

ISSN 0023-1177

Номер 3

Май - Июнь 2024



ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 3, 2024

Исследование сорбционной активности нативных углей к кислороду воздуха <i>Ю. Ф. Патраков, С. А. Семенова, А. В. Яркова</i>	3
Редкоземельные элементы в дикионемовых сланцах Прибалтийского осадочного палеобассейна <i>В. И. Вялов, А. В. Наставкин, Г. А. Олейникова, Е. П. Шишов, Т. А. Дю</i>	10
Получение высокоэффективных углеродных адсорбентов на основе верхового торфа европейского севера России <i>И. Н. Зубов, Ю. А. Саврасова, Н. И. Богданович</i>	18
Кинетика образования пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна <i>Т. В. Бухаркина, М. В. Шишанов, М. С. Лучкин, А. К. Голубков, А. А. Вологодина</i>	23
Влияние начальной влажности хвои кедра на временные характеристики зажигания водоугольных суспензий <i>Д. Ю. Малышев, Ж. А. Косторева, М. С. Тамашевич, А. С. Познахарев</i>	32
Зажигание микрочастиц антрацита излучением лазеров непрерывного действия с длинами волн 450 и 808 нм <i>Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, И. Ю. Лисков, Д. Р. Нурмухаметов</i>	40
Электродуговой синтез карбида титана с применением углерода, полученного при термической конверсии отходов пищевой промышленности <i>А. А. Свинухова, С. А. Янковский, А. Д. Мисюкова, А. Я. Пак</i>	49
Активация процесса горения каменного угля с нитратом железа и отходами металлопрокатного производства <i>М. К. Шуатаев, А. Ж. Калтаев, К. Б. Ларионов</i>	59
Биомаркеры нефти: основные типы, значение и области применения <i>Э. Р. Бабаев, В. М. Фарзалиев, П. Ш. Мамедова, И. Г. Аюбов, Ф. Г. Жагфаров, В. А. Адигозалова, Э. М. Мовсумзаде, А. Л. Лapidус</i>	67
Термолиз асфальта деасфальтизации в присутствии природного клиноптилолита <i>А. В. Шумовский, Е. Г. Горлов, А. С. Котов</i>	82
Геохимические особенности углей Межегейского месторождения <i>Н. Н. Янчат, Л. Х. Тас-оол</i>	89

УДК 658.567

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ НАТИВНЫХ УГЛЕЙ К КИСЛОРОДУ ВОЗДУХА

© 2024 г. Ю. Ф. Патраков^{1,*}, С. А. Семенова^{1,**}, А. В. Яркова^{1,***}

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

*e-mail: yurat52@gmail.com

**e-mail: semlight@mail.ru

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

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Установлено влияние газовой среды при пробоподготовке, гранулометрического состава, продолжительности контакта с воздухом и стадии метаморфизма на процесс сорбции углями кислорода из воздушной среды. Показано, что проведение пробоподготовки в воздушной атмосфере приводит к первичному окислению реакционной поверхности углей, что вносит погрешность при последующем определении скорости сорбции кислорода. Мелкодисперсные угольные фракции (0–0.2 мм) с более развитой внешней поверхностью обладают повышенной активностью к поглощению кислорода. Скорость сорбции кислорода максимальна в начальный момент взаимодействия нативных углей с воздухом и снижается по мере продолжительности контакта. Наибольшей сорбционной активностью отличаются наименее метаморфизованные каменные угли марки Д с высоким содержанием реакционноспособных функциональных групп и развитой пористой структурой.

Ключевые слова: нативный уголь, окисление, адсорбция, кислородсодержащие функциональные группы, свободные радикалы, удельная поверхность

DOI: 10.31857/S0023117724030017 EDN: NCKXZT

Самопроизвольное возгорание углей в пластах, отработанных пространствах шахт, угольных складах и др. связывают с химической активностью угля, влиянием горнотехнических (приток воздуха в выработанное пространство, концентрация скоплений разрыхленных угольных масс, каталитическое влияние технологической воды) и горно-геологических (мощность и угол падения пласта, образование трещин в массиве вследствие тектонических нарушений и деформации целика, неоднородный петрографический состав, особенности минералогического состава включений, кровли и вмещающих пород и др.) факторов [1, 2].

Одним из наиболее эффективных способов контроля развития процесса окисления угля с целью предотвращения его последующего самовозгорания является анализ изменений в составе газообразных продуктов взаимодействия угольного органического вещества (ОВ) с кислородом воздуха. На интенсивность сорбции кислорода оказывает влияние множество факторов: размер частиц, особенности пористой структуры, хими-

ческий состав ОВ, определяемый как петрографическим составом, так и степенью химической зрелости углей, а также методические особенности определения — подготовка пробы в инертной или воздушной среде, фракционный состав, влажность пробы и др. [1–4].

Для определения химической активности, характеризующей скорость окисления и самовозгорания углей, ранее использовали методы, основанные на их окислении в водной среде (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , галогены) [3], твердыми окислителями (NaNO_2), на определении начальной температуры самовозгорания, сорбционной активности углей по отношению к кислороду и его газообразным формам [2, 5–7], количества образовавшихся продуктов окисления (радикалы, пероксиды, H_2O , CO_2 , CO), изменения массы пробы [4, 8]. Принимая несомненную научную ценность всех используемых способов оценки, наиболее приближенными к промышленным условиям признают сорбционные методы определения окислительной активности углей [2, 4, 5].

Учитывая, что некоторые этапы отбора, упаковки, хранения и подготовки угольных проб для анализа (усреднения, измельчения, отсева) осуществляются в присутствии кислорода воздуха, следует предположить возможность предварительного окисления контактирующей угольной поверхности, что неизбежно вносит неточности в результаты последующей оценки химической активности углей. Ранее показано [9], что на стадии подготовки лабораторной пробы при попадании угля из инертной в воздушную среду мгновенно запускаются процессы сорбции кислорода угольной поверхностью и развитие радикально-цепных окислительных реакций. Наблюдается интенсивный рост числа парамагнитных центров, обусловленный увеличением концентрации кислородсодержащих и углеводородных радикалов. Установлено, что состав углеводородных радикалов при подготовке угольной пробы в условиях воздушной среды не изменяется, а среди кислородсодержащих возрастает доля радикалов с локализацией электрона на атоме кислорода (радикалы типа $C-O^{\cdot}$ по сравнению с $C^{\cdot}-O$). Также по данным ИК-спектроскопии принципиальным отличием образцов, прошедших подготовку в воздушной среде, является увеличение относительного содержания ОН-фенольных ($3300-3600$, 1100 см^{-1}), $C=O$ -карбоксильных (1710 , 1260 см^{-1}) и эфирных ($1100-1200\text{ см}^{-1}$) групп. Вместе с тем, несмотря на изменение химического состава угольной поверхности, на такие технологические характеристики угля как зольность, выход летучих веществ, теплота сгорания и др., определяющие объемное состояние угольного вещества, измельчение в воздушной среде заметного влияния не оказывает [9]. Это является доказательством, что изменения химического состава угля при взаимодействии с кислородом воздуха протекают на начальных этапах непосредственно в тонком приповерхностном слое без изменения его внутреннего объема. Однако отмеченные преобразования

внешнего слоя угольной поверхности неизбежно окажут влияние на процессы, обусловленные поверхностными взаимодействиями угольных частиц — смачивание, флотация, фильтрация, сорбция газов и жидкостей и т.д.

Цель работы — оценить сорбционную активность к кислороду углей низкой и средней стадии метаморфизма при их первичном контакте с воздушной средой, используя бесконтактные с воздухом методы отбора и подготовки пробы.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов для исследования начальной стадии окисления использовали угли марок Д (длиннопламенный), Г (газовый), ГЖ (газовый жирный), Ж (жирный) и СС (слабоспекающийся) месторождений республики Хакасия (Д, Г) и Кузбасса (ГЖ, Ж, СС). Используемые образцы углей малозольные, преимущественно витринитового типа, что позволяет максимально уменьшить влияние минеральных компонентов и неоднородности петрографического состава на оценку их химической активности. Выбор образцов обусловлен повышенной склонностью к самовозгоранию углей низкой и средней стадии метаморфизма при отработке пластов, складировании и транспортировке [1, 2, 4]. Химико-технологическая характеристика углей приведена в табл. 1.

Все подготовительные операции подготовки проб нативного угля для дальнейших исследований выполняли в герметичном перчаточном боксе. В инертной газовой среде (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007) производили распаковку угля, измельчение, рассев по классам крупности, взвешивание угольных проб, заполнение пробирок, ампул и кювет для последующих инструментальных исследований и т.д.

