиме в течение 24 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Полученную суспензию разделяли на фильтре на твердый остаток и жидкость (размер пор фильтровальной бумаги 3–5 мкм). Фильтрацию проводили естественным образом, без дополнительных воздействий. Сушку твердого остатка осу-

ществляли при 105°C в течение 24 ч. Полученный углеродный материал (биоуголь) на основе лигнина и целлюлозы маркируется как БУ-Л, БУ-Ц соответственно.

Катализаторы были получены методом пропитки по влагоемкости. Для этой цели биоуголь массой 3.54 г пропитывали водно-спиртовым раствором нитрата железа, приготовленного следующим образом: 5.11 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (о.ч., *Scharlau Chemie S.A.*), растворяли в 6.4 г водно-спиртового растворителя (1 : 1 об.). Полученный образец подвергали сушке на водяной бане. После полного высыхания образец прокаливали в реакторе с неподвижным слоем в инертной атмосфере при 400°C в течение 1 ч. Катализаторы, приготовленные из биоуглей, полученных на основе лигнина и целлюлозы, маркируются как Fe/БУ-Л и Fe/БУ-Ц.

Синтез Фишера–Тропша осуществляли в точной каталитической системе со стационарным слоем катализатора. Для снижения сопротивления каталитического слоя газовому потоку и предотвращения спекания катализатор разбавляли кварцем в объемном соотношении 5 : 3 соответственно. Синтез проводили в непрерывном режиме при давлении 20 атм и объемной скорости исходного синтез-газа 1000 ч<sup>-1</sup> (мольное соотношение  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ) в диапазоне температур от 240 до 300°C. Повышение температуры осуществляли ступенчато (на 20°C каждые 12 ч). В конце каждого изотермического режима выполняли отбор проб газа и жидких продуктов. Перед каталитическими испытаниями образцы предварительно активировали монооксидом углерода при температуре 400°C, давлении 20 бар и объемной скорости  $\text{CO}$  1000 ч<sup>-1</sup>.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали на хроматографе “Кристаллюкс-4000 М” (Россия) с двумя хроматографическими колонками. В качестве газа-носителя применялся гелий, а в качестве детектора – катарометр. Для разделения газовых смесей использовали колонку, заполненную молекулярным ситом *CaA* (3 мм × 3 м) и колонку *HayeSep R* (3 м × 3 мм). Анализ проводили в режиме: изотермический 50°C, 5 мин, 50–200°C термопрограммируемый режим – 8°C мин<sup>-1</sup>.

Жидкие углеводороды анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе “Кристаллюкс-4000 М” (Россия), детектор – пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий. Для разделения смеси углеводородов использовали капиллярную колонку 50 м × 0.32 мм, заполненную *OV-351*. Температурно-программный режим: 50°C (2 мин); 50–260°C, 6°C/мин; 260–270°C, 5°C/мин; 270°C (10 мин).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре *Rotaflex-Ru200-D/max-RC* (Япо-

ния) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  (длина волны 0.154 нм) излучения. Исследования проводились при следующих параметрах съемки – 100 мА и 50 кВ.

Активность катализатора оценивали по следующим показателям: конверсия  $\text{CO}$  ( $K_{\text{CO}}$ , %) –  $\text{CO}$  (процентное соотношение массы прореагировавшего оксида углерода к массе  $\text{CO}$ , поступившего в зону реакции), удельная активность катализатора (количество прореагировавших молей  $\text{CO}$  на грамм  $\text{Fe}$  в секунду).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

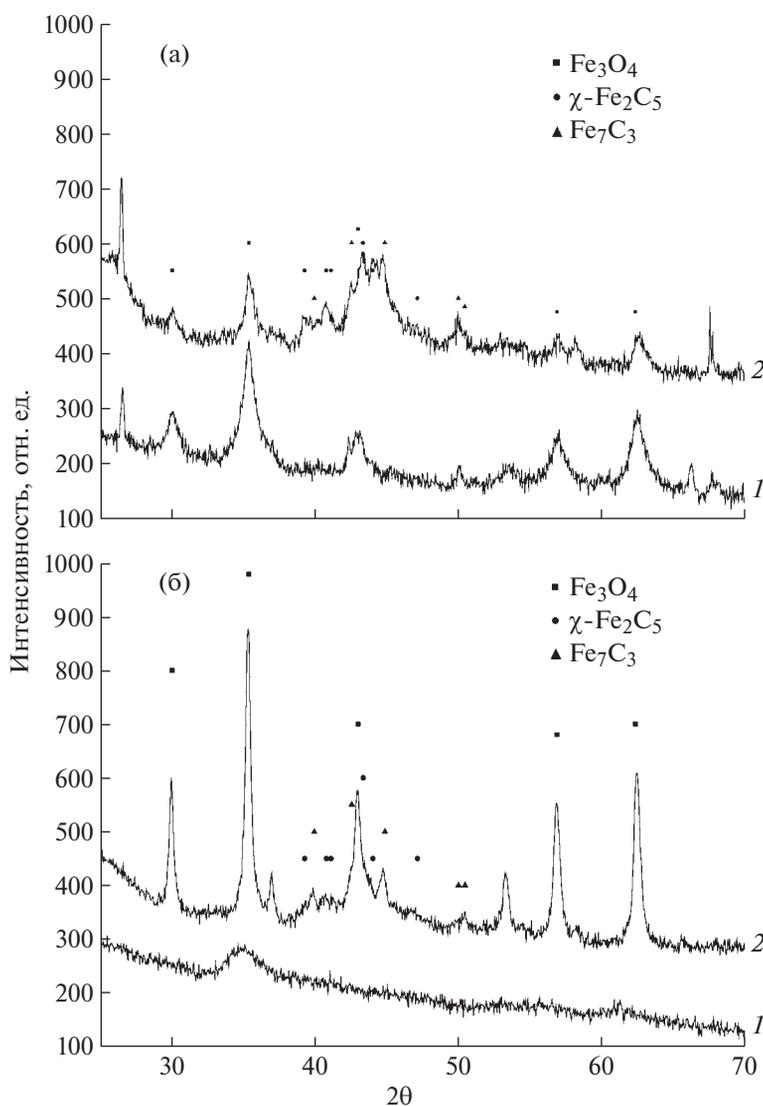
В процессе приготовления каталитической системы происходит формирование наночастиц, как в случае нанесения на БУ-Л, так в случае БУ-Ц (рис. 1).

Как на рентгенограмме образца Fe/БУ-Л, так и на рентгенограмме образца Fe/БУ-Ц зафиксированы рефлексы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (2 $\theta$ –30.08; 35.43; 43.05; 56.94; 62.52° (JCPDS-79-0419)), на основе чего можно сделать вывод о протекании процесса восстановления  $\text{Fe}(\text{III})$  до  $\text{Fe}(\text{II})$  при термической обработке прекурсора катализатора. Отдельно стоит отметить, что образец Fe/БУ-Л имеет более кристалличную структуру, чем образец Fe/БУ-Ц. Данный факт может быть связан с тем, что в процессе нанесения активной фазы на носитель в случае БУ-Ц происходит более равномерное распределение по поверхности ионов  $\text{Fe}(\text{III})$ , что приводит к формированию меньших по размеру кристаллитов магнетита.

В процессе каталитических испытаний происходит формирование смеси магнетита (2 $\theta$  – 30.08; 35.43; 43.05; 56.94; 62.52° (JCPDS-79-0419)) и нестехиометрических карбидов –  $\chi$  –  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (2 $\theta$  – 39.31; 40.83; 41.15; 43.40; 44.07; 47.18 (JCPDS-51-0997)) и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (2 $\theta$  – 39.98; 42.60; 44.90; 50.04; 50.50 (JCPDS-75-1499)). Формирование фазы карбидов характерно для синтеза Фишера–Тропша, и может свидетельствовать о протекании процесса роста углеводородной цепи. Отдельно стоит отметить, что из рентгеноаморфного на стадии приготовления катализатора образца Fe/БУ-Ц формируется более кристаллический образец, чем в случае Fe/БУ-Л. Это может указывать на то, что у образца Fe/БУ-Л происходит более сильная фиксация активных в процессе гидрирования монооксида углерода частиц на поверхности.

Образцы катализаторов испытали в процессе каталитического гидрирования монооксида углерода (рис. 2).

Образец Fe/БУ-Л проявил большую каталитическую активность на всем исследуемом диапазоне температур, что может быть связано с меньшим размером активной фазы. Образец Fe/БУ-Л достиг 100% конверсии, что свидетельствует о



**Рис. 1.** Рентгенограмма образцов катализаторов на основе углеродных материалов: Fe/БУ-Л (а); Fe/БУ-Ц (б): 1 – до катализа; 2 – после катализа.

высокой активности катализатора: 80 мкмоль-СО/гМе/с для Fe/БУ-Л, 45 мкмольСО/гМе/с.

Состав образующихся в процессе синтеза углеводородов тоже сильно зависел от природы биополимера. Так, продукты, формирующиеся в присутствии Fe/БУ-Л, преимущественно состоят из бензиновой и дизельной фракций, с преобладанием дизельной фракции. Тогда как углеводороды, формирующиеся в присутствии Fe/БУ-Ц, обогащены фракцией  $C_{19+}$ , на долю которой приходится 23% (рис. 3, а).

В присутствии катализатора Fe/БУ-Л происходит значительное образование изопарафинов (рис. 3, б), на долю которых приходится 55%. Тогда как на катализаторе Fe/БУ-Ц содержание изопарафинов не превышало 25%, а основными

компонентами были н-парафины – 51%. Можно предположить, что образующаяся в процессе приготовления катализатора фаза магнетита может выполнять роль кислотного центра, на котором происходит образование изопарафинов. В работе [17] показано, что изомеризирующая способность катализаторов линейно зависит от общей кислотности поверхности. Для магнетита характерно то, что кислотность его поверхности зависит от размера частиц [30], из чего можно заключить, что формирующиеся в процессе синтеза Фишера–Тропша частицы магнетита, зарегистрированные в образце Fe/БУ-Л, предположительно меньшего размера (рис. 1, а), вследствие чего их изомеризирующая способность выше, чем в образце Fe/БУ-Ц.

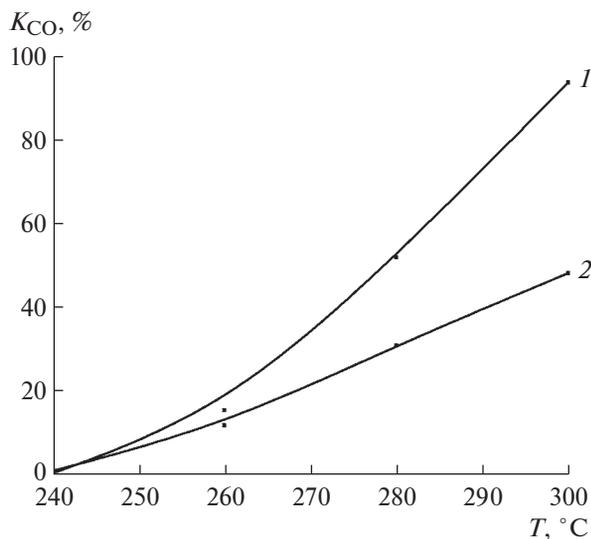


Рис. 2. Конверсия монооксида углерода в присутствии катализаторов на основе углеродных материалов: 1 – Fe/БУ-Л; 2 – Fe/БУ-Ц.

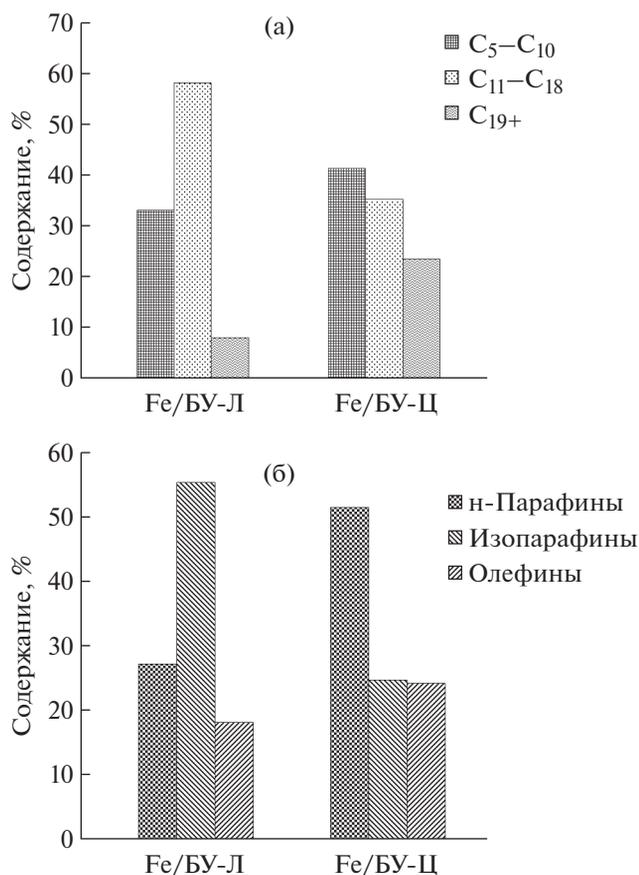


Рис. 3. Фракционный и групповой состав углеводородов, полученных в присутствии катализаторов на основе биоуглей при температуре синтеза 280°C: фракционный состав углеводородов (а), групповой состав углеводородов (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в присутствии катализатора на основе гидротермально карбонизированного лигнина фиксируются не характерные для железосодержащих систем продукты синтеза Фишера–Тропша: в жидких продуктах реакции наблюдалось значительное содержание изоалканов, что характерно для бифункциональных катализаторов, на которых происходит как рост цепи углеводорода, так и протекающая изомеризация. А.Л. Лapidусом и сотрудниками выдвинута теория о протекании процесса изомеризации на кислотном центре, что показано на кобальтнанесенных цеолитных катализаторах. Для железосодержащего контакта фиксируется схожая зависимость, в которой роль кислотных центров выполняют частицы магнетита, что еще раз доказывает правомочность теории А.Л. Лapidуса и сотрудников.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-23-00900. Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Fe/БУ-Л – катализатор, полученный нанесением нитрата железа (III) на биоуголь, полученный из лигнина.

Fe/БУ-Ц – катализатор, полученный нанесением нитрата железа (III) на биоуголь, полученный из целлюлозы.

БУ-Л – биоуголь, полученный из лигнина методом гидротермальной карбонизации.

БУ-Ц – биоуголь, полученный из целлюлозы методом гидротермальной карбонизации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luque R., de la Osa A.R., Campelo J.M., Romero A.A., Valverde J.L., Sanchez P. // *Energy Environ Sci.* 2012. V. 5. № 1. P. 5186.
2. Roddy D.J. // *Interface Focus.* 2013. V. 3. № 1. P. 20120038.
3. Aasberg-Petersen K., Christensen T.S., Dybkjaer I., Sehested J., Østberg M., Coertzen R.M., Keyser M.J., Steynberg A.P. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 152. P. 258.
4. Lavoie J.J. // *Rev. des Sci. Relig.* 2014. V. 88. № 1. P. 1.
5. Najera M., Solunke R., Gardner T., Veser G. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2011. V. 89. № 9. P. 1533.
6. Sumrunronnasak S., Tantayanon S., Kiatgamolchai S., Sukonket T. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 4. P. 2621.
7. Buelens L.C., Galvita V.V., Poelman H., Detavernier C., Marin G.B. // *Science.* 2016. V. 354. № 6311. P. 449.

8. *Park J.Y., Lee Y.J., Khanna P.K., Jun K.W., Bae J.W., Kim Y.H.* // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2010. V. 323. № 1–2. P. 84.
9. *Jahangiri H., Bennett J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S.* // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 8. P. 2210.
10. *Van Der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M.* // *Catal. Rev.* 1999. V. 41. № 3–4. P. 255.
11. *James O.O., Chowdhury B., Mesubi M.A., Maity S.* // *RSC Adv.* 2012. V. 2. № 19. P. 7347.
12. *Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Hubáček J., Tomas M., Bačiak M., Vakili M.* // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 2. P. 174.
13. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* // *Рос. жим. журн.* 2000. Т. 44. № 1. С. 43.
14. *Крылова А.Ю., Ием Чонг Хоанг, Ланидус А.Л.* // *Нефтехимия.* 1983. Т. 23. № 6. С. 779.
15. *Ием Чонг Хоанг, Ланидус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т., Миначев Х.М.* // *ХТТ.* 1983. № 6. С. 7.
16. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. № 11. С. 1032.
17. *Ланидус А.Л., Елисеев О.Л., Волков А.С., Будцов В.С., Гуцин В.В., Кули Т.Е., Давыдов П.Е.* // *ХТТ.* 2007. № 3. С. 16.
18. *Wang M., Han Y., Liu S., Liu Z., An D., Zhang Z., Cheng K., Zhang Q., Wang Y.* // *Chinese J. Catal.* 2021. V. 42. № 12. P. 2197.
19. *Ding Y., Jiao F., Pan X., Bao X.* // *J. Energy Chem.* 2022. V. 73. P. 416.
20. *Zhao N., Chen Y., Li X., Zhang J., Dai L., Jiang X., Liu C., Li Z.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. № 35. P. 15706.
21. *Крылова А.Ю., Куликова М.В., Ланидус А.Л.* // *ХТТ.* 2014. № 4. С. 18.
22. *Valero-Romero M.J., Rodríguez-Cano M.Á., Palomo J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T.* // *Front Mater.* 2021. V. 7.
23. *Wang A., Luo M., Lü B., Song Y., Li M., Yang Z.* // *Mol. Catal.* 2021. V. 509. P. 111601.
24. *Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K.* // *Renew Energy.* 2023. V. 202. P. 1096.
25. *Tang Z.E., Lim S., Pang Y.L., Shuit S.H., Ong H.C.* // *Renew Energy.* 2020. V. 158. P. 91.
26. *Kulikova M.V., Zemtsov L.M., Sagitov S.A., Efimov M.N., Krylova A.Y., Karpacheva G.P., Khadzhiiev S.N.* // *Solid Fuel Chem.* 2014. V. 48. № 2. P. 105. [Химия твердого топлива, 2014. № 2. С. 32. <https://doi.org/10.7868/S0023117714020078>. <https://doi.org/10.3103/s0361521914020074>
27. *Hu B., Wang K., Wu L., Yu S.H., Antonietti M., Titirici M.M.* // *Adv Mater.* 2010. V. 22. № 7. P. 813.
28. *Ramos R., Abdelkader-Fernández V.K., Matos R., Peixoto A.F., Fernandes D.M.* // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 2. P. 207.
29. *Ivantsov M.I., Krysanova K.O., Grabchak A.A., Kulikova M.V.* // *Eurasian Chem J.* 2022. V. 24. № 4. P. 303.
30. *Bennett J.A., Parlett C.M.A., Isaacs M.A., Durndell L.J., Olivi L., Lee A.F., Wilson K.* // *Chem. Cat. Chem.* 2017. V. 9. № 9. P. 1648.

УДК 66.091.3

## ГАЗИФИКАЦИЯ СМЕСЕЙ УГЛЯ И БИОМАССЫ

© 2023 г. А. Л. Лapidус<sup>1,\*</sup>, А. В. Шумовский<sup>2,\*\*</sup>, Е. Г. Горлов<sup>3,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГУП Институт горючих ископаемых — научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ) 119071 Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО Институт горючих ископаемых. Научно-технологический центр, 115230 Москва, Россия

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

\*\*e-mail: a.shumovsky@yandex.ru

\*\*\*e-mail: gorloveg@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Представлены результаты анализа состояния разработок в области газификации смесей угля и биомассы. Показано, что это перспективное направление диверсификации сфер использования угля, а также новая сфера использования возобновляемого природного ресурса — биомассы. Рассмотрены специфические особенности процесса газификации смесей угля и биомассы. Проведено сравнение газификаторов различных типов, выявлены технология и тип газификатора, представляющих особый интерес для процесса получения синтез-газа из смесей угля и биомассы.

Ключевые слова: уголь, биомасса, смеси, газификация, газификатор, химический состав, химизм и кинетика

DOI: 10.31857/S0023117723060051, EDN: BRCKHU

### ВВЕДЕНИЕ

Почему предлагается газифицировать смеси именно угля и биомассы, двух столь различных источников углеводородов? Потому что именно они наиболее крупнотоннажные и достаточно легкодоступные.

Что касается биомассы: ежегодно в мире по разным оценкам образуется от 100 до 150 млрд тонн биомассы. Из этого объема лишь около 20 млрд т биомассы используется рационально в виде пищи, строительных материалов, топлива, одежды, кормов для животноводства, для структурирования почв. Часть биомассы утилизируется, но большая часть — а это миллиарды тонн — разлагается, превращаясь в CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>O. В России ежегодно образуется не менее 160 млн т отходов растениеводства (солома злаковых культур, лузга семян подсолнечника, зерноотходы, шелуха риса, гречихи, проса, отходы сахарного тростника, костра льна и др.), из которых порядка 80 млн т могут быть использованы в качестве топлива [1].

Что касается угля: он играет важнейшую роль в мировой энергетике, его мировое потребление растет и пока продолжает расти (достигло 8 млрд т в 2022 г.). Но так как уголь при сжигании дает наибольшие из всех традиционных энергоресурсов удельные выбросы CO<sub>2</sub> (ежегодно образуется

около 15 млрд т углекислого газа [2]), он наиболее уязвим на фоне разворачивающейся декарбонизации экономики, поэтому перспективна коренная диверсификация сфер использования угля. Новым (относительно) вектором может стать углехимия, потому что:

1. Спрос на углехимическую продукцию в обозримом будущем продолжит расти [3].

2. Продукты углехимии намного дороже, чем уголь, поэтому очевидны экономические выгоды. По своим характеристикам эти продукты идентичны традиционным нефтехимическим продуктам, которые, как ожидается, будут демонстрировать устойчивый рост, в ряде случаев превышающий темпы роста мирового ВВП (табл. 1).

Для сравнения: в июле 2022 г. полипропилен в России стоил 139 300 руб./т, а уголь — в среднем 6000 руб./т.

Анализ информации последних лет показывает, что одним из популярных, активно развивающихся направлений является совместная переработка угля и биомассы. В основном это процессы сжигания — в первую очередь в энергетических целях — и газификации — и в энергетических целях, и в целях диверсификации продуктовой линейки.

**Таблица 1.** Прогнозные среднегодовые темпы роста спроса на продукты нефтехимии в мире в 2020–2030 гг. [3]

Продукт	Прогнозный рост спроса в 2020–2030 гг.
Окись пропилена	5.5
Пропилен	4.7
Окись этилена	4.1
Полиэтилен	3.8
Аммиак	0.9
Метанол	3.1
Уголь	От –0.2 до –3.5*
ВВП	3.6

\* В зависимости от сценария политики углеродной нейтральности.

Газификация – это экологически чистая высокоэффективная технология, дающая возможность сократить потребление угля как ресурса энергетики и снизить выбросы CO<sub>2</sub> (так как биомасса является углеродно-нейтральным ресурсом). Совместная газификация угля и биомассы перспективна еще и потому, что ее продукты – это экологически чистые синтетические топлива, сырье для органической химии, производства удобрений и пищевой промышленности.

*Особенности переработки угля с биомассой.* О процессах переработки смесей биомассы и угля в основном публикуются работы исследовательского характера – особенно активны ученые КНР, Индии, т.е. тех регионов, в которых большие объемы сельскохозяйственных отходов могут быть использованы для частичной замены импортного угля. Информации о промышленном опыте мало. Поэтому нижеприведенные сведения основываются на анализе публикаций преимущественно научного характера.

*Особенности химического состава и структуры.* Очевидно, что компоненты смесей угля и биомассы весьма различны по своим свойствам: содержание золы в биомассе, как правило, значительно ниже,

чем у большинства углей, значительно различаются также химический и минеральный составы золы (табл. 2). Например, содержание золы в древесной биомассе колеблется от 0.25 до 1% и зависит от породы дерева: зольность древесины бука составляет 0.57, дуба – 0.53, сосны – 0.39, березы – 0.29, а лиственницы – 0.27% [4].

По сравнению с углем биомассы имеют значительно более высокое содержание примесей – фосфора, калия, кальция (табл. 3). В золе биомассы обычно присутствуют хлориды, сульфаты, фосфаты, силикаты и алюмосиликаты натрия, калия, кальция и магния, а также оксиды кремния и железа. Нерастворимые в воде неорганические соединения уменьшают теплосодержание биомассы.

Угольная зола в основном состоит из SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание SiO<sub>2</sub> в золе различных углей изменяется от 40.5 до 50.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 12.9 до 32.4%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 5.5 до 17.7% [5, 6]. Содержание магния, щелочей, фосфатов и сульфатов в углях обычно невелико.

Состав растительной биомассы, ее физико-технические характеристики зависят от происхождения. Существенное влияние на процесс газификации оказывают такие характеристики биомассы, как влажность и зольность.

Влага биомассы может быть конденсированной и абсорбированной, причем количество последней зависит от влажности окружающей среды. В древесине и тростнике содержание влаги может достигать 50%. Сельскохозяйственные отходы, такие как солома, содержат 10–12% воды. Влага снижает эффективность и экономичность при использовании растительной биомассы в качестве топлива, также увеличиваются затраты на транспортировку.

Теплота сгорания сельскохозяйственных отходов меняется в узких пределах – от 13.4 до 17.1 МДж/кг, и является довольно высокой. Это – высокореакционное топливо с большим (от 65 до 87%) выходом летучих. Температура размягчения золы составляет около 1300°C (от 1200 до 1400°C).

**Таблица 2.** Элементный состав древесной золы и растительной биомассы [8]

Вид биомасс	Содержание основных элементов, мас. %		
	фосфор	калий	кальций
Древесина	2.5–3.5	6.0–10.0	30.0–31.0
Разнотравье	2.5–7.0	13.0–40.0	6.0–19.0
Торф	1.0	5.0–14.0	10.0–50.0
Подсолнечник	2.5	36.0–40.0	18.0–19.0
Солома гречихи	2.5	30.0–35.0	18.5
Солома хлебных злаков	4.0–7.0	13.6–16.2	6.0–8.5

**Таблица 3.** Состав и характеристики сырья [8]

Характеристика	Уголь	Биомасса
Содержание влаги $W^r$ , %	2	2
Зольность $A^d$ , %	14.2	1.1
Выход летучих веществ $V^{daf}$ , %	27	83
Элементный состав, %		
$H^{daf}$	4.77	8.19
$C^{daf}$	85.33	50.05
$S^{daf}$	0.93	0.02
$N^{daf}$	1.98	0.08
$Q^r$ , МДж/кг	27.8	17.5
Плотность органической массы, кг/м <sup>3</sup>	1200	900
Средний размер частиц, мкм	100	100

Необходимо отметить, что древесина по своим различным пространственным осям имеет различные коэффициенты расширения, например сосновая древесина расширяется вдоль волокон в 20 раз больше, чем поперек волокон, поэтому при нагреве до температуры пиролиза в структуре древесины возникают напряжения, приводящие к образованию макро- и микроскопических трещин. За счет этих трещин идет быстрое выравнивание температуры и процесс сушки интенсифицируется благодаря увеличению реакционной поверхности куска древесины. При этом выделяются летучие газы и пары, которые также состоят из углеводородных соединений, окиси углерода, водяного пара, смолы и бензола. Остается твердый остаточный углерод [7].

*Особенности стадии подготовки к переработке.* Важное значение в технологии совместной переработки биомассы и угля имеет стадия подготовки биомассы, в частности стадия ее измельчения.

Различают мелкое дробление, тонкое и ультратонкое (сверхтонкое) измельчение. Как правило, мелкое дробление проводят в дробилках “сухим” методом, а тонкое и ультратонкое – “сухим” или “мокрым” способами. В большинстве случаев процесс измельчения биомассы проводят в две последовательные стадии: для однолетних растительных материалов используют изрезающие машины (траворезки-соломорезки, машины с дисковыми пилами) с последующим тонким измельчением путем истирания.

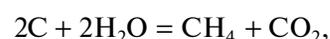
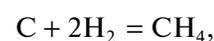
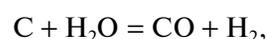
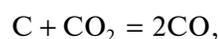
Для мелкого и тонкого измельчения всех видов растительного сырья используют молотковые, вальцовые и дисковые дробилки, дисковые, ножевые, молотковые, шаровые, центробежно-роликовые и пневматические мельницы, мельницы высокого давления и деформационного сдвига и др. Некоторые мельницы используют только

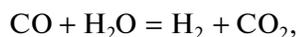
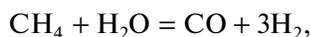
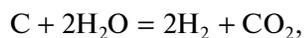
для влажных материалов, другие – только для сухого измельчения (валковые мельницы, криогенные мельницы и молотковые дробилки и др.) Шаровую мельницу используют и для сухих, и для влажных материалов.

Известно, что чем сильнее измельчен материал, тем эффективнее проходит его термообработка, так как при измельчении увеличивается площадь поверхности испарения и уменьшается расстояние, которое требуется пройти воде из глубины частицы материала к ее поверхности, быстрее происходит нагрев частиц. Измельчать легче влажную биомассу, чем сухую (соответственно, энергозатраты меньше), т.к. во время механического воздействия измельчение материала происходит не только за счет собственно воздействия, но и за счет резко возрастающего давления внутриклеточной жидкости, приводящего к разрыву клеток биомассы изнутри.

Однако большинство технологий переработки растительных материалов имеют именно обратную последовательность: сначала биомассу высушивают, потом измельчают. Это объясняется тем, что слипание частиц влажной биомассы в процессе измельчения затрудняет разгрузку измельчающих машин и транспортировку измельченного сырья. Решением проблемы может быть объединение процессов сушки и измельчения сырья в одном устройстве [9].

*Химизм и кинетика процесса.* Химизм газификации смесей угля и биомассы включает следующие реакции [10]:





$\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{S}_s + \text{H}_2\text{O}$  (пар) =  $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (непрореагировавший пар) +  $\text{C}$  (чар) + зола + смола.

Повышение температуры газификации смесей увеличивает конверсию углерода, что аналогично процессам индивидуальной газификации угля или биомассы. Но кинетические закономерности индивидуальной газификации угля и биомассы не могут быть экстраполированы на кинетику процесса совместной газификации.

Анализ кривых ДТГ указывает на общность процессов, протекающих в углеродных материалах при их нагреве [11]. Кривые ДТГ в идентичных условиях опытов имеют три минимума, первый из которых связан с удалением воды, второй — с выходом и реагированием летучих веществ, третий минимум связан с превращениями высокоуглеродной части твердого топлива. Первая стадия, протекающая в конденсированной фазе с удалением воды, является эндотермической, а вторая и третья стадии — экзотермическими.

При газификации смесей термическое разложение биомассы (древесины) начинается на второй стадии процесса, после подъема температуры до 150°C; в диапазоне температур от 150 до 400°C завершается разложение гемицеллюлозы. С ростом температур от 400 до 570°C происходит разложение целлюлозы и лигнина, третий диапазон температур от 570 до 800°C соответствует интенсивному разложению угля. Увеличение концентрации древесины в смесевом топливе до 50% приводит к снижению максимальной температуры термического разложения до 31.3% по отношению к углю. Достижение полной конверсии при увеличении концентрации древесной компоненты смещается в область более низких температур. Это объясняется увеличением массы летучих веществ (по сравнению с углем) и более низкими температурами начала термического разложения древесины.

*Неаддитивность, синергия, влияние щелочных и щелочноземельных металлов, шлакование.* В отличие от процесса совместного горения углей одной стадии метаморфизма, в котором все основные стадии процесса подчиняются принципам аддитивности, совместная конверсия угля и биомассы сопровождается неаддитивными эффектами: такие важные характеристики, как состав выделяющихся газов, содержание соединений серы и азота, скорость и полнота превращения, не могут быть интерполированы по результатам, полученным для отдельных компонентов. При горении биомассы и угля принципам аддитивности под-

чиняется только стадия горения летучих веществ биомассы. Стадия горения коксового остатка угля совмещается со стадией горения лигнина, и это влияет на увеличение максимальной скорости изменения массы [12].

В работе [13] в качестве биомассы использовалась казуарина, а в качестве углей — два типа индийских углей, один с зольностью 12%, другой с зольностью 21%. Газификация смесей проводилась с использованием нисходящего потока с неподвижным слоем. Было установлено, что синергия между биомассой и углем уменьшалась с увеличением процентного содержания угля в топливной смеси. Увеличение процентного содержания угля привело также к повышению температуры плавления золы. Добавление пара оказалось полезным для решения проблемы плавления золы за счет уменьшения в температуре слоя.

В другой работе с использованием аналогичного принципа газификации [14] в качестве биомассы использовали японский кедр и уголь с зольностью 1.1%. Размер исходного сырья обоих используемых видов топлива находился в пределах 0.5–1 мм. Температура реакции поддерживалась на уровне 900°C.

Биомасса и уголь подавались в газификатор шнековым питателем сверху. Воздух и пар подавались через верхнюю и боковую форсунки. В газификаторе для удержания шариков из глинозема, которые использовались как катализатор процесса газификации, был установлен перфорированный диск.

По результатам экспериментов было установлено, что с увеличением доли биомассы в топливной смеси содержание  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  в составе газа увеличивалось, а процентное содержание  $\text{CO}$  уменьшалось. Основными компонентами синтез-газа были  $\text{H}_2$  (41.6–43.3 мол. %),  $\text{CO}$  (13.3–16.8 мол. %) и  $\text{CO}_2$  (41.6–43.3 мол. %). Суммарное содержание  $\text{CH}_4$  и твердого углерода было незначительным. Никакого синергизма между углем и биомассой не наблюдалось.

Эксперименты по когазификации угольно-коксовой смеси и виноградных выжимок в потоке с подачей топлива и окислителя (в качестве окислителей использовались пар и воздух) сверху газификатора показали [15], что в диапазоне температур от 750 до 850°C конверсия и качество газа повышаются. Увеличение доли биомассы в топливной смеси приводит к улучшению параметров газификации (улучшается состав продуктового газа и повышается КПД холодного газа). Отмечена синергия между угольным коксом и биомассой, особенно при низких температурах реакции и низком соотношении топливо/воздух. В частности, при температурах 750–850°C существует максимум отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$ , которому соответствует минимум соотношения  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  для смеси, содержащей 50% биомассы и 50% каменноуголь-

ного кокса. Наблюдаемая синергия уменьшается по мере увеличения температуры и/или относительного соотношения топливо/воздух.

Хотя синергия, наблюдаемая при 750–850°C, уменьшается с повышением температуры, остаются некоторые признаки взаимодействия углекокса и биомассы при высоких температурах для смесей с высоким (выше 60 мас. %) и низким (10 мас. %) содержанием биомассы.

Процесс согазификации угля и биомассы в работах [16, 17] рассматривается как процесс, состоящий из двух основных стадий: процесс сопирилиза (как основной этап термохимических превращений) и реакция согазификации смешанного угля. При совместной газификации угля и биомассы в некоторых случаях наблюдается значительный синергетический эффект, проявляющийся в образовании избыточного объема газа и уменьшении количества смолистых продуктов [18, 19]. Это может быть следствием миграции щелочных и щелочноземельных металлов в компонентах сырья, или взаимодействием между летучими и полукоксом [21]. Согласно [22], щелочные/щелочноземельные металлы в сырье для газификации не только являются ключевыми факторами синергетического поведения при совместной газификации, но и демонстрируют тесную взаимосвязь с проблемами шлакообразования, загрязнения и коррозии.

Соединения щелочных металлов являются наиболее важными составляющими золы биомассы, влияющими на процессы шлакования. Во время сгорания биомассы соединения щелочных металлов (KOH, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) испаряются и образуют аэрозоли. Когда температура выходящих газов снижается, аэрозоли конденсируются на частицах летучей золы и стенках реактора с образованием шлаковых отложений. Кроме того, аэрозоли щелочных металлов могут взаимодействовать с другими компонентами золы, например SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием эвтектических смесей [23].