Таблица 1. Химико-технологические характеристики исследуемых углей

Марка угля	Петрографический анализ, %				Технический анализ, %			Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание групп (ОН + СООН), $\text{мг-экв}/\text{г}$
	Показатель отражения витринита R_o	Витринит V_t	Семивитринит S_v	Инертинит I	Влага W^a	Зольность A^d	Выход летучих веществ V_{daf}		
Д	0.52	94	1	5	5.9	4.4	43.5	52.05	0.52
Д	0.59	63	16	21	5.7	2.9	41.5	27.61	0.42
Г	0.76	84	12	6	2.4	4.7	34.1	12.70	0.25
ГЖ	0.81	86	5	9	2.2	3.4	38.1	2.13	0.15
Ж	0.98	91	2	7	1.5	5.6	35.4	1.24	0.03
СС	1.15	48	10	42	1.8	3.0	22.9	1.28	0.08

Внешнюю и избыточную влагу у нативного угля удаляли вакуумированием в инертной среде в приемном шлюзе перчаточного бокса в присутствии осушающих поглотителей.

Петрографический анализ углей проводили на автоматическом петрографическом комплексе SIAMS-620 в масляной иммерсии в отраженном свете, увеличение 300 раз.

Исследования пористой структуры углей проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 Micromeritics. Величину удельной поверхности углей ($S_{\text{БЕТ}}$, м²/г) получали из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при $T = -196^\circ\text{C}$ (77 К). Для определения удельной поверхности использовали модель Brunauer–Emmett–Teller.

Изучение кинетики сорбции кислорода проводили на угольных фракциях крупностью от <0.1 до 1–3 мм. Навеску угля подбирали для каждого опыта индивидуально с учетом соотношения количества пробы, объема реакционного сосуда и количества поглощенного кислорода для обеспечения достаточной точности определения скорости сорбции (± 5 отн. %). Пробы подготовленного в инертной среде угля загружали в реакционные сосуды объемом 150 мл, заполняли воздухом, герметизировали и помещали в термостат с температурой 25°C . Каждый из сорбционных сосудов выдерживался определенное время (1, 3, 6 ч и т.д.), по истечении которого из него отбиралась проба реакционного газа. Для снижения возможного влияния внешней диффузии реакционные

сосуды в течение опыта вращались с небольшой скоростью для перемешивания пробы при минимальном диспергировании угольных частиц. Эксперименты осуществляли в течение первых 24 ч и далее на протяжении 7 сут нахождения угля в воздушной среде при температуре и влажности, близким к стандартным условиям.

Анализ газообразных продуктов проводили хроматографически с использованием газового хроматографа “Хроматэк-Газохром 2000”. Пробу газа (20 см³) с определенной периодичностью последовательно отбирали из сосудов с углем и вводили в кран-дозатор анализатора для разделения смеси на хроматографических колонках. Обработка спектров осуществлялась с использованием программы Хроматэк-Аналитик.

Для сравнительной оценки влияния воздушной атмосферы на процесс измельчения и рассева непосредственно после выемки пробы нативного угля из нейтральной газовой среды проводили ее пробоподготовку по стандартной методике на воздухе в течение не более 10 мин, после чего проба загружалась в реакционный сосуд с воздухом.

Скорость поглощения углем кислорода U (мл/(г ч)) рассчитывали по формуле:

$$U = \frac{V}{mt} \left(C_{\text{к}}^0 - \frac{C_{\text{к}}^{\text{к}} C_{\text{аз}}^0}{C_{\text{аз}}^{\text{к}}} \right),$$

где V — объем воздуха, мл; m — навеска угля, г; t — время, ч; $C_{\text{к}}^0$ — концентрация кислорода в воздухе, отн. ед.; $C_{\text{к}}^{\text{к}}$ — концентрация кислорода после опыта, отн. ед.; $C_{\text{аз}}^0$ — концентрация азота в воздухе, отн. ед.; $C_{\text{аз}}^{\text{к}}$ — концентрация азота после опыта, отн. ед.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние газовой среды. Кинетические кривые, представленные на рис. 1, свидетельствуют о влиянии газовой среды при подготовке угольной пробы на последующий процесс сорбции кислорода. Для исследованных углей марок Д и Ж (фракция 0.2–0.5 мм) отмечается снижение сорбционной активности к кислороду при подготовке пробы по стандартным методикам в воздушной атмосфере по сравнению с приготовлением пробы в среде азота. При этом существенно большее уменьшение химической активности наблюдается для низкометаморфизованного угля марки Д, характеризующегося более высокой реакционной способностью.

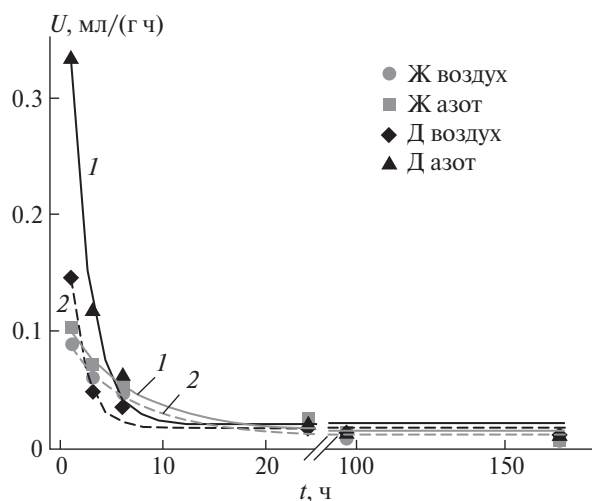


Рис. 1. Изменение скорости сорбции кислорода для углей марок Д и Ж при подготовке пробы в воздушной (1) и азотной (2) средах.

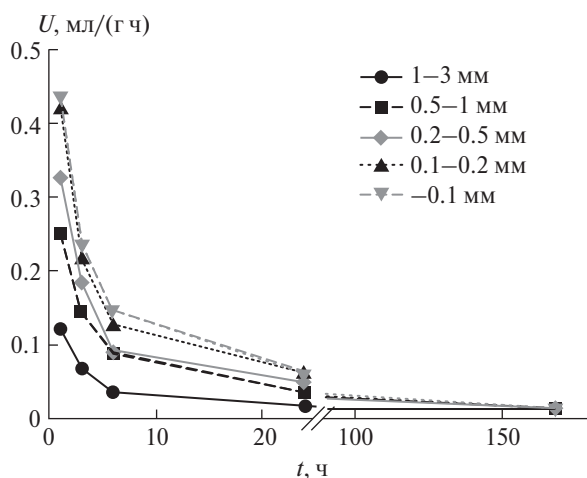


Рис. 2. Влияние крупности частиц на изменение скорости сорбции кислорода на примере угля марки Д.

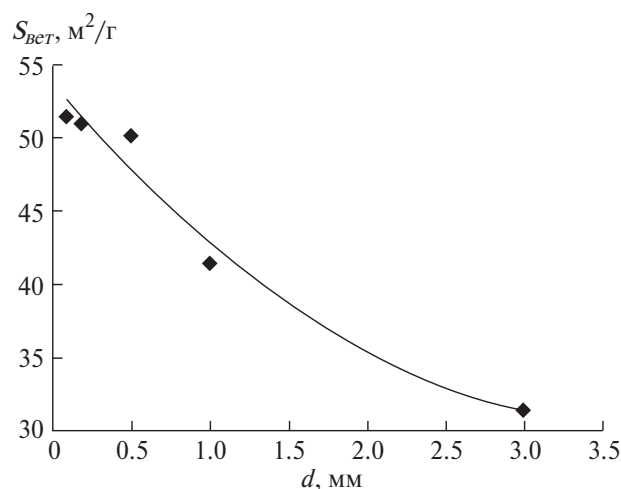


Рис. 3. Изменение удельной поверхности S_{BET} в зависимости от крупности угольных частиц [9].

Вероятно, в процессе измельчения углей в воздушной среде доступный внутренний объем пор заполняется кислородом. При этом кислород, сорбированный на стенках пор и внешней поверхности угольных частиц наряду с образованными функциональными группами, создают стерические препятствия и блокируют транспортные каналы для дальнейшей диффузии окислителя в процессе проведения эксперимента по сорбционной активности угля.

Таким образом, учитывая отмеченные изменения сорбционной способности углей в зависимости от условий пробоподготовки, исследования окислительной активности углей, по-видимому, следует проводить с предварительной разделкой проб в инертных средах. Особенно важно соблюдение этого условия при определении химической активности высокопористых низкометаморфизованных углей, а также мелких классов углей, обладающих значительно большей реакционной поверхностью, чем крупные фракции.

Влияние гранулометрического состава. Результаты изменения скорости сорбции кислорода для угля марки Д крупностью от 0.1 до 3 мм представлены на рис. 2. Кинетические кривые окисления всех угольных фракций демонстрируют тенденцию к уменьшению скорости поглощения кислорода с увеличением продолжительности процесса и выходят на стационарный режим после 40–60 сут от начала процесса.

На начальном этапе окисления более высокая скорость поглощения кислорода соответствует частицам мелкого размера (<0.1 мм). По мере уве-

личения крупности частиц скорость поглощения кислорода снижается, что подтверждает диффузионно-кинетический режим процесса окисления угля. Высокая интенсивность окисления мелких частиц может быть обусловлена большей величиной площади внешней поверхности и увеличением внутренней реакционной поверхности за счет вскрытия устьев закрытых пор при тонком размоле угля. У более крупных частиц действие окислителя в большей степени локализовано в приповерхностном слое и ограничено скоростью диффузии воздуха в пористую структуру угля. Поскольку с уменьшением размера частиц возрастает их удельная поверхность (рис. 3 [10]), то, чем более она развита, тем выше реакционная способность угля и тем быстрее она уменьшается по мере окисления (рис. 2).

Влияние степени метаморфизма углей. Скорость сорбции кислорода (рис. 4, а) для всех исследуемых образцов имеет максимальные значения на начальном этапе окисления и существенно снижается с увеличением продолжительности контакта нативных углей с воздухом более 24 ч из-за утративания на угольной поверхности доступных реакционноспособных центров, что согласуется с данными ЭПР- и ИК-спектроскопии [11]. Наибольшей реакционной активностью отличаются наименее метаморфизованные высокопористые длиннопламенные угли ($R_o = 0.5–0.7\%$) (табл. 1, рис. 5). Ближе к средней стадии метаморфизма ($R_o \sim 1\%$), реакционная активность углей по отношению к кислороду снижается в соответствии с изменением их пористости, ответственной за диффузию кислорода в объем частицы [13] и уменьшением содержания активных функциональных групп [14].

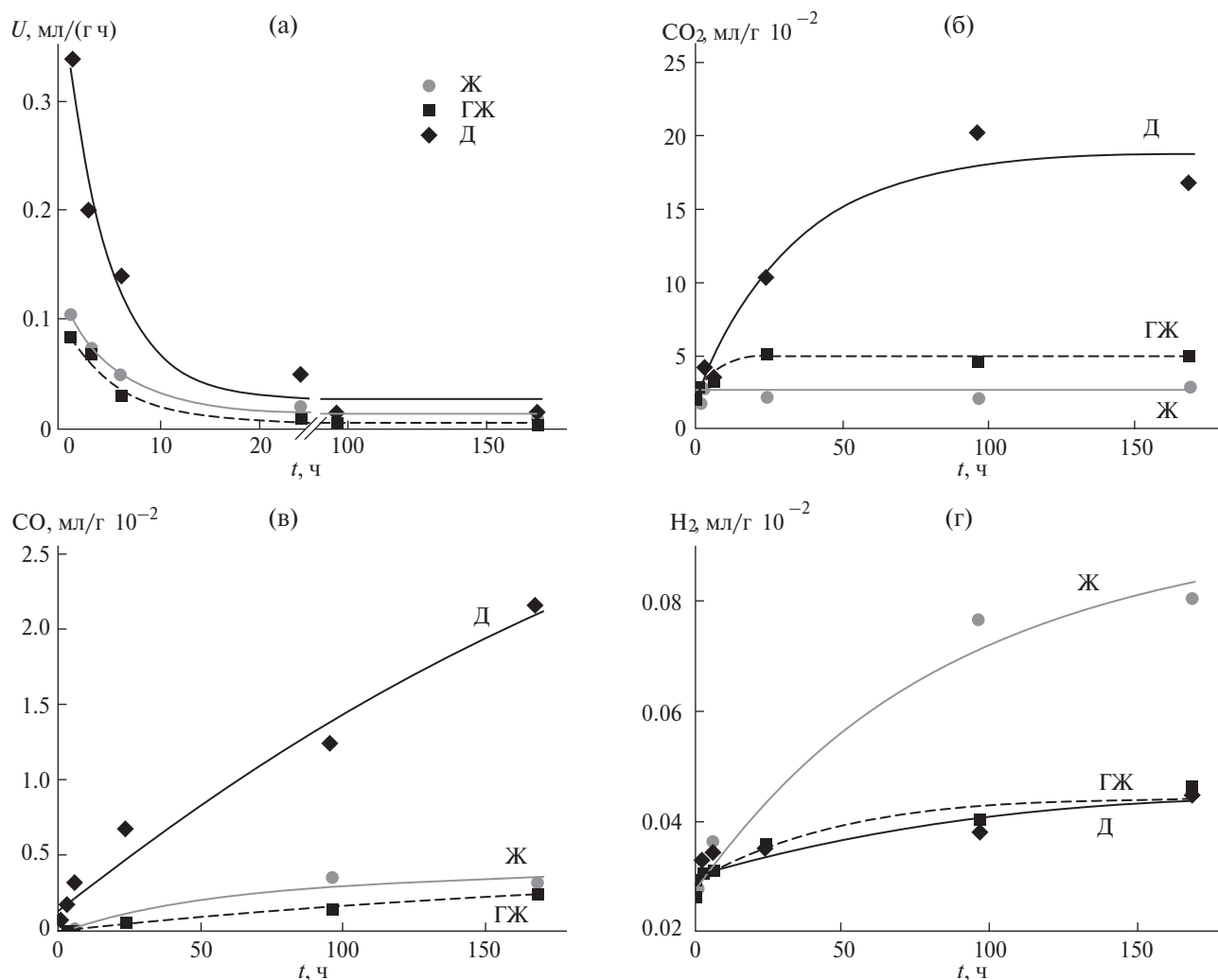
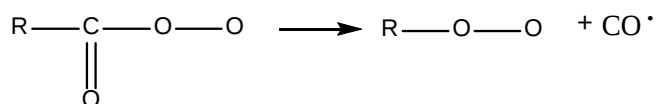
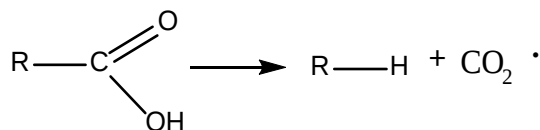


Рис. 4. Динамика изменения во времени скорости сорбции кислорода (а) и количества выделяющихся реакционных газов CO_2 (б), CO (в) и H_2 (г) для углей марок Д, ГЖ и Ж.

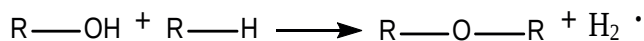
Методом газовой хроматографии уже в первые часы контакта угля с кислородом в составе газовой среды регистрируется появление оксидов углерода CO и CO_2 (рис. 4, б–г). По достижении 4 сут пребывания в воздушной среде нативных углей ГЖ и Ж концентрация оксидов углерода в газовой фазе стабилизируется. При этом для наиболее реакционноспособного угля марки Д концентрация CO продолжает нарастать и далее. Выделение оксида углерода CO наряду с CO_2 связывают с разложением пероксидов – первичных продуктов окисления углей [3, 12]:



Образование диоксида углерода также возможно посредством разложения имеющихся в ОВ карбоксильных групп:



Наряду с кислородсодержащими газами в составе газовой фазы также отмечается повышение концентрации водорода – продукта радикального распада алкильных фрагментов угольного ОВ. В большей степени это выражено для среднеметаморфизованного угля марки Ж (рис. 4, г), что может быть обусловлено повышенным содержанием гидроароматических фрагментов в составе его макромолекул [13], и, как следствие, вовлечением в радикальные реакции $\text{C}-\text{H}$ -связей углеводородных фрагментов с ассоциацией отдельных групп:



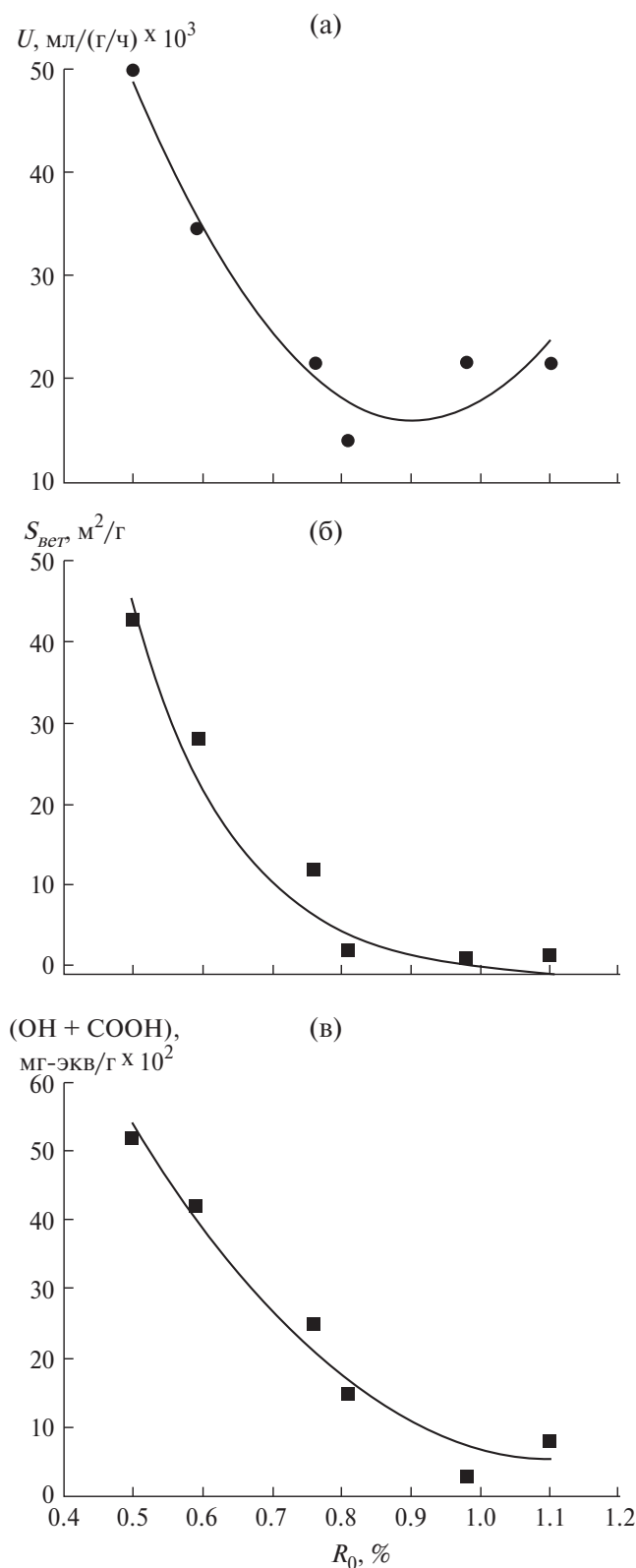


Рис. 5. Зависимость скорости сорбции кислорода (а), удельной поверхности (б) и содержания функциональных кислородных групп (в) от степени метаморфизма углей.

Таким образом, на примере исследования образцов углей низкой и средней стадии метаморфизма можно констатировать, что сорбционная активность углей определяется как наличием реакционноспособных периферийных кислородсодержащих и алкильных групп, так и пористостью (табл. 1), которые в совокупности зависят от преобразования угольного ОВ в процессе метаморфизма [3, 11, 13]. По мере снижения влияния этих показателей с ростом степени химической зрелости углей понижается и их сорбционная активность к кислороду (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждено, что процесс взаимодействия ОВ угля с кислородом воздуха складывается из последовательных взаимодополняющих стадий: адсорбция кислорода на внешней поверхности, диффузия во внутренний объем угля и адсорбция на внутренней поверхности, радикальные химические реакции кислорода с атомами водорода функциональных групп, десорбция газообразных продуктов реакции.

Инициирование окислительных радикальных реакций начинается непосредственно при контакте нативной поверхности угля с кислородсодержащей газовой средой. Угли с высокой пористостью отличаются более выраженной активностью на начальной стадии низкотемпературного окисления вследствие развитой внутренней реакционной поверхности и большей скорости диффузии окислителя вглубь пористого пространства. Сорбционная способность углей по отношению к кислороду понижается в соответствии с уменьшением количества реакционноспособных групп и размеров внутренней поверхности углей в зависимости от преобразования угольного вещества в процессе метаморфизма. Состав газообразных продуктов окисления исследованных образцов углей представлен оксидами углерода и водородом, количество которого возрастает у углей средней стадии метаморфизма, что согласуется с представлениями о строении их ОВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении физико-химических методов анализа: вед. инж. Т.А. Папиной, А.В. Аникиной, Е.С. Непеиной, Н.А. Грабовой (ФИЦ УУХ СО РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена в рамках государственного задания по проекту FWEZ-2021-0002 (рег. № АААА-А21-121012290021-1) и финансировалась ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселовский В.С., Алексеева Н.Д., Виноградова Л.П., Орлеанская Г.Л., Терпигосова Е.А. Самовозгорание промышленных материалов. М.: Наука, 1964. 246 с.
2. Линденау Н.И., Маевская В.М., Крылов В.Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. М.: Недра, 1977. 320 с.
3. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наук. думка, 1980. 168 с.
4. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание угля. Киев: Наук. думка, 1982. 166 с.
5. 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.
6. Kaminskii V., Kossovich E., Epshtein S. et al. // AIMS Energy. 2017. V. 5. N. 6. P. 960.
<https://doi.org/10.3934/energy.2017.6.960>
7. Wang K., Fan H., Zhai X., Hu L. // ACS Omega 2021. № 6. V. 29. P. 19170.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02520>
8. Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. // Fuel. 2021. V. 292. P. 120256.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120256>
9. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 4. С. 42.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-4-42-47>
10. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. // Кокс и химия. 2022. № 2. С. 17.
https://doi.org/10.52351/00232815_2022_02_17. [Coke and Chemistry, 2022, vol. 65, no. 2, p. 55.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X22020041>]
11. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Яркова А.С. и др. // ХТТ. 2022. № 3. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0023117722030082>. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 3, p. 157.
<https://doi.org/10.3103/S0361521922030089>]
12. Lynch B.M., Lancaster L.I., Mac-Phee J.A. // Fuel. 1987. V. 66. № 7. P. 979.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90339-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90339-5).
13. Krevelen Dirk W. van. Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam et al.: Elsevier, 1993. 979 p.
14. Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. // Fuel. 2021. V. 292. P. 120256.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120256>

Investigation of the Sorption Activity of Native Coals to Air Oxygen

Yu. F. Patravkov^{1,*}, S. A. Semenova^{1,**}, A. V. Yarkova^{1,***}

¹Federal research center of coal and coal chemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences
(Institute of coal SB RAS) Kemerovo, 650065 Russia

*e-mail: yupat52@gmail.com

**e-mail: semlight@mail.ru

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

The influence of the gaseous medium during sample preparation, the granulometric composition, the duration of contact with air and the stage of metamorphism on the process of oxygen sorption from the air was established. It is shown that conducting sample preparation in an air atmosphere leads to primary oxidation of the outer surface of the coals, which introduces an error in determining the oxygen sorption rate constant. Fine coal fractions (0-0.2 mm) with a more developed outer surface have increased oxygen absorption activity. The rate of oxygen sorption is maximal at the initial moment of the interaction of active carbons with air and decreases with the duration of contact. The least metamorphosed hard coals of the D brand with a high content of reactive functional groups and a developed porous structure are characterized by the greatest chemisorption activity.

Keywords: native coal, oxidation, adsorption, oxygen-containing functional groups, free radicals, specific surface area

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ ПРИБАЛТИЙСКОГО ОСАДОЧНОГО ПАЛЕОБАССЕЙНА

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

¹ФГБУ “Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского”
Санкт-Петербург, 199106 Россия

²ФГАОУ ВО “Южный федеральный университет”, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: Vladimir_Vyalov@karpinskyinstitute.ru

**e-mail: nastavkin@sfedu.ru

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

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

*****e-mail: Dyu.timr94@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.23 г.

После доработки 29.11.23 г.

Принята к публикации 20.12.23 г.

Приведены результаты исследования редкоземельных металлов, содержащихся в диктионемовых сланцах палеозоя Прибалтийского осадочного бассейна. На территории изученной Кайболово-Гостилицкой поисковой площади, на большом фактическом и аналитическом материале, установлены высокие, вплоть до потенциально промышленных, содержания редкоземельных элементов. Средняя концентрация РЗЭ составляет 289 г/т с максимумами до 724 г/т. РЗЭ находятся в диктионемовых сланцах в различных формах (в минеральной, органической, ионной, молекулярной, коллоидной). Преобладает вхождение РЗЭ в минеральную часть диктионемовых сланцев. В изученных диктионемовых сланцах доля тяжелых (и наиболее ценных) лантаноидов (15.6% от общего количества) в 2 раза выше, чем в рудных месторождениях. Это, и наличие крупных геологических ресурсов РЗЭ в диктионемовых сланцах Прибалтийского региона России, определяют необходимость их комплексного освоения с другими попутными компонентами.