Зола от газификации биомассы характеризуется более низкой температурой размягчения (как правило, от 750 до 1000°C) по сравнению с золой от газификации углей (1000°C и более). Изменение температуры размягчения золы фиксируется даже при относительно низких весовых долях биомассы при совместной газификации. Из-за более низкой температуры размягчения золы и изменения химического состава соединений с повышенной склонностью к осаждению, увеличивается скорость отложения (шлакования) на поверхностях нагрева оборудования, что приводит к ухудшению условий процесса и увеличению эксплуатационных затрат. Несмотря на низкую зольность биомассы, ее зола активно разрушает

внутреннюю поверхность оборудования из-за высокого содержания щелочных металлов.

Высокое содержание щелочи (влияющее на температуру размягчения образующейся золы, а следовательно, на проблемы агломерации) ограничивает максимально допустимую температуру газификации [9], поскольку высокая зольность вызывает зашлаковывание, поэтому обычно для производства синтез-газа используется биомасса с низкой зольностью [10].

*Влияние соотношений компонентов смесей.* Процесс газификации биомассы может быть неустойчивым из-за низкой теплоты сгорания сырья и часто сопровождается образованием больших объемов смолистых продуктов. Добавление угля нивелирует этот эффект, что способствует повышению эффективности переработки. С другой стороны, высокая реакционная способность биомассы способствует стабилизации режимов горения и газификации низкорекреакционных топлив, таких как угли высокой степени метаморфизма или коксовые остатки нефтепереработки.

Результаты теоретических и экспериментальных работ, представленных в публикациях [24–26], свидетельствуют о том, что при совместной газификации угля и биомассы существуют оптимальные соотношения, при которых реализуется достаточно эффективная конверсия компонентов топливной смеси при незначительном изменении технической эффективности. Выход синтез-газа увеличивается при увеличении содержания биомассы до определенной величины. В работе [27] указано, что оптимальное соотношение биомассы преимущественно колеблется от 10 до 50%, в зависимости от свойств угля и биомассы.

Авторы публикации [15] предполагают, что если в смеси с биомассой содержится небольшое количество угольного кокса, предпочтительно протекают гетерогенные реакции газификации (реакция Белла-Будуара и паровой риформинг), а небольшое количество биомассы в угольно-коксовых смесях может увеличить реакцию гидрогазификации.

Низкое содержания углерода в биомассе позволяет проводить процесс согазификации с меньшим удельным расходом дутья (кислорода и пара), а также получать генераторный газ с повышенным содержанием водорода. Добавление биомассы позволяет снизить потребности процесса в дутьевом водяном паре без потерь эффективности. Так как биомасса обладает большей реакционной способностью, чем уголь, она может инициировать воспламенение частиц угля. С другой стороны, теплотворная способность биомассы, как правило, меньше теплотворной способности угля, поэтому их совместная переработка сопровождается снижением температуры, что может приводить к кинетическим за-

трудностям завершения некоторых химических реакций, в том числе в газовой фазе, что может приводить к снижению качества газа.

*Дисперсность компонентов смесей.* Важным фактором процесса газификации, влияющим и на ее ход, и на характеристики получаемого газа, является дисперсность частиц смесей. Так, в [13] представлены данные по различным типам промышленных газификаторов углей, топлива, показывающие, что для плотного слоя оптимальный размер частиц 3–30 мм, для кипящего слоя – 1–5 мм, для газификации в потоке – 0.1 мм. Автор работы [28] подтверждает, что размер частиц угля влияет на скорость газификации, однако при размере меньше 2 мм это влияние становится незначительным и поэтому предпочтительно использовать материал с дисперсностью частиц менее данного размера. Однако в исследованиях авторов настоящей работы показано [29–31], что эффективный размер диспергированных частиц сырья должен быть не более 1 мм. Только такие особенности эмульсий приводят к возникновению эффекта микровзрыва в ходе газификации. Микровзрыв воды сопровождается чрезвычайно высокими локальными градиентами температур, что обеспечивает ускорение процесса газификации и инициирует вторичное распыливание сырья. Испарение воды при микровзрыве снижает пиковую температуру сгорания и, таким образом, уменьшает образование NOx. Улучшение сгорания снижает выбросы твердых частиц. Содержание примесей в синтез-газе существенно снижается, если в качестве сырья для газификации использовать водные суспензии углеродсодержащих материалов. Преимуществом газификации сырья в виде водных суспензий является также то, что такая технология позволяет упростить технологию, снизить температуру процесса и уменьшить сажеобразование.

*Технологические особенности.* По данным торговой ассоциации “Совет по газификации и синтез-газовым технологиям” [32], в мире в 2017 г. работало 272 завода по газификации с 686 газификаторами, а 74 завода с 238 газификаторами находились на стадии строительства. Большинство из них в качестве сырья используют уголь. Какая доля из них в настоящее время работает на смесях биомассы и угля, неизвестно. Но очевидно, что интерес к согазификации уже перешел от стадии научных исследований к стадии пилотных и, вероятно, промышленных проектов. Также очевидно, что для их реализации используются существующие газификаторы, в основном трех типов: реакторы с неподвижным (или подвижным) слоем, реакторы с вовлеченным потоком и реакторы с псевдооживленным слоем.

Опыт промышленного применения слоевой газификации (метод Лурги) угля с жидким шла-

коудалением для получения генераторного газа выявил его недостатки:

- потери фракций мелкого угля при подготовке угля к переработке на стадии дробления, обусловленные требованием использования в газогенераторе только классифицированного крупного угля;

- малую скорость процесса газификации, обусловленную низкой удельной поверхностью больших кусков угля;

- образование “прогаров” в слое, нарушающих нормальное протекание процесса реагирования окислителей с органическими компонентами угля;

- образование больших количеств смолы при газификации низкометаморфизованных каменных и бурых углей и отсутствие технических решений по улавливанию смолы из газа газификации;

- необходимость применения для газификации кислорода или воздуха, обогащенного кислородом; повышенные расходы исходного топлива вследствие необходимости проведения процесса при высоких температурах, обеспечивающих жидкое шлакоудаление;

- необходимость включения в технологический процесс газификации двух технологий подготовки угля: порошка для вдувания через фурмы в зону горения и кускового топлива с фиксированным размером кусков.

Указанные недостатки не позволили реализовать на промышленных установках газификацию в стационарном слое с жидким шлакоудалением. Очевидно, что указанные недостатки усугубляются при переработке в газификаторах Лурги смесей угля и биомассы.

Для технологии газификации в кипящем слое отмечены следующие проблемы при промышленной реализации:

- относительно высокие выходы угля мелких классов (менее 5 мм) на стадии подготовки топлива;

- вынос части непрореагировавшего топлива вместе с зольным уносом, что обуславливает необходимость возврата на газификацию значительных количеств этих продуктов;

- осложнение газоочистки синтез-газа вследствие высоких концентраций твердых частиц (до 40–60%) в сыром газе;

- увеличенная металлоемкость, так как для промышленных установок рекомендуется проводить процесс при давлениях выше 4 МПа.

Вероятно, для согазификации на крупных промышленных установках более перспективна переработка угля и биомассы в виде мелкодисперсных водных суспензий – газификация в потоке (Тексако, Доу, Шелл).

Процесс Тексако используется при производстве синтез-газа для химической промышленности. Основное отличие этого процесса от традиционных процессов газификации углей — использование в качестве сырья водоугольной суспензии (ВУС) со средним размером частиц 60 мкм. Однако в связи с реактивностью ВУС приходится либо увеличивать время пребывания частиц в зоне реакции, либо повышать степень конверсии угля, увеличивая давление и используя жидкое шлакоудаление.

ФГУП ИГИ совместно с ЗАО “Компомаш-ТЭК” разработан процесс прямоточно-вихревой газификации с сухим золоудалением [33–35], в котором в качестве сырья используется ультратонкая водоугольная суспензия угля. Для приготовления достаточно стабильной ВУС с концентрацией твердого  $\geq 50\%$  из бурого угля используется процесс бертинирования, т.е. придания ему некоторых свойств каменного угля. Бертинирование проводится сушкой угля в вихревой камере до рабочей влажности  $\leq 5$  мас. % с одновременным выделением части “летучих” веществ ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и др.), образующихся из органических веществ угля при его сушке, с конечной температурой частиц около  $120^\circ\text{C}$ .

Использование смесей биомассы и угля в виде водных суспензий облегчает задачу поддержания оптимальных соотношений компонентов при их подаче на газификацию: очевидно, что проще подавать суспензию, содержащую компоненты в требуемых количествах, чем обеспечивать точность соотношений компонентов в потоке пылевидных и измельченных материалов на входе в газификатор.

Показано [30], что результаты исследований особенностей газификации смесей нефтяных остатков и биомассы подтверждают закономерности, выявленные ранее в работах по подготовке к совместной переработке суспензий сланцев и тяжелых нефтяных остатков, что, очевидно, свидетельствует об их общем характере. Соотношение  $\text{H}_2$  :  $\text{CO}$  в синтез-газе, полученном газификацией смесей нефтяных остатков и биомассы, составляет 1.9 : 2.3, что позволяет использовать его как сырье для каталитической конверсии в ценные органические продукты.

В работе [17] представлены результаты газификации низкосортного топлива (биомассы, угля, шламовой смеси) в реакторе с псевдоожиженным слоем при температуре от  $750$  до  $900^\circ\text{C}$ . Содержание компонентов в образующемся синтез-газе было следующее:  $\text{H}_2$  12.1–27.8%,  $\text{CO}$  16.9–30.0%,  $\text{CO}_2$  2.8–6.8%,  $\text{CH}_4$  6.5–12.6%. Низшая теплотворная способность продуктов изменялась в широком диапазоне от 6.143 до 9.204 МДж/м<sup>3</sup>. Высокие соотношения  $\text{H}_2$  :  $\text{CO}$  в синтез-газе — 3.5 при  $600^\circ\text{C}$  и 7.6 при  $700^\circ\text{C}$ , были достигнуты при газификации лигнита и угля [18].

Технологические схемы в случае переработки смесей угля и биомассы дополняются блоками приема и подготовки биомассы. Промышленный опыт показал [13, 36], что согазификация углеродсодержащего сырья с существенно различающимися свойствами не только изменяет режимы работы газогенератора (расход окислителя, условия шлакообразования), но и существенно влияет на процессы, связанные с подготовкой образующегося газа к использованию в камере сгорания или реакторе процесса Фишера–Тропша. Как правило, требуется дополнительная очистка, которая связана с потерями тепла генераторного газа, либо контроль (регулирование) состава горючей смеси (разбавление воздухом, азотом, водяным паром и т.д.). Минеральная часть смесей также оказывает влияние на процесс газификации, поскольку зола биомассы может смещать температурные границы шлакообразования и усиливать коррозионные свойства шлака.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместная переработка таких крупнотоннажных сырьевых ресурсов, как уголь и биомасса, открывает возможности, во-первых, к адаптации угольной сферы к ужесточающейся “климатической политике” — открывается путь применения угля в технологии, снижающей его экологическую опасность, во-вторых, к промышленному использованию биоотходов. Это возможность производства широкой гаммы химических продуктов с высокой добавленной стоимостью, конкурентоспособных с продуктами, получаемыми из нефти и природного газа. Газификация смесей угля и биомассы имеет ряд специфических особенностей — неаддитивность, синергию компонентов, шлакование и т.д., которые необходимо учитывать при разработке технологии.

Экологические исследования согазификации доказали потенциал сокращения выбросов парниковых газов. Важным преимуществом совместной переработки угля с биомассой является то, что ее использование позволяет улучшить экономические показатели процесса переработки смесей (учитывая плату за утилизацию отходов как компенсацию части затрат на переработку).

Недостатками биомасс при совместной газификации с углем являются сезонность рынка биомасс, их переменная, в среднем высокая, влажность, а также необходимость дополнительных стадий очистки и подготовки к переработке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Namsaraev Z.B., Gotovtsev P.M., Komova A.V., Vasilov R.G.* Current status and potential of bioenergy in the Russian Federation // *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 2018. V. 81.

- Р. 625–634.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.045>
2. Технологии “чистого угля”, улавливание и секвестрация углерода. <https://world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/clean-coal-technologies.aspx>.
  3. Углекислотный цикл в России: перспективы развития и риски”. Агентство Argus. [https://view.argusmedia.com/FSU-EMD-2021-11-COA-Cons-CoalChemistry\\_02-Download\\_SocialMedia.html](https://view.argusmedia.com/FSU-EMD-2021-11-COA-Cons-CoalChemistry_02-Download_SocialMedia.html).
  4. *Исаева Е.В., Еременко О.Н., Почекотов И.С.* // Химия растительного сырья. Красноярск, 2018. 90 с.
  5. *Пасынкова М.В.* Зола углей как субстрат для выращивания растений // Растения и промышленная среда. Сб. 3. 1974. С. 29.
  6. *Эпштейн С.А., Мейдель И.М., Харахан М.Л.* Определение макроэлементов в углях // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). 2015. С. 151. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMFI57514X0062.
  7. <https://gazgen.com.ua/primenenie-gazogeneratorov/12/gazifikatsiya-tverdogo-topлива-chast-3>.
  8. *Донской И.Г.* // Теплоэнергетика. 2018. V. 14. P. 14. <https://doi.org/10.14529/power180302>
  9. [https://ecology-energy.ru/technology/technological\\_sites/milling-drying/](https://ecology-energy.ru/technology/technological_sites/milling-drying/)
  10. *Akash B. Boharapi, Ganesh R. Kale, Omprakash K. Mahadwad.* Co-gasification of coal and biomass – the thermodynamic and experimental study // IJRET: Intern. J. Res. Engng Technol. 2015. V. 04. P. 346. <https://doi.org/10.3390/en15124444>
  11. *Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Орлов В.Н., Тарасов В.А.* // Фундаментальные исследования. 2016. № 9–2. С. 227.
  12. *Жуйков А.В., Землянский Н.А.* Анализ взаимосвязи углей разной степени метаморфизма и биомассы при совместном горении. VII Международная научно-практическая конференция “Энергетика и энергосбережение: теория и практика” 7–9 декабря 2022 г.
  13. *Vijaykumar Hiremath, Tumkur Siddaganga* // Intern. J. Engng Res. Technol. (IJERT). 2017. V. 6. P. 285. <https://doi.org/10.17577/IJERTV6IS060059>
  14. *Kazuhiro Kumabe, Toshiaki Hanaoka, Shinji Fujimoto, Tomoaki Minowa and Kinya Sakanishi* // Fuel. 2007. V. 86. P. 684. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.026>
  15. *Juan J. Hernandez, Guadalupe Aranda-Almansa and Clara Serrano* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2479. <https://doi.org/10.1021/ef901585f>
  16. *Xiaoming Li, Jingxia He, Mengjie Liu, Jin Bai, Zongqing Bai, Wen Li* // Processes. 2022. V. 10 (2). P. 1. <https://doi.org/10.3390/pr10020286>
  17. *Xu C., Hu. S., Xiang J., Zhang L., Sun L., Shuai C., Chen Q., He L., Edreis E.M.A.* // Bioresour. Technol. 2014.V. 154. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.101>
  18. *Yang X., Liu X., Li R., Liu C., Qing T., Yue X., Zhang S.* // Renew. Energy. 2018. 117. P. 501. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.055>
  19. *Saw W.L., Pang S.* // Fuel. 2013.V. 112. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.019>
  20. *Cabuk B., Duman G., Yanik J., Olgun H.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 3435. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.130>
  21. *Juntao Wei, Miao Wang, Deliang Xu* // Fuel Proc. Technol. 2022. V. 235 (11, Pt 2). P. 107376. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107376>
  22. *Цветков М.В., Подлесный Д.Н., Фрейман В.М., Салганский Е.А., Цветкова Ю.Ю., Зюкин И.В., Зайченко А.Ю., Салганская М.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 51. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080142>
  23. *Lindberg D., Backman R., Chartrand P., Hupa M.* // Fuel Proc. Technol. 2013. V. 105. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.008>
  24. *Long H., Wang T.* // Intern. J. Energy Res. 2016. V. 40. № 4. P. 473. <https://doi.org/10.1002/er.3452>
  25. *De S., Agarwal A.K., Moholkar V.S., Thallada B.* // Springer. 2018. P. 524. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7335-9>
  26. *Донской И.Г.* // ХТТ. 2019. № 2. С. 55. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 2, p. 113. <https://doi.org/10.3103/s0361521919020046>]. <https://doi.org/10.1134/S002311771902004X>
  27. *Shahabuddin M., Sankar Bhattacharya* // Ren. Energy Sustainab. 2022. P. 179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88668-0.00002-4>
  28. *Hanson S.* // Fuel. 2002. V. 81. P. 531. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00153-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00153-3)
  29. *Горлов Е.Г., Андриенко В.Г., Шпирт М.Я.* // ХТТ. 2019. № 6. С. 29. [Solid Fuel Chemistry, 2019, no. 53, p. 347. <https://doi.org/10.3103/S0361521919060028>]. <https://doi.org/10.1134/S0023117719060021>
  30. *Шумовский А.В., Горлов Е.Г.* // ХТТ. 2021. № 4. С. 59–65. [Solid Fuel Chemistry, 2021, no. 55, p. 260. <https://doi.org/10.3103/S0361521921040078>]. <https://doi.org/10.31857/S0023117721040071>
  31. *Ребров А.И., Горлов Е.Г.* // ХТТ. 2011. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2011, no. 5, p. 349].
  32. <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=5890>
  33. *Горлов Е.Г., Андриенко В.Г., Нефёдов К.Б., Луценко С.В., Нефёдов Б.К.* // ХТТ. 2009. № 2. С. 37. [Solid Fuel Chemistry, 2009, no. 2, p. 37–42].
  34. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог-справочник. М: НТК “Трек”, 2007. 292 с.
  35. *Трубецкой К.Н., Мусеев В.А., Дегтярев В.В., Мурко В.И.* // Уголь. 2004. № 9. С. 41.
  36. *Sofia D., Llano P.C., Giuliano A., Hernandez M.I., Pena F.G., Barletta D.* // Chem. Engng Res. Design. 2014. V. 92. P. 1428. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.019>

УДК 544.4

## ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯДОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СО-КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ АСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2023 г. А. Ю. Крылова<sup>1</sup>, С. А. Свицерский<sup>1</sup>, М. В. Куликова<sup>1</sup>, А. Л. Лapidус<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: krylova@ips.ac.ru

\*\*e-mail: sviderskySA@ips.ac.ru

\*\*\*e-mail: m\_kulikova@ips.ac.ru

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

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Изучено влияние обработки кислородом и аммиаком свежевосстановленного кобальтового катализатора на его свойства в синтезе Фишера–Тропша. Показано, что обработка малыми количествами каталитических ядов способствует увеличению селективности катализатора в отношении образования целевых продуктов – углеводородов C<sub>5+</sub> линейного строения. Наблюдаемый эффект может быть объяснен частичной блокировкой центров прямого гидрирования СО до метана и модифицированием льюисовских кислотных центров. Полученные данные согласуются с концепцией двух-центральной модели поверхности Со-катализаторов синтеза Фишера–Тропша и теорией астехиометрических компонентов каталитических реакций.

Ключевые слова: теория астехиометрических компонентов каталитических реакций, синтез Фишера–Тропша, газовые добавки

DOI: 10.31857/S0023117723060038, EDN: BPPAEA

### ВВЕДЕНИЕ

Теория астехиометрических компонентов каталитических реакций [1] была предложена в 1975 г. Я.Т. Эйдусом, первым заведующим Лаборатории каталитических реакций окислов углерода (ЛКРОУ) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (в настоящее время РАН). Я.Т. Эйдус создал оригинальное научное направление в области органического синтеза – катализ с участием оксидов углерода, получившее мировое признание.

Суть теории астехиометрических компонентов состоит в том, что на протекание реакции могут оказывать влияние компоненты, которые не входят в ее стехиометрическое уравнение. Наиболее очевидным таким компонентом является катализатор. Известно [2], что из синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) путем изменения состава катализатора может быть получен широкий круг органических соединений (жидкие и твердые углеводороды, метанол, жирные спирты,

ДМЭ и др.). Однако теория астехиометрических компонентов рассматривает участие в протекании реакций не катализаторов, а других компонентов, которые могут присутствовать в зоне каталитической реакции в качестве, например, примесей, которые первоначально считались инертными по отношению к основной реакции.

Согласно Я.Т. Эйдусу [1], влияние астехиометрического компонента выражается в инициировании реакции, в изменении ее кинетики, селективности, механизма и пр. Атомы астехиометрического компонента в отличие от атомов реагентов не входят в молекулы конечных продуктов реакции или входят без соблюдения стехиометрических отношений. Таким образом, эти вещества не входят в стехиометрию реакции, не фигурируют в ее суммарном химическом уравнении и являются посторонними компонентами реакционной системы, в результате чего получили название астехиометрических.

Рассмотрим в качестве наглядного примера реакцию гидрирования олефинов в присутствии

металлических катализаторов. Известно [3, 4], что взаимодействие этилена или его гомологов с водородом в присутствии кобальтового катализатора приводит к образованию соответствующего парафина ( $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  и т.п.). Однако наличие в газовой смеси небольшого количества оксида углерода (0.5–1.5 мол. %) приводит к образованию преимущественно жидких углеводородов ( $C_2H_4 + H_2 (+CO) \rightarrow [C_2H_2]_n$  и т.п.) [5]. Такое резкое изменение селективности катализатора было объяснено взаимодействием CO и  $H_2$  с образованием поверхностных метиленовых радикалов [6], которые инициируют полимеризацию олефинов. Эта реакция, открытая Я.Т. Эйдусом и сотр., получила название “СО-иницируемая гидрополимеризация олефинов” [7]. Впоследствии был установлен аналогичный эффект влияния небольших количеств кислорода на продукты взаимодействия водорода и олефинов

Следует отметить, что теория астехиометрических компонентов [1] возникла как следствие изучения в ЛКРОУ каталитических процессов с участием оксида углерода и водорода. Это исследование было продолжено А.Л. Лапидусом, возглавившим лабораторию в 1975 г. В частности, были продолжены исследования по гидрополимеризации олефинов, инициируемой СО [8, 9].

Но наибольшее внимание в течение многих лет было уделено исследованиям в области изучения синтеза Фишера–Тропша (взаимодействия оксида углерода и водорода в присутствии переходных металлов VIII группы). Синтез Фишера–Тропша – вторая (основная) стадия производства синтетических углеводородов – аналогов нефтепродуктов – из альтернативного сырья (угля, горючих сланцев, торфа, биомассы и т.д.). Первой стадией процесса является получение синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода). В последние годы синтез Фишера–Тропша вызывает особый интерес как метод утилизации биомассы с получением  $CO_2$ -нейтральных, экологически чистых моторных топлив.

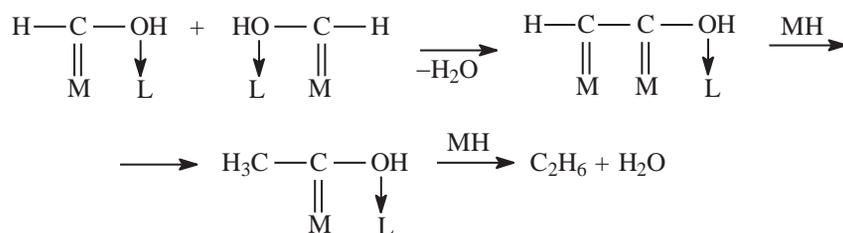
Для реализации синтеза Фишера–Тропша в промышленности в основном применяют кобальтовые катализаторы, позволяющие получать твердые парафины, которые затем подвергают гидроизомеризации с целью производства средних дистиллятов (углеводородов дизельной и керосиновой фракции) [10]. Для получения большего количества целевых продуктов в основном

используют модифицирование катализатора путем введения в его состав разнообразных промоторов (например, оксидов Zr, Ti или Hf [11, 12] или благородных металлов – Ru, Pt [13–15]).

Многолетние исследования в области синтеза Фишера–Тропша позволили А.Л. Лапидусу с сотрудиниками предложить механизм этой реакции, включающий участие определенных участков поверхности катализатора в образовании различных углеводородных продуктов [16]. Согласно этому механизму, на поверхности Со-катализаторов присутствуют два типа активных центров. На центрах типа А, представляющих собой кристаллиты металлического Со, происходит диссоциативная адсорбция СО с образованием активного поверхностного углерода, гидрирование которого приводит к образованию метана – побочного продукта синтеза Фишера–Тропша. Центры А катализируют прямое гидрирование СО – метанирование СО ( $CO + 3H_2 = CH_4$ ). Протекание этой реакции неблагоприятно сказывается на глубине превращения синтез-газа в целевые продукты.

Центры типа Б – двухкомпонентные, содержат металлический кобальт и некоторый оксид (роль последнего может играть носитель, а также продукты взаимодействия носителя и промотора или носителя и оксида кобальта). Оксид углерода адсорбируется в молекулярной форме на металлической части центра Б, затем перемещается на оксидную часть, где образует с водородом поверхностный комплекс  $CH_xO$ , который участвует в реакции поликонденсации. При этом водород также адсорбируется на металле. Это предположение несколько противоречит более раннему механизму синтеза Фишера–Тропша, предложенному Я.Т. Эйдусом, согласно которому водород не адсорбируется на кобальтовых катализаторах, а если и адсорбируется, то вытесняется с поверхности оксидом углерода, водород реагирует из объема.

Оксидная часть центра Б представляет собой кислотный центр Льюиса (Л.ц.), который воздействует на расположенный рядом металлический кобальт таким образом, что часть электронной плотности металла смещается к носителю [17]. В результате кобальт приобретает частичный положительный заряд ( $Co^{\delta+}$ ). На центре Б оксид углерода адсорбируется в молекулярной форме и, по-видимому, связан одновременно с обеими составляющими центра:



Возможно, что СО адсорбируется на границе раздела фаз кобальт – оксид таким образом, что его атом кислорода оказывается связанным с оксидной частью активного центра. В этом случае наличие кислотного центра Льюиса рядом с границей раздела фаз Со-оксид приводит к ослаблению связи С–О в молекуле оксида углерода и увеличению скорости его гидрирования.

Следует отметить, что роль металлического кобальта в активном центре Б связана не только с адсорбцией СО (который активно адсорбируется и на оксиде кобальта), но также с активацией водорода и его транспортом к центру полимеризации. В случае, если водород может быть доставлен к полимеризационному центру без участия металла (например, при диссоциативной адсорбции  $C_2H_2$  на оксиде [18]), процесс полимеризации радикалов может протекать непосредственно на оксиде.

Согласно предложенному механизму работы кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, центры А и Б отличаются энергетически: центры А являются более сильными (на них СО адсорбируется в диссоциативной форме), а центры Б – более слабыми (на них СО адсорбируется в молекулярной форме).

Предложенный механизм дает возможность прогнозировать работу кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша и направленно влиять на активность и селективность катализатора путем изменения их состава, например увеличивая на поверхности число центров Б и снижая количество центров А посредством изменения ее фазового состава. При этом возникает вопрос, можно ли повысить эффективность работы уже созданного катализатора, используя дополнительный резерв в виде “газового промотирования”, т.е. путем введения в реакционную зону некоторых газов, оказывающих положительное влияние на протекание процесса образования жидких и твердых углеводородов ( $C_{5+}$ ). Например, было установлено [19, 20], что введение в зону реакции небольших количеств этилена (до 10–15 мол. %) позволяет повысить выход жидких углеводородов. Однако, по нашему мнению, этилен нельзя считать “чистым” астехиометрическим компонентом, поскольку он включается в растущую углеводородную цепь, а следовательно, входит в состав продуктов реакции, хотя и не в стехиометрических количествах.

Некоторое время назад было установлено влияние добавок аммиака на селективность Со-катализаторов синтеза Фишера–Тропша в оптимальных условиях работы катализатора [21]. Было показано, что добавление небольшого количества аммиака в синтез-газ (менее 1 мол. %  $NH_3$ ) при 180–200°C приводит к повышению селективности в отношении образования жидких углеводородов.

Аммиак в составе продуктов синтеза не обнаружен, так же как азот и другие его соединения. Причины этого явления не были выявлены.

Следует отметить, что свежевосстановленные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша по своему составу и свойствам существенно отличаются от катализаторов, работающих в стационарном режиме при оптимальной температуре [22]. Влияние газовых добавок на поведение таких каталитических систем до настоящего времени практически не изучено.

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния кислорода и аммиака на протекание синтеза Фишера–Тропша в присутствии свежевосстановленных кобальтовых катализаторов с целью выяснения влияния этих газов на выход и состав углеводородов  $C_{5+}$  (т.е. содержащих более 5 атомов углерода) – целевых продуктов синтеза Фишера–Тропша.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали катализаторы 20% Co/SiO<sub>2</sub>, приготовленные методом пропитки. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ ( $S = 333 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}} = 70 \text{ \AA}$ ). Перед нанесением активного компонента носитель прокаливали в токе воздуха 5 ч при 450°C, измельчали и отбирали фракцию 0.1–0.25 мм. Кобальт наносили из водного раствора его нитрата в две стадии (по 10 мас. % за один раз) пропиткой по влагоемкости. После первой пропитки образец подвергали сушке на водяной бане и прокаливанию в токе воздуха в течение 1 ч при 450°C, после второй – только сушке.

Синтез углеводородов проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении в интервале температур 160–220°C. Использовали кварцевый реактор с внутренним диаметром 20 мм, в который загружали 20 см<sup>3</sup> катализатора.

Перед проведением синтеза катализаторы восстанавливали в токе водорода при атмосферном давлении при условиях: 450°C,  $CO+2H_2$  (3000 ч<sup>-1</sup>), 1 ч.

Синтез углеводородов из СО и H<sub>2</sub> проводили при атмосферном давлении в интервале температур 160–220°C, поднимая температуру на 10°C каждые 5 ч с перерывом на ночь. В ходе эксперимента устанавливали оптимальную температуру синтеза, при которой достигались наибольший выход углеводородов  $C_{5+}$  и селективность по этим продуктам.

Исходную смесь и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе ЛХМ-80. Детектор – катарометр. Газы-носители – гелий и аргон. Колонки: первая и вторая – молекулярные сита 5 Å (3 м × 3 мм и 2 м × 2 мм

соответственно), третья – порapak  $Q$  ( $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ). Первая и вторая колонка (для анализа  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ ): изотермический режим,  $T = 35^\circ\text{C}$ ; третья колонка (для анализа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{--C}_4$ ): температурно-программированный режим,  $35\text{--}150^\circ\text{C}$ ,  $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Содержание олефинов в жидких продуктах синтеза определяли по изменению объема пробы до и после обработки концентрированной серной кислотой.

Состав жидких алканов определяли методом ГЖХ на хроматографе “Биохром-1”. Детектор – ПИД, газ-носитель – азот. Колонка: капиллярная (50 м), неподвижная фаза – OV-101. Температурно-программированный режим:  $20\text{--}220^\circ\text{C}$ ,  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Оба хроматографа были соединены с персональным компьютером для численной обработки хроматограмм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние обработки различными газами (кислородом, азотом и аммиаком) свежевосстановленных катализаторов синтеза Фишера–Тропша изучено на примере  $20\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ .

### *Обработка кислородом*

Изучено влияние количества кислорода, пропущенного через свежевосстановленный катализатор  $20\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ , на его свойства в синтезе углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Учитывая, что свежевосстановленные кобальтовые катализаторы являются пирофорными, их обработку проводили смесью  $1.5\% \text{O}_2 + \text{N}_2$  при  $T = 20^\circ\text{C}$  и о.с. =  $3000 \text{ ч}^{-1}$ . При этом количество пропущенного кислорода составляло  $0\text{--}50 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$ .

Все обработанные катализаторы были активны в синтезе углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  (табл. 1). В их присутствии образовывались жидкие продукты (углеводороды  $\text{C}_{5+}$  и вода), а также некоторое количество газов (углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_4$  и  $\text{CO}_2$ ). Было установлено, что при увеличении количества пропущенного кислорода с  $0$  до  $15 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$  конверсия  $\text{CO}$  снижалась с  $71$  до  $60\%$ , что свидетельствует о частичном отравлении каталитической системы кислородом, что не является удивительным, поскольку кислород является известным каталитическим ядом для кобальтовых катализаторов. Однако малое количество кислорода, пропущенное через катализатор, по видимому, оказалось недостаточным для полного отравления. Дальнейшее увеличение количества пропущенного кислорода до  $50 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$  приводило к некоторому возрастанию этого показателя до  $68\%$ , что, возможно, объясняется частичным окислением поверхности с образованием новых оксидных фаз (например,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

Выход целевых продуктов (углеводородов  $\text{C}_{5+}$ ) после обработки кислородом практически не изменялся, варьируясь в пределах  $98\text{--}109 \text{ г}/\text{м}^3$  (рис. 1). Если исходить из описанного выше механизма синтеза Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах, то можно предположить, что кислород адсорбируется при комнатной температуре на энергетически слабых центрах полимеризации Б в молекулярной форме. Он десорбируется с этих центров при пропуске синтез-газа и повышении температуры, открывая центры Б для адсорбции реагентов.

Следует отметить, что несмотря на то, что выход жидких продуктов после обработки катализатора кислородом практически не изменялся, селективность образца в отношении их образования возрастала с  $73$  до  $84\%$  при увеличении количества пропущенного кислорода с  $0$  до  $15 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$  (рис. 1). Дальнейшее повышение количества кислорода до  $50 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$  приводило к снижению этого показателя до  $72\%$  (рис. 1). При этом удельная активность ( $A$ ) обработанных кислородом образцов была несколько ниже исходной, производительность системы изменялась незначительно и составляла  $8\text{--}10 \text{ кг C}_{5+}/\text{м}^3 \text{ кг ч}$ . Можно предположить, что этот эффект связан с изменением соотношения продуктов основной реакции – синтеза Фишера–Тропша (углеводородов  $\text{C}_{5+}$ ) – и побочной реакции прямого гидрирования  $\text{CO}$  (“метанирования  $\text{CO}$ ”).

При увеличении количества пропущенного кислорода от  $0$  до  $15 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$  выход метана снижался в  $1.9$  раза – с  $21$  до  $11 \text{ г}/\text{м}^3$  (рис. 2), однако дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до  $50 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$  приводило к возрастанию выхода метана почти до исходного значения ( $20 \text{ г}/\text{м}^3$ ). Селективность катализатора по метану проходила через минимум ( $8\%$ ) при обработке катализатора кислородом в количестве  $15 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$ . Дальнейшее увеличение количества пропущенного кислорода до  $50 \text{ ммоль}/\text{моль Co}$  приводило к росту селективности по метану до первоначальной величины (рис. 2).

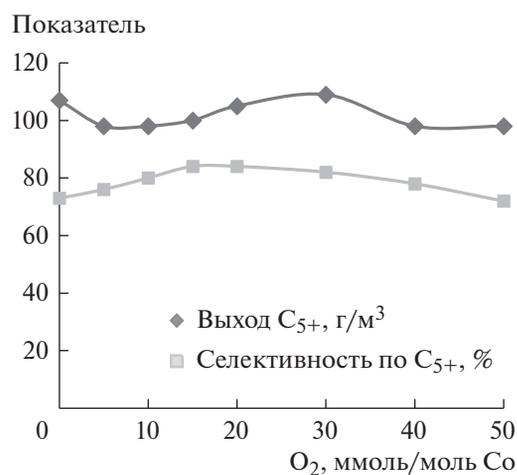
Выход других газообразных продуктов – углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  и  $\text{CO}_2$  – также был минимален при обработке катализатора относительно небольшим количеством кислорода ( $15 \text{ ммоль O}_2/\text{моль Co}$ ) и составлял  $7$  и  $5 \text{ г}/\text{м}^3$  соответственно, что в  $2.5\text{--}2.7$  раза ниже исходной величины для необработанного образца (рис. 3).