Ключевые слова: диктионемовые сланцы, редкоземельные элементы, Прибалтийский осадочный бассейн, металлоносность

DOI: 10.31857/S0023117724030025 EDN: NCKKPL

ВВЕДЕНИЕ

В Ленинградской области, в широтном направлении, от реки Нарва на западе до района реки Сясь на востоке прослеживается примерно на 300 км Прибалтийский осадочный палеозойский бассейн черных (горючих и диктионемовых) сланцев. Диктионемовые сланцы считаются потенциальным низкосортным энергетическим топливом — их теплотворная способность 1060–1300 Ккал/кг (4.44–5.44 МДж/кг). Диктионемовые сланцы обладают большой площадью распространения и, соответственно, огромными ресурсами, которые при средней мощности пласта 2 м (до глубины 100 м) на Ижорском участке Прибалтийского бассейна составляют 5.7 млрд т [10], а на изученной нами Кайболово-Гостилицкой площади, при средней мощности пласта

3.43 м — 4.9 млрд т. При практической бесперспективности топливного использования диктионемовых сланцев, в отличие от имеющихся в регионе кукурситов, они давно предполагаются в качестве возможного источника урана, редких и рассеянных элементов [6, 10].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют особый интерес, так как все более широко, в возрастающих объемах, применяются в различных отраслях промышленности и новых технологиях. Материалы, произведенные с применением РЗЭ востребованы в передовых технологиях в приборостроении, машиностроении, электронике, оптике, являясь ключевыми компонентами технологий. Спрос на РЗЭ устойчиво растет, по ряду отдельных элементов возрастают цены и увеличивается дефицит. В России редкоземельные элементы отнесены к стратегическо-

му минеральному сырью, иттриевая группа РЗЭ по количеству и качеству балансовых запасов относится к группе дефицитных полезных ископаемых [16, 17].

Ранее были сообщения, что РЗЭ в диктионемовых сланцах отмечались в промышленных концентрациях [1]. В этой связи, авторами сначала была предпринята попытка изучения РЗЭ в диктионемовых сланцах на ограниченном фактическом материале [8]. Было установлено среднее содержание РЗЭ + Y в среднем 245 г/т, в своих максимальных концентрациях (до 317 г/т) не достигающее оценочных значений в 340 г/т по [7, 9]. С целью решения вопроса о наличии минимально-промышленных концентраций РЗЭ в диктионемовых сланцах проведено настоящее исследование на большом аналитическом материале (673 анализа методом масс-спектрометрии), изучены особенности распределения редкоземельных элементов на Кайболово-Гостилицкой площади и в разрезе пласта диктионемовых сланцев, исследованы формы нахождения РЗЭ в диктионемовых сланцах.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Использован каменный материал, полученный при бурении 96 поисковых скважин, в пределах Кайболово-Гостилицкой площади Ленинградской области в 2012–2014 гг. Аналитические определения концентраций РЗЭ в диктионемовых сланцах (всего 673 бороздовых и штучных пробы из керна скважин) проводились в Центральной лаборатории Института Карпинского (аналитики Кудряшов В.Л., Шишлов В.А.) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) по методикам предприятия, включающим оптимальный для РЗЭ способ разложения исходной пробы — сплавление с флюсом с последующим растворением в кислотах [13]. Для изучения нахождения РЗЭ в ОВ черных сланцев произведено выделение гуминовых кислот (их содержание в среднем 15%), карбоновых кислот, в т.ч. фульвокислот, и других экстрагентов различными растворителями (перекисью водорода, бензолом) по методикам [3, 11] из пробы сланца с низкой концентрацией РЗЭ (аналитик А.А. Гонцов, ВНИГРИуголь). Также применялся нанотехнологический способ извлечения [14] редкоземельных металлов из двух проб сланцев, анализ нанофракций методом масс-спектрометрии на содержания

РЗЭ. Вещественно-петрографический состав диктионемовых сланцев изучался на микроскопе *Leica DMLP*, а также на растровом электронном микроскопе *VEGA II LMU* (фирмы “Tescan”) с энергодисперсионным микроанализом *INCA ENERGY 450/XT* (фирмы “OXFORD Instruments”) в Центре исследований минерального сырья и состояния окружающей среды Южного федерального университета, а также в ЦЛ Института Карпинского, где произведено дополнительное изучение минеральных примесей диктионемовых сланцев. Препараты для петрографического изучения (шлифы, аншлиф-штуфы), были изготовлены в углепетрографической лаборатории Института Карпинского. Обработка полученной аналитической информации производилась при помощи корреляционного анализа (ранговой корреляции Спирмена) содержаний элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

По результатам анализа 673 проб диктионемовых сланцев методом *ICP-MS*, содержание суммы лантаноидов и иттрия в диктионемовых сланцах колеблется от 95 до 724 г/т, т.е. в 2 раза и более выше оценочных кондиций (340 г/т по [6, 9]), а среднее суммарное содержание РЗЭ для всей Кайболово-Гостилицкой площади составляет 289 г/т. По этим данным построена схема распределения РЗЭ по площади развития пласта на изученной территории (рис. 2).

РЗЭ на площади развития пласта диктионемовых сланцев распространены относительно равномерно, выделяются крупные участки с содержанием РЗЭ от 250 до 300 г/т, линзовидной формы и один — более 300 г/т.

Схема распределения сравнительно однородных концентраций РЗЭ в разрезе пласта диктионемовых сланцев и распределение РЗЭ в ниже залегающих оболовых песчаниках представлена на рис. 3. Там же показано, для сравнения, распределение РЗЭ в ниже залегающих оболовых песчаниках.

Относительное количество тяжелых лантаноидов, или иттриевых (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в общей концентрации всех лантаноидов составляет 15.6% (рассчитано по [8]). Важно отметить, что в диктионемовых сланцах доля тяжелых (и наиболее ценных) лантаноидов значительно больше, чем в мировых рудных запасах РЗЭ, где на долю тяжелых РЗЭ приходится всего около 7% [12].

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЗЭ
В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ

Особенности вещественно-петрографического, минералогического состава сланцев достаточно хорошо изучены [4, 5, 8 и др.]. Диктионемовые сланцы состоят из минеральной части (85–90%) и из органического вещества (ОВ) граптолитов и низших водорослей (до 15%). На рис. 1, а, б представлены наши последние исследования особенностей петрографического состава диктионемовых сланцев: остатки граптолитов (зоохитинит), встречающиеся по всему разрезу пласта и фосфатные конкреции. На рис. 1, в, г показаны основные компоненты минеральной части диктионемовых сланцев: кварц, кальцит, апатит, пирит. По результатам последних исследований в ЦЛ Института Карпинского (2023 г.) в составе диктионемовых сланцев подтверждается наличие минералов редкоземельных элементов — монацита и апатита (рис. 1, д, е) с примесями РЗЭ (табл. 1).

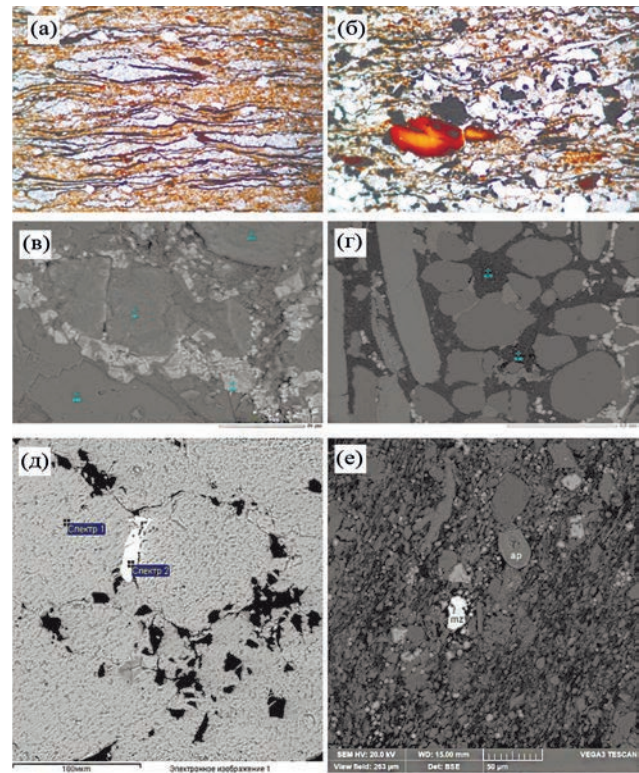


Рис. 1. Петрографический состав диктионемовых сланцев: а — теки граптолитов, огибают алевритовые гнезда. Николи II, увеличение 200; б — фосфатные конкреции. Николи II, увеличение 200; в — фторапатит (вверху справа), пирит (светло-серый), кальцит (внизу); г — апатит (серое), кварц (темно-серое), пирит (светло-серое), органическое вещество (черное); д — монацит (белое) в натечно-зональном пирите из диктионемовых сланцев; е — апатит (ap) и монацит (mz).

Таблица 1. Содержания РЗЭ и U в аксессуарах диктионемовых сланцев (см. рис. 1, е) по данным микрозондирования

Монацит	Вес. %	Апатит	Вес. %
O	27.6	O	38.0
Al	0.3	F	3.9
P	13.4	Na	0.8
La	13.8	P	15.5
Ce	31.1	S	1.1
Pr	2.9	Ca	39.4
Nd	9.9	Fe	0.3
Gd	0.8	Ce	0.5
U	0.2	U	0.5
Всего	100	Всего	100

Из данных табл. 1 следует, что в апатите из РЗЭ в заметном количестве устанавливается только Се (0.53%). В аксессуарном (принесенном из области сноса) монаците спектр РЗЭ значительно шире — не только преобладающий Се (31.1%), но и La, Pr, Nd, Gd.

Редкоземельные элементы имеют высокую положительную корреляционную связь с фосфором (коэффициент корреляции 0.76). Действительно, РЗЭ в сланцах локализованы в разновидностях фосфорита. В диктионемовых сланцах фосфорит обнаруживается двух типов: карбонат-фтор-apatит обломков раковин (Са, F, Р), и апатит в виде мелких кристаллов, диагностированный нами при электронно-микроскопических исследованиях (рис. 1), а также представленный в [8]. Корреляционная связь РЗЭ с марганцем (0.77) и железом (0.63) по всей видимости отражает осаждение с Mn-Fe-гидроксидными фазами преобладающего в составе РЗЭ церия. В табл. 2 приведены кларковые концентрации РЗЭ — по отношению к кларку РЗЭ в верхней континентальной коре по [18]. Характер отношений и кларковых концентраций указывает на осадконакопление в пассивной окраинно-континентальной обстановке, на наличие в областях питания древнего бассейна кислых магматических образований и гипергенную природу концентраций РЗЭ в изученных сланцах.

Таким образом, вклад в общее содержание РЗЭ в диктионемовых сланцах вносят собственно редкоземельные минералы — монацит, а также разновидности фосфатов.

Вопрос, входят ли РЗЭ в органическое вещество диктионемовых сланцев, решался экспери-

Таблица 2. Средние содержания редкоземельных элементов в ДС, и их отношение к кларкам РЗЭ в верхней континентальной коре

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Среднее содержание в ДС, г/т	31.6	73.5	9.4	39.6	8.50	1.96	8.6	1.36
Содержание в верхней континентальной коре по [15], г/т	30.0	64.0	7.1	26.0	4.5	0.88	3.8	0.64
КК	1.1	1.1	1.3	1.5	1.9	2.2	2.3	2.1
Элемент	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣРЗЭ
Среднее содержание в ДС, г/т	8.3	1.72	4.8	0.7	4.3	0.54	50.2	245
Содержание в верхней континентальной коре по [15], г/т	3.5	0.80	2.3	0.3	2.2	0.32	22.0	164
КК	2.4	2.2	2.1	2.3	2.0	1.7	2.3	1.5

Таблица 3. Концентрации элементов во фракциях диктионемовых сланцев, г/т (в скобках, рядом с индексом элемента — концентрация в рядовой пробе сланца с низкой концентрацией РЗЭ, подвергнутой экстракции)

	La (19)	Ce (25.4)	Pr (2.58)	Nd (8.74)	Sm (1.4)	Eu (0.44)	Gd (1.08)
В-1	6.42	8.38	0.80	2.64	0.46	0.11	0.43
В-2	13.65	22.60	2.42	8.70	1.51	0.32	1.48
В-3	18.55	24.95	2.44	8.15	1.32	0.34	1.23
В-4	20.95	27.50	2.72	9.60	1.57	0.41	1.58
В-5	23.40	30.65	3.05	10.12	1.79	0.42	1.63
В-6	4.67	9.28	1.04	4.02	0.73	0.16	0.80
Предел обнаружения	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01
	Tb (0.17)	Dy (0.87)	Ho (0.18)	Er (0.61)	Tm (0.11)	Yb (1.03)	Lu (0.16)
В-1	0.05	0.30	0.06	0.20	0.04	0.32	0.05
В-2	0.19	1.16	0.24	0.76	0.12	0.93	0.15
В-3	0.15	0.80	0.19	0.53	0.10	0.95	0.14
В-4	0.19	0.90	0.18	0.57	0.10	0.94	0.15
В-5	0.19	1.00	0.21	0.59	0.11	0.98	0.15
В-6	0.10	0.50	0.09	0.23	0.03	0.21	0.03
Предел обнаружения	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002

В-1 — гуминовые кислоты; В-2 — остаток после обработки HNO_3 ; В-3 — остаток после обработки перекисью водорода; В-4 — остаток после экстракции бензолом; В-5 — остаток после удаления гуминовых веществ; В-6 — водорастворимые карбоновые кислоты, в т.ч. фульвокислоты (собранные на активированном угле).

ментальным путем, экстрагированием диктионемовых сланцев различными растворителями (обработка HNO_3 , перекисью водорода, бензолом) с выделением гуминовых кислот (в среднем 15%). Затем экстрагенты были проанализированы методом масс-спектрометрии (табл. 3). В гуминовых кислотах, а также в карбоновых, в т.ч. фульвокислотах, устанавливается заметное (около 5–10% от общего количества, для данной пробы) содержание РЗЭ. Это показывает, что органическое вещество диктионемовых сланцев концентрировало РЗЭ, даже в пробе сланца с низким общим содержанием РЗЭ (менее 65 г/т, без иттрия).

Применен также нанотехнологический способ извлечения редкоземельных металлов из диктионемовых сланцев по методике [14]. При этом извлекается нанодисперсия (1–1200 нм), частицы которой находятся в породе в ионной,

молекулярной и коллоидной формах, относительно прочно связаны с минеральной матрицей и являются наиболее подвижными и легко извлекаемыми водой при определенных условиях. В табл. 4 приведены результаты исследований — содержание нанодисперсий в %, результаты масс-спектрометрии РЗЭ в исходных пробах и в выделенных из них нанодисперсиях, а также относительное количество (в %) РЗЭ, перешедшее в нанодисперсию.

Результаты показывают, что небольшая часть РЗЭ (первые проценты) находится в веществе диктионемовых сланцев в ионной, молекулярной и коллоидной формах, т.е. относительно прочно связана с минеральной матрицей. Присматривается особенность: легких лантаноидов в нанодисперсии меньше всего (поскольку они находятся в минеральной форме — в монаците — см. табл. 1). Далее, для средних лантаноидов,

Таблица 4. Результаты анализа методом масс-спектрометрии: рядовых проб/нанопроб, г/т, в скобках – относительное количество РЗЭ, перешедшее в нанопробу

N	Выход нано-фракции, %	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
ДГ-02	2.74	35.4/15.9 (1.2%)	83.2/72.4 (2.4%)	10.8/14.44 (3.9%)	45.2/67.3 (4.1%)	9.3/19.1 (5.6%)	1.76/4.2 (6.5%)	9.44/24.7 (7.2%)
ДС-59	2.08	35.5/58.7 (3.4%)	85.9/135.4 (3.3%)	10.8/20.5 (3.9%)	45.9/82.9 (3.8%)	10.2/22.7 (4.6%)	2.2/5.2 (4.9%)	11.0/32.8 (6.2%)
N	Выход нано-фракции, %	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ДГ-02	2.74	1.4/3.7 (7.2%)	8.7/20.3 (6.4%)	1.6/3.8 (6.8%)	4.3/9.5 (6.0%)	0.61/1.04 (4.7%)	3.63/5.6 (4.2%)	0.49/0.71 (4.0%)
ДС-59	2.08	1.6/4.6 (6.0%)	10.1/26.9 (5.6%)	1.9/5.4 (6.1%)	5.0/14.4 (6.0%)	0.7/1.5 (4.6%)	4.5/9.1 (4.2%)	0.6/1.2 (4.0%)