Количество кислорода, пропущенного через каталитическую систему  $20\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ , влияло не только на селективность образования жидких углеводородов, но и на фракционный и групповой составы жидких продуктов синтеза (табл. 1). Катализат, образовывавшийся в присутствии всех обработанных образцов, содержал в основном

**Таблица 1.** Влияние обработки катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> кислородом (смесь 1.5 мол. % O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>

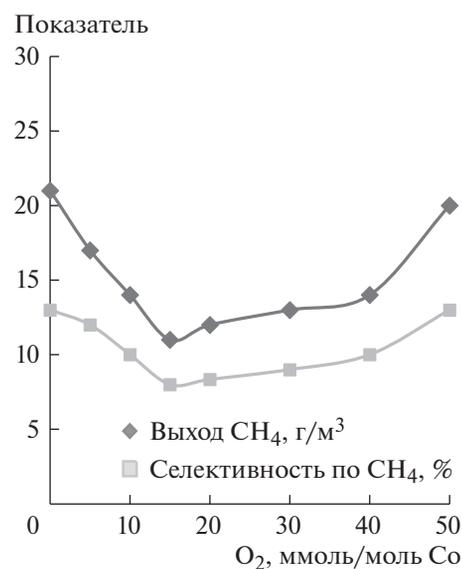
O <sub>2</sub> , ммоль/моль Со	K <sub>CO</sub> , %	A × 10 <sup>6</sup> , мольСО/гСо с	P, кгC <sub>5+</sub> /м <sup>3</sup> кт ч	Состав углеводородов C <sub>5+</sub> , %			Состав н-алканов, %			ШФ- альфа	н/изо
				алкены	н-алканы	изо- алканы	C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> –C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>		
0	71	1.3	9.9	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
5	64	1.2	9.2	8	73	19	54	37	9	0.82	3.8
10	66	1.2	8.9	9	71	20	52	38	10	0.83	3.5
15	60	1.0	8.9	9	74	18	49	39	11	0.84	4.2
20	63	1.1	9.6	9	72	20	54	37	9	0.82	3.7
30	64	1.1	10.0	8	75	16	52	38	10	0.83	4.6
40	64	1.1	8.9	9	72	19	54	37	9	0.82	3.9
50	68	1.2	8.9	9	69	22	57	35	8	0.81	3.2

нормальные алканы фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>, доля которых после обработки кислородом возросла с 61 до 72–74%. При этом доля изоалканов в продуктах синтеза значительно снижалась для образцов, обработанных 15–30 ммоль O<sub>2</sub>/моль Со отношение н/изо в составе алканов превышало аналогичный показатель для необработанного катализатора в 2 раза. Содержание олефинов изменялось незначительно и составляло 8–9%. При увеличении количества пропущенного кислорода с 0 до 15 ммоль/моль Со фактор роста углеводородной цепи (ШФ-альфа) возрастал от 0.78 до 0.84, дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 50 ммоль/моль Со приводило к снижению этой величины до 0.81 (табл. 1).

**Рис. 1.** Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов C<sub>5+</sub> и селективность их образования (смесь кислород–азот).

Таким образом, обработка катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> малым количеством кислорода оказывала значительное влияние на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Оптимальное соотношение основных характеристик образца достигалось при его обработке 15 ммоль O<sub>2</sub>/моль Со: селективность по C<sub>5+</sub> 82%; селективность по метану 7%; отношение н/изо в составе алканов 4.2; фактор роста углеводородной цепи 0.84.

Поскольку ранее было установлено, что азот не является абсолютно инертным газом по отношению к кобальтовым катализаторам синтеза Фишера–Тропша [23] и способен адсорбировать-

**Рис. 2.** Влияние количества пропущенного кислорода на выход метана и селективность его образования (смесь кислород–азот).

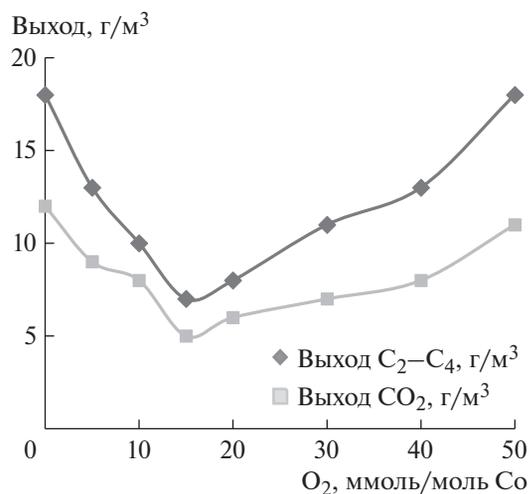


Рис. 3. Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> (смесь кислород-азот).

ся на поверхности катализатора, оказывая влияние на адсорбцию кислорода, было проведено изучение обработки образцов 20% Co/SiO<sub>2</sub> смесью кислорода с инертным газом (гелием) на их свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Обработку проводили смесью 1.5% O<sub>2</sub> + He при T = 20°C и о.с. = 3000 ч<sup>-1</sup>. При этом количество пропущенного кислорода составляло 0–25 ммоль/моль Co.

Как было установлено, основные эффекты, обнаруженные при обработке катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> кислород-гелиевой смесью, мало отличались от описанных выше результатов по влиянию обработки кислород-азотной смесью. Так, обработка катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> кислород-гелиевой смесью не оказывала существенного влияния на конверсию CO, активность и произ-

водительность изученной каталитической системы (табл. 2).

Выход жидких углеводородов также практически не изменялся при изменении количества пропущенного O<sub>2</sub> (рис. 4). Однако следует отметить, что селективность образца по углеводородам C<sub>5+</sub> при увеличении количества пропущенного кислорода с 0 до 5 ммоль/моль Co возрастала от 73 до 78%. Дальнейшее повышение количества кислорода до 25 ммоль/моль Co приводило к снижению этого показателя до 72%. Отмеченные изменения селективности системы по жидким углеводородам объяснялись, по-видимому, значительным изменением выходов газообразных продуктов синтеза.

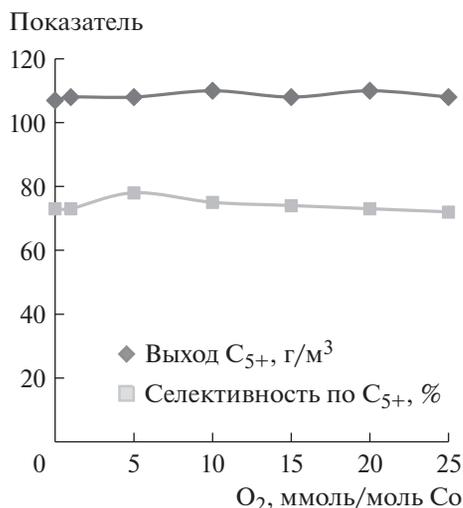
При увеличении количества пропущенного кислорода от 0 до 5 ммоль/моль Co выход метана снижался в 1.5 раза — с 21 до 14 г/м<sup>3</sup> (рис. 5). Дальнейшее повышение количества кислорода до 25 ммоль/моль Co приводило к возрастанию выхода метана почти до исходного значения (20 г/м<sup>3</sup>). Селективность системы по метану проходила через минимум (9%) при обработке катализатора 5 ммоль O<sub>2</sub>/моль Co. Дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 25 ммоль/моль Co приводило к увеличению этого показателя до 12%.

Выход газообразных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> также был минимален при обработке катализатора 15 ммоль O<sub>2</sub>/моль Co — 7 и 5 г/м<sup>3</sup> соответственно, что в 2.5–2.7 раза ниже исходной величины (рис. 6).

Изменение количества пропущенного кислорода влияло на фракционный и групповой составы продуктов синтеза (табл. 2). Доля изоалканов в продуктах синтеза была минимальна для образца, обработанного 5 ммоль O<sub>2</sub>/моль Co: отношение н/изо в составе алканов для него превышало исходное в 1.8 раза. Содержание олефинов в про-

Таблица 2. Влияние количества пропущенного через катализатор 20%Co/SiO<sub>2</sub> кислорода (смесь 0.5 мол. % O<sub>2</sub>+He) на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>

O <sub>2</sub> , ммоль/моль Co	K <sub>CO</sub> , %	A × 10 <sup>6</sup> , ммольC/гCo с	P, кгC <sub>5+</sub> /м <sup>3</sup> кТ ч	Состав углеводородов C <sub>5+</sub> , %			Состав н-алканов, %			ШФ-альфа	н/изо
				алкены	н-алканы	изо-алканы	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>		
0	71	1.3	9.8	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
1	73	1.3	10.0	10	70	20	61	33	6	0.79	3.5
5	73	1.2	10.0	10	71	19	54	37	9	0.82	3.7
10	73	1.2	9.8	10	71	20	57	35	8	0.81	3.5
15	72	1.3	9.8	10	67	23	57	35	8	0.81	3.0
20	73	1.3	9.8	11	67	23	57	35	8	0.81	2.9
25	73	1.3	9.8	11	66	23	59	34	7	0.80	2.9

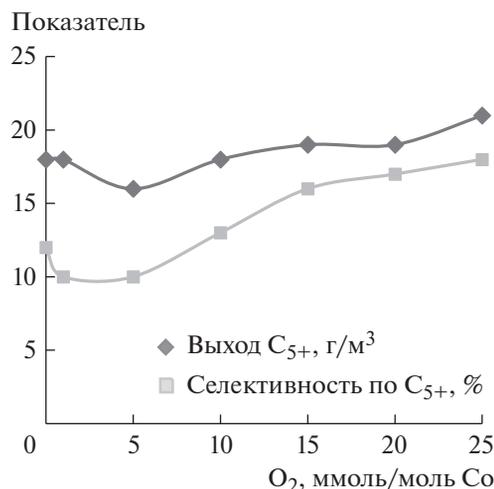


**Рис. 4.** Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов  $C_{5+}$  и селективность их образования (смесь кислород–гелий).

дуктах при обработке кислородом повышалось с 8 до 11%. При увеличении количества пропущенного кислорода от 0 до 5 ммоль/моль Со фактор роста углеводородной цепи возрастал от 0.78 до 0.82, дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 25 ммоль/моль Со приводило к снижению этой величины до 0.80.

Таким образом, обработка кислород-гелиевой смесью оказывала значительное влияние на свойства катализатора 20% Со/SiO<sub>2</sub> в синтезе углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>. При этом оптимальное соотношение основных характеристик контакта достигается при его обработке 5 ммоль О<sub>2</sub>/моль Со: селективность по C<sub>5+</sub> 78%; селективность по метану 9%; отношение н/изо в составе алканов 3.7; фактор роста углеводородной цепи 0.82.

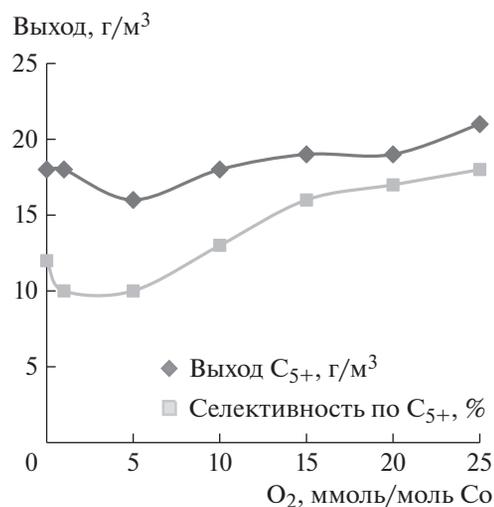
Следует отметить, что, хотя полученные закономерности были сходны с наблюдавшимися ранее для обработки системы 20% Со/SiO<sub>2</sub> кислород-азотной смесью, имеют место существенные различия. Так, при обработке кислород-гелиевой смесью оптимальные значения селективности образца были достигнуты при втрое меньшем количестве кислорода (5 против 15 ммоль/моль Со соответственно). При этом величина селективности по C<sub>5+</sub> была ниже (78 и 84% соответственно). То есть каталитические свойства катализатора улучшались в меньшей степени, если использовали кислород-гелиевую смесь. Полученные данные позволяют предположить, что различие в результатах обработки кислород-азотной и кислород-гелиевой смесью обусловлено взаимодействием азота с поверхностью катализатора, т.е. подтверждают гипотезу о том, что азот в данном случае не является инертным разбавителем. Для



**Рис. 5.** Влияние количества пропущенного кислорода на выход метана и селективность его образования (смесь кислород–гелий).

дальнейшего уточнения характера влияния азота на свойства системы 20% Со/SiO<sub>2</sub> было проведено изучение обработки данного катализатора азотом, очищенным от примеси кислорода.

Обработка катализатора азотом не оказывала существенного влияния на конверсию СО, активность и производительность системы (табл. 3). Выход углеводородов C<sub>5+</sub> и селективность их образования также были практически неизменны. Выход метана для всех обработанных образцов был близок к исходному, но при использовании объемной скорости 100 ч<sup>-1</sup> было отмечено некоторое его снижение (с 21 до 18–19 г/м<sup>3</sup>). Селек-



**Рис. 6.** Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> (смесь кислород–гелий).

**Таблица 3.** Влияние обработки катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> азотом на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>

Условие обработки	K <sub>CO</sub> , %	Выход, г/м <sup>3</sup>				S <sub>C<sub>5+</sub></sub> , %	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	A × 10 <sup>6</sup> , мольCO/гCo с	P, кг C <sub>5+</sub> /м <sup>3</sup> кг ч
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>				
–	71	21	18	108	12	73	12	1.3	9.8
60 с/3000 ч <sup>-1</sup>	73	20	18	107	22	72	12	1.3	9.8
120 с/3000 ч <sup>-1</sup>	74	20	18	107	20	72	12	1.3	9.8
1 ч/100 ч <sup>-1</sup>	73	18	18	108	20	73	10	1.3	9.8
2 ч/100 ч <sup>-1</sup>	74	19	19	108	23	72	11	1.3	9.8

**Таблица 4.** Влияние обработки катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> азотом на состав углеводородов C<sub>5+</sub>, полученных из CO и H<sub>2</sub>

Условие обработки	Состав углеводородов C <sub>5+</sub> , %			Состав алканов, %			ШФ-альфа	н/изо
	алкены	н-алканы	изо-алканы	C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> –C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>		
–	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
60 с/3000 ч <sup>-1</sup>	9	70	21	59	34	7	0.80	3.4
120 с/3000 ч <sup>-1</sup>	9	71	20	59	34	7	0.80	3.5
1 ч/100 ч <sup>-1</sup>	11	69	20	57	35	8	0.81	3.4
2 ч/100 ч <sup>-1</sup>	10	68	22	57	35	8	0.81	3.1

тивность образования этого продукта также несколько снижалась (с 13 до 10–11%). На выход углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> обработка катализатора азотом влияния не оказывала (табл. 3). При относительно небольшом изменении выходов большинства продуктов синтеза следует отметить наблюдавшееся в результате обработки значительное увеличение выхода CO<sub>2</sub> (с 13 до 20–23 г/м<sup>3</sup>), причем величина этого показателя мало зависела от условий обработки.

Обработка образца азотом оказывала влияние на состав полученных в его присутствии жидких углеводородов (табл. 4). Она во всех случаях приводила к увеличению степени полимеризации (с 0.78 до 0.80–0.81) и доли нормальных алканов в продуктах синтеза (отношение н/изо возрастало с 2.0 до 3.1–3.4). Различия в составе продуктов, полученных при применении разных типов обработки азотом, были невелики.

Таким образом, полученные результаты косвенно подтверждают, что азот, адсорбируясь на поверхности катализатора, оказывает влияние на адсорбцию кислорода при обработке, а затем и оксида углерода в ходе синтеза. При этом, в случае обработки кислород-азотной смесью, влияние азота и кислорода суммируется, что позволяет достичь более высокой эффективности обработки, чем при использовании кислород-гелиевой смеси.

#### Обработка аммиаком

Так же как кислород, аммиак является известным каталитическим ядом для металлов VIII группы. Было изучено влияние обработки свежевосстановленного катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> смесью водород-аммиак на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Количество аммиака составляло при этом 10–30 ммоль/мольCo, концентрация аммиака в водороде – 0.4 мол. %.

Основные закономерности, полученные при отравлении аммиаком свежевосстановленного катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub>, имели такую же тенденцию, как и при отравлении кислородом. Увеличение количества пропущенного аммиака от 0 до 30 ммоль/моль Co приводило к снижению конверсии исходной смеси с 71 до 66% (табл. 5). Активность и производительность катализатора изменялись при этом незначительно.

Обработка каталитической системы аммиаком не оказывала значительного влияния на выход углеводородов C<sub>5+</sub> (рис. 7). Однако увеличение количества пропущенного аммиака с 0 до 20 ммоль/моль Co приводило к возрастанию селективности образца по жидким углеводородам с 73 до 81%. Дальнейшее повышение количества пропущенного аммиака до 30 ммоль/моль Co приводило к некоторому снижению этой величины (до 78%).

**Таблица 5.** Влияние обработки катализатора 20%Co/SiO<sub>2</sub> аммиаком на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>

NH <sub>3</sub> , ммоль/ моль Co	K <sub>CO</sub> , %	A × 10 <sup>6</sup> , мольCO/ гCo с	P, кгC <sub>5+</sub> / м <sup>3</sup> кт ч	Состав углеводородов C <sub>5+</sub> , %			Состав алканов, %			ШФ- альфа	н/изо
				алкены	н- алканы	изо- алканы	C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> –C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>		
0	71	1.3	9.9	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
10	71	1.3	9.9	9	69	22	54	37	9	0.82	3.2
20	67	1.2	9.9	8	71	21	52	38	10	0.83	3.3
25	68	1.2	9.9	9	69	23	54	37	9	0.82	3.0
30	66	1.2	9.6	9	68	23	52	38	10	0.83	2.9

При увеличении количества пропущенного аммиака с 0 до 20 ммоль/моль Co выход метана снижался в 1.7 раза (рис. 8). Но дальнейшее повышение количества аммиака до 30 ммоль/моль Co приводило к небольшому увеличению этого показателя. Селективность катализатора по метану проходила через минимум (8%) при его обработке 20 ммоль NH<sub>3</sub>/моль Co.

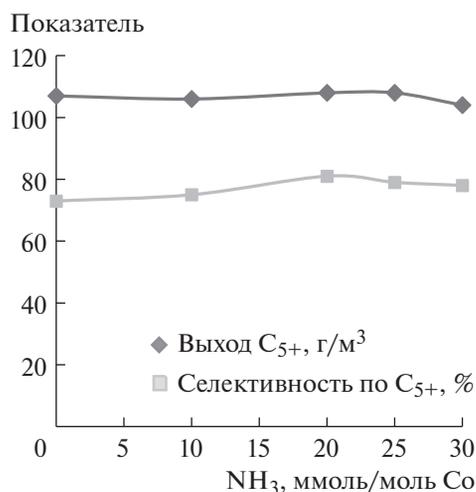
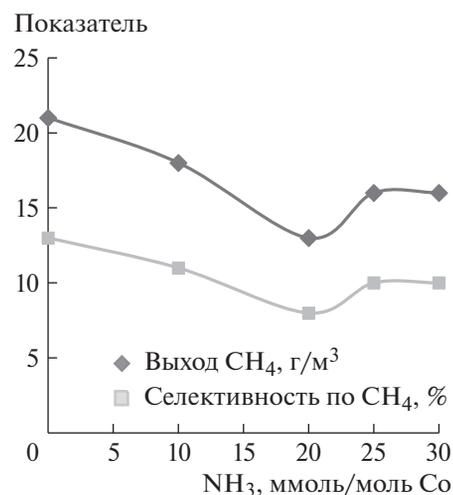
Выход газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> при увеличении количества пропущенного аммиака с 0 до 30 ммоль/моль Co снижался с 18 до 11 г/м<sup>3</sup>, а выход CO<sub>2</sub> изменялся незначительно и составлял 12–16 г/м<sup>3</sup> (рис. 9).

Обработка образца аммиаком приводила к изменению фракционного и группового состава жидких продуктов синтеза (табл. 6). Степень полимеризации для образцов, обработанных 10–30 ммоль NH<sub>3</sub>/моль Co, составляла 0.82–0.83 против 0.78 для исходного образца. При этом отношение н/изо алканов для всех обработанных аммиаком об-

разцов было выше, чем для исходного. Содержание олефинов в продуктах синтеза изменялось незначительно и составляло 8–9%.

Таким образом, было установлено, что оптимальное соотношение основных характеристик катализатора наблюдается при его обработке 20 ммоль NH<sub>3</sub>/моль Co: селективность по C<sub>5+</sub> 81%; селективность по метану 8%; отношение отношение н/изо в составе алканов 3.3; фактор роста углеводородной цепи 0.83.

Было изучено влияние концентрации аммиака в водороде (0.2–1.0 мол. %) при обработке свежесоставленного катализатора 20% Co/SiO<sub>2</sub> на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. При увеличении концентрации аммиака с 0 до 0.6% конверсия исходной смеси снижалась с 69 до 62% (табл. 6). Дальнейшее повышение концентрации аммиака до 1.0 мол. % приводило к возрастанию этого показателя до 70%. Активность каталитической системы была неизменна

**Рис. 7.** Влияние количества пропущенного аммиака на выход углеводородов C<sub>5+</sub> и селективность их образования.**Рис. 8.** Влияние количества пропущенного аммиака на выход метана и селективность его образования.

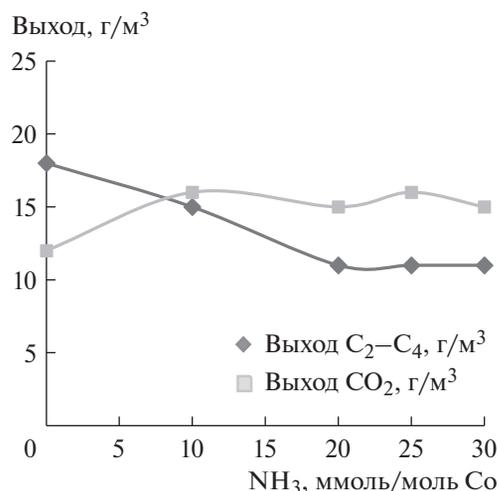


Рис. 9. Влияние количества пропущенного аммиака на выход углеводородов  $\text{C}_2\text{-C}_4$  и  $\text{CO}_2$ .

(1.2 моль  $\text{CO}/\text{г СО}$  с), производительность изменялась незначительно (9.5–9.9 кг  $\text{C}_{5+}/\text{м}^3$  кт ч).

Выход углеводородов  $\text{C}_{5+}$  при изменении концентрации пропущенного аммиака изменялся незначительно и составлял 107–108 г/м<sup>3</sup> (рис. 10). Однако увеличение концентрации  $\text{NH}_3$  с 0 до 0.6% приводило к возрастанию селективности образца по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  с 73 до 82%. Дальнейшее повышение количества пропущенного аммиака до 1.0% приводило к некоторому снижению этой величины (до 79%).

При увеличении концентрации аммиака с 0 до 0.6% выход метана снижался с 21 до 12 г/м<sup>3</sup> (рис. 11). Дальнейшее повышение концентрации аммиака до 1.0 мол. % приводило к некоторому увеличению этого показателя (до 15 г/м<sup>3</sup>). Селективность системы по метану проходила через минимум (8%) при концентрации  $\text{NH}_3$  0.4–0.6%.

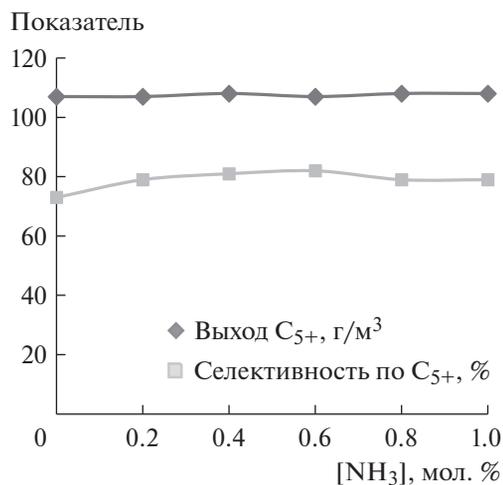


Рис. 10. Влияние концентрации пропущенного аммиака на выход углеводородов  $\text{C}_{5+}$  и селективность их образования.

Выход газообразных углеводородов  $\text{C}_2\text{-C}_4$  при обработке катализатора аммиаком снижался с 18 до 10–11 г/м<sup>3</sup>, концентрация пропущенного аммиака (в диапазоне 0.2–1.0%) не оказывала влияния на величину этого показателя (рис. 12). Выход  $\text{CO}_2$  изменялся незначительно и составлял 12–16 г/м<sup>3</sup>.

Обработка катализатора аммиаком приводила к изменению фракционного и группового состава жидких продуктов синтеза (табл. 6), что выражалось в повышении степени полимеризации с 0.78 до 0.83 и увеличении отношения н/изо в составе алканов с 2.0 до 3.3–3.4. Но изменение концентрации аммиака (в диапазоне 0.2–1.0%) не оказывало существенного влияния на эти величины.

Таким образом, было установлено, что оптимальное соотношение основных характеристик катализатора наблюдается при обработке образца смесью, содержащей 0.4–0.6% аммиака: селективность по  $\text{C}_{5+}$  81%, селективность по метану 8%,

Таблица 6. Влияние обработки аммиаком катализатора 20% $\text{Co}/\text{SiO}_2$  на состав жидких углеводородов, полученных из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$

$\text{NH}_3$ , ммоль/моль СО	$K_{\text{CO}}$ , %	$A \times 10^6$ , мольСО/гСО с	$P$ , кг $\text{C}_{5+}/\text{м}^3\text{кт ч}$	Состав углеводородов $\text{C}_{5+}$ , %			Состав алканов, %			ШФ-альфа	н/изо
				алкены	н-алканы	изо-алканы	$\text{C}_5\text{-C}_{10}$	$\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$	$\text{C}_{19+}$		
0	71	1.3	9.9	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
0.2	68	1.2	9.6	9	70	21	52	38	10	0.83	3.3
0.4	67	1.2	9.9	8	71	21	52	38	10	0.83	3.3
0.6	62	1.1	9.6	9	71	21	52	38	10	0.83	3.4
0.8	70	1.2	9.5	9	70	21	57	34	8	0.81	3.3
1.0	69	1.2	9.5	8	71	21	57	34	8	0.81	3.4

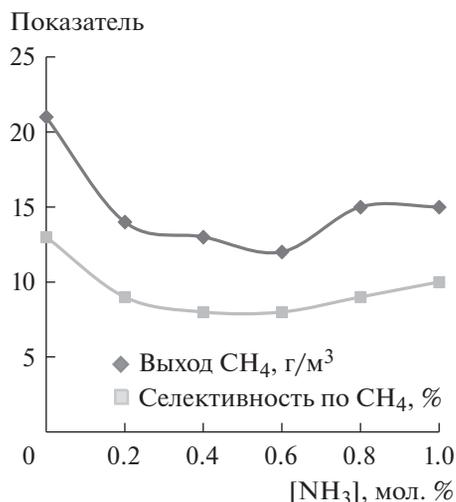


Рис. 11. Влияние концентрации пропущенного аммиака на выход метана и селективность его образования.

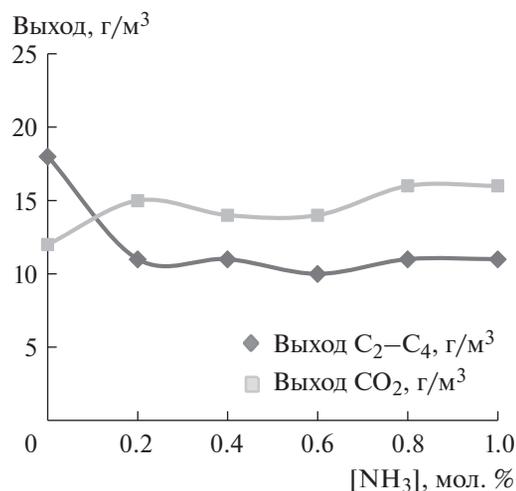


Рис. 12. Влияние концентрации пропущенного аммиака на выход углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>.

отношение *n*/изо в составе алканов 3.4, фактор роста углеводородной цепи 0.83.

Полученные результаты можно объяснить с точки зрения описанного выше механизма синтеза Фишера–Тропша, предложенного А.Л. Лапидусом [10]. Аммиак является известным каталитическим ядом, способным в больших концентрациях полностью блокировать активные центры поверхности катализатора, однако, поскольку присутствующие на поверхности металлические центры отличаются по силе, повышение температуры до ~200°C для проведения синтеза Фишера–Тропша приводит к разному поведению адсорбированного на них аммиака. На менее сильных центрах Б (центрах полимеризации) аммиак адсорбирован в слабосвязанной форме, он удаляется с этих центров при повышении температуры, и они становятся доступными для взаимодействия реагентов в условиях синтеза. При этом выход углеводородов C<sub>5+</sub> остается практически постоянным, так как не меняется количество каталитических центров А на поверхности. Аммиак, адсорбированный на более энергетически богатых активных центрах А (центрах образования метана), не удаляется, и они оказываются недоступными для взаимодействия реагентов. Выход метана при этом заметно снижается, но не до нуля, поскольку этот продукт все же образуется как первый член ряда полимеризации. После такого изменения поверхности селективность катализатора смещается в сторону образования целевых продуктов (углеводородов C<sub>5+</sub>).

Следует отметить, что основными углеводородами C<sub>5+</sub>, образующимися в присутствии Co-катализаторов, являются алканы, доля которых обычно превышает 90%. При этом в составе алка-

нов присутствует некоторое количество разветвленных алканов, наличие которых объясняется кислотностью оксидной части катализатора. Именно наличие кислотных центров Льюиса объясняет вторичные превращения *n*-алканов: их изомеризацию.

Льюисовские центры на поверхности кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша представлены целым набором участков поверхности, отличающихся по силе [24]. При этом в состав бифункциональных центров Б входят наиболее слабые центры, а более сильные участвуют в процессах изомеризации. Блокировка наиболее сильных кислотных центров и является причиной уменьшения изомеризирующей активности катализатора.

Заметное увеличение фактора роста углеводородной цепи (величины ШФ-альфа), на которое указывают полученные данные, явилось, некоторым образом, неожиданностью. Однако этот эффект можно объяснить адсорбцией каталитического яда (прежде всего, аммиака) на кислотной части бифункциональных центров Б, не закрывающей их полностью и не препятствующей осуществлению синтеза углеводородов. Однако при этом адсорбция аммиака может ослабить кислотную силу центра. И если предположить, что именно более слабые кислотные центры проявляют большую активность в полимеризационном процессе, что становится очевидным, получение более длинноцепочечных продуктов при обработке катализатора аммиаком.

Таким образом, результаты проведенного исследования по влиянию аммиака на протекание синтеза Фишера–Тропша позволяют сделать вывод, что аммиак является типичным астехиометрическим компонентом этой реакции. Он не

участвует непосредственно в образовании продуктов синтеза, не входит в их состав, а следовательно, не включается в уравнения их образования, однако оказывает влияние на селективность в отношении образования целевых продуктов, их химический состав и характер молекулярно-массового распределения углеводов.

Другим известным каталитическим ядом для благородных металлов VIII группы является кислород. Было показано, что характер изменения этих показателей процесса аналогичен закономерностям, полученным при обработке катализатора аммиаком: выход углеводов  $C_{5+}$  не изменяется, а селективность по этим продуктам возрастает вследствие снижения выхода метана и селективности в отношении его образования. Таким образом, как и в случае аммиака, кислород является астехиометрическим компонентом реакции.

Следует отметить, что, так же, как и аммиак, кислород оказывает влияние на соотношение изомеров в целевых продуктах синтеза Фишера–Тропша (алканах  $C_{5+}$ ) и их молекулярно-массовое распределение. Однако в этом случае, по-видимому, наблюдаемый эффект нельзя объяснить блокированием кислотных центров поверхности, поскольку, в отличие от аммиака, кислород не является основанием. Однако он является эффективным окислителем, и повышение кислотности катализатора  $Co/SiO_2$  может быть связано с появлением дополнительной оксидной фазы, например оксида  $C_3O_4$  или смешанных оксидов кобальта и силикагеля, обладающих кислотностью Льюиса [25, 26].

Изучение влияния каталитических ядов разной природы (аммиака и кислорода) на поведение катализатора  $20\%Co/SiO_2$  в синтезе Фишера–Тропша позволило выявить ряд особенностей. Установлено, что концентрация кислорода либо аммиака на выход целевых продуктов синтеза (углеводородов  $C_{5+}$ ), но повышает селективность их образования вследствие снижения образования метана – побочного продукта синтеза. При этом отмечают снижение содержания в продуктах синтеза изоалканов и увеличение степени полимеризации. Такой эффект объясняется частичным блокированием расположенных на поверхности катализатора центров метанообразования (центров Б), модифицированием оксидной части центров полимеризации (центров А) и кислотных центров изомеризации. Каталитические яды при этом не участвуют непосредственно в образовании продуктов синтеза Фишера–Тропша и не включаются в их состав, что позволяет идентифицировать их как астехиометрические компоненты реакции – “газовые промоторы”.

Таким образом, основное влияние аммиака и кислорода на поведение катализатора  $20\% Co/SiO_2$

в синтезе Фишера–Тропша связано с частичным блокированием поверхности – адсорбцией на более сильных центрах образования метана. Однако, учитывая разную природу этих каталитических ядов, следует ожидать и некоторого отличия в их влиянии на катализатор. Из данных, приведенных на рис. 7, следует, что кислород оказывает более глубокое воздействие на катализатор, в большей степени понижая выход и селективность образования нежелательного продукта.

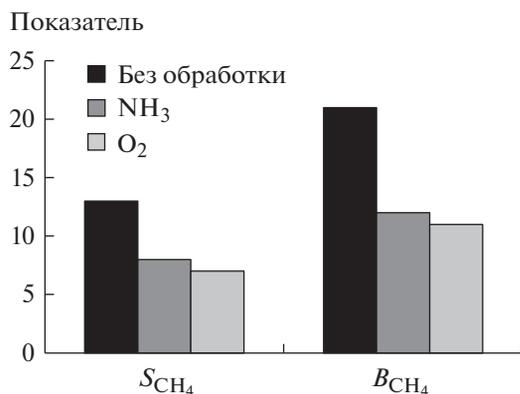
Исходя из полученных данных и принимая за основу концепцию двухцентровой модели поверхности  $Co$ -катализатора, можно предположить следующий принцип воздействия каталитических ядов (аналогичный для кислорода и аммиака) на изученные катализаторы.

При обработке катализатора кислородом сначала происходит окисление металлических центров метанообразования ( $Co^0$ ), что приводит к снижению  $V_{CH_4}$  и  $S_{CH_4}$ . Одновременно происходит частичное окисление центров полимеризации ( $Co^{\delta+}$ -оксид), приводящее к снижению их кислотности и подавлению протекания на них побочных реакций гидрокрекинга и изомеризации, что приводит к увеличению степени полимеризации (до 0.84) и доли *n*-алканов (отношение *n*/изо достигает 4.3). Дальнейшее окисление этих центров приводит, напротив, к ослаблению их полимеризующей активности (что подтверждается снижением степени полимеризации), способствует протеканию на них побочной реакции метанообразования и, как следствие, – к возрастанию выхода метана и снижению выхода углеводов  $C_{5+}$ .

При обработке катализатора аммиаком протекают сходные процессы. Сначала протекают процессы блокирования аммиаком металлических центров метанообразования и его взаимодействия с кислотными центрами полимеризации катализатора ( $Co^{\delta+}$ -оксид), приводящие к снижению метанообразования и образованию продуктов с большей длиной цепи (степень полимеризации 0.83). Дальнейшее увеличение количества адсорбированного аммиака приводит к снижению полимеризующей активности центров  $Co^{\delta+}$ -оксид и способствует повышению на них метанообразования.

Из изложенного следует, что обработка катализатора малыми количествами каталитических ядов (“газовых промоторов”) позволяет регулировать его селективность в синтезе углеводов из  $CO$  и  $H_2$  и достичь значительного подавления метанообразования (рис. 13).

Таким образом, изучен ряд эффективных методов регулирования селективности  $Co$ -катализаторов синтеза углеводов из  $CO$  и  $H_2$ . Полученные данные, в частности нелинейные измене-



**Рис. 13.** Влияние обработки катализатора кислородом и аммиаком (оптимальные количества) на выход метана и селективность его образования.