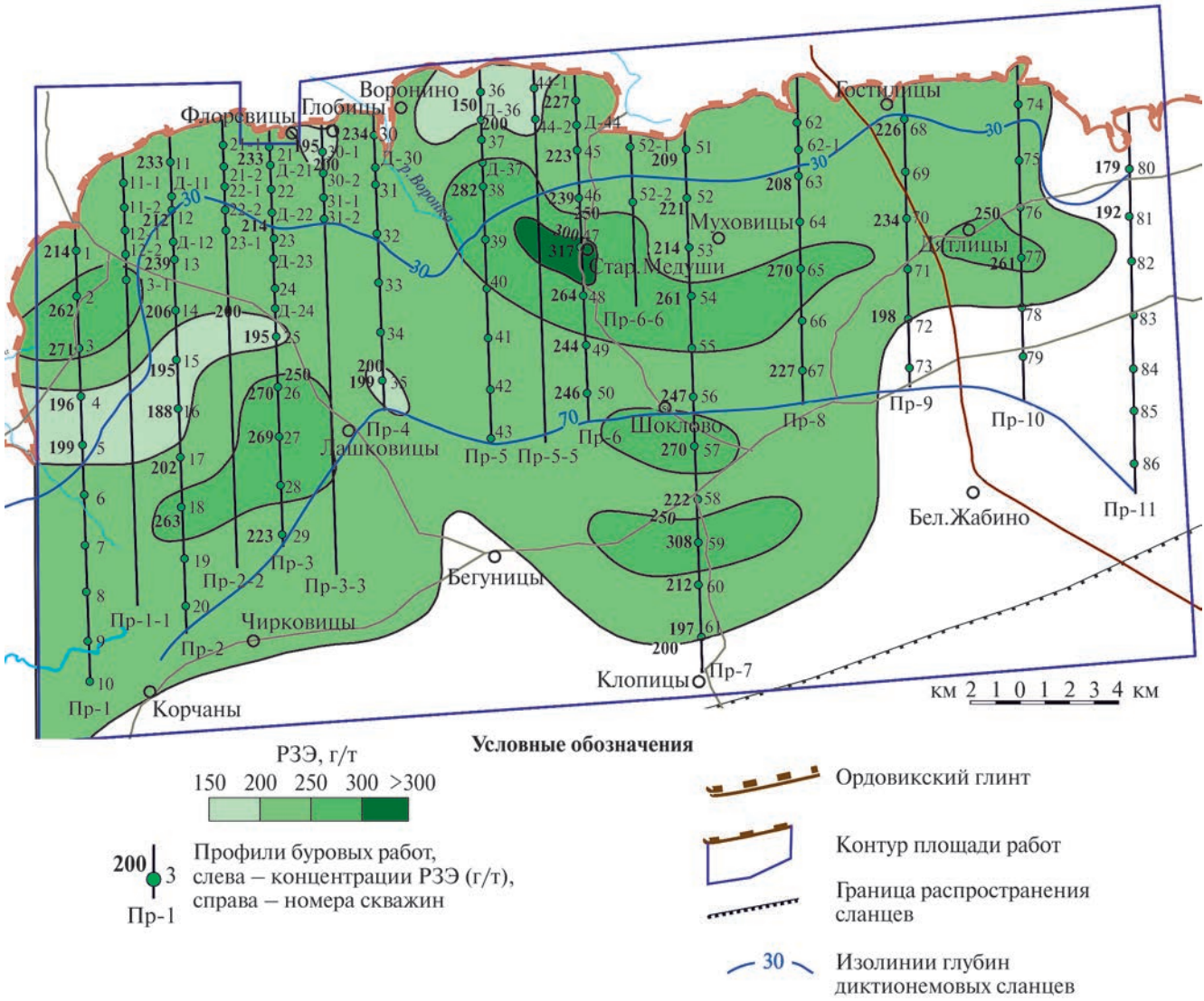


Рис. 2. Распределение средних концентраций РЗЭ по скважинам в пласте диктионемовых сланцев в пределах Кайболово-Гостилицкой площади.

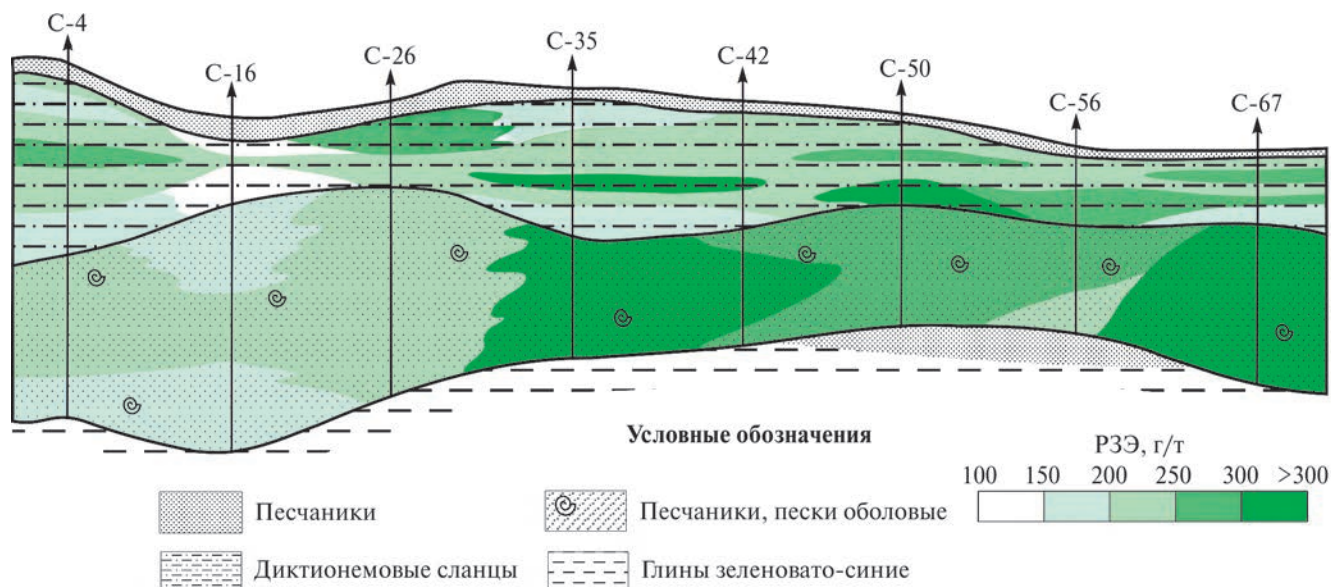


Рис. 3. Распределение PЗЭ в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболочевых песчаников по профилю скважин С-4–С-67. Масштаб горизонтальный 1 : 100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1 : 100, для надсланцевой толщи – 1 : 1000.

происходит ухудшение (в 1.5–2 раза) связей с минеральной матрицей; затем для самых тяжелых лантаноидов эти связи улучшаются, но они все же несколько слабее, чем для La и Ce. Отметим, что концентрации PЗЭ в нанотрациях, в основном, значительно превышают содержания в рядовых пробах. Для пробы “ДС-59” сумма PЗЭ 421 г/т выше оценочных концентраций (340 г/т) даже без учета иттрия.

Таким образом, PЗЭ находятся в диктионемовых сланцах в различных формах: в минеральной, органической, ионной, молекулярной и коллоидной. Но PЗЭ акцессорного монацита, встречающегося в единичных случаях, вряд ли могут вносить заметную долю в их общую концентрацию в диктионемовых сланцах. Вклад PЗЭ апатитов, образованных по обломкам раковин *Obolus* более весомый вследствие их значительно большего количества в петрографическом составе сланцев, чем монацита, но в них обнаруживается в заметном количестве только Ce (табл. 1). Часто диагностируемый мелкокристаллический апатит [8] может нести в себе значительную часть PЗЭ минеральной части сланцев. Фосфатное замещение и раскристаллизация склерозии ([8], рис. 1, в, г) с активным образованием мелких кристаллов апатита происходило в процессе диагенеза. Сланцеобразование осуществлялось в пассивной окраинно-континентальной обстановке области с

высокой биологической продуктивностью фитопланктона, ведущей к накоплению обогащенных подвижным фосфором биогенных осадков и формированию в них диагенетических фосфатных образований [8]. Этот процесс захватывал PЗЭ из водных растворов. Положительная корреляционная связь редкоземельных элементов с кальцием, натрием, магнием (табл. 2) свидетельствует о накоплении PЗЭ в щелочной или слабощелочной обстановке. А наличие PЗЭ в органическом веществе, гуминовых, карбоновых кислот, фульвокислотах свидетельствует о диагенетических процессах органоминерального взаимодействия PЗЭ с ОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна, на территории изученной Кайболово-Гостилицкой поисковой площади, на большом фактическом материале подтверждено повышенное, в отдельных случаях вплоть до потенциально промышленного, содержание редкоземельных элементов (в одном из промышленных типов руд PЗЭ – лейкоксен-кварцевых нефтеносных песчаниках среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в руде 0.04%, на $\Sigma \text{PЗЭ}$ – 340 г/т [9]). Среднее содержание PЗЭ в диктионемовых сланцах на указанной площади составляет 289 г/т, максимальные концентрации достигают 724 г/т.

РЗЭ на площади развития пласта диктионемовых сланцев распространены относительно равномерно, выделяются крупные площадные участки с содержанием РЗЭ от 250 до 300 и более г/т.