ния селективности катализатора под действием каталитических ядов, подтверждают концепцию двухцентральной модели поверхности Co-систем синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> и хорошо укладываются в концепцию теории астехиометрических компонентов каталитических реакций.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эйдус Я.Т.* Астехиометрические компоненты каталитических реакций. М.: Наука, 1975. 138 с.
2. *Пирожков С.Д., Крылова А.Ю., Капкин В.Д., Лapidус А.Л.* Синтезы на основе синтез-газа и метанола. Итоги науки и техники. Сер. "Технология органических веществ". М.: ВИНТИ, 1987. 160 с.
3. *Брагин О.В., Либерман А.Л.* Превращения углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. 264 с.
4. *Орехов В.С., Субочева М.Ю., Дегтярёв А.А., Труфанов Д.Н.* Химическая технология органических веществ. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. Ч. 4. 80 с.
5. *Эйдус Я.Т., Пузицкий К.В.* // Доклады АН СССР. 1946. Т. 54. № 1. С. 35.
6. *Эйдус Я.Т., Еришов Н.И.* // Доклады АН СССР. 1948. Т. 60. № 4. С. 599.
7. *Эйдус Я.Т., Еришов Н.И.* // Доклады АН СССР. 1957. Т. 115. № 6. С. 1126.
8. *Лapidус А.Л., Ием Хоанг Чонг, Крылова А.Ю., Мирский Я.В.* // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 3. С. 397.
9. *Ием Хоанг Чонг, Крылова А.Ю., Лapidус А.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 2. С. 343.
10. *Миначев Х.М., Лapidус А.Л., Крылова А.Ю.* // ХТТ. 1993. № 6. С. 7.
11. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Салехуддин С.М., Газарян А.Г., Ием Хоанг Чонг* // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 4. С. 498.
12. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В., Моторина С.В.* // ХТТ. 1997. № 1. С. 32.
13. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т., Мышенкова Т.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. С. 521.
14. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Капур М.П., Леонгардт Е.В., Михайленко С.Д., Фасман А.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С. 60.
15. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Цапкина М.В., Тонконогов Б.П.* // ХТТ. 2004. № 5. С. 3.
16. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю.* // Росс. хим. журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 43.
17. *Лapidус А.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681.
18. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Харсон М.С., Коган В.М., Синева Л.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. С. 396.
19. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В.* // ХТТ. 1996. № 1. С. 67.
20. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В.* // ХТТ. 1998. № 3. С. 39.
21. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Петрачкова Н.Э., Хлебникова Т.В., Ием Хоанг Чонг* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 1257.
22. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Хухрик А.В.* // ХТТ. 1999. № 4. С. 58.
23. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Давлятов Ф.Т., Варивончик Н.Э., Паушкин Я.М.* // ХТТ. 1989. № 1. С. 103.
24. *Крылова А.Ю., Абрамова Т.В., Лapidус А.Л., Кондратьев Л.Т., Соминский С.Д., Ием Хоанг Чонг* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 8. С. 1728.
25. *Крылов О.В.* Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. Ленинград: Химия, 1967. 240 с.
26. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 286 с.

УДК 622:542.943

## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ УГЛЯ СУСПЕНЗИЕЙ ДОМЕННОГО ШЛАКА НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. Ю. Ф. Патраков<sup>1,\*</sup>, А. Е. Майоров<sup>1,\*\*</sup>, С. А. Семенова<sup>1,\*\*\*</sup>, Д. П. Кулик<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр Угля и углехимии СО РАН, Институт угля  
650065 Кемерово, Россия

\*e-mail: yupat52@gmail.com

\*\*e-mail: majorov-ae@mail.ru

\*\*\*e-mail: semlight@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: e-mail: kdp-sbras@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Исследованы свойства и эффективность твердо-жидкой суспензии на основе молотого доменного шлака, используемой для дезактивации процессов окисления и самовозгорания углей. Установлено, что последовательная пропитка угля водорастворимыми и сгущенными компонентами суспензии шлака способствует равномерной пассивации и снижению окислительной активности внешней контактирующей поверхности. Полученные результаты являются обоснованием эффективности применения шлаковых отходов в составе технологических суспензий для изоляционного тампонажа угольного пласта.

Ключевые слова: уголь, низкотемпературное окисление, самонагревание, дезактивация поверхности, доменный шлак, суспензия, фильтрация, фильтрат

DOI: 10.31857/S0023117723060063, EDN: BRCVCY

При вскрытии и отработке месторождений угля с применением высокопроизводительных выемочных технологий угольный пласт из нативного неизбежно превращается в активирующуюся трещиновато-пористую среду. Дестабилизация и активация поверхности угля при контакте с кислородом в определенных условиях приводят к развитию процессов низкотемпературного окисления с формированием очагов подземного самонагревания, что оказывает влияние на эффективность и безопасность угледобычи [1, 2]. Особую категорию представляют трудноизвлекаемые запасы углей, залегающие в сложных горно-геологических, горнотехнических и гидрогеологических условиях. Такие угольные пласты характеризуются наличием тектонических и техногенных нарушений, сложной гипсометрией, повышенной газоносностью, трещиноватостью, петрографической неоднородностью, склонностью к окислению и эндогенному самонагреванию и т.д. [3, 4]. Поэтому проблема управления физико-химическим состоянием пластов, в особенности, с трудноизвлекаемыми запасами углей, в процессе техногенного воздействия является важной и актуальной.

Разработке методов борьбы с самовозгоранием угля в шахтах посвящены многочисленные исследования [5–7]. В основных нормативных документах [8, 9] отражены базовые мероприятия по локализации и дезактивации эндогенных участков за счет охлаждения, герметизации и снижения химической активности трещиновато-пористой среды угля. К ним относятся: возведение перемычек, изоляционных рубашек и полос из твердеющих материалов, прекращающих приток воздуха к погашаемой части горных выработок и обрабатываемому пласту; пропитка нарушенного пласта водой или водными растворами ингибиторов – хлористым кальцием, аммонием, карбамидом, мочевиной, гашеной известью и др.; обработка аэрозолями или порошкообразными антипирогенами – серноокислым аммонием, фосфатами аммония, инертными газами, стабилизированными пенами; тампонаж нарушений химически активными суспензиями, гелями, пастами.

Дезактивация вскрытого угольного массива также возможна посредством прямого воздействия на участок пласта химически активными технологическими суспензиями (ТС). В качестве герметизирующего и упрочняющего тампонажа трещин массива горных пород положительно се-

бя зарекомендовали нестабильные твердо-жидкие суспензии на основе цементов [10, 11] с добавлением активных минеральных наполнителей в виде зол, доменных шлаков и геополимерных материалов [12–14]. Однако данные работы не всегда учитывают специфические особенности и характеристики угольного пласта: газоносность, трещиноватость, текстуру, физико-химические свойства поверхности угля, склонность к самопроизвольному возгоранию и т.д.

Отметим, что до настоящего времени технология тампонажа суспензиями на основе минеральных наполнителей для угольного пласта практически не применялась из-за отсутствия эффективного состава смеси и научного обоснования его влияния на процессы окисления и смачиваемость поверхности угля. Поскольку процесс тампонажа трещин в массиве неизбежно сопровождается отфильтровыванием жидкой фазы, а фильтрат ТС химически активен и имеет более высокую проникающую способность, представляет определенный интерес оценить его влияние на дезактивацию вскрытой угольной поверхности.

Ранее нами было рассмотрено влияние растворимых компонентов жидкой фазы на изменение химического состава, смачиваемости поверхности и плотности ее покрытия изолирующим минеральным составом на примере суспензии цементного раствора. В рамках расширения сырьевой базы для производства ТС с учетом поиска более дешевых компонентов в качестве активных наполнителей целесообразно использовать минерализованные отходы производств, в частности молотые доменные шлаки, традиционно потребляемые для производства цементов (ГОСТ 3476-2019). Цементы и шлаки являются базовыми компонентами для составов, используемых в горном деле, а их влияние на физико-химическое состояние угольного пласта – открытая и до настоящего времени нерешенная задача.

Цель работы – исследование влияния обработки угля суспензией доменного шлака на изменение химического состава и смачиваемости контактирующей поверхности.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной работе воспроизводится методология, используемая ранее для оценки дезактивации вскрытой поверхности угля суспензией цементного раствора [15]. Соблюдение единой методологии необходимо для осуществления сравнительного анализа используемых дезактивирующих смесей и выдачи рекомендательных указаний для их использования.

В качестве образца для исследования использован низкометаморфизованный уголь марки Д (длиннопламенный) Канско-Ачинского месторож-

дения (Хакасия) с характеристиками, %: влага общая  $W^r$  9.5, влага аналитическая  $W^a$  4.2, зольность  $A^d$  6.5, выход летучих веществ  $V^{daf}$  43.5. Выбор образца обусловлен особой чувствительностью каменного угля данной стадии метаморфизма к окислению кислородом воздуха в условиях добычи, хранения и транспортировки.

Поскольку тампонаж и изоляция угольного пласта ТС, как правило, сопровождаются формированием и раскрытием новых трещин, в данной работе представлен сравнительный анализ результатов взаимодействия поверхности угля с активными компонентами суспензии доменного шлака с привлечением как нативных углей, так и образцов данных углей, контактировавших с кислородной средой. Для этого использованы бесконтактные с воздухом методы отбора, доставки и разделки пробы. Пробу угля отбирали со свежесобранной поверхности угольного пласта в виде крупных кусков (150–200 мм). Образцы помещали в герметично закрывающийся, заполненный инертным газом пластиковый контейнер. Таким образом, обеспечивали минимальный контакт угля с атмосферным кислородом и исключали неконтролируемое окисление основной массы отобранной пробы. При доставке в лабораторию контейнер с углем через приемный шлюз помещали в заполненный инертным газом (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007) перчаточный бокс. В герметичном перчаточном боксе в чистой инертной газовой среде производили распаковку угля и все подготовительные операции для анализа нативного угля: откалывание с поверхности кусков слоя контактировавшего с воздухом угля, измельчение, рассев по классам крупности, взвешивание, смешивание порошка угля с КВг для подготовки пробы к ИК-спектральному анализу и т.д.

Для сравнительных исследований отделенные с торцов монолитных образцов 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).

Микрофотографии поверхности углей и элементный состав получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL-6390LA в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (контраст, в котором проявляется зависимость от атомного номера элемента), вторичных электронов (основа топографического контраста) и характеристического рентгеновского излучения (картирование химических элементов).

Элементный состав поверхности образцов определяли с помощью энергодисперсионного детектора рентгеновского излучения JED 2300 (разрешение 133 эВ). Расчет процентного содержания каждого элемента в анализируемом веще-

стве проводился по полученным спектрам рентгеновского излучения с помощью программного обеспечения *Analysis Station* версии 3.62.07. компании *JEOL Engineering* с использованием нестандартного метода *ZAF*.

Кислородсодержащие группы анализировали рН-метрическим методом (рН-метр 150МИ, Россия): суммарную кислотность (ОН + СООН) — ионным обменом с гидроксидом натрия; карбонильные — по реакции с гидроксилмином солянокислым. Перед анализом кислородсодержащих групп в угле, обработанном шлаковым фильтратом, уголь предварительно отмывали от минеральных остатков дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса при 70°C в инертной атмосфере.

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре “Инфралюм” с использованием приставки диффузного отражения “EasyDIFF”. ИК-спектральный параметр *HI* (индекс гидрофильности) рассчитывали по отношению суммы интенсивностей полос поглощения гидроксильных (3400 см<sup>-1</sup>) и карбоксильных (1710 см<sup>-1</sup>) групп к сумме интенсивностей полос поглощения СН-ароматических (3040 см<sup>-1</sup>) и СН<sub>2</sub>-алифатических (2920 см<sup>-1</sup>) групп:  $HI = (2D_{3400} + D_{1710}) / (D_{3040} + D_{2920})$  [16].

Оценку смачиваемости угля проводили по методу фильтрации с помощью модернизированной методики оценки скорости поглощения жидкости слоем угольного порошка (модель фиктивного грунта) с учетом изменения давления на границе жидкость-газ в слое угля по методике [17]. Порошок угля (фракция 0.1–0.2 мм, масса 25 г) размещали в вертикальной трубке (диаметр 40 мм), сообщаемой тонким гибким шлангом с цилиндрической емкостью, заполненной фильтруемой жидкостью (рис. 1). Поскольку визуально оценить высоту смачивания черного порошка угля водой весьма затруднительно, то в отличие от способа [17] оценивали не высоту подъема жидкости в слое угля, а увеличение массы пробы угольного порошка [15]. Напорное давление фильтруемой жидкости непрерывно увеличивали со скоростью 10 мм вод. ст./мин. Измерения массы угля при насыщении жидкостью регистрировали до полного его смачивания или до достижения постоянных значений на весах. Фильтрацию жидкости через слой угля осуществляли непосредственно после измельчения пробы в инертной или воздушной среде.

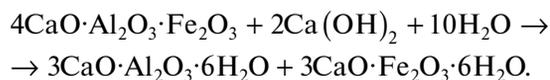
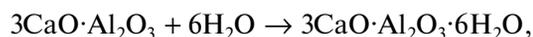
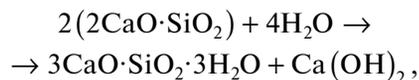
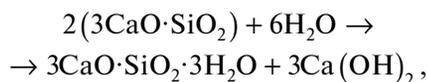
Учитывая необходимость применения ТС стабильного качества при угледобыче в промышленных объемах, для приготовления фильтруемой жидкости с ингибирующими свойствами использован шлак доменный гранулированный молотый (сертифицированный продукт многотоннажного производства ООО “Мечел-Материала-

лы”, г. Челябинск, ТУ 0799-001-99126491-2013). Характеристики: влага 0.3%, фракция <0.08 мм. Водно-шлаковые смеси готовили при соотношении Т : Ж = 1 : 10 (10%-я суспензия) и 1 : 2 (50%-ная суспензия). После осаждения в течение 30 мин твердых нерастворимых частиц суспензии для дальнейших испытаний на смачивание поверхности угля использовали верхний слой жидкости (фильтрат). В качестве эталонной жидкости для фильтрации использовали бидистиллированную воду.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Шлак для приготовления суспензии представляет собой тонкодисперсный материал, полученный путем тонкого измельчения гранулированного доменного шлака. Химический состав шлака приведен в табл. 1. Основными элементами, входящими в состав компонентов шлака, являются кремний, алюминий, кальций и магний. В количествах менее 1 мас. % присутствуют сера, калий, натрий, титан и железо.

При взаимодействии с водой безводные оксиды шлака могут превращаться в гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферраты и гидроксиды кальция [18]:



Содержание растворимых компонентов шлака в фильтратах 10 и 50%-й суспензий составляет 1.41 и 3.47 г/л соответственно. Вследствие протекания гидролитических реакций водные растворы шлака имеют слабощелочную среду с рН = 9.8–10.2.

Наличие на внешней поверхности частиц низкометаморфизованного угля химически активных кислородных групп различной полярности, а также изменение их количества в зависимости от продолжительности контакта с окружающей средой оказывают влияние на его чувствительность к смачиваемости водой и техническими реагентами. Процесс смачивания угольного слоя фильтратом шлаковых суспензий по методике [17] протекает однонаправленно со смачиванием порошка угля водой, но различается по интенсивности. На начальном этапе при использовании низкого давления напора жидкости интенсивность фильтрации минерализованных фильтратов шла-

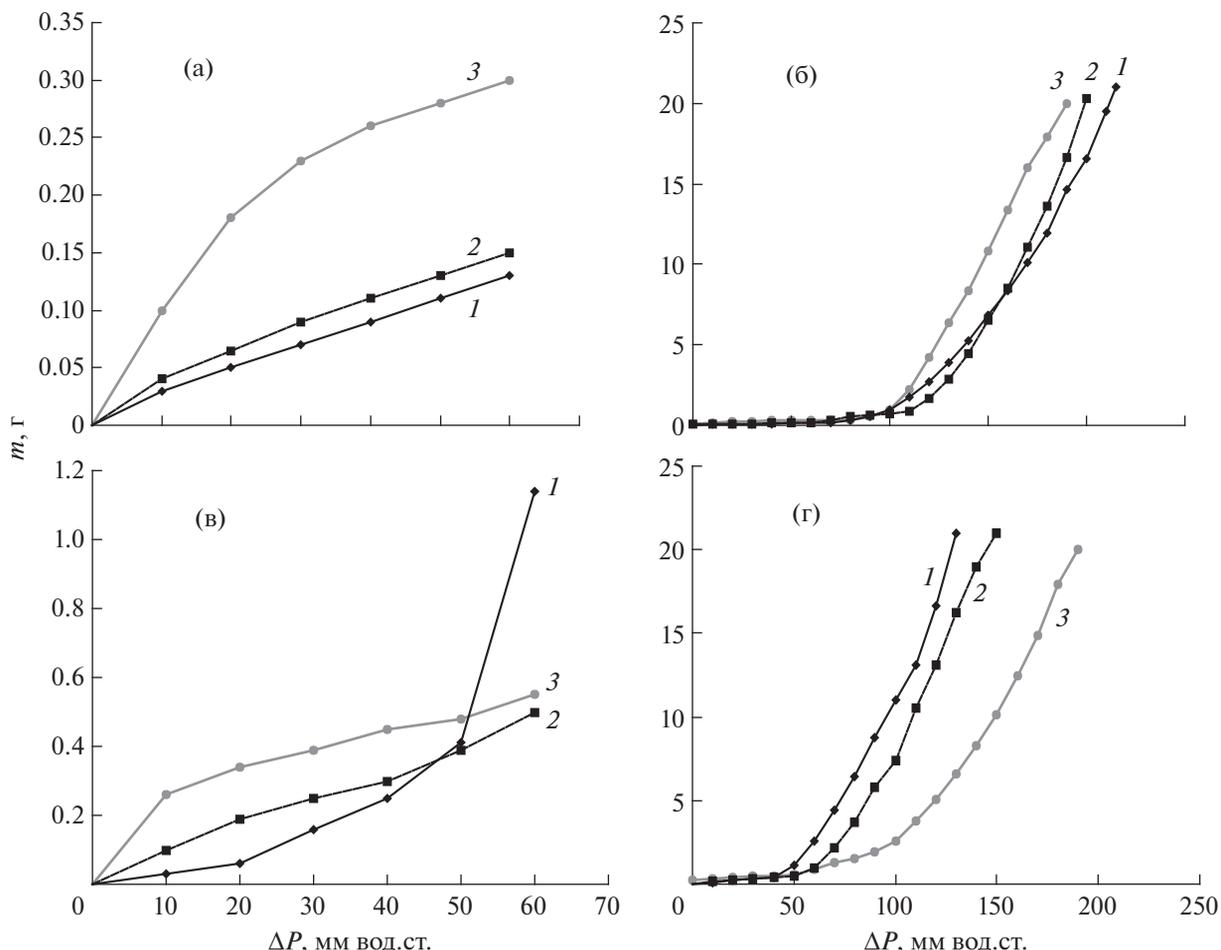


Рис. 1. Интенсивность фильтрации воды (1) и фильтратов 10%-ной (2) и 50%-ной (3) суспензий шлака через слой порошка нативного (а), (б) и поверхностноокисленного (в), (г) углей марки Д.

ка превосходит интенсивность фильтрации воды (рис. 1, а, в).

Лучшая смачиваемость на начальном этапе фильтрации минерализованными растворами

слоя угля (рис. 1, а, в), по-видимому, обусловлена возможностью образования различного рода химических и физико-химических взаимодействий между растворимыми компонентами шлака и по-

Таблица 1. Элементный состав исследуемых образцов шлака и угля

Образец	Содержание элементов, мас. %											
	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
Шлак доменный	11.0	46.34	0.26	5.3	4.24	11.1	—	0.93	0.48	19.5	0.67	0.19
Уголь	74.12	23.59	0.06	0.06	0.83	0.82	0.1	0.22	0.05	0.06	0.02	0.08
Уголь, обработанный фильтратом 10%-ного р-ра шлака	72.33	24.81	0.13	0.06	0.28	0.13	0.12	1.02	0.05	1.01	0.02	0.05
Уголь, обработанный фильтратом 50%-ного р-ра шлака	57.93	32.71	0.2	0.23	0.88	0.66	0.10	3.35	0.11	3.73	—	0.1
Уголь, обработанный суспензией 50%-ного р-ра шлака	50.8	33.24	0.14	2.09	1.68	4.12	0.04	0.45	0.16	6.96	0.23	0.08
Уголь, последовательно обработанный фильтратом и суспензией 50%-ного р-ра шлака	33.88	39.09	0.17	3.02	2.37	6.22	0.07	1.77	0.28	12.61	0.37	0.13

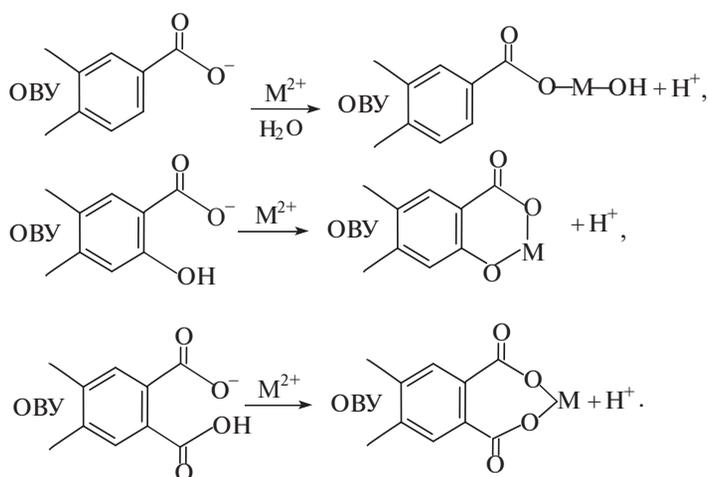
**Таблица 2.** Содержание кислородных групп в образцах угля до и после обработки шлаковым фильтратом

Концентрация шлаковой суспензии, %	Содержание кислородной группы, мг-экв/г		Показатель гидрофильности <i>HI</i> , отн. ед.
	ОН + СООН	С=О	
Нативный уголь			
0	0.39	1.88	4.05
Поверхностноокисленный уголь			
0	0.52	1.50	4.52
10	0.19	1.16	—*
50	0.17	1.14	—

\*Не определяли.

верхностными функциональными группами угля. Анализ изменения содержания О-групп в углях до и после обработки фильтратами (табл. 2) показывает, что концентрация как (ОН+СООН), так и С=О-групп в органическом веществе углей (ОВУ) после взаимодействия с активными ком-

понентами фильтрата уменьшается. Вероятно, результатом взаимодействия минерализованных щелочных фильтратов и ОВУ является замещение протонов функциональных О-групп угля на катионы минеральных компонентов шлака ( $M^{2+}$ ) с образованием органоминеральных комплексов [19]:



Уменьшение концентрации карбонильных групп возможно в результате их доокисления щелочами до карбоксильных (как в случае альдегидных). Протоны карбоксильных групп далее по аналогии с протонами фенольных гидроксидов также, по-видимому, могут замещаться на катионы минеральных компонентов шлака ( $M^{2+}$ ). Учитывая, что фенольные и карбонильные группы углей являются весьма активными в реакциях естественного окисления, замещение их на атомы минеральных компонентов может способствовать снижению окислительной активности и дезактивации углей при взаимодействии с кислородом воздуха.

Проницаемость угольного слоя на раннем этапе фильтрации обусловлена действием капиллярных сил, не требует избыточного давления. Даль-

нейший темп фильтрации жидкости в слое угольного порошка определяется как гидрофобностью контактирующей поверхности угольных частиц и степенью ее взаимодействия с фильтруемой жидкостью, так и заполнением пористой среды продуктами гидратации (кристаллами солей) и взвешенными частицами при движении фронта жидкости [17, 20].

Фильтрация воды через слой нативного угля, не контактировавшего ранее с кислородом, идет с большим сопротивлением, чем в случае поверхностноокисленного угля, прошедшего пробоподготовку (измельчение, рассев) в воздушной среде (рис. 1, б, г). Объяснением этому может служить принудительная окислительная гидрофилизация поверхности угольных частиц при измельчении угля в присутствии кислорода. Результатом окислительной активации является перераспределение

функционального состава О-групп с увеличением доли полярных гидрофильных групп кислого характера (ОН + СООН) и снижением доли нейтральных карбонильных групп (табл. 2). Подтверждением этому может служить повышение значений показателя гидрофильности поверхности  $HI$ , отражающего отношение суммарного содержания полярных кислородсодержащих групп (гидроксильных и карбоксильных) к количеству углеводородных фрагментов ОВУ в поверхностном слое контактировавшего с кислородом угля, по данным ИК-спектрального анализа (табл. 2).

По сравнению с фильтрацией воды смачивание нативного угля шлаковыми растворами протекает в области пониженного давления напора жидкости (рис. 1, б). При использовании поверхностно-окисленного угля интенсивность фильтрации шлаковых растворов по отношению к воде, напротив, замедляется (рис. 1, г). При этом стоит отметить, что принципиальные различия в интенсивности фильтрации для углей с различной гидрофильностью поверхности отмечены лишь по отношению к дистиллированной воде. В случае фильтрации жидкости на основе 50%-ной водно-шлаковой смеси интенсивность процесса практически не зависит от окисленности поверхности угля и заканчивается при давлении напора жидкости ~170 мм вод.ст. (рис. 1, б, г). Возможно, этому способствует отложение на поверхности угля и открытых угольных порах взвешенных частиц, препятствующих свободному току минерализованной жидкости. Также полагаем, что из-за возникновения взаимодействий между растворимыми компонентами шлака с кислыми группами ОВУ на поверхности угля формируются кристаллические отложения солей, также оказывающие сопротивление движению жидкости. При этом процесс фильтрации воды, не отягощенной присутствием взвешенных и растворенных солей, вероятно, в большей степени зависит от полярных свойств поверхности угля.

Минеральный состав поверхности угля после пропитки фильтратом шлака также претерпевает изменения (табл. 1). Так, в поверхностном слое угля, обработанного шлаковыми фильтратами, отмечается заметное увеличение содержания кальция и серы, доля которых растет по мере увеличения концентрации раствора. Присутствие серы может быть связано с использованием серосодержащих компонентов в составе гидрофобизирующей добавки к шлаку.

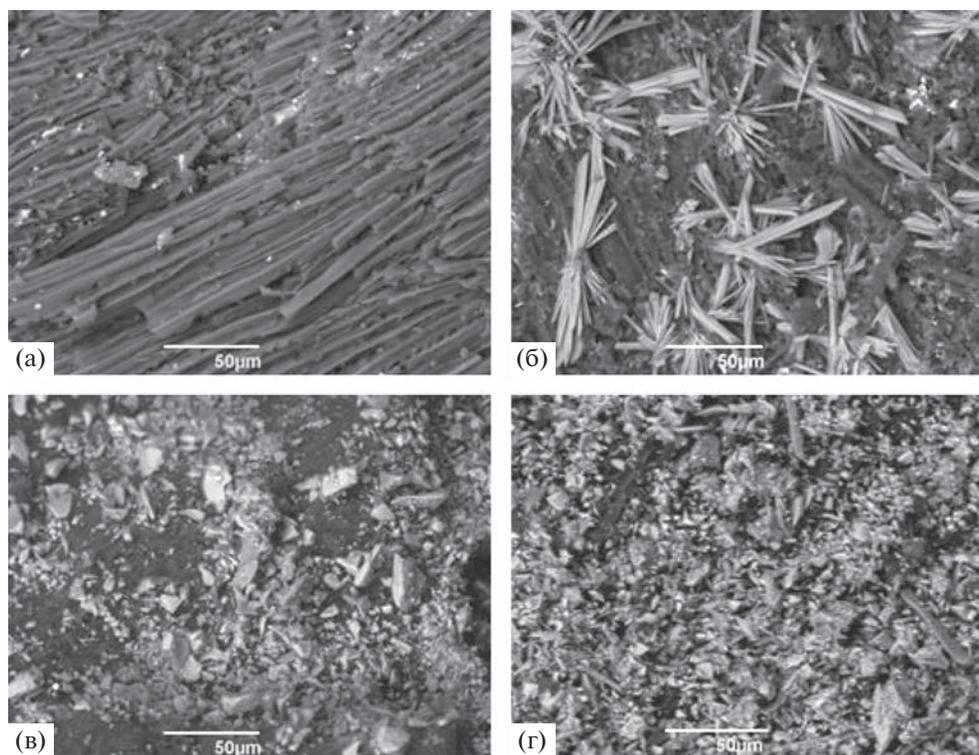
В реальных условиях при нагнетании минерализующих составов в трещины вскрытого пласта с угольной поверхностью первоначально контактирует жидкая водная фаза ТС вследствие ее более высокой проникающей способности, вслед за которой продвигается фронт сгущенной цементирующей суспензии. Для оценки плотности по-

крытия поверхности угля минерализующими составами осуществляли пропитку монолитных образцов угля жидкими фильтратами и сгущенной суспензией шлака с последующим микроскопическим анализом поверхности.

При обработке водными растворами шлака поверхность угля равномерно покрывается иглоподобными кристаллическими частицами (рис. 2, а, б), плотность покрытия которыми возрастает с увеличением концентрации раствора. Обработка угля концентрированной шлаковой суспензией обеспечивает менее равномерное покрытие поверхности (рис. 2, в). Слабая степень адгезии сгущенной суспензии с угольной поверхностью может быть обусловлена как низкой цементацией и гидратацией нерастворимых неорганических соединений шлака, так и их плохим сродством (адгезией) с органической поверхностью угля. В элементном составе реагирующей угольной поверхности при этом существенно возрастает доля кальция, магния, алюминия и кремния (табл. 1).

Принципиально иной результат получается при обработке концентрированной шлаковой суспензией поверхности угля, предварительно пропитанной фильтратом. В данном случае достигается наиболее равномерное и плотное распределение частиц минеральных компонентов шлака по реагирующей угольной поверхности (рис. 2, г).

Неоднозначные изменения химического состава (табл. 1) и картины покрытия поверхности угля минеральными компонентами фильтрата и суспензии шлака (рис. 2) объясняются следующим. При обработке угля слабоконцентрированным водным фильтратом шлака процесс взаимодействия с угольной поверхностью, по-видимому, связан с химическими реакциями водорастворимых соединений с поверхностными О-группами угля с образованием органоминеральных комплексов. При этом на поверхности угля наблюдается формирование игольчатых частиц с пространственной конфигурацией игл в розетки (рис. 2, б). Вероятно, эти кристаллы образованы из водорастворимых соединений кальция (например, сульфата или гидроалюмината кальция). Из концентрированной суспензии кристаллы солей осаждаются в виде пластинок с ромбовидными формами (рис. 2, в, г). Можно полагать, что первоначально сформированные на поверхности угля кристаллы игольчатой формы являются центрами дальнейшей кристаллизации за счет образования пространственных связей с другими неорганическими соединениями шлака. Иными словами, последовательная обработка слабым и концентрированным раствором шлака позволяет обеспечить более плотную степень покрытия поверхности угля минерализующим составом.



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхностей торцевых граней монолитных кусочков угля марки Д: исходного (а), пропитанных фильтратом (б), суспензией (в) 50%-ного раствора доменного шлака и обработанных последовательно фильтратом и суспензией (г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что пропитка низкометаморфизованного угля фильтратом шлакового раствора способствует равномерному покрытию изолирующим антиоксидантным составом его поверхности, а также приводит к снижению в его составе количества периферийных кислородных групп (карбокислых, гидроксильных, карбонильных) с образованием органоминеральных комплексов, что может способствовать снижению окислительной активности внешней контактирующей поверхности.

Неравнозначная плотность закрепления на поверхности угля водорастворимых и водонерастворимых составляющих шлаковой суспензии дает основание полагать, что в условиях закачки ТС в угольный пласт с целью дезактивации обнаженной поверхности, закрепление твердых частиц суспензии осуществляется на центрах кристаллизации, сформированных посредством модифицирования угольной поверхности химически активной жидкой фазой (фильтратом).

Точки закрепления твердых частиц и пассивации поверхности являются центрами формирования каркаса, обеспечивающего при последующей гидратации и отверждении ТС заполнение трещины в угле и адгезионное соединение.

Полученные результаты обосновывают целесообразность применения доменных шлаков в качестве активных наполнителей в составе минеральных ТС и необходимость развития дальнейших исследований по созданию дешевых и эффективных составов для инъекционной локализации и дезактивации зон самонагрева угля при подземной отработке пласта в сложных условиях.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## 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).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саранчук В.И.* Окисление и самовозгорание угля. Киев: Наукова думка, 1982. 166 с.
2. *Onifade M., Genc B.* // Intern. J. Mining Sci. Technol. 2020. V. 30. P. 303.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.03.001>
3. *Шлапаков П.А., Ерастов А.Ю., Хаймин С.А.* // Вест. Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. 2019. № 1. С. 14.  
<https://doi.org/10.25558/VOSTNII.2019.69.88.002>
4. *Миронов К.В.* Справочник геолога-угольщика. М.: Недра, 1991. 363 с.
5. *Kong B., Li Z., Yang Y., Liu Z., Yan D.* // Environ. Sci. Pollut. Res. V. 24. P. 23453.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0209-6>
6. *Kumar Singh R.V.* // Proc. Eng. 2013. V. 62. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.046>
7. *Lu W., Cao Y.J., Tien J.C.* // Intern. J. Mining Sci. Technol. 2017. V. 27. P. 839.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.07.018>
8. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности “Инструкция по определению инкубационного периода самовозгорания угля”. Сер. 05. Вып. 38. М: ЗАО НТЦ ПБ, 2013. 22 с.
9. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности “Инструкция по предупреждению эндогенных пожаров и безопасному ведению горных работ на склонных к самовозгоранию пластах угля”. Сер. 05. Вып. 46. М: ЗАО НТЦ ПБ, 2016. 56 с.
10. *Майоров А.Е., Хямляйнен В.А.* // Изв. ВУЗов. Горный журн. 2010. № 4. С. 105.
11. *Zhu D., Guo Yu, Wang W., Guo G., An T.* // Adv. Civ. Eng. 2019. V. 6. 10 p.  
<https://doi.org/10.1155/2019/2495850>
12. *Phoo-ngernkham T., Sata V., Hanjitsuwan S., Reditrud Ch., Hatanaka Sh., Chindaprasirt P.* // Constr. Build. Mater. 2015. V. 98. P. 482.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.139>
13. *Li Sh., Sha F., Liu R., Li W.* Properties of cement-based grouts with high amounts of ground granulated blast-furnace slag and fly ash // J. Mater. Civ. Eng. 2017. V. 29. № 11.  
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002083](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002083)
14. *Zivica V., Palou M.T., Krizma M.* // Build. Res. J. 2014. V. 61. 85e100.  
<https://doi.org/10.2478/brj-2014-0007>
15. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е., Созинов С.А.* // Кокс и химия. 2022. № 1. С. 2. [*Patra-kov Yu.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](https://doi.org/10.52351/00232815_2022_01_2)
16. *Jena M.S., Biswal S.K., Rudramuniyappa M.V.* // Int. J. Miner. Proc. 2008. V. 87. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2008.01.004>
17. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М: Химия, 1974. 416 с.
18. *Райхель В., Конрад Д.* Бетон: Ч. 1. Свойства. Проектирование. Испытание. М: Стройиздат, 1979. 111 с.
19. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley&Sons, 1994. 443 p.
20. *Гудок Н.С.* Изучение физических свойств пористых сред. М.: Недра, 1970. 208 с.

УДК 662.73, 544.463

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ПЕРКАРБОНАТОМ НАТРИЯ КАК СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ БУРОГО УГЛЯ

© 2023 г. Т. С. Скрипкина<sup>1,\*</sup>, Л. И. Юдина<sup>1,2,\*\*</sup>, В. Д. Тихова<sup>3,\*\*\*</sup>,  
А. Л. Бычков<sup>1,4,\*\*\*\*</sup>, И. О. Ломовский<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН),  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН),  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>ФГБОУВО «Новосибирский государственный технический университет»,  
630073 Новосибирск, Россия

\*e-mail: urazovatanya@mail.ru

\*\*e-mail: l.yudina@g.nsu.ru

\*\*\*e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

\*\*\*\*e-mail: bychkov.a.l@gmail.com

\*\*\*\*\*e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 08.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Проведено сравнение протекания реакции гуминовых кислот в чистом виде и в составе угля при твердофазной механохимической обработке с перкарбонатом натрия. Методами СННО-анализа, ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования исследованы изменения состава гуминовых кислот, механохимически обработанных после выделения из бурого угля. Изучены сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ) и их изменения в результате обработки. Полученные результаты соотношены с данными, аналогичными для гуминовых кислот, прошедших механохимическую обработку в составе угля. Показано, что увеличение выхода гуминовых кислот и содержания фенольных и карбоксильных групп в буром угле в результате обработки с перкарбонатом натрия на сегодняшний день можно объяснить окислением других (отличных от гуминовых кислот) фракций органического вещества бурого угля.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, бурый уголь, механохимия, твердофазное окисление

DOI: 10.31857/S0023117723060087, EDN: BRQVYJ

### ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества – это полимерные полифенольные природные соединения, один из главных источников органического углерода на земле. Гуминовые вещества составляют значительную долю органического вещества (10–80%) бурого угля [1]. Бурый уголь, насыщенный большим содержанием кислорода, часто непригоден для использования в качестве топлива и рассматривается как перспективный источник для выделения гуминовых веществ и создания гумин-содержащих продуктов [2]. Гуминовые кислоты (ГК) – растворимая в щелочах и осаждаемая в кислой среде фракция гу-

миновых веществ, которые имеют неопределенный состав и различаются по происхождению, способу получения и содержанию функциональных групп [3, 4]. В частности, ионообменные свойства гуминовых кислот обеспечиваются высоким содержанием карбоксильных и фенольных групп. Фенольные и карбоксильные группы обеспечивают депротонирование ОН/ООН. Это свойство определяет такие области применения ГК, как улучшение роста и питания растений [5], образование комплексов с тяжелыми металлами [6, 7], противовирусная и противовоспалительная активность [8, 9]. Распространенность гуминовых

кислот, их реакционная способность и ионообменные свойства обуславливают интерес исследователей по всему миру, изучающих возможность их химической модификации с целью достижения нужных для практического применения свойств [10].

На сегодняшний день найдены механохимические подходы к обработке бурого угля, которые позволяют частично окислять органическое вещество угля, увеличивать долю экстрагируемых гуминовых кислот, повышать сорбционные свойства угля [11–14]. Механохимические технологии считаются перспективными и экологически безопасными, так как обладают высокой эффективностью и позволяют использовать меньше производственных стадий, а также исключать использование растворителей. Механоактивированные угли и выделяемые из них механоактивированные гуминовые вещества характеризуются повышенной реакционной способностью при последующей обработке реагентами, что приводит к более высоким выходам экстрагируемых веществ. Механическая активация угля приводит к дезинтеграции частиц, вплоть до размера частиц в несколько десятков микрометров, что сопровождается увеличением площади свободной поверхности и раскрытием пор [15]. Кроме того, механохимические превращения обусловлены возникновением на поверхности угля парамагнитных центров — радикалов, образующихся на поверхности частиц угля за счет разрыва различных типов химических связей, что является одним из важнейших процессов, протекающих в результате механохимической активации угля [16]. Методом спектроскопии ЭПР многократно было зафиксировано значительное повышение концентрации парамагнитных центров при механической активации углей [17, 18], зависящее от интенсивности и продолжительности обработки, характера реакционной среды, состава и свойств органического вещества угля и других условий проведения обработки [19].

Механохимическая обработка бурых углей в присутствии перкарбоната натрия представляет особый интерес, так как этот реагент содержит как щелочной, так и пероксидный компоненты [20, 21]. Известно, что при взаимодействии бурого угля с перкарбонатом натрия повышается экстрагируемость гуминовых кислот, увеличивается содержание фенольных и карбоксильных групп и улучшаются сорбционные свойства продукта [21]. Однако механизм окисления бурого угля перкарбонатом натрия остается недостаточно изученным: неизвестно, окисляется ли в целом органическое вещество бурого угля, или на изменения свойств конечного продукта влияет только окисление гуминовых кислот в его составе.

Данная работа посвящена исследованию твердофазного механохимического окисления гуминовых кислот, предварительно выделенных из бурого угля

для определения вклада реакции гуминовых кислот с кислородом воздуха и перкарбонатом натрия при механохимической обработке бурого угля. Кроме гуминовых кислот, органическая часть бурого угля состоит из гумина, фульвокислот, битумов. Остается очевидным тот факт, что обработка сложной смеси органической составляющей и одного компонента — гуминовых кислот, приведет к отличным результатам.

Однако остается открытым несколько вопросов:

Каков вклад реакции гуминовых кислот с окислителем в общее окисление угля?

Протекает ли процесс окисления гуминовых кислот в чистом виде и в составе угля одинаково?

Есть ли принципиальные отличия в механохимическом окислении гуминовых кислот и угля перкарбонатом натрия и кислородом воздуха?

Чтобы ответить на эти вопросы, был поставлен ряд экспериментов (рис. 1). Уголь и выделенные из угля гуминовые кислоты подвергали механохимической обработке в одинаковых условиях. Окисление проводили кислородом воздуха и перкарбонатом натрия (также на воздухе). В полученных образцах исследовали изменения структуры при помощи СННО-анализа, ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования, изучали сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались следующие материалы: бурый уголь Итатского месторождения (Канско-Ачинский угольный бассейн  $56^{\circ}05'24.43''N$ ,  $89^{\circ}04'23.64''E$ ), гидроксид натрия (ч.д.а., ЗАО “Лаверна”), перкарбонат натрия  $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$  (ООО “Перкарбонат”, Новочебоксарск), соляная кислота (х.ч., “Реахим”), хлорид кадмия (II) (ч.д.а., “Реахим”), сульфат меди (II) (ч.д.а., “Реахим”), сульфат цинка (II) (ч.д.а., “Реахим”), хлорид калия (х.ч., “Реахим”). ИК-спектры гуминовых кислот до и после механохимической обработки снимали на приборе *Vector 22* ИК-фурье-спектрометр (*Bruker*, США) в таблетках KBr (соотношение 150: 1) в диапазоне длин волн  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Элементный анализ проводили при помощи автоматического элементного анализатора “*Euro EA 3000*” (*Eurovector*) по методу [22]. Углерод, азот и водород определяли каталитическим сожжением, кислород — каталитическим восстановлением. Содержание элементов были пересчитаны на беззольную навеску.

*Экстракция гуминовых кислот.* Выделение гуминовых кислот из бурого угля проводили согласно ГОСТ 9517-94 с небольшими изменениями. Навеску (3 г) бурого угля помещали в полипропиленовую пробирку объемом 50 мл и экстрагировали ГК 45 мл раствором пирофосфата натрия с гидроксидом

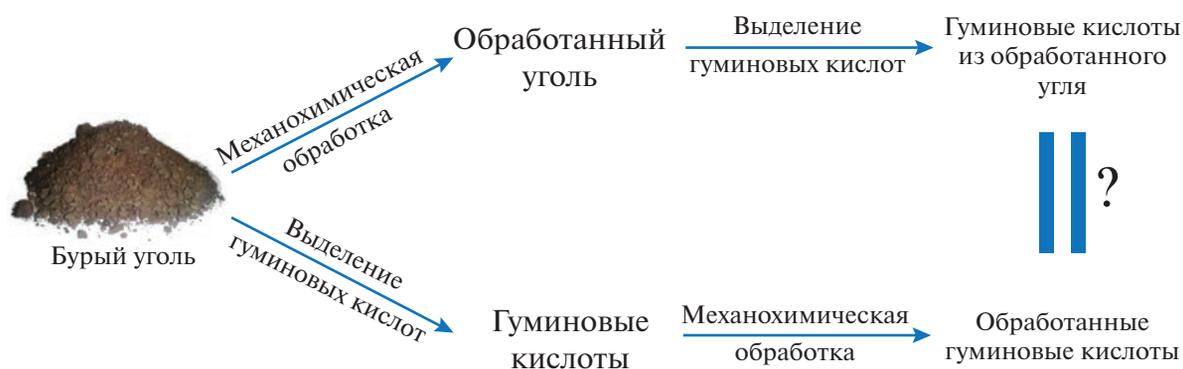


Рис. 1. Общая схема эксперимента.

натрия ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ ) в ультразвуковой ванне (Вилитек, Россия) на частоте 40 кГц в течение 15 мин. После экстракции полученную суспензию центрифугировали 10 мин при 6000 об/мин. Раствор ГК декантировали в отдельную пробирку. Для осаждения ГК в пробирку с надосадочной жидкостью добавляли 10%  $\text{HCl}$  до  $\text{pH} < 2$ . На первой стадии экстракции добавляли около 6 мл раствора кислоты. После добавления соляной кислоты гуминовые кислоты отделяли центрифугированием в течение 10 мин при 5400 об/мин. Последующая стадия сопровождалась экстракцией раствора с добавлением гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) и осаждением соляной кислотой ( $\text{HCl}$ ). Объем кислоты, использованной на второй стадии экстракции, составлял 5 мл. За щелочной экстракцией следует водная экстракция. Принципиальное отличие заключалось в том, что в качестве экстрагента вместо гидроксида натрия использовали воду. Процедура водной экстракции в остальном была идентична щелочной экстракции, кроме объема соляной кислоты, которая добавляется для осаждения. Объем кислоты составлял 3 мл на первой стадии и 1 мл на второй. На заключительном этапе ГК несколько раз промывали дистиллированной водой с добавлением небольшого количества муравьиной кислоты (0.5 мл) для предотвращения растворения ГК в воде. Промывание проводилось до отрицательной реакции на хлорид-ионы ( $\text{Cl}^-$ ). Влажность образцов определяли с помощью анализатора влажности “WPS 50 SX” (RADWAG) при температуре  $130^\circ\text{C}$ . Нагрев останавливали при достижении постоянной массы (при разности масс менее 0.1% за 3 мин нагревания). Зольность образцов определяли согласно п. 4.3 “Метод ускоренного озоления с подачей в муфельную печь кислорода” ГОСТ 11022-95 при температуре  $950^\circ\text{C}$ . Примененная методика подходит для сравнения образцов, описанных в работе, среди которых помимо бурого угля присутствовали гуминовые кислоты, что повлияло на выбор температуры озоления.

**Механохимическая обработка образцов.** Механохимическую обработку угля и гуминовых кислот проводили в лабораторном активаторе планетарного типа АГО-2 со стальными барабанами и шарами, водяным охлаждением в воздушной атмосфере при рассчитанном ускорении мелющих тел в момент отрыва от стенок реактора  $200 \text{ мс}^{-2}$ . Влажность обрабатываемого сырья составляла 8–10%. Время обработки 10 мин, масса мелющих тел – 200 г, диаметр мелющих тел – 5 мм. В качестве окислительного реагента использовали твердый перкарбонат натрия.

**Исследование сорбционной способности гуминовых кислот.** Эксперименты по сорбции тяжелых металлов в растворах солей сульфата цинка, хлорида кадмия и сульфата меди, содержащих ионы цинка (II), кадмия (II) и меди (II), проводили в бидистиллированной воде с добавлением  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 8.0$  при термостатировании с  $T = 25^\circ\text{C}$ . Навеску сорбента добавляли в расчете 01 мг сорбента на 1 мл раствора. Объем исследуемых растворов был равен 100 мл. Смесь термостатировали при  $25^\circ\text{C}$  и встряхивании с частотой  $120 \text{ мин}^{-1}$ , по истечении каждого часа, а также в момент добавления ГК отбирали пробы для определения содержания в них остаточного количества тяжелых металлов. Исследование содержаний тяжелых металлов в воде проводили при помощи инверсионной вольтамперометрии (ТА-lab, Томск) с использованием метода добавок.

**Исследование удельной площади поверхности.** Удельную площадь поверхности образцов ( $S_{\text{уд}}$ ) определяли по данным термической десорбции азота на анализаторе “Сорбтометр М” (ЗАО “Кататон”, Новосибирск, Россия) по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) [23].

**Определение содержания кислотных групп.** Определение содержания кислотных групп проводили при помощи обратного потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора “Титрион-рН” (Эконикс-Эксперт, Томск, Россия), снабженного модулем

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа гуминовых кислот до и после механохимической обработки в различных условиях

Образец	C, %	H, %	N, %	O, %	H/C	O/C	N/C	O/H
ГК исходные	61.68	4.28	0.97	30.06	0.83	0.37	0.01	0.44
ГК, МА	55.69	3.96	0.89	27.66	0.85	0.37	0.01	0.44
ГК, МХА с ПК	51.31	4.16	0.89	33.05	0.97	0.48	0.01	0.50

объемно-весового дозирования (МОД) с дискретностью 0.005 г и анализатором жидкости “Эксперт-001” (Эконикс-Эксперт, Томск, Россия) с функцией управления МОД в соответствии с методом, описанным в литературе [24, 25].

Для приготовления всех растворов использовали воду, прошедшую 1.5-часовое продувание азотом. Растворы 0.1 М NaOH и 0.1 НСl готовили из фиксалялов. Перед титрованием первого образца и после титрования последнего образца определяли точку  $V_0$ , соответствующую точке титрования 10 мл используемого раствора щелочи раствором кислоты в присутствии 20 мл 3М раствора КСl.

Навеску 0.05 г исследуемого образца растворяли в 10 мл 0.1 М раствора NaOH, к получившемуся раствору добавляли 20 мл 3М раствора КСl (для поддержания ионной силы раствора), оставляли раствор на 1 ч на магнитной мешалке под крышкой для установления равновесия. После этого титровали раствором щелочи при постоянном перемешивании, шаг титрования – 150 мкл, время детектирования рН после каждой точки – 90 с.

Построили графики рН от объема кислоты. Построили графики производной для определения точек перегиба на графиках рН от  $V$  по соответствующим точкам максимума производной.

Расчет групп проводили по формуле

$$E = \frac{C \times (V_0 - V_n)}{m},$$

где  $C$  – концентрация НСl ( $C = 0.1$  моль/л),  $m$  – масса анализируемого вещества ( $m = 0.05$  г),  $V_n$  – объем, соответствующий  $n$ -му перегибу (максимуму производной).

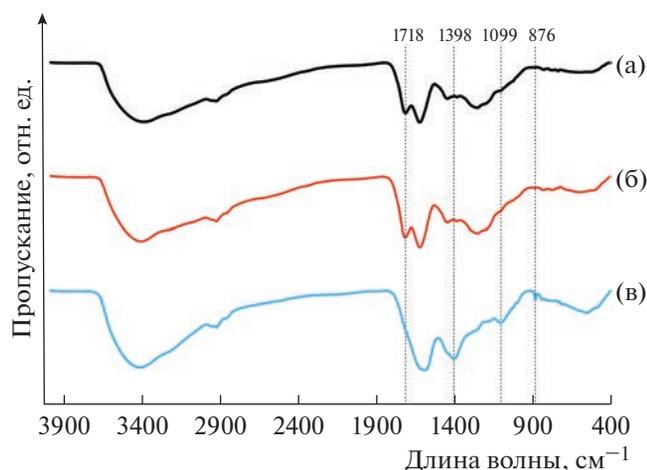
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для характеристики исходного вещества гуминовые кислоты были выделены из бурого угля Итатского месторождения полной щелочной экстракцией с последующей отмывкой водой до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$ , чтобы исключить присутствие фазы хлорида натрия. Далее проводилась механохимическая обработка выделенных гуминовых кислот.

В табл. 1 представлены результаты СННО-анализа образцов исходных, механохимически обработанных без добавок (МА), и механохими-

чески обработанных в присутствии перкарбоната натрия (МХА) гуминовых кислот. Из сравнения данных исходных гуминовых кислот и образца, обработанного на воздухе без добавки перкарбоната натрия, видно, что отношения  $O/C$  и  $O/H$  не изменяются. Это свидетельствует о том, что окисления кислородом воздуха недостаточно для достижения изменений, детектируемых СННО-анализом. Известно, что длительная механическая обработка на воздухе может привести к значительному окислению органических веществ [26], однако в рассматриваемых нами условиях процесс протекает незначительно и можно считать, что изменения, происходящие при обработке с перкарбонатом натрия происходят именно из-за введения в систему дополнительного окислителя. Судя по данным, при окислении гуминовых кислот перкарбонатом натрия (образец ГК, МХА с ПК табл. 1) происходит насыщение структуры гуминовых кислот кислородом (отношение  $O/C$  изменяется с 0.37 до 0.48) и увеличение отношения  $H/C$ . Это может свидетельствовать об увеличении количества кислородсодержащих групп в ГК. Для проверки этого предположения мы проанализировали все образцы ГК методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры исследуемых гуминовых кислот типичны для данного класса соединений (рис. 2). Остановимся на описании полос, имеющих различия между образцами. Спектр исходных и обработанных на воздухе гуминовых кислот характеризуется выраженной полосой  $1718\text{ см}^{-1}$  ( $C=O$ -группа преимущественно в карбоксильных группах), что типично для гуминовых кислот [27]. На ИК-спектрах ГК, прошедших МХА-обработку с перкарбонатом натрия, данная полоса не выделяется. Как правило, такие образцы представляют собой соли металлов – гуматы, а не гуминовые кислоты [28, 29]. Также для МХА образца наблюдается увеличение поглощения в районе  $1400\text{ см}^{-1}$ , что относят одновременно к  $C-H$ -участкам  $CH_3$ - и  $CH_2$ - групп, и к  $C-O$ - связям фенольных групп [29]. У рассматриваемого образца снижено поглощение в области  $1099\text{ см}^{-1}$ , относящейся к  $C=O$ - карбоксильных групп. Это дает основание предположить, что снижение поглощения при  $1718\text{ см}^{-1}$  связано не только с реакцией нейтрализации, переводящей гуминовые кислоты в форму гумата натрия, но и с возможной реак-

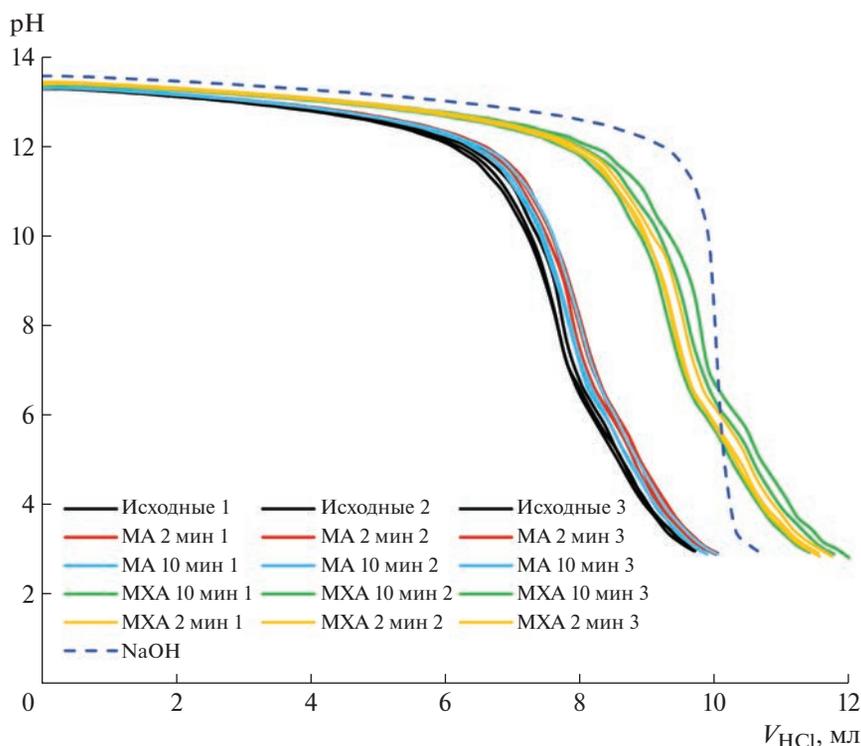


**Рис. 2.** ИК-спектры гуминовых кислот до (а) и после механохимической обработки в разных условиях: без добавки реагентов (б) и с добавкой перкарбоната натрия (в).

цией декарбоксилирования, сопровождающейся снижением количества карбоксильных групп. Подобный эффект механохимической обработки перкарбонатом натрия ранее был показан *Vakili* на хитозане, который сопровождается деацелированием [30]. Для проверки предположения о декарбоксилировании при механохимической об-

работке в присутствии перкарбоната было проведено потенциметрическое титрование образцов (рис. 3, табл. 2). По расположению кривых видно, что исходные гуминовые кислоты содержат большее количество кислотных групп, чем образцы, прошедшие механохимическую обработку. Из рассчитанных значений видно, что окисление гуминовых кислот перкарбонатом натрия приводит к уменьшению количества карбоксильных групп. Увеличение доли кислорода, установленное СННО-анализом, свидетельствует о том, что окисление гуминовых кислот перкарбонатом натрия происходит с образованием других кислородсодержащих групп, например, эфирных, или карбонильных групп хинонов и кетонов, которые не определяются методом потенциметрического титрования.

Очевидно, что изменение количества функциональных групп должно значительно отразиться на сорбционных свойствах. Важно отметить, что механическая обработка приводит к значительному увеличению площади поверхности образцов, что, в свою очередь, также может привести к росту сорбционных свойств. Чтобы разделить влияние количества функциональных групп и площади поверхности на сорбцию металлов гуминовыми кислотами, исследование сорбционных свойств проводили при двух значениях рН: 4 и 8. При значении рН = 4 ионообменные группы



**Рис. 3.** Кривые потенциметрического титрования гуминовых кислот до и после механохимической обработки в разных условиях: без добавки реагентов и с добавкой перкарбоната натрия.

**Таблица 2.** Содержание кислотных групп в гуминовых кислотах до и после механохимической обработки в разных условиях

Образец	Содержание групп, ммоль/г			
	Ph-OH	Ar-COOH	Alk-COOH	сумма
ГК исходные	5.9 ± 0.6	4.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0	13.8 ± 0.6
ГК, МА 2 мин	5.6 ± 0.5	4.4 ± 0.6	2.5 ± 0.5	12.3 ± 1.6
ГК, МА 10 мин	5.0 ± 0.5	4.5 ± 0.2	3.0 ± 0.0	12.5 ± 0.7
ГК, МХА с ПК 2 мин	3.3 ± 0.4	1.2 ± 0.5	≪0.1	4.9 ± 0.9
ГК, МХА с ПК 10 мин	2.7 ± 1.1	1.2 ± 1.5	≪0.1	3.9 ± 2.6

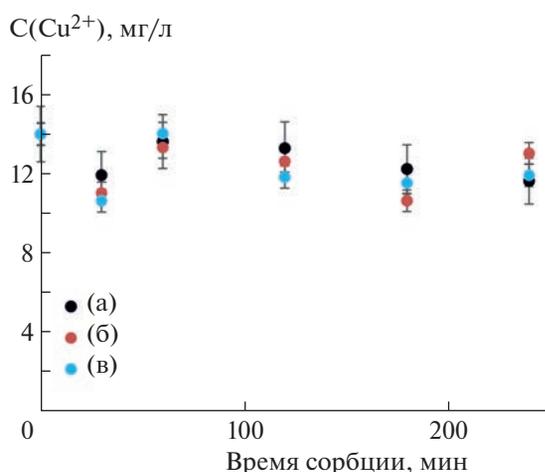
гуминовых кислот находятся в протонированном состоянии и не склонны к диссоциации, соответственно сорбция металлов будет проходить за счет физических взаимодействий металлов с поверхностью, а изменения будут зависеть только от изменения площади поверхности. Результаты на примере меди представлены на рис. 4. Для ионов меди, кадмия и цинка не удается добиться снижения концентраций металлов, выходящих за пределы погрешности измерений, как для исходных, так и для измельченных в результате обработки гуминовых кислот. Удельная площадь поверхности гуминовых кислот при этом изменяется более, чем в 2 раза ( $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$  у исходных гуминовых кислот и  $4\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$  после механохимической обработки). Таким образом, можно сказать, что физическая адсорбция ионов металлов на поверхности гуминовых кислот идет в незначительной степени, и различия и сорбционные свойства, проявляемые гуминовыми кислотами при  $\text{pH} = 8$ , объясняются именно изменением количества функциональных групп или их переводом в солевую форму. Данные по сорбции металлов при  $\text{pH} = 8$  пред-

ставлены на рис. 5. Продемонстрировано, что как МА, так и МХА гуминовые кислоты быстрее и с большей эффективностью выводят ионы цинка, меди и кадмия из воды.

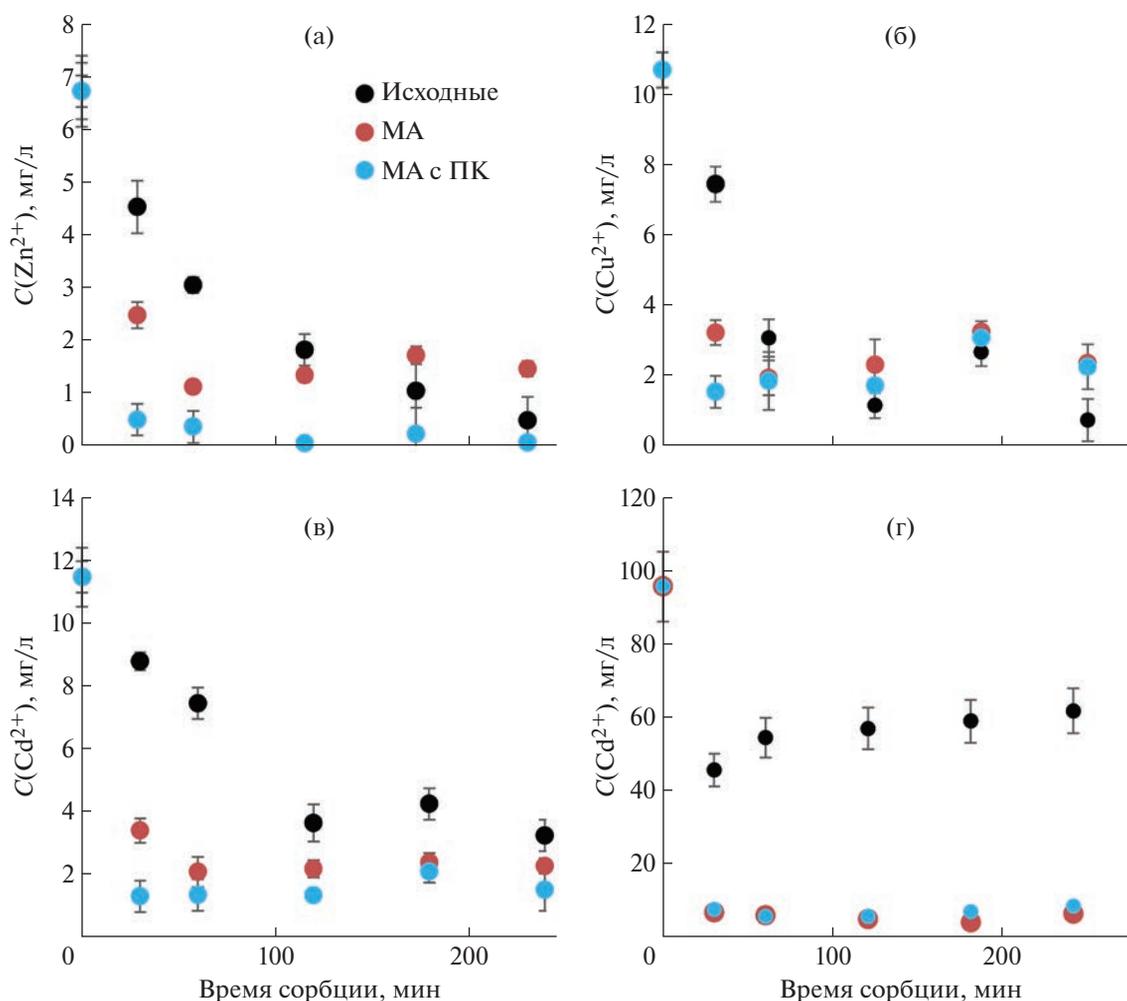
Потенциометрическим титрованием было показано, что образцы гуминовых кислот после механохимической обработки без добавок и с добавкой перкарбоната натрия содержат не больше фенольных и карбоксильных групп, чем исходные гуминовые кислоты. По данным ИК-спектроскопии, подавляющее число кислотных групп гуминовых кислот, обработанных с перкарбонатом натрия, переведены в ионную ( $\text{COO}^-$ )-форму, что может объяснять улучшенную сорбционную способность гуминовых кислот по отношению к ионам кадмия, цинка и меди.

Проведенные эксперименты по механохимическому окислению предварительно выделенных из угля гуминовых кислот позволили сделать ряд выводов, которые было тяжело выявить при обработке гуминовых кислот в составе сырья. Например, механохимическое окисление чистых гуминовых кислот приводит к значительному уменьшению количества функциональных групп, опираясь на данные ИК-спектроскопии, можно предположить, что идет декарбоксилирование. При механохимической обработке угля с последующим выделением гуминовых кислот количество функциональных групп не изменяется, а в пересчете на грамм исходного сырья растет. Наиболее вероятным объяснением является то, что данное увеличение происходит из-за доокисления других компонентов органической части угля (фульвокислот, битумов).

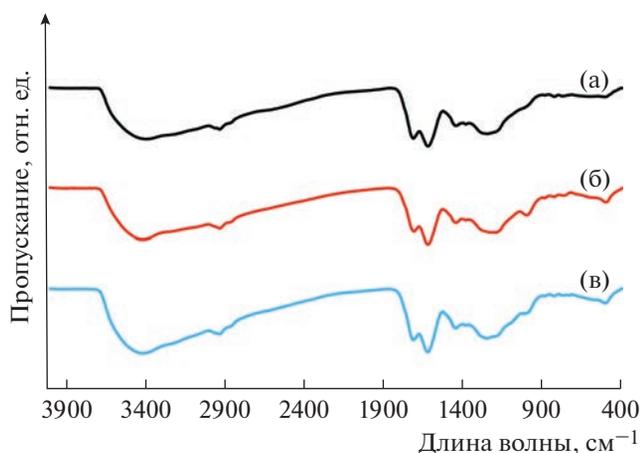
На ИК-спектрах гуминовых кислот, выделенных из угля уже после механохимической обработки при различных условиях, не наблюдается значительных изменений (рис. 6), а интерпретация изменений отношений  $\text{H/C}$  и  $\text{O/C}$  (табл. 3) затрудняется тем, что вместе с исходно содержащимися в угле гуминовыми кислотами после механохимической обработки экстрагируется доокисленное органическое вещество угля, увеличивающее выход гуминовой фракции. Увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп непо-



**Рис. 4.** Динамика выведения ионов меди гуминовыми кислотами: исходными (а), прошедшими механохимическую обработку без реагентов (б) и с добавкой перкарбоната натрия (в);  $\text{pH} = 4$ .



**Рис. 5.** Динамика выведения ионов тяжелых металлов гуминовыми кислотами: исходными, прошедшими механохимическую обработку без реагентов (МА) и с добавкой перкарбоната натрия (МА с ПК), показанная для ионов цинка (а), меди (б), кадмия с исходной концентрацией 11 ppm (в), кадмия с исходной концентрацией 100 ppm (г); pH = 8.



**Рис. 6.** ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из угля до (а) и после механохимической обработки в различных условиях: без добавки реагентов (б) и с добавкой перкарбоната натрия (в).

средственно в самом угле (с суммарного значения 8.9 до 15.3 ммоль/г для обработанного с перкарбонатом натрия угля) достигается также за счет окисления органического вещества угля и увеличения содержания в нем гуминовых кислот с 20 до 70% [13]. Содержания фенольных и карбоксильных групп в гуминовых кислотах, окисленных в составе угля, лежат в пределах погрешности измерений (табл. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическая обработка предварительно выделенных из бурого угля гуминовых кислот с перкарбонатом натрия приводит к уменьшению числа карбоксильных групп, что подтверждается методами ИК-спектроскопии и обратным потенциометрическим титрованием.

**Таблица 3.** Результаты элементного анализа гуминовых кислот, выделенных из исходного и обработанного угля

Образец	С%	Н%	О%	Н/С	О/С	Н/О	О/Н
ГК исходного угля	61.68	4.28	0.97	30.06	0.83	0.37	0.44
ГК МА угля	56.41	4.45	0.83	35.41	0.95	0.47	0.50
ГК МХА угля	63.45	4.73	0.93	41.24	0.87	0.47	0.54

**Таблица 4.** Содержание кислотных групп в гуминовых кислотах, выделенных из исходного и обработанного угля

Образец	Содержание групп, ммоль/г			
	Ph-OH 10.3–11.0	Ar-COОН. 6.9–9.5	Alk-COОН. 2.5–6	сумма
Исходные ГК	5.9 ± 0.6	4.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0	13.8 ± 0.6
ГК угля, МА 2 мин	5.3 ± 0.2	4.1 ± 0.1	2.7 ± 0.5	12.2 ± 0.8
ГК угля, МА 10 мин	6.6 ± 0.1	4.8 ± 0.6	3.3 ± 0.6	14.6 ± 1.3
ГК угля, МХА 2 мин	6.1 ± 0.6	4.8 ± 0.6	3.9 ± 0.3	14.9 ± 0.9
ГК угля, МХА 10 мин	6.3 ± 0.1	5.1 ± 0.4	3.8 ± 0.5	15.2 ± 1.0

Механохимическая обработка бурого угля с перкарбонатом натрия не приводит к декарбок-силированию гуминовых кислот в его составе. Содержание фенольных и карбоксильных групп в гуминовых кислотах, обработанных в составе угля, не изменяется.

Увеличение выхода гуминовых кислот и содержания фенольных и карбоксильных групп в буром угле в результате обработки с перкарбонатом натрия на сегодняшний день можно объяснить окислением органического вещества бурого угля.

Механическая обработка гуминовых кислот без добавок и с перкарбонатом натрия увеличивает их способность к связыванию тяжелых металлов, при этом значительно уменьшается как время вывода металла из воды, так и остаточные концентрации ионов металлов.

Увеличение сорбционной емкости гуминовых кислот после обработки с перкарбонатом натрия не связано с числом кислотных групп, но может быть связано с их переводом в солевую форму, которая легче диссоциирует в водных растворах.

Данные выводы имеют большое значение для понимания процессов, происходящих при механохимической обработке гуминсодержащих объектов, например бурого угля, а также для построения технологических схем получения и модификации сорбентов на основе гуминовых кислот.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение анализа СННО и ИК-спектроскопии образцов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00192, <https://rscf.ru/project/22-73-00192/>.

Данные по результатам механохимической обработки бурого угля, используемые для сравнения, получены в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (№ МД-2330.2022.1.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fatima N., Jamal A., Huang Z., Liaquat R., Ahmad B., Haider R., Ali M.I., Shoukat T., ALOthman Z.A., Ouladsmane M., Ali T., Ali S., Akhtar N., Sillanpää M.* // Sustainability. 2021. V. 13. P. 8969.
2. *Nazarbek U., Abdurazova P., Raiymbekov Y.* // Chem Eng Technol. 2022. V. 45. № 6. P. 1133.
3. *Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В.* // ХТТ. 2022. № 4. С. 20. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 4, pp. 253–258. <https://doi.org/10.3103/S0361521922040097> <https://doi.org/10.31857/S0023117722040090>
4. *Zherebker A., Kim S., Schmitt-Kopplin P., Spencer R.G.M., Lechtenfeld O., Podgorski D.C., Hertkorn N., Harir M., Nurfajin N., Koch B., Nikolaev E.N., Shirshin E.A., Berezin S.A., Kats D.S., Rukhovich G.D., Perminova I.V.* // Pure and Appl. Chem. 2020. V. 92. № 9. P. 1447.
5. *Tchaikovskaya O., Chaidonova V., Yudina N., Plotnikova I.* // Prog. Mater. Sci. Engng. 2021. V. 351. P. 247.
6. *Perelomov L., Sarkar B., Pinsky D., Atroshchenko Y., Perelomova I., Mukhtorov L., Mazur A.* // Environ. Geochem. Health. 2021. V. 43. P. 127.
7. *Smolyakov B.S., Sagidullin A.K., Romanov R.E., Yermolaeva N.I.* // Environ. Sci. Pollution Res. 2019. V. 26. P. 6368.

8. *Zykova M.V., Brazovskii K.S., Bratishko K.A., Buyko E.E., Logvinova L.A., Romanenko S.V., Konstantinov A.I., Krivoshechekov S.V., Perminova I.V., Belousov M.V.* // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14. P. 3293.
9. *Zhernov Y.V., Konstantinov A.I., Zhrebker A., Nikolaev E., Orlov A., Savinykh M.I., Kornilaeva G.V., Karamov E.V., Perminova I.V.* // *Environ. Res.* 2021. V. 193. P. 110312.
10. *Lomovsky I.O., Koptev V.Yu., Balybina N.Yu., Tikhova V.D., Skripkina T.S., Lomovsky O.I.* // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. V. 16. P. 16.
11. *Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В.* // *ХТТ*. 2019. Т. 1. С. 34. [*Solid Fuel Chemistry*, 2019, vol. 53, pp. 29–35.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521919010099>  
<https://doi.org/10.1134/S0023117719010092>
12. *Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В., Березина Е.М.* // *ХТТ*. 2022. Т. 2. С. 63–69. [*Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, pp. 145–151.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521922020045>  
<https://doi.org/10.31857/S0023117722020049>
13. *Skripkina T., Bychkov A., Tikhova V., Smolyakov B., Lomovsky O.* // *Environ. Technol. Innov.* 2018. V. 11. P. 74.
14. *Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И.* // *ХТТ*. 2018. Т. № 6. С. 16. [*Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no.6, pp. 356–360.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521918060101>  
<https://doi.org/10.1134/S0023117718060117>
15. *Skripkina T., Ulihin A., Bychkov A., Matylov S., Podgorbunskikh E., Lomovskiy I., Lomovsky O.* // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 21108.
16. *Хренкова Т.М.* *Механохимическая активация углей*. М.: Недра, 1993. 176 с.
17. *Пройдаков А.Г., Калабин Г.А.* // *ХТТ*. 2009. Т. 2. С. 28 [*Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, pp. 86–93.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521909020050>
18. *Liu J., Jiang X., Shen J., Zhang H.* // *Adv. Powder Technol.* 2014. V. 25. P. 916.
19. *Wang J., Guo G.-J., Han Y., Hou Q., Geng M., Zhang Z.* // *Fuel*. 2019. V. 253. P. 1247.
20. *Liu X., He S., Yang Y., Yao B., Tang Y., Luo L., Zhi D., Wan Z., Wang L., Zhou Y.* // *Environ. Res.* 2021. V. 200. P. 111371.
21. *Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В.* // *ХТТ*. 2021. №4. С. 27. [*Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, pp. 229–235.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521921040108>  
<https://doi.org/10.31857/S0023117721040101>
22. *Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N.* // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. P. 1094.
23. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309.
24. *Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskiy O.I.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. P. 651.
25. *Мальцева Е.В., Филатов Д.А., Юдина Н.В., Чайковская О.Н.* // *ХТТ*. 2011. Т. 1. С. 65. [*Solid Fuel Chemistry*, 2011, vol. 45, pp. 62–67.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521911010071>
26. *Yu J., Jiang Y., Tahmasebi A., Han Y., Li X., Lucas J., Wall T.* // *Chem. Eng. Technol.* 2014. V. 37. P. 1635.
27. *Yonebayashi K., Hattori T.* // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1989. V. 35. P. 383.
28. *Shvartseva O., Skripkina T., Gaskova O., Podgorbunskikh E.* // *Water (Basel)*. 2022. V. 14. P. 2114.
29. *Stevenson F.J., Goh K.M.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1971. V. 35. P. 471.
30. *Vakili M., Qiu W., Cagnetta G., Huang J., Yu G.* // *Front Environ Sci Eng.* 2021. V. 15. № 6. P. 128.

УДК 552.576.1+66.094

## ИЗВЛЕКАЕМОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ) ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

© 2023 г. В. И. Радомская<sup>1,\*</sup>, Л. П. Шумилова<sup>1,\*\*</sup>, А. П. Сорокин<sup>1,\*\*\*</sup>, Б. Р. Соктоев<sup>2,\*\*\*\*</sup>,  
В. В. Иванов<sup>3,\*\*\*\*\*</sup>, Л. М. Павлова<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН), 675000 Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

<sup>3</sup>ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН), 690000 Владивосток, Россия

\*e-mail: radomskaya@ascnet.ru

\*\*e-mail: shumilova.85@mail.ru

\*\*\*e-mail: sorokinap@ignm.ru

\*\*\*\*e-mail: bulat2670@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: d159327@yandex.ru

\*\*\*\*\*e-mail: pav@ascnet.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Проведена серия экспериментов по выщелачиванию РЗЭ из миоценовых бурых углей Сергеевского месторождения водой, щелочным и кислотными растворами. С помощью комплекса методов (ISP-MS, XRD, минералогического, СЭМ-ЭДС, ИК-спектроскопии) выявлено, что наиболее эффективным оказалось кислотное выщелачивание – 1 М соляной кислотой за 24–48 ч экстрагируется 72–99% РЗЭ. Этот факт свидетельствует о том, что большая часть РЗЭ в бурых углях Сергеевского месторождения связана с органической матрицей в виде комплексов с карбоксильными группами гуминовых и фульвокислот. Высокий процент извлечения РЗЭ указывает на возможность использования углей Сергеевского месторождения в качестве легко обогатимого источника РЗЭ.

Ключевые слова: выщелачивание, извлекаемость, редкоземельные элементы, бурые угли

DOI: 10.31857/S0023117723060075, EDN: BRMOPH

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это группа химических элементов, которая включает 15 лантаноидов с атомными номерами 57–71 (от лантана до лютеция), а также скандий и иттрий. Лантаноиды подразделяются на легкие (ЛРЗЭ), к которым относятся La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Sc, и тяжелые (ТРЗЭ), к которым относятся Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y. Распространенность РЗЭ в земной коре выше, чем у большинства редких металлов. Общий кларк РЗЭ составляет 168 г/т, что больше, чем кларки Pb, Sn, Mo, Cu, Zn [1]. Среднее содержание РЗЭ в земной коре колеблется от 66 г/т для Ce, 40 г/т для Nd, 35 г/т для La до 0.5 г/т для Tm и ≤0.1 г/т для Lu. Тулий и лютеций – два наименее распространенных редкоземельных элемента, но среднее содержание каждого из них в земной коре почти в 200 раз превышает содержание золота. Элементы с четными атомными номерами более распространены, чем соседние элементы с нечетными. Хотя РЗЭ отно-

сительно широко распространены в земной коре, они не часто встречаются в концентрированных и экономически пригодных для извлечения формах. Собственных минеральных форм РЗЭ известно около 65, в которых их содержание достигает не более 5% [2]. РЗЭ концентрируются, главным образом, в акцессорных минералах. Содержащие РЗЭ минералы принадлежат к различным классам. Главным образом, это фосфаты, фториды и фторкарбонаты, силикаты и силикотитанаты, ниоботанталаты, титанониобаты. Наибольшее промышленное значение имеет монацит (Ce, La...)PO<sub>4</sub>, бастнезит (Ce, La, Y)CO<sub>3</sub>F, паразит Ca(Ce, La)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, лопарит (Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O<sub>3</sub>, эвксенит (Y, Ce, Ca...)(Nb, Ta, Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и др. [3–5].

Ведущим производителем редкоземельных элементов является Китай, на его долю приходится более 90% от общего объема добычи РЗЭ, далее следуют Бирма, Австралия, США, Россия и Индия [6]. За последние десятилетия спрос на РЗЭ

значительно увеличился, годовое потребление выросло с 30 тыс. т в 80-х гг. до 135 тыс. т в 2015 г. [7]. К основным сегментам рынка, в том или ином виде использующим РЗЭ, относятся здравоохранение, транспорт, освещение, системы возобновляемой энергии, системы связи, оборонные технологии и современная электроника. Зачастую РЗЭ трудно заменить другими компонентами. Из-за ограничений экспорта РЗЭ из соседних стран и высокого спроса со стороны различных наукоемких отраслей назрела острая необходимость поиска альтернативных источников РЗЭ. Согласно распоряжению Правительства РФ от 30 августа 2022 г. № 2473-р, РЗЭ отнесены к основным видам стратегического минерального сырья.

Содержания РЗЭ в некоторых месторождениях углей близки или даже выше, чем в традиционных типах редкоземельных руд, поэтому уголь можно рассматривать как потенциальный источник РЗЭ с учетом огромных объемов его залежей. Согласно [8], среднее мировое содержание РЗЭ в углях составляет 69 г/т, обнаружены угольные месторождения с повышенным содержанием РЗЭ [9–12]. Относительно высокие содержания РЗЭ были обнаружены и в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье) [13–16]. Целью исследований была оценка в лабораторных условиях возможности и степени извлечения РЗЭ различными экстрагентами из бурых углей молодого Сергеевского месторождения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сергеевское бурое угольное месторождение находится на западном борту Сергеевского прогиба в юго-западной части Амуро-Зейской впадины. Площадь месторождения 53.31 км<sup>2</sup>, представлено оно горизонтально залегающими пластами угля, три из которых относятся к поярковской свите верхнего мела, четвертый, верхний пласт, относится к бузулинской свите неогенового возраста. Месторождение характеризуется благоприятными горно-геологическими условиями для отработки открытым способом: простое геологическое строение, горизонтальное залегание пластов угля на небольшой глубине, относительно хорошая их выдержанность по мощности и строению. Балансовые запасы угля, по состоянию на 01.01.2000 г., по категориям А+В+С<sub>1</sub> составляют 291 млн т. Из общего запаса углей технологической группы Б2 запасов категории С1 утверждено 47.7 млн т [17]. А.П. Сорокиным и соавт. [13, 14, 18] с помощью палеогеографических и геохимических анализов изучены условия формирования металлоносности углей, исследовано распределение в них РЗЭ и редких металлов.

Возможность и степень извлечения РЗЭ были опробованы на пробе № 228/18-10 (У-0) бурого угля Сергеевского месторождения. Обычно для достижения приемлемого извлечения элементов из углей используют концентрированные щелочные или кислотные растворы. Выщелачивание РЗЭ из угля осуществляли дистиллированной водой, щелочью (NaOH) и кислотами (HCl, CH<sub>3</sub>COOH). Время обработки дистиллированной водой составляло 18 ч при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Экстрагирование соляной кислотой разной концентрации проводили при разном времени контакта (от 15 мин до 48 ч). При экстракции 1 М и 3 М соляной кислотой соотношение массы угля и раствора кислоты составляло Т : Ж = 1 : 10. Выщелачивание 4.8 М соляной кислотой проводили при температуре 75°C в течение одного часа и соотношении Т : Ж = 1 : 40. Экстракция 10%-ой уксусной кислотой проводилась в течение 30 мин при соотношении Т : Ж = 1 : 30. Время экстрагирования 30%-й щелочью составляло 2 ч при 85°C и соотношении Т : Ж = 1 : 10. По завершении этапа экстрагирования суспензию фильтровали, фильтрат и твердый остаток анализировали с помощью комплекса методов.

Элементный состав проб определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка). При расчетах в случаях концентрации веществ ниже предела обнаружения использовали значения, равные половине предела обнаружения [19].

Анализ функциональных групп выполнен методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра *Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific)* в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск).

Минеральный состав угля изучали при помощи рентгеновской дифракционной спектрометрии, шлиховым и электронно-микроскопическим методами. Рентгеноструктурный анализ (XRD) выполняли на дифрактометре *D2 Phaser (Bruker)* с CuK<sub>α</sub>-излучением при токе 10 мА и напряжении 30 кВ в учебно-научной лаборатории оптической и электронной микроскопии МИНОЦ “Урановая геология” НИ ТПУ (г. Томск). Порошковые пробы сканировали в диапазоне 2θ: от 8° до 70° с шагом 0.02°, при времени счета 1.5 с/шаг, шель расхождения (DS) составляла 1.0 мм. Шлиховой анализ аксессуарных минералов неорганической части угля выполняли в ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск, минералог Е.Н. Воропаева). Метод включал отмывку в воде шлиха, разделение его на магнитную, электромагнитную, немагнитную тя-

**Таблица 1.** Минеральный состав изученных проб угля по данным XRD-анализа

Минерал (формула) [20]	Содержание минерала в пробах угля, %			
	У-0	У-0тв	У-0тв-он	У-0твк
	уголь исходный	уголь после обработки H <sub>2</sub> O	уголь после обработки H <sub>2</sub> O и 30%-ной NaOH при 85°C	уголь после обработки H <sub>2</sub> O и 4.8 М HCl при 75°C
Кварц (SiO <sub>2</sub> )	11.2	11.2	16.9	17.0
Тридимит (SiO <sub>2</sub> )	18.3	18.3	–	–
Кристобалит (SiO <sub>2</sub> )	12.4	12.4	–	–
Микроклин (K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ])	–	–	–	13.1
Каолинит Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	58	58	–	69.9
Халькопирит CuFeS <sub>2</sub>	–	–	5.0	–
Содалит Na <sub>8</sub> [AlSi <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	–	–	31.0	–
Оксид Li, Al, Ga, Ge	–	–	47.0	–

*Примечание.* Черта в графе таблицы – нет данных.

желую и легкую фракции и диагностику минералов под стереомикроскопом МБС-10М (ЛЗОС).

Электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования выполнены в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LYRA 3 XMH (Tescan) с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) AZtec X-Max 80 Standard (Oxford Instruments) и программным обеспечением AZtecFeature для автоматизированного поиска минеральных микрорезерен.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Минералогический состав неорганической части угля.* Уголь представляет собой осадочную горную породу, состоящую из органического углеродсодержащего вещества и неорганических минералов. Наиболее распространенными терригенными минералами, обнаруженными в углях Сергеевского месторождения, являются глинистые минералы. По данным рентгеноструктурного анализа содержание каолинита составляет 58% от общего объема минеральной составляющей угля без органических соединений (табл. 1).

Кроме того, отмечено большое содержание кварца (11.2%), кристобаллита (12.4%) и тридимита (18.3%). Метод XRD-анализа – полуколичественный, которым не удается обнаружить минералы, присутствующие в малых количествах, поэтому использование шлихового метода анализа позволило дополнительно обнаружить в углях Сергеевского месторождения еще 30 примесных

минералов, в числе которых три самородных – золото, свинец и медь (табл. 2).

По данным [22], в углях могут обнаруживаться более 125 инородных терригенных и иных минералов различной природы. В табл. 2 приведена информация о составе обнаруженных шлиховым методом минералов, указана частота их встречаемости и растворимость по [21]. Глинистые минералы, в частности каолинит, который составляет основную неорганическую часть угля Сергеевского месторождения, а также силикатные и алюмосиликатные минералы плохо растворимы в различных средах [21]. Согласно данным табл. 2, некоторые минералы в той или иной степени растворяются в кислотах. Методом СЭМ-ЭДС-анализа были идентифицированы тонкие минеральные зерна, представленные фосфатами РЗЭ с размерами от 1.5 до 7.5 мкм, а также силикатами, оксидами и самородными металлами (рис. 1).

*Элементный состав бурого угля.* Содержание стратегически значимых редкоземельных элементов в исходных углях Сергеевского месторождения превышает кларки для мировых углей в среднем в полтора раза (табл. 3).

Основными концентраторами лантаноидов, как было выявлено [15, 16], являются гуминовые и фульвокислоты. В минеральной составляющей угля выделяют порообразующие элементы и элементы-примеси. Содержание порообразующих оксидов в минеральной составляющей исследуемого угля уменьшается в ряду: SiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>CaO>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>MgO>K<sub>2</sub>O>TiO<sub>2</sub>>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>MnO. Среди элементов-примесей также находятся редкие ценные металлы.

**Таблица 2.** Минералы, выявленные в исходном угле, по данным шлихового анализа

Минерал	Формула теоретическая [20]	Содержание	Растворимость по [21]
Магнетит	$Fe_3O_4$	ПП	Растворим в HCl, HNO <sub>3</sub>
Микротектиты		PB	—
Ильменит	$FeO \cdot TiO_2$	ПП	Частично растворим в горячей HCl
Гематит	$Fe_2O_3$	ПП	Растворим в концентрированной HCl
Лимонит	$FeOOH(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$	ПП	Разлагается в HCl при нагревании
Эпидот	$Ca_2(Al, Fe)_3 [Si_2O_7] [SiO_4] \cdot O(OH)$	PB	В кислотах растворим с трудом
Ставролит	$FeAl_4[SiO_4]_2O_2 \cdot (OH)_2$	PB	Нерастворим в кислотах, частично разлагается H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Дистен	$Al_2[SiO_4]O$	PB	В кислотах не растворяется. Разлагается при автоклавной щелочной обработке
Циркон	$ZrSiO_4$	PB	В кислотах не растворяется
Корунд	$Al_2O_3$	PB	
Лейкоксен	$Fe_2Ti_3O_9$	PB	—
Анализ	$TiO_2$	PB	Растворим в кислотах после сплавления с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Карбонат	$Me_2CO_3$	PB	Разлагается кислотами
Кварц	$SiO_2$	БК	С кислотами не реагирует, взаимодействует с NaOH
Полевой шпат	$K[AlSi_3O_8]$	PB	В кислотах не разлагается
Слюда	$KMg_2[Si_4O_{10}](OH, F)_2$	PB	—
Пирит	$FeS_2$	PB	Разлагается в кислотах
Галенит	$PbS$	PB	
Гранат	$R_3R_2[SiO_4]_3$ где R <sub>3</sub> = Ca, Mg, Mn; R <sub>2</sub> = Al, Fe	PB	В HCl с трудом растворяется только андрадит
Амфибол	$AB_2C_5T_8O_{22}W_2$ , где A = Na, K, Ca, Pb, Li; B = Na, Ca, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mg, Li; C = Mg, Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al, Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Li; T = Si, Al, Ti <sup>4+</sup> , Be; W = (OH), F, Cl, O <sup>2-</sup>	PB	Не разлагается в минеральных кислотах
Пироксен	$XY[Z_2O_6]$ , где X = Mg, Fe <sup>2+</sup> , Ca, Mn <sup>2+</sup> , Na, Li; Y = Mg, Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al, Fe <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> ; Z = Si, Al	PB	В горячей HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> растворим
Турмалин	$XY_3Z_6(BO_3)_3[Si_6O_{18}](O, OH, F)_4$ , где X = Na, Ca, K; Y = Li, Mg, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Al, Ti; Z = Mg, Fe <sup>2+</sup> , Al, Fe <sup>3+</sup> , Cr, V <sup>3+</sup>	PB	В кислотах не разлагается
Силлиманит	$Al[AlSiO_5]$	PB	В кислотах и щелочах не растворяется

Таблица 2. Окончание

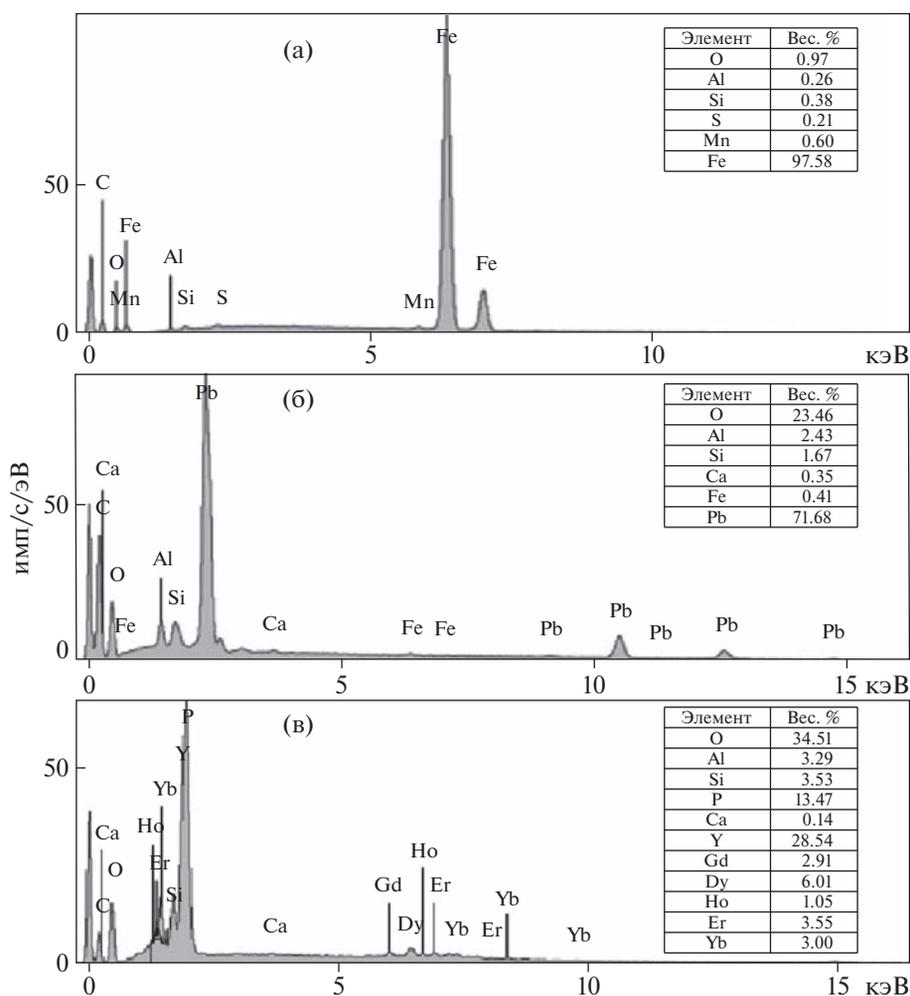
Минерал	Формула теоретическая [20]	Содержание	Растворимость по [21]
Андалузит	$Al_2[SiO_4]O$	PB	Нерастворим в кислотах
Рутил	$TiO_2$	PB	В кислотах не растворяется
Сфен	$CaTi[SiO_4]O$	PB	Разлагается в горячих кислотах
Кальцит	$CaCO_3$	PB	Растворяется в кислотах
Шпинель	$MgAl_2O_4$	PB	Кислоты не действуют
Апатит	$Ca_5[PO_4]_3(F, Cl, OH)$	PB	Растворяется в кислотах
Арсенопирит	$FeAsS$	PB	Разлагается в царской водке, $HNO_3$
Медь	Cu	PB	—
Золото	Au	PB	—
Свинец	Pb	PB	—

Примечание. БК присутствуют в большом количестве; ПП постоянно присутствуют; PB редко встречающиеся с содержанием зерен от 1 до 100 знаков; черта в графе таблицы – нет данных.

Таблица 3. Среднее содержание элементов в бурых углях Сергеевского месторождения (редкоземельные элементы, г/т; петрогенные оксиды, %)

Компонент	Уголь Сергеевского месторождения	Кларк в углях [8]	Кларк в земной коре [23]
La	17	10	31
Ce	36.3	22	63
Pr	3.7	3.5	7.1
Nd	14.2	11	27
Sm	2.8	1.9	4.7
Eu	0.57	0.5	1
Gd	2.5	2.6	4
Tb	0.3	0.32	0.7
Dy	2.1	2	3.9
Ho	0.33	0.5	0.83
Er	1.1	0.85	2.3
Tm	0.15	0.31	0.3
Yb	1.1	1	2
Lu	0.15	0.19	0.31
Sc	4.7	4.1	97
Y	11.6	8.6	21
SiO <sub>2</sub>	7.30	—	66.62
Na <sub>2</sub> O	—	—	3.27
MgO	0.41	—	2.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.16	—	15.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	—	0.15
S <sub>общ</sub>	0.18	—	0.0621
K <sub>2</sub> O	0.20	—	2.80
CaO	2.42	—	3.59
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.12	0.64
MnO	0.04	0.026	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44	—	5.04

Примечание. Черта в графе таблицы – нет данных.



**Рис. 1.** Железо (а), оксид свинца, по составу близкий к минералу платтнерит (б) и ксенотим (в) в исходных углях Сергеевского месторождения.

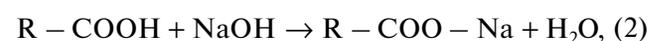
*Обработка бурого угля водой.* Образцы угля были предварительно обработаны дистиллированной водой для обеспечения эффективного воздействия кислот и щелочей на минеральное вещество во время последующей обработки проб. После водной экстракции полученный центрифугированием осадок (У-0тв) был проанализирован методами *XRD*, ИК и *ICP-МС*. По данным рентгеновской дифракции, водная обработка не влияет на состав рентгенографических компонентов (табл. 1). ИК-спектроскопия также показала идентичность спектров состава исходного угля и угля после обработки водой. Обработка угольного вещества водой способствует частичному вымыванию некоторых элементов, о чем свидетельствуют данные *ICP-МС*-анализа растворов (табл. 4).

Наибольшими концентрациями в растворе характеризуются такие элементы, как Al, Ca, S, K, Na, Mg и Si. Степень перехода редкоземельных

элементов из твердой фазы в раствор была очень низкая.

*Обработка бурого угля щелочью.* После водной экстракции угольный осадок обрабатывали щелочью при 85°C в течение 2 ч. В полученном после щелочной обработки осадке (У-0тв-он) методом ИК-спектроскопии были выявлены заметные структурные преобразования вещества (рис. 2), которые выразились в характере изменения спектров как органической, так и неорганической части.

Для органической составляющей угля воздействие щелочи при нагревании приводит к протеканию реакций ионного обмена с ОН-кислотными группами углеродных соединений:

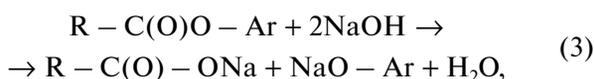


где R – углеводородные заместители.

**Таблица 4.** Усредненный состав растворов (У-0в) после экстрагирования угля водой, мкг/дм<sup>3</sup>

Элемент	У-0в	Элемент	У-0в	Элемент	У-0в	Элемент	У-0в
Na	4.2	Mn	0.31	Mo	<0.0003	Dy	0.00011
Mg	3.0	Fe	1.1	Sb	<0.0003	Ho	<0.00006
Al	1.2	Co	0.002	Cs	0.0002	Er	0.000067
Si	2.1	Ni	0.043	Ba	0.085	Tm	<0.00004
P	0.24	Cu	0.058	La	0.00086	Yb	0.000062
S	5.4	Zn	0.068	Ce	0.0015	Lu	<0.00004
K	1.1	As	<0.0007	Pr	0.00018	Hf	0.00033
Ca	18.7	Rb	0.0049	Nd	0.00070	W	<0.0002
Sc	<0.001	Sr	0.19	Sm	0.00012	Pb	0.11
Ti	0.040	Y	0.00058	Eu	<0.00007	Bi	<0.0001
V	<0.01	Zr	0.015	Gd	0.00013	Th	0.00027
Cr	<0.01	Nb	0.00024	Tb	<0.00005	U	0.00010

Также возможно расщепление сложноэфирных групп по реакции [24]:

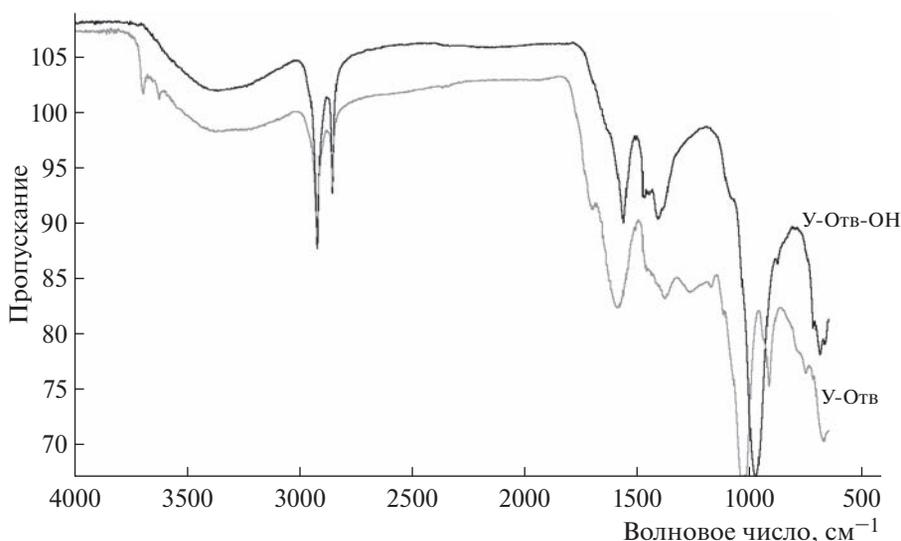


где Ar – арены.

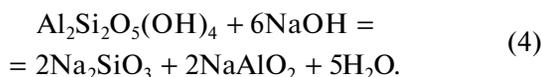
Кроме того, при действии на уголь горячим концентрированным раствором едкого натра растворяется часть гуминовых кислот. Эти преобразования отражаются на ИК-спектрах в области 800–1400 см<sup>-1</sup>. После щелочной обработки уменьшилась алифатическая составляющая угля (отсутствует пик при 1373 см<sup>-1</sup>), исчезли пики поглощения при 1261 и 1171 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют деформационным колебаниям атомов

карбоксильной группы и колебаниям СО-групп в сложных эфирах.

В неорганической составляющей угля зафиксировано исчезновение характерных для каолинита полос поглощения при 3688 и 3618 см<sup>-1</sup>, относящихся к валентным колебаниям ОН-групп, и полосы поглощения с максимумом при 1031 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентному колебанию Si–O–Si, которые обнаруживались в угле после водной обработки, и выявлена максимальная интенсивность пика поглощения при 970 см<sup>-1</sup>, соответствующего валентным колебаниям связей Si–ОН. Вероятно, кристаллические структуры доминирующих глинистых минералов, в частности каолинита, были разрушены согласно реакции (4):

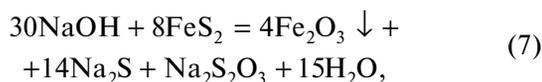


**Рис. 2.** ИК-спектры угля, обработанного водой и щелочью.



Данные *XRD*-анализа (табл. 1) подтверждают разрушение каолинита в угле после щелочной обработки.

Происходящие с другими минералами процессы при обработке угля гидроксидом натрия можно описать химическими реакциями (5)–(9). Вещества, обозначенные стрелками вниз, нерастворимы и остаются в угольной матрице, в то время как остальные вещества растворяются:



где *R* обозначает любую углеводородную группу, связанную с органической серой.

Щелочь также может воздействовать на труднорастворимые минералы, в частности на фосфаты редкоземельных элементов, по уравнению (9) с образованием гидроксидов, которые затем можно легко растворить кислотами [26]:



Таким образом, щелочи при воздействии на бурые угли могут вступать в реакцию с минералами, содержащими  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с сульфидами, с кислыми оксидами, такими как аморфный кремнезем и глинистые минералы. В свою очередь, растворенные силикаты и алюминаты взаимодействуют с образованием малорастворимого щелочно-алюмосиликатного гидрогеля, который кристаллизуется в содалит. Данные *XRD*-анализа угольных проб, обработанных щелочью, подтверждают образование Na-содержащих алюмосиликатных минералов (табл. 2).

Данные о влиянии щелочной обработки угля на степень извлечения элементов приведены в табл. 5. Из исходного угля щелочным раствором экстрагировалось более 80% P, S, V, Co, As, Sn, около 30% PЗЭ. Щелочь способствует переходу в раствор ионов K в результате замены на Na. Протекание возможных реакций, описанных выше, способствует переходу элементов в раствор. Согласно полученным нами ранее результатам [15, 16], основной формой нахождения PЗЭ в бурых углях являются либо комплексные соединения с фульво- и гуминовыми кислотами, либо их соли. Доля фракций PЗЭ, связанных с органическим веществом, достигает 90%. При обработке угля щелочью происходит ионный обмен металлов, в частности PЗЭ, связанных с фульво- и гуминовыми кислотами с образованием гидроокисей, которые

плохо растворимы и осаждаются на поверхности угля.

В пробах угля, обработанного гидроксидом натрия, методом СЭМ-анализа обнаружены PЗЭ-содержащие минеральные зерна, представленные фосфатами (табл. 6). Размеры этих зерен (1–5 мкм) несколько меньше размеров фосфатных PЗЭ-содержащих минералов, обнаруженных в исходном угле.

Таким образом, при воздействии NaOH на бурый уголь меняется состав определенных его компонентов, что может способствовать более полному извлечению стратегически важных редкоземельных элементов.

*Обработка бурого угля кислотами.* Вторым этапом экспериментов заключался в воздействии минеральной и органической кислот (соляной в течение разного времени контакта и уксусной в течение 0.5 ч при комнатной температуре) на бурый уголь после его водной обработки (табл. 7).

Полученные данные свидетельствуют, что наиболее эффективной для извлечения редкоземельных элементов из угля оказалась соляная кислота даже при наименьшем времени контакта. На глинистые минералы, согласно результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 2), соляная кислота не влияет, так как эти минералы трудно-растворимы в минеральных кислотах. При непродолжительном времени контакта эффективность экстракции PЗЭ 1 М соляной кислотой составила 60–80%, за исключением скандия, у которого этот показатель равен 12%. Эффективность экстракции PЗЭ 10%-ной уксусной кислотой не превышала 10%. Вероятно, такая разница связана с различной кислотностью выщелачивающих растворов – 1 М HCl имеет pH 0, в то время как  $\text{CH}_3\text{COOH}$  депротонируется только частично, что приводит к pH=2.15. Более низкая кислотность уксусной кислоты, вероятно, отрицательно влияет на эффективность экстракции PЗЭ из угля.

Увеличение продолжительности контакта, как и ожидалось, приводит к более высокой степени извлечения элементов. Извлекаемость PЗЭ при 48-часовом контакте составила 81–99%. Однако скандий ведет себя иначе, чем другие PЗЭ, его извлечение не превысило 16%. Ионный радиус скандия значительно меньше, чем у PЗЭ, что обуславливает отличные от PЗЭ формы его нахождения. Вероятно, большая доля скандия в угле находится не в ионообменной форме, что сказывается на степени его извлекаемости. Не переходящие в раствор PЗЭ, вероятно, представлены в твердом остатке в виде силикатов, алюмосиликатов, фосфатов и других кислотостойких формах.

Воздействие на уголь более концентрированной соляной кислоты (3 М) в течение 18 ч при комнатной температуре незначительно увеличивало суммарное количество выщелоченных PЗЭ

Таблица 5. Влияние щелочной обработки на степень извлечения элементов из угля

Элемент	Содержание элементов в угле после щелочной обработки (У-0тв-он), мг/кг	Содержание элементов в экстракте NaOH, мг/дм <sup>3</sup>	Извлечение, %
Mg	1400	27.4	31.9
Al	40326	1178	27.9
P	14	<1.1	85.6
S	787	93.5	80.3
K	670	70.3	52.9
Ca	20285	146	23.6
Mn	414	16.3	44.9
Fe	16027	227	42.7
Li	3.2	0.3	58.7
V	5.6	3.6	91.9
Cr	21.1	<0.08	23.7
Co	3.0	<0.3	82.9
Ni	15.3	0.76	51.9
Cu	7.2	<0.6	68.9
Zn	7.5	1.3	72.9
As	<0.06	0.34	90.0
Rb	2.7	0.31	60.7
Sr	321	5.1	33.2
Y	16.2	0.21	33.2
Zr	130	0.69	26.3
Nb	4.9	<0.02	24.9
Sn	0.34	<0.05	86.9
Sb	0.13	<0.03	77.5
Cs	0.43	0.041	60.2
Ba	364	8.9	36.9
La	25.8	0.089	21.5
Ce	56.3	0.17	22.4
Pr	6.2	0.016	19.9
Nd	23.7	0.088	22.3
Sm	4.4	0.016	29.9
Eu	0.87	<0.007	29.0
Gd	3.8	0.024	26.7
Tb	0.55	<0.005	31.6
Dy	3.1	0.028	27.6
Ho	0.59	0.007	31.0
Er	1.6	0.02	31.1
Tm	0.22	<0.004	36.0
Yb	1.4	0.018	44.2
Lu	0.20	<0.004	41.7
Sc	7.3	1.3	29.3
Hf	3.6	0.022	15.6
W	0.16	0.031	72.8
Pb	31.1	<0.06	30.7
U	0.82	0.027	71.5

**Таблица 6.** Результаты ЭДС-анализа минеральных зерен, содержащих редкоземельные элементы, %

Оксид	Номер спектра		
	13	11	8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.39	38.34	33.01
CaO	36.60	9.37	0.87
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	13.78	15.46
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.01	28.62	38.04
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	9.89	9.27
ThO <sub>2</sub>	—	—	3.34

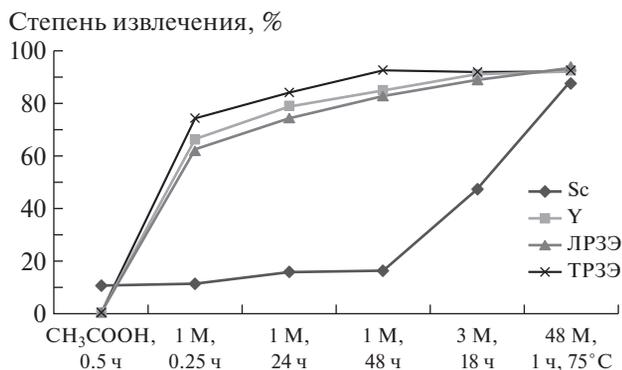
Примечание. Черта в графе таблицы — не обнаружено.

(без скандия) по сравнению с 1 М HCl и временем контакта 48 ч. Разница в извлечении скандия при использовании кислот с разными концентрациями оказалась значительной, выход Sc увеличился практически втрое в случае с 3 М HCl.

Так как некоторые минералы растворяются при нагревании, был проведен эксперимент по выщелачиванию элементов из угля более концентрированной соляной кислотой (4.8 М) при 75°C в течение 1 ч. Согласно полученным данным (табл. 7 и рис. 3), степень извлечения РЗЭ составила 91–94%, эффективность экстракции увеличилась лишь на 1–5%. Этот факт показывает, что процесс выщелачивания органически связанных редкоземельных катионов в характеризуемых мо-

**Таблица 7.** Степень извлечения порообразующих и редкоземельных элементов при обработке бурого угля кислотами, %

Кислота	Уксусная	Соляная				
		1 М		3 М	4.8 М	
Концентрация	10%-ная					
Время, ч	0.5	0.25	24	48	18	48
T, °C	25	25	25	25	25	75
Na	46.3	75.6	74.8	88.86	63.8	50.0
Mg	11.2	28.9	33.2	35.4	96.6	89.3
Al	1.22	10.5	19.2	23.0	5.0	30.8
P	5.82	0.90	1.13	0.77	82.5	29.1
S	1.79	2.22	3.05	3.33	22.1	41.6
K	0.87	1.97	2.29	2.98	81.7	51.2
Ca	17.5	58.5	72.1	74.0	99.4	96.8
Ti	0.47	22.3	30.1	30.6	43.3	38.1
Mn	48.7	82.1	94.4	98.9	98.4	97.1
Fe	0.56	49.1	77.8	81.1	71.8	91.7
Y	0.91	66.8	78.7	84.7	91.4	92.0
Sc	10.8	11.8	15.9	16.3	47.4	88.7
La	0.87	63.8	74.8	83.3	88.6	93.0
Ce	0.46	62.3	74.6	81.7	90.1	93.5
Pr	0.62	64.0	76.6	90.3	89.1	93.1
Nd	0.54	63.2	76.0	81.0	88.6	93.2
Sm	0.55	60.9	72.9	80.7	88.2	93.7
Eu	1.0	62.4	72.3	80.8	89.5	94.0
Gd	0.62	62.8	73.8	81.8	91.2	93.9
Tb	0.75	84.2	94.8	98.5	90.3	93.9
Dy	0.55	67.5	79.8	89.7	92.9	93.2
Ho	0.8	84.4	95.7	98.0	89.5	92.5
Er	0.7	75.1	86.2	96.7	90.5	91.2
Tm	0.82	81.6	86.2	96.6	90.0	91.0
Yb	0.34	63.4	74.6	83.3	89.5	91.4
Lu	2.1	75.2	82.6	91.2	88.3	90.9

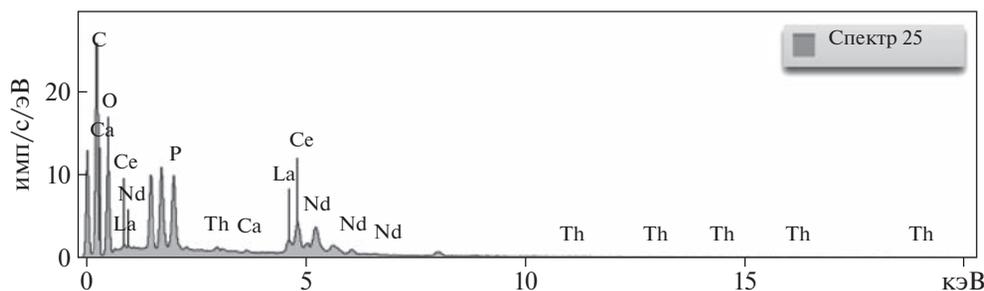


**Рис. 3.** Характеристики выхода ЛРЗЭ, ТРЗЭ и Sc при выщелачивании бурого угля Сергеевского месторождения в зависимости от типа выщелачивающего реагента, времени и температуры процесса взаимодействия.

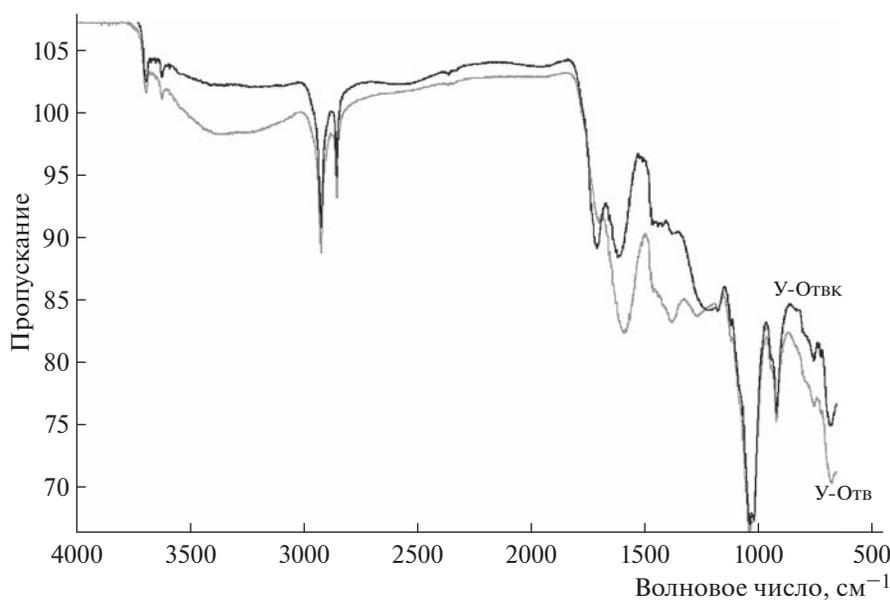
лодых бурых углей от температуры зависит незначительно. Увеличение степени извлечения РЗЭ обусловлено разрушением силикатных минералов и частичным растворением фосфатных мине-

ралов РЗЭ, что подтверждают данные СЭМ-ЭДС-анализа. В тестируемой микропробе было найдено только одно зерно фосфата редкоземельных элементов цериевой подгруппы, по составу близкое к монациту (рис. 4). Скандий является исключением, его извлечение при использовании более высоких концентраций кислоты и нагреве увеличивается почти в пять раз. На ИК-спектрах этих проб (рис. 5) выделяются три области пиков: <980, 980–2000 и >2000 см<sup>-1</sup>, среди которых основные изменения зафиксированы в средней области спектра. При кислотной обработке увеличивается содержание свободных карбоновых кислот – в ИК-спектрах наблюдаются увеличение интенсивности полос поглощения при 1704 см<sup>-1</sup>, относящихся к С=О-группам в ароматических карбоновых кислотах, и уменьшение интенсивности полос при 1615, 1373 см<sup>-1</sup>, обусловленных металл-карбоксилатными группами.

Таким образом, степень извлечения РЗЭ из молодых бурых углей Сергеевского месторождения дистиллированной водой очень низкая. Щелочью



**Рис. 4.** ЭДС-спектры состава зерна монацита в остатке угля после обработки соляной кислотой (4.8 М) при 75°C (У-0твк).



**Рис. 5.** ИК-спектры проб угля У-0тв и У-0твк.

извлекается в среднем около 30% РЗЭ, интенсивнее выщелачиваются петрогенные элементы. На невысокую извлекаемость редкоземельных металлов 10%-ной уксусной кислотой влияет ее низкая кислотность. Наиболее эффективно выщелачиваются РЗЭ соляной кислотой. При этом отмечена высокая степень извлечения РЗЭ (72–99%) при использовании 1 М соляной кислоты без нагревания (при комнатной температуре) и продолжительности контакта 24–48 часов. Использование более концентрированной соляной кислоты (3 М, 4,8 М) и нагрева в целом способствует незначительному увеличению извлечения РЗЭ. Выход скандия в раствор, напротив, возрастал в 3–5 раз при использовании более концентрированных кислот.

Полученные результаты, в совокупности с работами [15, 16], подтверждают, что основной формой нахождения РЗЭ в углях Сергеевского месторождения являются органические комплексы, связанные с функциональными группами карбоновых кислот. Поведение скандия заметно отличается от других РЗЭ. По-видимому, его извлекаемая фракция в основном относится к кислоторастворимой минеральной форме. Высокая доля извлечения редкоземельных элементов подтверждает возможность использования углей Сергеевского месторождения в качестве достаточно легко обогащаемого источника РЗЭ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 22-27-00116, <https://rscf.ru/project/22-27-00116/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. Справочник. Кн.: 6. Редкие f-элементы. М.: Экология, 1997. 607 с.
2. *Переломов Л.В.* // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85.
3. *Forster H.J.* // Amer. Mineral. 1998. V. 83. P. 1302.
4. *Buhn B., Rankin A.H., Schneider J., Dulski P.* // Chem. Geol. 2002. V. 186. P. 75.
5. *Tyler G.* // Plant and Soil. 2004. V. 267. P. 191.
6. *Brown T.J., Idoine N.E., Wrighton C.E., Raycraft E.R., Hobbs S.F., Shaw R.A., Everett P., Kresse C., Deady E.A., Bide T.* World mineral production 2014–18. British Geological Survey SBN 978-0-85272-788-1. 2020. (website version).
7. *Sun G., Li Z., Liu T., Chen J., Wu T., Feng X.* // Environ Geochem Health. 2017. V. 39 (6). P. 1469.
8. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* // Intern. J. Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135.
9. *Dai S., Xie P., Jia S., Ward C.R., Hower J.C., Yan X., French D.* // Ore Geol. Rev. 2017. V. 80. P. 1.
10. *Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F.* // Coal Geol. 1999. V. 39. P. 141.
11. *Seredin V.V.* // Intern. J. Coal Geology. 1996. V. 30. P. 101.
12. *Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П.* // ХТТ. 1999. № 3. С. 91.
13. *Сорокин А.П., Конюшок А.А.* // ДАН. 2018. Т. 483. № 6. С. 658. [Doklady Earth Sciences, 2018, vol. 483, no. 2, p. 1571. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18120218> <https://doi.org/10.31857/S086956520003452-0>
14. *Сорокин А.П., Конюшок А.А., Кузьминых В.М., Артеменко Т.В., Попов А.А.* // Геотектоника. 2019. № 2. С. 33. [Geotectonics, 2019, vol. 53, no. 2, p. 193. <https://doi.org/10.1134/S0016852119020092> <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019233-45>
15. *Радомская В.И., Шумилова Л.П., Носкова Л.П., Сорокин А.П., Павлова Л.М., Дугин С.В., Соктоев Б.Р., Поселожная А.В., Иванов В.В.* // ХТТ. 2023. № 1. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 1, p. 20. <https://doi.org/10.3103/S0361521923010068> <https://doi.org/10.31857/S0023117723010061>
16. *Радомская В.И., Шумилова Л.П., Носкова Л.П., Сорокин А.П., Павлова Л.М., Иванов В.В.* // ДАН. 2022. Т. 507. № 2. С. 217. [Doklady Earth Sciences, 2022, vol. 507, no. 2, p. 1032. <https://doi.org/10.1134/S1028334X22601031> <https://doi.org/10.31857/S2686739722601776>
17. *Васильев И.А., Капанин В.П., Ковтонюк Г.П., Мельников В.Д., Лужнов В.Л., Данилов А.П., Сорокин А.П.* Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. Благовещенск: ПК Зезя. 2000. 168 с.
18. *Sorokin A.P., Konyushok A.A., Kuz'minykh V.M., Dugin S.V.* // Minerals. 2021. V. 11. P. 682.
19. *Головин А.А., Москаленко Н.Н., Ачкасов А.И., Волочкович К.Л., Гуляева Н.Г., Гусев Г.С., Кишко В.А., Криночкин Л.В., Морозова И.А., Трефилова Н.Я., Гинзбург Л.Н., Бедер А.Б., Ключев О.С., Колотов Б.А.* Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1 : 200 000. М.: Изд-во Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. 2002. 92 с.
20. *Миловский А.В.* Минералогия и петрография. М.: Недра, 1985. 432 с.
21. *Аренс В.Ж.* Физико-химическая геотехнология. М.: Изд-во Моск. горного ун-та, 2001. 656 с.
22. *Bryers. R.W.* // Prog. Energy Combust. Sci. 1996. V. 22. P. 29.
23. *Rudnick R.L., Gao S.* // Treatise Geochem. 2003. № 3. P. 1.
24. *Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г.* // ХТТ. 2014. № 4. С. 38. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 4, p. 251. <https://doi.org/10.3103/S0361521914040119> <https://doi.org/10.7868/S0023117714040112>
25. *Yang R., Das S., Tsai B.* // Fuel. 1985. V. 64 (6). P. 735.
26. *Zhang W., Noble A., Yang X., Honaker R.A.* // Minerals. 2020. № 10. P. 451.

УДК 661.666.1

## ГРАНУЛИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ САЖИ И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПЕКА

© 2023 г. П. В. Кугатов<sup>1,\*</sup>, Е. А. Ивашкина<sup>1,\*\*</sup>, Б. С. Жирнов<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (филиал в г. Салавате), 453250 Салават, Республика Башкортостан, Россия

\*e-mail: kugpv@mail.ru

\*\*e-mail: ivashkina.zhenya1999@yandex.ru

\*\*\*e-mail: jbc2@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Предложен способ получения гранулированного углеродного адсорбента, заключающийся в перемешивании суспензии сажи в растворе нафталина (в гептане) в присутствии серной кислоты. Проведенные исследования в совокупности с математической обработкой полученных результатов позволили предложить механизм образования сферических углеродных гранул из сажи и нафталина: в процессе интенсивного перемешивания в присутствии концентрированной серной кислоты из нафталина образуется связующий материал, который адсорбируется на поверхности сажевых частиц. Полученные частицы с тонким слоем связующего материала на их поверхности в поле центробежных сил слипаются, образуя более крупные частицы, которые в итоге приобретают сферическую форму и имеют размер до 5 мм. Сравнение полученных углеродных гранул (из сажи и синтетического пека) с гранулами, приготовленными путем смешения сажи и нефтяного пека, показало, что предлагаемый адсорбент имеет в 1.5–2 раза большие показатели удельной поверхности и механической прочности.

Ключевые слова: *сажа, синтетический пек, активный уголь, серная кислота, сферический углеродный адсорбент*

DOI: 10.31857/S002311772306004X, EDN: BQJCIQ

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет число исследований [1–4], направленных на получение пористых углеродных материалов на основе сажи. К преимуществам данных материалов можно отнести регулярную вторичную пористую структуру (благодаря каркасу из сажевых частиц) и низкое содержание минеральных примесей [1]. Традиционно выделяют два способа получения подобных материалов: отложение пироуглерода из газовой фазы при повышенных температурах в порах исходных сажевых частиц с последующей активацией водяным паром [3]; смешение сажи со связующим материалом с последующим формованием и карбонизацией полученных гранул [1, 4].

Первый способ предполагает более высокие эксплуатационные затраты, так как процесс отложения пироуглерода, протекающий при повышенных температурах (600–1200°C), требует высокой продолжительности, достигающей вплоть до нескольких десятков часов. Однако преимуществом данного способа является возможность по-

лучения гранул округлой формы – наиболее желаемой для гранул сорбента, применяемого в промышленности. К тому же они имеют довольно высокую прочность.

По второму способу получение гранул в виде сфер затруднительно, для формования в основном используются методы экструзии и таблетирования. При экструзии паста, представляющая собой смесь сажи, углеродного связующего и/или растворителя, выдавливается через фильеры при комнатной или повышенной температуре; конечные экструдаты образуются путем разламывания полученных жгутов. При таблетировании же сухая смесь сажи и связующего непрерывно подается в пресс-форму, на выходе из которой получают таблетки.

Следует отметить, что получение пористых углеродных материалов в виде сфер – в целом довольно сложная задача, связанная с ограниченным набором веществ и материалов, способных посредством различных методов обработки образовывать, в конечном счете, гранулы сфериче-

**Таблица 1.** Основные характеристики сажи, используемых для получения углеродных гранул

Параметр	Марка сажи					
	П 234	П 514	П 701	П 803	К 354	Т 900
Тип сажи	Печная	Печная	Печная	Печная	Канальная	Термическая
Средний диаметр частиц, нм	20	50	70	80	30	90
Абсорбция дибутилфилата, мл/100 г	101 ± 4	101 ± 4	65 ± 5	83 ± 7	—	—
Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	98	50	35	14–18	150	14
pH	6–8	6–8	9–11	7–9	3.7–4.5	—

ской формы. Например, применительно к углеродным материалам был адаптирован известный для получения гранулированных материалов метод, основанный на действии сил поверхностного натяжения. Согласно этому методу, на определенной стадии углеродный материал-предшественник имеет вид жидкости, которая в другой несмешиваемой с ней жидкости приобретает форму практически идеальных сфер, затвердевая, как правило, благодаря тепловому воздействию. К таким материалам можно отнести сорбенты, получаемые на основе мезофазных пексов [5] и фурфурольных смол [6].

Очевидно, что в случае сажи (изначально представляющей собой твердый высокодисперсный материал) может подойти другая группа методов, основанная на получении сферических частиц из исходного материала под действием центробежных сил. В этом методе исходные частицы, находясь в поле центробежных сил, слипаются между собой, со временем образуя гранулы сферической формы. Очевидно, что частицы сажи отвечают требованию, предъявляемому к исходным частицам-зародышам и заключающемуся в как можно меньшем их размере. Однако для связывания исходных частиц в более крупные частицы и далее в гранулы необходимо связующее, распределенное равномерно по их поверхности. К тому же необходимо наличие среды (например, жидкой), которая будет способствовать не спонтанному образованию большого количества частиц неправильной формы, а постепенному росту частиц, завершающемуся образованием сферических гранул.

В данной работе предлагается способ получения сферического пористого углеродного материала под действием центробежных сил, отвечающий всем трем указанным выше требованиям: для этого готовится суспензия сажи в растворе нафталина (в углеводородном растворителе), в которую при нагреве добавляется серная кислота; далее при непрерывном перемешивании из нафталина и серной кислоты формируется аналог синтетического связующего, благодаря которому частицы сажи слепляются и образуют сферические гранулы. Целью работы является определе-

ние условий, обеспечивающих надежное получение сферических углеродных гранул с высоким выходом и характеристиками (удельная поверхность, прочность).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителя использовали сажу следующих марок: П 234, П 514, П 701, П 803, К 354, Т 900 согласно ГОСТ [7]. Данные марки сажи приведены в табл. 1.

В качестве связующего вещества использовали нафталин (с температурой плавления 80°C) в смеси с серной концентрированной кислотой (98 мас. %); гептан был взят в качестве растворителя.

Пористые углеродные гранулы были получены следующим образом. Измельченный нафталин (2.4–9.6 г) растворяли в 100 мл гептана, полученный раствор переносили в круглодонную реакционную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником. При непрерывном интенсивном перемешивании в реакционную смесь добавляли сажу в количестве 2.8–11.2 г и серную кислоту объемом 0.12–0.96 мл. Далее включали обогрев и по достижении температуры кипения гептана (98°C) выдерживали реакционную смесь в течение 1–4 ч. Полученный твердый продукт отделяли фильтрованием от раствора и далее сушили в токе азота при температуре около 250°C в течение 2 ч. По окончании эксперимента взвешивали полученный продукт, в основном представленный гранулами округлой формы размером 0.315–1.0 мм (в продукте находилось некоторое количество гранул диаметром вплоть до 5 мм), и определяли выход полученного в процессе связующего материала:

$$Y = \frac{m_{\text{тп}} - m_{\text{с}}}{m_{\text{н}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $m_{\text{тп}}$  — масса полученного твердого продукта после сушки%, г;  $m_{\text{с}}$  — масса добавленной сажи, г;  $m_{\text{н}}$  — масса добавленного нафталина, г.

В отдельной серии экспериментов проводили промывку твердого продукта после стадии фильтрования чистым гептаном до полного удаления

следов нафталина. После высушивания полученного продукта при температуре около 110°C до постоянной массы также определяли выход связующего материала.

Заключительной стадией получения углеродного адсорбента являлась стадия карбонизации, которую проводили в токе азота (расходом около 50 см<sup>3</sup>/мин) внутри кварцевой трубки при температуре 800°C в течение 1 ч.

Для полученных углеродных гранул определяли удельную поверхность и механическую прочность гранул на сжатие.

Удельную поверхность находили по методу БЭТ путем обработки изотермы адсорбции бензола динамическим методом. Данный метод измерения изотермы заключается в пропускании через навеску исследуемого пористого материала адсорбтива с точно установленной концентрацией в потоке азота, который в условиях измерения изотермы (20°C) обладает практически нулевой сорбируемостью. Данная газовая смесь пропускается через навеску материала до установления равновесия, которое фиксируется путем взвешивания навески на аналитических весах; в результате также напрямую устанавливается масса поглощенного адсорбата. В работе [8] показано, что результаты, полученные данным динамическим методом, находятся в хорошем совпадении с результатами, полученными на статических установках.

Механическую прочность гранул на раздавливании измеряли на приборе “Прочномер ПК-1”; за результат испытания принимали среднеарифметическое значение 25 результатов разрушения гранул.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе предлагаемого в настоящей работе метода получения пористого углеродного материала на основе сажи в виде сферических гранул лежит тот факт, что в условиях интенсивного перемешивания в поле центробежных сил из раствора (а именно, из нафталина) в присутствии серной кислоты синтезируется полимерный связующий материал. Этот материал тут же адсорбируется на поверхности сажевых частиц; в условиях перемешивания эти частицы при непрерывном образовании связующего слепляются в более крупные частицы, которые в конечном итоге приобретают сферическую форму.

Образование полимерного связующего в данном случае аналогично получению синтетических пеков из нафталина в присутствии кислотного катализатора [9]. Данный метод был в свое время разработан японскими исследователями с целью получения мезофазных волокнообразующих пеков. В своих работах в качестве катализа-

торов они использовали кислоты Льюиса (AlCl<sub>3</sub>, HF·BF<sub>3</sub>). В случае же серной кислоты химический процесс, по-видимому, представляет собой образование ди-, три- и тетрафталинсульфокислот и/или продуктов их конденсации.

Предположение об образовании связующего материала экспериментально подтверждается тем, что: во-первых, в процессе сушки при температурах 110–250°C (в воздушной и азотной среде), а также при прокатке 800°C (в азотной среде) синтезированный продукт (без учета массы сажи) не разлагался без остатка. Это отчетливо видно по материальному балансу процесса. Во-вторых, гранулы, полученные после прокатки, имеют довольно высокую прочность, достигающую до нескольких мегапаскалей, что невозможно без участия достаточного количества связующего материала.

Первой задачей настоящей работы было определение параметров, при которых реакция протекает в кинетическом режиме, а именно, не зависит от интенсивности перемешивания. Для этого проводили серию экспериментов с разным числом оборотов мешалки (200–1200 об/мин) и различным количеством добавленной кислоты (0.1–0.4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 1 г нафталина). Согласно полученным результатам, с увеличением числа оборотов мешалки выход связующего материала увеличивается с 8 до 12% и с 36 до 52% для количеств добавленной кислоты 0.1 и 0.4 мл/г соответственно. При этом наибольший рост наблюдается на начальном участке (до 500 об/мин), а при дальнейшем увеличении числа оборотов мешалки увеличение выхода незначительно, поэтому можно принять, что при 500 об/мин процесс будет протекать в кинетической области. В остальных экспериментах этот параметр поддерживали на данном уровне.

В ходе предварительных экспериментов проверили полноту удаления нафталина из твердого продукта путем его многократной промывки гептаном. Результаты показали, что выход связующего материала получается таким же, как и при отгонке нафталина в токе азота при температуре 250°C.

С целью изучения кинетики процесса проводились эксперименты продолжительностью от 1 до 4 ч и разным количеством добавленной кислоты (0.1; 0.2 и 0.4 мл/г нафталина). Другие параметры поддерживались постоянными: температура процесса 98°C, сажа П 701 в количестве 2.8 г на 100 мл растворителя. Согласно результатам, представленным на рис. 1, выход связующего материала зависит как от продолжительности процесса, так и от количества добавленной кислоты. Так, с увеличением времени перемешивания от 1 до 4 ч выход связующего увеличивается с 10 до 20% (для количества кислоты 0.1 мл/г) и с 35 до 70% (для количества кислоты 0.4 мл/г). Стоит от-

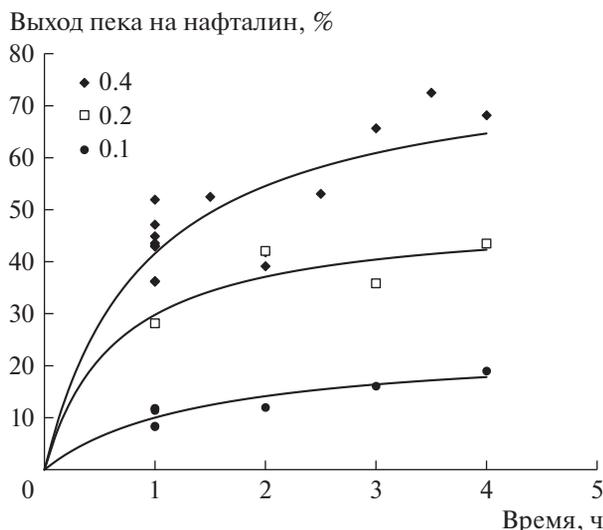


Рис. 1. Зависимость выхода связующего материала от продолжительности процесса (количество добавленной кислоты 0.1; 0.2 и 0.4 мл/г нафталина).

метить, что сходимость методики проверяли при наибольшем соотношении кислота/нафталин и времени перемешивания 1 ч. Данные, приведенные на рисунке, показывают, что разброс точек достаточно велик, однако он становится значительно меньше при более низких концентрациях кислоты в системе (0.1 и 0.2 мл/г).

Очевидно, что важной задачей является подбор кинетического уравнения для описания процесса и определение его констант. Для этого рассмотрим протекающую химическую реакцию упрощенно, как:



Для описания данной реакции может быть предложено следующее уравнение скорости

$$W = kC_{\text{к}}^0 C_{\text{н}}, \quad (3)$$

где  $k$  – кажущаяся константа скорости химической реакции при данной температуре, л/(моль · с);  $C_{\text{к}}^0$  – начальная концентрация кислоты, моль/л;  $C_{\text{н}}$  – концентрация нафталина, моль/л.

Концентрация нафталина  $C_{\text{н}}$  в момент времени  $\tau$  определяется по формуле

$$C_{\text{н}} = C_{\text{н}}^0 \left(1 - \frac{Y}{100}\right), \quad (4)$$

где  $Y$  – это выход связующего материала, рассчитанный по формуле (1).

На основе уравнения (3) составляем дифференциальное уравнение скорости реакции

$$-\frac{dC_{\text{н}}}{d\tau} = kC_{\text{к}}^0 C_{\text{н}}. \quad (5)$$

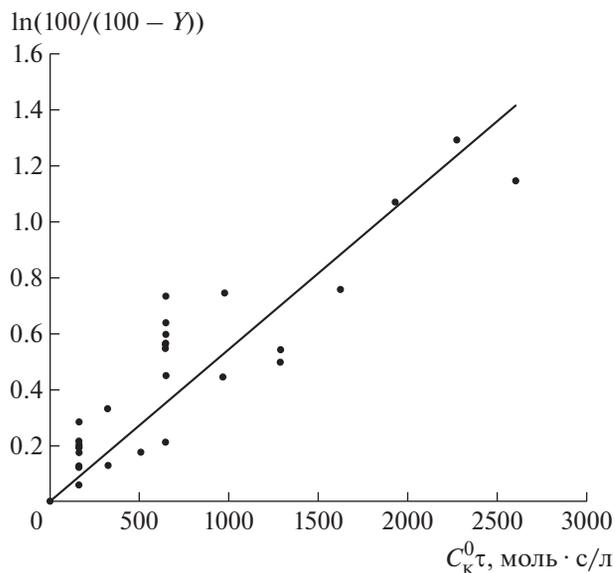


Рис. 2. Линеаризованная форма зависимости выхода связующего материала от продолжительности процесса.

Интегрируя последнее выражение, получаем линейную форму интегрального уравнения скорости реакции:

$$\ln\left(\frac{C_{\text{н}}^0}{C_{\text{н}}}\right) = kC_{\text{к}}^0 \tau. \quad (6)$$

С учетом выражения (4) отношение, стоящее в левой части уравнения (6) под знаком логарифма, может быть выражено через выход связующего материала  $Y$ . Тогда уравнение (6) будет иметь вид

$$\ln\left(\frac{100}{100 - Y}\right) = kC_{\text{к}}^0 \tau. \quad (7)$$

Рассчитывая логарифм, стоящий в левой части уравнения (7), можно получить приведенные выше экспериментальные данные в линеаризованной форме (рис. 2), откуда находим величину константы  $k = 5.44 \times 10^{-4}$  л/(моль · с).

Стоит отметить, что  $C_{\text{к}}^0$  представляет из себя величину, которая не включена в константу  $k$ , так как в ходе экспериментов она может быть легко измерена. В ходе обработки экспериментальных данных, в том числе представленных на рис. 1, а также полученных с разными марками саж, установлено, что расположение экспериментальных точек на линеаризованной форме графика получается аналогичным рис. 2. Это говорит о том, что удельная поверхность конкретной сажи не влияет на выход связующего материала. Однако стоит отметить, что в целом присутствие такого высокодисперсного материала, как сажа, с высокой поверхностью в реакционном объеме, способствует образованию связующего материала из нафтали-

**Таблица 2.** Характеристики углеродных адсорбентов, полученных из сажи, нефтяного пека и нафталина

Параметр	Адсорбент из сажи и нефтяного пека	Адсорбент из сажи и синтетического пека (из нафталина)
Форма гранул	Таблетки, экструдаты	Гранулы сферической формы
Размер гранул, мм	2–10	0.315–5.0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	70–110	95–180
Прочность на сжатие, МПа	2–3	2–5

на. Последнее подтверждено экспериментами без сажи, по результатам которых выход связующего материала оказался близким к нулю.

Зная количество взятых сажи и нафталина, а также выход связующего материала в процессе, можно рассчитать процентное содержание последнего в полученных углеродных гранулах композита. Проведенные ранее исследования [1] показали, что гранулы углеродного адсорбента на основе сажи и нефтяного пека имеют высокие показатели удельной поверхности и механической прочности, если исходные нефтяной пек и сажа взяты в соотношении 20/80–40/60 (наилучшее соотношение 30/70). Руководствуясь тем же принципом, с помощью найденной константы  $k$  можно получать углеродные композиты из сажи и нафталина таким образом, чтобы в них после отгонки нафталина процентное содержание связующего материала также находилось в пределах 20–40%.

В заключение можно провести сравнение углеродных адсорбентов, полученных в работах [1] из сажи и нефтяного пека с образцами, представленными в настоящей работе. Поскольку в исследуемых гранулах связующий материал представляет собой синтетический пек, образованный одновременно с процессом перемешивания в суспензии с сажевыми частицами, то качество перемешивания будет превосходить качество обычного механического перемешивания сажи и нефтяного пека, поэтому от полученного конечного материала

можно ожидать улучшенных свойств поверхности и прочности. Это предположение подтверждается данными табл. 2, из которой видно, что адсорбенты из сажи и синтетического пека обладают удельной поверхностью и механической прочностью, в 1.5–2 раза превышающей аналогичные показатели для адсорбентов, приготовленных на основе нефтяного пека.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kugatov P.V., Zhirnov B.S.* // J. Porous Mater. 2013. V. 20. № 4. P. 875.
2. *Yue Z., Economy J.* // Microporous Mesoporous Mater. 2006. V. 96. № 1–3. P. 314.
3. *Суrowикин В.Ф., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С.* // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI (51). № 4. С. 111.
4. *Федоров Н.Ф.* // Рос. хим. журн. 1995. Т. XXXIX (39). № 6. С. 73.
5. *Watanabe K., Ishihara T., Sakaguchi Y.* Method for activating infusibilized pitch beads. Pat. 5236688 US. 1993.
6. *Цивадзе А.Ю., Гурьянов В.В., Петухова Г.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. Т. 47. № 5. С. 508.
7. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины.
8. *Rubinshtein A.M., Afanasyev V.A.* // Bull. Acad. Sc. USSR. Division chem.sc. 1956. V. 5. № 11. P. 1329.
9. *Mochida I., Korai Y., Ku C.-H., Watanabe F., Sakai Y.* // Carbon. 2000. V. 38. № 2. P. 305.

УДК 66.092-977; 661.728.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА ЛИГНИНА, ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЭФФЕКТА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЕ

© 2023 г. В. М. Зайченко<sup>1,\*</sup>, В. А. Лавренов<sup>1,\*\*</sup>, Ю. М. Фалеева<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

\*e-mail: zaitch@oivtran.ru

\*\*e-mail: v.a.lavrenov@gmail.com

\*\*\*e-mail: faleeva.julia@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 13.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Проведены исследования пиролиза двух видов сырья растительного происхождения (древесные опилки и лузга подсолнечника), компонентов органической части биомассы (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин), а также модельных смесей, приготовленных из компонентов в соответствии с их пропорциями в сырье. Пиролиз материалов выполнен с использованием ТГА и лабораторной установки, включающей реактор с неподвижным слоем. Распределение и состав продуктов определяли при температурах пиролиза 350, 425, 500 и 575°C. Экспериментальные данные для образцов биомассы и модельных смесей сравнивали с расчетными значениями, полученными на основе пиролиза компонентов по отдельности и их пропорций в биомассе. Исследована возможность прогнозировать распределение продуктов пиролиза в зависимости от компонентного состава. Выявлено влияние межкомпонентного взаимодействия в биомассе на выход и состав продуктов пиролиза.

Ключевые слова: возобновляемые источники энергии, биомасса, пиролиз, целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин

DOI: 10.31857/S0023117723060105, EDN: BSGBTS

### ВВЕДЕНИЕ

Из-за экологических проблем в настоящее время увеличивается спрос на новые “зеленые” технологии, одной из которых является использование биомассы – возобновляемого, относительно дешевого общедоступного сырья. Энергетическая утилизация растительных остатков, в частности отходов лесоперерабатывающей отрасли и агропромышленного комплекса, позволит эффективно использовать не востребуемое сырье, а также снизить зависимость от ископаемого топлива.

Процесс преобразования биомассы в удобные формы энергии может быть организован термохимическим путем, который включает горение, пиролиз, торрефикацию, газификацию и гидротермальную карбонизацию [1]. Пиролиз – это термический процесс, при котором органическое вещество разлагается при повышении температуры в отсутствии кислорода. Это разложение вызывает необратимые изменения в химическом составе и физических свойствах биомассы, в результате которых образуется три типа продуктов: жидкая фракция, газы и твердый остаток (био-

уголь) [2, 3]. Жидкая фракция продуктов пиролиза состоит из двух фаз: водной фазы, содержащей широкий спектр кислородсодержащих органических соединений низкой молекулярной массы, и неводной фазы (бионефти), содержащей нерастворимую органику высокой молекулярной массы [4]. Бионефть представляет особый интерес, поскольку считается перспективным сырьем для замены нефтяного топлива в энергетике из-за ее высокой плотности энергии и удобства хранения или транспортировки [5].

На выход и состав продуктов пиролиза огромное влияние оказывают рабочие параметры процесса (температура, время пребывания сырья в реакторе, давление), но также и свойства исходной биомассы (химический состав, зольность, размер частиц) [2]. Известно, что органическая часть растительной биомассы состоит из трех компонентов: лигнина, целлюлозы, гемицеллюлозы, и их процентное содержание в биомассе варьируется в зависимости от типа растительного сырья [6]. Свойства компонентов оказывают большое влияние на характеристики пиролиза из-за их различной реакционной способности



Рис. 1. Компоненты смесей: Г (а), Ц (б) и Л (в).

при воздействии температуры [6–9]. Целлюлоза – линейный полисахарид, состоящий из повторяющихся молекул глюкозы. Прочная водородная связь между прямыми цепями придает целлюлозе кристаллическую структуру, что объясняет ее механическую прочность и химическую стабильность [7, 9]. Лигнин, сильно разветвленный ароматический полимер, обладает длинной цепью, не имеющей упорядоченных повторяющихся звеньев, что затрудняет его разложение при пиролизе [3, 10]. Гемичеселлюлоза является наименее стойким к термическому воздействию компонентом, поскольку, в отличие от целлюлозы, данный полисахарид имеет разветвленную аморфную структуру [7].

Предыдущие исследования показали, что пиролиз трех компонентов протекает в различных температурных диапазонах [11–16]. Разложение целлюлозы происходит в относительно узком диапазоне температур. С другой стороны, гемичеселлюлоза и лигнин пиролизуются в более широком диапазоне, начиная при более низких температурах, чем целлюлоза. Хотя разложение лигнина продолжается при более высоких температурах, максимальная скорость потери массы целлюлозы и лигнина совпадает в диапазоне 350–400°C [3, 7].

В ряде работ, например [7, 17], была предпринята попытка предсказать термическое и кинетическое поведение различных видов биомассы по их составу, используя закон аддитивности. Однако отдельные компоненты в природном сырье неравномерно распределены внутри биомассы и образуют макроскопические структуры за счет неоднородного сочетания связей [18]. Предполагается, что гемичеселлюлоза связана с целлюлозой водородными связями, тогда как лигнин и гемичеселлюлоза – ковалентными через сложноэфирные группы [7]. Высказано предположение, что компоненты биомассы могут взаимодействовать между собой в процессе пиролиза, и характер этого взаимодействия определяется условиями проведения процесса [17]. Так, Gani и соавт. [19], обнаружили, что содержание целлюлозы и лигнина в биомассе является одним из важных параметров при оценке характеристик пиролиза. В работе [20] изуча-

лась интенсивность взаимодействий между компонентами в бинарных смесях. Было обнаружено, что взаимодействие между целлюлозой/лигнином и гемичеселлюлозой/лигнином способствует термическому разложению лигнина.

Цель исследования – изучение влияния межкомпонентного взаимодействия в биомассе на выход и состав продуктов пиролиза. Для этого были проведены эксперименты по медленному пиролизу образцов растительной биомассы с различным компонентным составом, трех компонентов по отдельности и модельных смесей компонентов, имитирующих растительный материал.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве образцов биомассы были выбраны отходы деревообработки – опилки древесные (ОД) хвойных пород, а также сельскохозяйственные отходы – лузга подсолнечника (ЛП). Оба вида отходов широко распространены и доступны, имеют огромный потенциал для энергетической переработки в товарную продукцию. В качестве компонентов для приготовления смеси модельной опилок древесных (СМОД) и смеси модельной лузги подсолнечника (СМЛП) использовалась гемичеселлюлоза (Г), полученная из грибов *Trichoderma reesei*, целлюлоза (Ц) микрокристаллическая МКЦ 102 и лигнин (Л) гидролизный, внешний вид которых представлен на рис. 1.

Предварительная подготовка сырья состояла в получении аналитической пробы и включала размол (при необходимости) до крупности зерен менее 0.2 мм и подсушку в сушильном шкафу до значения относительной влажности ( $1.5 \pm 1$ ) мас. %. Измерение массовой доли влаги общей производилось при помощи анализатора влажности *Ohaus MB-45*. Зольность аналитических проб сырья и компонентов измерялась при помощи лабораторной муфельной печи *Nabertherm L9/12/SW*. Технический анализ материалов выполняли с использованием термогравиметрического прибора *STA 2500 (NETZSCH, Япония)*. Элементный состав (массовые доли углерода, водорода, азота, серы) проб определяли на элементном анализаторе.

**Таблица 1.** Технический и элементный анализ сырья, компонентов и модельных смесей на сухое состояние

Образец	Доля, мас. %		Зольность, мас. %	Элементный состав, мас. %			
	летучих	связанного углерода		С	Н	N	О
ОД	80.87	18.59	0.54	48.78	5.85	0.11	44.72
ЛП	71.32	26.18	2.51	50.06	6.12	0.69	40.62
Г	73.32	18.78	7.90	40.36	7.74	3.69	40.31
Ц	87.38	12.62	0.00	44.81	7.59	0.09	47.51
Л	58.97	35.84	5.19	58.64	6.15	0.30	29.72
СМОД	70.99	26.94	2.07	47.76	7.41	0.98	41.78
СМЛП	68.88	28.30	2.81	47.97	7.68	1.32	40.22

ре *Vario Macro Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия)*. Массовая доля кислорода вычислялась по остаточному принципу.

Результаты определения доли летучих, связанного углерода, зольности и элементного состава (С, Н, N, О) материалов на сухое состояние представлены в табл. 1. Сера не указана в табл. 1 ввиду ее низкого содержания во всех исследованных пробах (менее 0.2 мас. %, что ниже погрешности определения).

Химический анализ образцов древесных опилок и лузги подсолнечника для определения массовых долей гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина был выполнен на научном оборудовании центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук». Использовался гравиметрический метод определения массовых долей гемицеллюлоз (последовательный гидролиз салициловой кислотой и соляной кислотой), целлюлозы (метод Кюршнера-Хоффера) и лигнина (кислотный гидролиз в 72%-ной серной кислоте). Эксперименты были выполнены последовательно и повторялись дважды для каждого образца. Результат был получен как среднее арифметическое значений измеренных массовых долей компонентов.

В табл. 2 представлен компонентный состав образцов биомассы (ОД и ЛП), не нормированный на 100%, на сухую массу исходного образца.

Для проведения экспериментальных исследований процесса пиролиза образцов биомассы, компонентов и модельных смесей с целью получения твердого остатка, жидкости и газа, а также определения значений их удельного выхода был использован лабораторный стенд, схема которого представлена на рис. 2.

В начале опыта газовые пипетки, градуированные для измерения объема, наполняли солевым раствором, нижние концы пипеток опускали в открытую емкость с раствором. Образец (5 г) помещали в чашу реактора. Инертная атмосфера со-

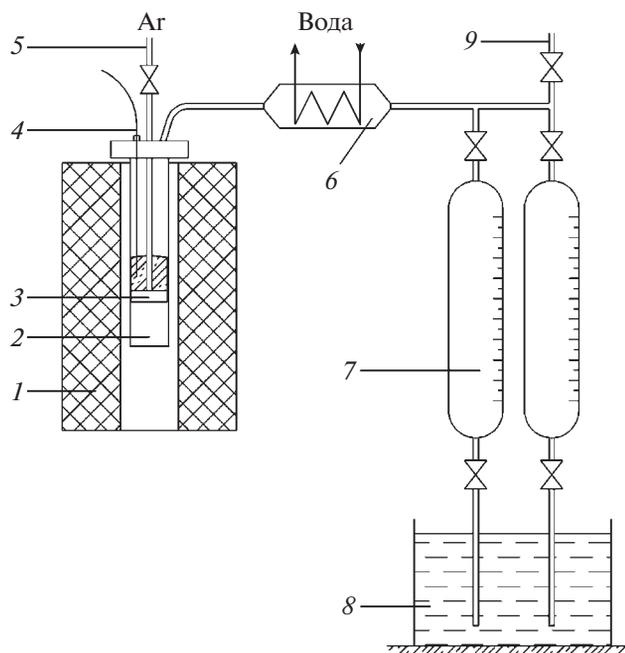
здавалась за счет подачи аргона через внутреннюю трубу реактора. После продувки подачу аргона закрывали. Реактор нагревали в электропечи со скоростью 10°C/мин до заданной температуры в зависимости от опыта (350, 425, 500 и 575°C). Для контроля температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара. Выделяющаяся в процессе нагрева парогазовая смесь из реактора пиролиза по трубке поступала в конденсатор, где происходил сбор жидкой фракции. Неконденсирующиеся газы собирались в газовых пипетках, вытесняя раствор в открытую емкость. После достижения конечной температуры нагрева электропечь отключалась, снимались конечные показания объема газа в пипетках. Состав собранного пиролизного газа измеряли на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М». В конце опыта производилось взвешивание твердого остатка, а также конденсатора для определения массы жидких продуктов пиролиза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены зависимости соотношения массовых долей твердой, жидкой и газообразной фракций от температуры пиролиза компонентов (Г, Ц и Л), образцов биомассы (ОД и ЛП), а также модельных смесей (СМОД и СМЛП). Рисунок 3 также содержит расчетные значения для ОД и ЛП, основанные на пиролизе компонентов по отдельности и их пропорциях в биомассе.

**Таблица 2.** Соотношение массовых долей компонентов в сырье (ОД и ЛП) на сухое состояние

Образец	Массовая доля компонента, %			
	экстрактивные вещества	Г	Ц	Л
ОД	2.64	21.56	48.41	26.67
ЛП	2.74	29.95	38.96	28.48



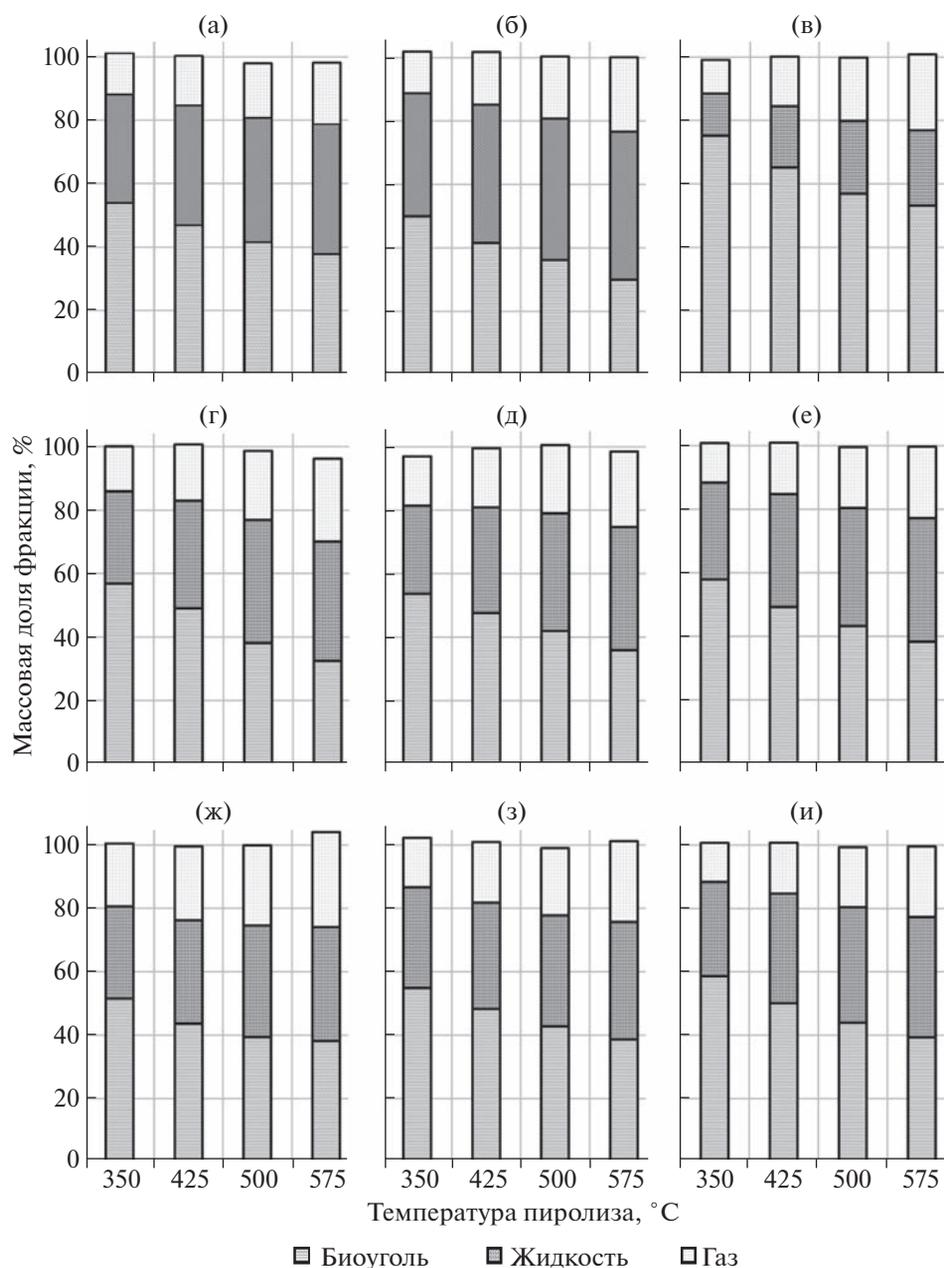
**Рис. 2.** Схема лабораторного стенда: 1 – печь, 2 – реактор, 3 – чаша с образцом, 4 – термопара, 5 – подача аргона, 6 – конденсатор, 7 – газовые пипетки, 8 – емкость с солевым раствором, 9 – отвод газа.

Из представленных зависимостей видно, что с увеличением температуры (ужесточением режима) пиролиза увеличиваются массовые доли жидких и газообразных продуктов. Из зависимости соотношения массовых долей продуктов от температуры пиролиза Г, Ц и Л (рис. 3, а–в) можно сделать вывод, что при схожем выходе газа выход жидкой фракции при пиролизе Л значительно ниже по сравнению с двумя другими компонентами (от 13.2 до 23.7% с ростом температуры пиролиза от 350 до 500°C). Выход жидкой фракции при пиролизе Ц и Г при температуре 575°C составляет 46.6 и 41.0% соответственно. Увеличение массовой доли пиролизного газа составляет от 13.1 до 23.5% для Ц, от 13.0 до 19.2% для Г и от 10.6 до 24.0% для Л при повышении температуры от 350 до 575°C. Массовая доля твердого остатка при пиролизе Л является наибольшей (от 75.2 до 53.1%). Из сравнения представленных зависимостей (рис. 3, г, д, ж, з) можно сделать вывод о том, что в целом во всем исследуемом температурном диапазоне характер распределения фракций продуктов пиролиза для биомассы и приготовленных модельных смесей совпадает (средний разброс для ОД–СМОД составляет 1.8%, для ЛП–СМЛП – 2.8%). Наибольшие отличия замечены в соотношении массовых долей твердого остатка (до 3.7% и 4.5% для ОД–СМОД и ЛП–СМЛП соответственно) и газа (до 4.6% для ЛП–СМЛП при 575°C). Среднее отклонение между экспериментальными данными для модельных смесей и ре-

зультатами расчетов также составляет всего 2.0% для СМОД и 2.1% для СМЛП. Наибольшие различия соответствуют массовым долям твердого остатка (4.3 и 3.8% для СМОД и СМЛП соответственно). Средний разброс между экспериментальными данными для образцов биомассы и результатами расчетов составляет 2.3% для ОД и 4.5% для ЛП. Наибольшее расхождение соответствует выходу пиролизного газа из ОД (7.7% при 575°C). При этом выход пиролизной жидкости из образцов биомассы хорошо согласуется с расчетными значениями, как для ОД, так и для ЛП (приблизительно 1.5%). Полученные данные согласуются с ранее проведенными исследованиями возможности прогнозирования выхода продуктов в зависимости от компонентного состава. Уи и соавт. [7] заметили, что при низких температурах пиролиза экспериментальное распределение продуктов соответствовало предполагаемому по поведению отдельных компонентов биомассы. Таким образом, результаты показывают, что существует возможность прогнозировать распределение продуктов пиролиза при известном компонентном составе исследуемых образцов.

На рис. 4 представлены зависимости соотношения массовых долей элементов в твердом остатке от температуры пиролиза компонентов (Г, Ц и Л), образцов биомассы (ОД и ЛП), а также модельных смесей (СМОД и СМЛП). Рисунок 4 также содержит расчетные значения для ОД и ЛП, основанные на пиролизе компонентов и их пропорциях в биомассе. С увеличением температуры пиролиза увеличиваются массовые доли углерода, а также зольность, при этом массовые доли водорода и кислорода уменьшаются, что соответствует их активному переходу (наряду с углеродом) в компоненты жидких и газообразных продуктов. Из представленных зависимостей (рис. 4, а–в) можно сделать вывод о существенном различии в характере пиролитического разложения Г, Ц и Л.

При температуре пиролиза 350°C отмечается практически полное разложение Г, в то время как элементный состав твердого остатка пиролиза Ц и Л продолжает значительно изменяться при дальнейшем увеличении температуры. С ростом температуры от 350 до 500°C массовая доля углерода в твердом остатке ОД увеличивается с 74 до 92.6%, в то время как в биоугле ЛП – с 74 до 81.7%. Во всем исследуемом температурном диапазоне характер распределения элементов для образцов биомассы и модельных смесей совпадает. Средний разброс для ОД–СМОД составляет 4.8, 1.0, 1.5, 2.2 и 5.4%, для ЛП–СМЛП – 3.6, 0.5, 1.0, 1.3 и 2.6% в значениях С, Н, N, O, Ash соответственно. Исключением является значительно более высокое значение зольности (и, как следствие, углерода) в СМОД по сравнению с ОД (различие достигает 7.2% при температуре пиролиза 575°C), что обусловлено высокой зольностью компонентов

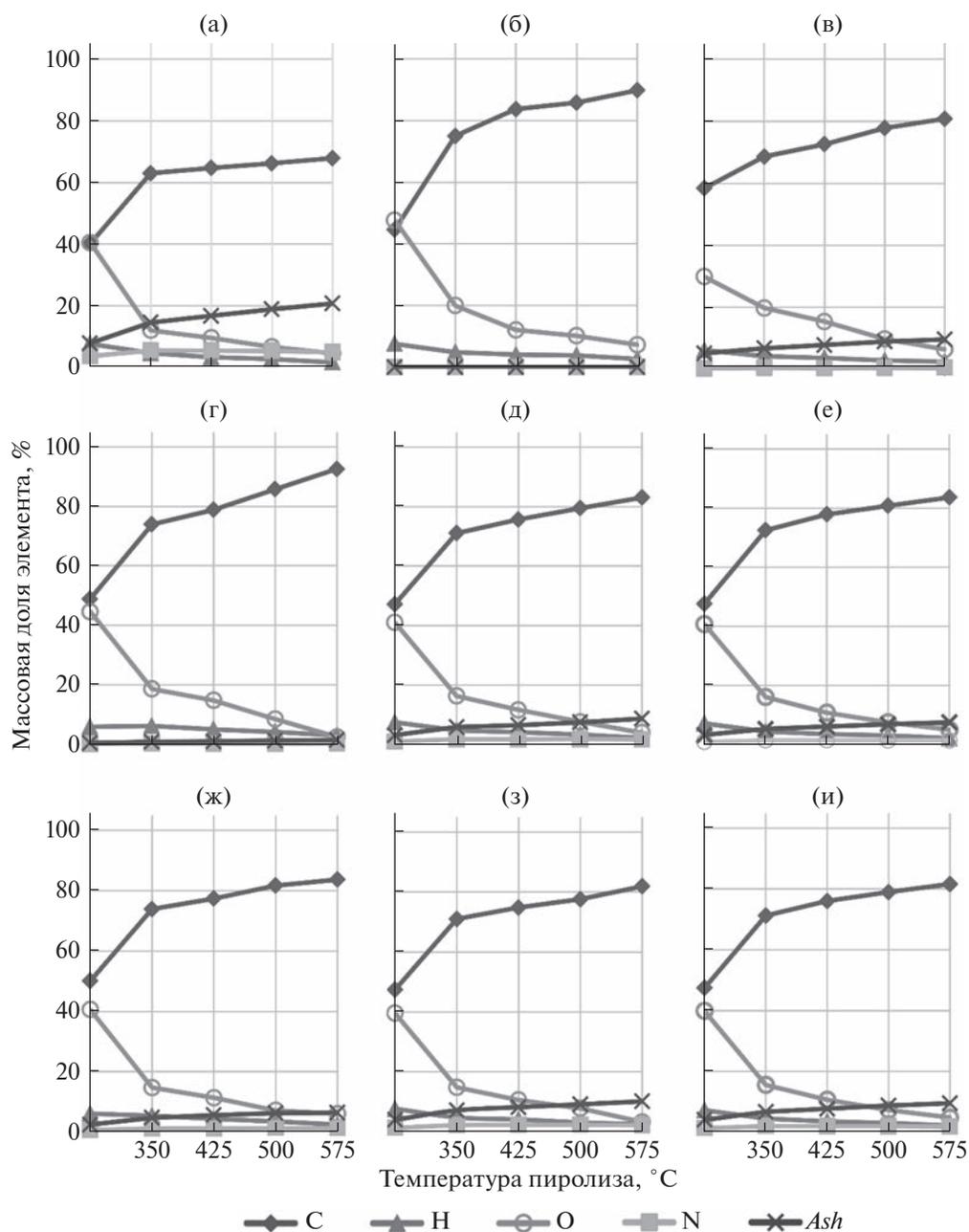


**Рис. 3.** Влияние температуры на распределение продуктов пиролиза Г (а), Ц (б), Л (в), ОД (г), СМОД (д), ЛП (ж) и СМЛП (з), а также расчетные значения для ОД (е) и ЛП (и).

модельных смесей (Г и Л). Средний разброс между экспериментальными данными для модельных смесей и результатами расчетов не превышает 1.8% для СМОД и 1.3% для ЛП. При этом средний разброс между экспериментальными данными для образцов биомассы и результатами расчетов достигает 5.1% для ОД и 4.5% для ЛП, что говорит о наличии влияния связей компонентов в биомассе на состав получаемого биоугля.

На рис. 5 представлены зависимости соотношения объемных долей компонентов в газе от температуры пиролиза ОД и ЛП, Г, Ц и Л, а также

СМОД и СМЛП. С ростом температуры увеличивается объемная доля водорода, что хорошо согласуется с литературными источниками [21]. Объемная доля CO остается практически неизменной в рассматриваемом интервале температур. Пиролиз Ц сопровождается значительным выделением CO, что связано с крекингом карбонила и карбоксила [11]. Значительное выделение объемной доли CO<sub>2</sub> происходит при пиролизе Г (от 75 до 50% при повышении температуры от 350 до 500°C). Лигнин показывает наибольший выход метана (около 30%), что связано с высоким со-

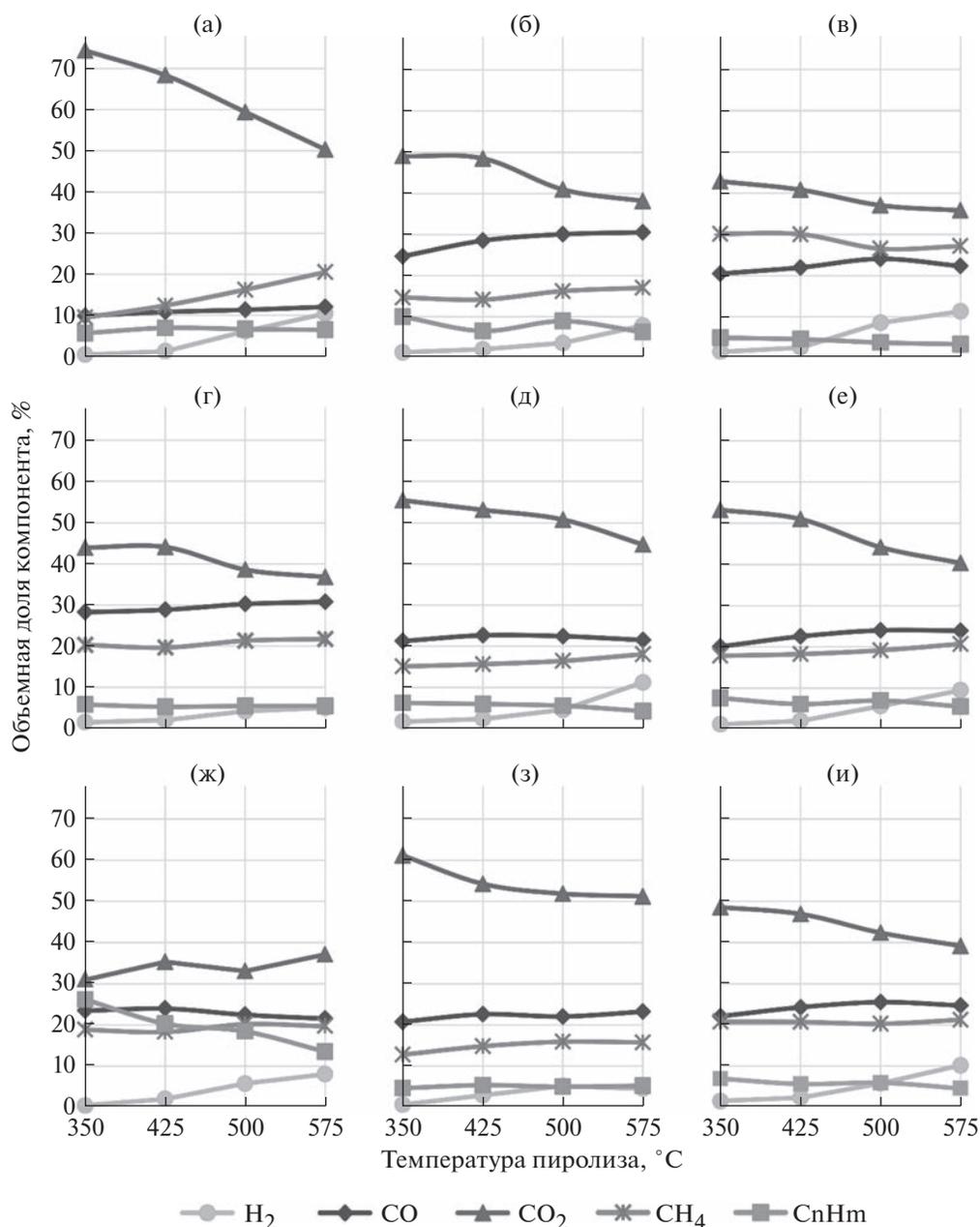


**Рис. 4.** Влияние температуры на соотношение массовых долей элементов в твердом остатке при пиролизе Г (а), Ц (б), Л (в), ОД (г), СМОД (д), ЛП (ж), СМЛП (з), а также расчетные значения для ОД (е) и ЛП (и).

держанием ароматических колец и метоксила [13]. Из сопоставления графиков (рис. 5, а–в), можно сделать вывод, что для Г характерен наибольший выход  $\text{CO}_2$ , для Ц –  $\text{CO}$ , а для Л – метана. Полученные данные соответствуют проведенным ранее исследованиям пиролиза компонентов [11, 13]. На рис. 5 также представлены расчетные значения состава пиролизного газа для ОД и ЛП, полученные на основе пиролиза отдельных компонентов и их долей в биомассе. Хорошо видно, что расположение расчетных кри-

вых (рис. 5, е, и) практически повторяет расположение кривых, относящихся к модельным смесям (рис. 5, д, з), что особенно заметно по содержанию  $\text{CO}_2$  в пиролизном газе. Пиролиз образцов биомассы характеризуется значительно более низким выходом двуокиси углерода по сравнению с расчетным составом, а также чем пиролиз модельных смесей.

Экспериментальные данные по выходу  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  соответствуют расчетным значениям (отклонение менее 1.8%). Суммарная объемная доля уг-



**Рис. 5.** Влияние температуры на соотношение объемных долей компонентов в газе при пиролизе Г (а), Ц (б), Л (в), ОД (г), СМОД (д), ЛП (ж), СМЛП (з), а также расчетные значения для ОД (е) и ЛП (и).

леводородов более высокого порядка (включающая этан, этилен, пропан и пропилен) для всех образцов, кроме ЛП, остается практически неизменной. В случае ЛП, содержание  $C_nH_m$  с ростом температуры от 350 до 500°C снижается почти в два раза (с 26.2 до 13.6%), тогда как расчет прогнозирует изменение в содержании  $C_nH_m$  от 7.0 до 4.6%. Пиролиз ОД сопровождается заметно большим выделением CO, чем предполагает расчет (среднее отклонение составляет 6.9%). Из представленных результатов можно сделать вывод о возможности прогнозирования объемных долей

некоторых газов, таких как  $H_2$  и  $CH_4$ . Однако общий состав газовой фракции отличается от расчетных значений, что подтверждает факт влияния межкомпонентных связей в биомассе на состав продуктов пиролиза. Couhert и соавт. [17] также показали, что невозможно предсказать выход газа исходя из компонентного состава биомассы.

На рис. 6 показано влияние температуры пиролиза на соотношение удельного выхода газа (по отношению к массе навески на сухое беззольное состояние) при пиролизе образцов биомассы (ОД, ЛП), модельных смесей (СМОД, СМЛП),

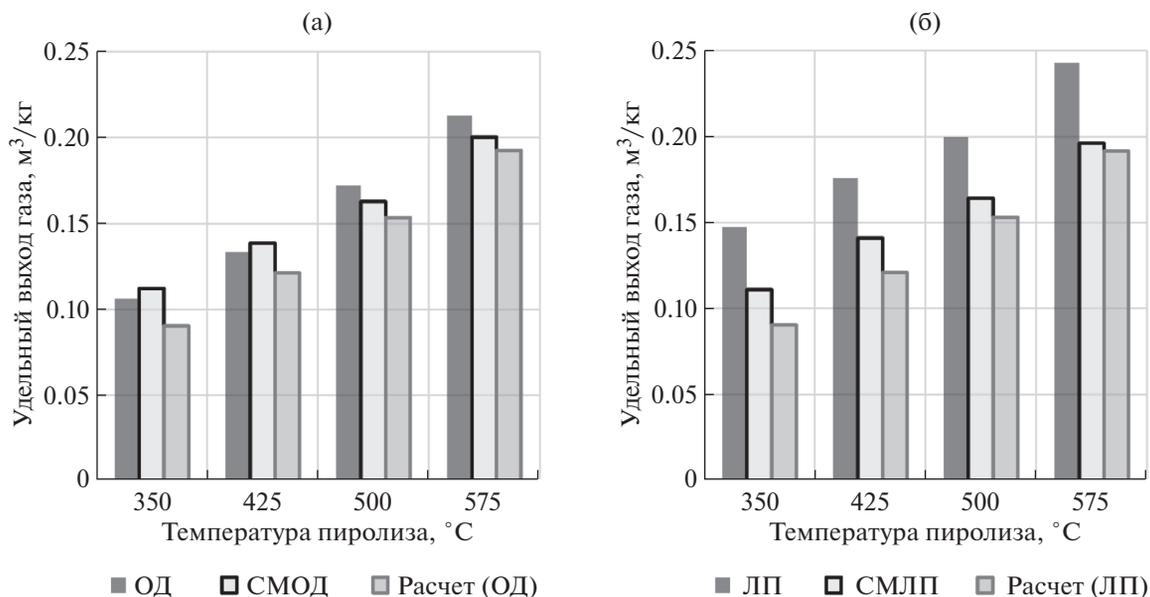


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные значения удельного выхода газа при пиролизе образцов биомассы и модельных смесей ОД, СМОД (а) и ЛП, СМЛП (б) в зависимости от температуры пиролиза.

а также расчетные значения, полученные из пиролиза компонентов по отдельности и их пропорций в биомассе. Значения удельного выхода газа для природных материалов практически во всех случаях больше аналогичных значений для модельных смесей, которые, в свою очередь, больше соответствующих расчетных значений. Полученные данные согласуются с предыдущим исследованием. Zhu и соавт. [20] обнаружили, что взаимодействие между тремя компонентами значительно усиливает реакции декарбонирования, что должно способствовать производству газообразных продуктов при пиролизе растительной биомассы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение экспериментальных и расчетных данных медленного пиролиза образцов биомассы и модельных смесей целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, имитирующих биомассу, позволили выявить возможность прогнозирования распределения продуктов пиролиза в зависимости от компонентного состава с точностью до 7.7%.

Установлено, что растительная биомасса и модельные смеси в целом имеют схожий характер пиролитического разложения с точки зрения распределения элементов в твердом остатке. Однако прогнозировать состав пиролизных газов невозможно ввиду несоответствия экспериментальных и расчетных значений массовых долей таких основных газов, как CO и CO<sub>2</sub>.

Основные отличия в поведении образцов биомассы и модельных смесей при пиролизе обу-

словлены разницей в составе и структуре используемых компонентов в модельных смесях по сравнению с их природными аналогами в составе растительного сырья. Однако полученные данные позволили установить характер межкомпонентного взаимодействия и его влияние на выход и состав продуктов пиролиза. Изменения в выходе различных фракций из природного сырья по отношению к модельным смесям имеют некоторую закономерность, выраженную в незначительном (в пределах 3–4%) снижении выхода твердого остатка и жидкости (у природного сырья), а также увеличении выхода газа. Сделан вывод, что межкомпонентное взаимодействие в природном сырье способствует образованию газообразной фазы при пиролизе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhattacharjee N., Biswas A.B.J.* // Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 1. P. 102903. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102903>
2. *Diblasi C.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2006.12.001>
3. *Wu Y., Gui Q., Zhang H., Li H., Li B., Liu M., Chen Y., Zhang S., Yang H., Chen H.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2023. V. 173. P. 106039. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106039>
4. *Demirbaş A.* // Energy Convers. Manag. 2000. V. 41. № 6. P. 633. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(99)00130-2)
5. *Lam M.K., Khoo C.G., Lee K.T.* // Biofuels from Algae. Elsevier, 2019. Ch. 19. P. 475. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64192-2.00019-6>

6. Zhou H., Long Y., Meng A., Li Q., Zhang Y. // *Thermochim. Acta*. 2013. № 566. P. 36.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.040>
7. Yu J., Paterson N., Blamey J. Millan M. // *Fuel*. 2017. V. 191. P. 140.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>
8. Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M.-P. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. V. 101. P. 177.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>
9. Chua Y.W., Wu H., Yu Y. // *Proc. Combust. Inst.* 2021. V. 38. № 3. P. 3977.  
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.08.014>
10. Anwar Z., Gulfranz M., Irshad M. // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2014. V. 7. № 2. P. 163.  
<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
11. Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. // *Fuel*. 1996. V. 75. P. 987.  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0)
12. Senneca O., Cerciello F., Russo C., Wütscher A., Muhler M., Apicella B. // *Fuel*. 2020. V. 271. P. 117656.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117656>
13. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. // *Fuel*. 2007. V. 86. № 12–13. P. 1781.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
14. Orfão J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. // *Fuel*. 1999. V. 78. № 3. P. 349.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00156-2)
15. Wu Y., Zhao Z., Li H., He F. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2009. V. 37. P. 427.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60002-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60002-3)
16. Reyes L., Abdelouahed L., Mohabeer C., Buvat J.C., Taouk B. // *Energy Convers. Manag.* 2021. V. 244. P. 114459.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114459>
17. Couhert C., Commandre J.-M., Salvador S. // *Fuel*. 2009. V. 88. № 3. P. 408.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.09.019>
18. Sun C., Tan H., Zhang Y. // *Renew. Energy*. 2023. V. 205. P. 851.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.015>
19. Gani A., Naruse I. // *Renew. Energy*. 2007. V. 32. № 4. P. 649.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2006.02.017>
20. Zhu X., Liu M., Sun Q., Ma J., Xia A., Huang Y., Zhu X., Liao Q. // *Fuel*. 2022. V. 327. P. 125141.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125141>
21. Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А. // *Теплоэнергетика*. 2010. № 11. С. 36. [Thermal Engineering, 2010, vol. 57, no. 11, p. 946.  
<https://doi.org/10.1134/S0040601510110066>]