РЗЭ находятся в диктионемовых сланцах в различных формах (в минеральной, органической, ионной, молекулярной и коллоидной). Видимо, преобладает вхождение РЗЭ в минеральную часть диктионемовых сланцев. Установлена заметная роль органического вещества сланцев в концентрации РЗЭ.

В диктионемовых сланцах структура тяжелых (и наиболее ценных) лантаноидов (15.6% в общем количестве) значительно лучше, чем в рудных месторождениях (7%). Это, а также наличие крупных геологических ресурсов РЗЭ (прогнозные ресурсы на Кайболово-Гостилицкой площади по категории РЗ 1299 тыс. т., потенциально промышленные запасы РЗЭ 155.8 тыс. т), их высокая стоимость (467.5 млрд. руб.) определяют наличие крупной нетрадиционной минерально-сырьевой базы РЗЭ в Прибалтийском регионе России и необходимость ее комплексного освоения, которое может быть рентабельным в совокупности с ураном и другими ценными металлами [2] — технологии комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд с извлечением РЗЭ и ряда других ценных металлов имеются [15 и др.].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альтгаузен М.Н.* // Горючие сланцы. 1992. № 9. С. 194 [Oil Shale, 1992, vol. 9, no.3, p.194].
2. *Балахонова А.С., Вялов В.И., Неженский И.А., Семенов Е.В., Мирхалевская Н.В.* // Региональная геология и металлогения. 2013. № 56. С. 88.
3. *Бамбалов Н.Н.* // ХТТ. 2020. № 5. С. 31. <https://doi.org/10.31857/S0023117720050023> [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no.5, p. 280. <https://doi.org/10.31857/S0023117720050023>]
4. *Вялов В.И., Балахонова А.С., Гамов М.И., Попов Ю.В., Наставкин А.В.* // Руды и металлы. 2013. № 6. С. 14.
5. *Вялов В.И., Ларичев А.И., Балахонова А.С.* // Региональная геология и металлогения. 2013. № 55. С. 87.
6. *Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А.* // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2010. № 5. С. 19.
7. *Вялов В.И., Наставкин А.В.* // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. <https://doi.org/10.3103/S0361521919050112> [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no.5, p. 314. <https://doi.org/10.3103/S0361521919050112>]
8. *Вялов В.И., Панова Е.Г., Семенов Е.В., Гамов М.И., Попов Ю.В., Ключарев Д.С.* // Руды и металлы. 2014. № 1. С. 30.
9. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. Выпуск 26. Редкоземельные металлы. ФГБУ “Росгеолфонд”. М., 2019. С. 5.
10. *Киселев И.И., Проскуряков В.В., Саванин В.В.* Геология и полезные ископаемые Ленинградской области. Санкт-Петербург. 2002. 236 с.
11. *Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В.* // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 2. С. 435.
12. Обзор рынка редкоземельных элементов (металлов) в СНГ и мире. ООО “ИГ “ИНФОМАЙН”, 11-е издание. М. 2018. Полная версия — 166 с. на сайте <http://www.infomine.ru/research/38/48>. Демонстрационная версия — 29 с., с. 16.
13. *Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю.* // ХТТ. 2015. С. 51. <https://doi.org/10.3103/S0361521915020093> [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no.2, p. 109. <https://doi.org/10.3103/S0361521915020093>]
14. *Олейникова Г.А., Панова Е.Г., Вялов В.И., Кудряшов В.Л., Сербина М.Н., Фадин Я.Ю.* Нанотехнологический способ извлечения рения из пород и руд черносланцевых формаций и продуктов их переработки. Патент РФ № 2455237. Оpubл. 10.07.2012.
15. *Сарычев Г.А., Денисенко А.П., Зацепина М.С., Денгинова С.Ю., Татаринов А.С., Смирнов К.М., Пеганов В.А.* Способ комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд. Патент РФ № 2477327. Оpubл. 10.03. 2013.
16. Распоряжение Правительства Российской Федерации № 2473-р от 30 августа 2022 г. Перечень основных видов стратегического минерального сырья. М., 2022.
17. Распоряжение Правительства РФ от 22.12.2018 №2914-р “Об утверждении Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года” // Собрание законодательства РФ. 31.12.2018. № 53 (часть II). с. 8762.
18. *Taylor S.R., McLennan S.M.* // Rev. Geophys. 1995. V. 33. № 2. P. 241. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>.

Rare-Earth Elements in Dictyonema Shales of the Baltic Sedimentary Paleobasin**V. I. Vyalov^{1, 2, *}, A. V. Nastavkin^{2, **}, G. A. Oleynikova^{1, ***}, E. P. Shishov^{1, ****}, T. A. Dy^{2, *****}**

¹*Federal State Budgetary Enterprise "Karpinsky Russian Geological Research Institute",
Saint-Petersburg, 199106 Russia*

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

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

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

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

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

******e-mail: Dyu.timr94@gmail.com*

The results of a study of rare-earth metals in dictyonema shales of the Paleozoic Baltic sedimentary basin, have been given. On the territory of the studied Kaibolovo-Gostilitsy prospecting area, high up to potentially industrial contents of rare-earth elements were confirmed on a large factual and analytical material. The average REE concentration is 289 g/t with maximum up to 724 g/t. REE are found in dictyonema shales in various forms (mineral, organic, ionic, molecular, colloidal). Apparently, the occurrence of REE in the mineral part of dictyonema shales prevails. The proportion of heavy (and most valuable) lanthanides (15.6% in the relative total amount) in the studied dictyonema shales is twice the ore deposits range. This, and the presence of large geological resources of the REE in the dictyonema shales of the Baltic region of Russia, determine the need for their integrated development with other associated components.

Keywords: *dictyonema shales, rare-earth elements, Baltic sedimentary basin, containing a metallic elements*

УДК 661.183:552.577.2

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВЕРХОВОГО ТОРФА ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

© 2024 г. И. Н. Зубов^{1, *}, Ю. А. Саврасова^{2, **}, Н. И. Богданович^{2, ***}

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова
УрО РАН (ФИЦКИА УрО РАН), Архангельск, 163002 Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова (САФУ), Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: zubov.ivan@fciaarctic.ru

**e-mail: yulia925@mail.ru

***e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 14.11.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Проведено исследование активных углей полученных методом термохимической активации с NaOH из верхового торфа Европейского Севера России с различными видами предобработки (дебитуминизация и предпиролиз). По результатам низкотемпературной адсорбции азота, полученные активные угли относятся к адсорбентам, в структуре которых преобладают микропоры. Удельная поверхность пор углей достигает 2330 м²/г, суммарный объем пор – 1.44 см³/г. Установлено, что внедрение стадии предпиролиза позволяет существенно увеличить выход активных углей. Для исходного торфа рост составляет 28%, обезбитуминированного – 97%, а также существенно улучшить их сорбционные характеристики. Показано, что слаборазложившийся верховой торф Европейского Севера России может использоваться в качестве сырья для получения высокоэффективных углеродных микропористых адсорбентов.

Ключевые слова: *верховой торф, предпиролиз, химическая обработка, углеродные адсорбенты, активные угли, пористая структура*

DOI: 10.31857/S0023117724030036 EDN: NCKEDM

ВВЕДЕНИЕ

Активные угли (АУ) представляют практический интерес ввиду широкого спектра их применения. Основные направления использования АУ сегодня: очистка жидкостей и газов в производственных процессах [1, 2], регенерация растворителей [3], в качестве носителя гетерогенных катализаторов [4], самостоятельных катализаторов [5], а также основы для суперконденсаторов [6, 7].

Ключевыми свойствами АУ, и углеродных материалов в целом, являются величина удельной поверхности и особенности пористой структуры (гетерогенность, форма и размер пор), которые определяют возможные направления использования АУ [8–10]. Эти показатели во многом зависят от вида и характеристик углеродных материалов, используемых для синтеза АУ, а также метода активации [3, 11].

В настоящее время в России наблюдается острый дефицит АУ с высокой адсорбционной

емкостью, что делает поиск углеродного сырья и условий его активации актуальной научно-технической задачей. Одним из перспективных и широко используемых видов углеродных материалов для получения АУ, наряду с каменным и бурым углями, косточками и скорлупой различных плодов, древесиной и продуктами ее переработки, является торф [3]. Однако состав и характеристики торфа могут существенно отличаться и во многом определяются условиями торфообразования [12]. На Европейском Севере РФ, и в Архангельской области в частности, широкое распространение имеют болота верхового типа, торфяная залежь которых характеризуется высокой степенью однородности по ботаническому составу, низкой степенью разложения и малой зольностью. Эти особенности позволяют рассматривать верховые торфа в качестве сырья для производства высокоэффективных углеродных адсорбентов [13].

Цель данного исследования – получение высокоэффективных углеродных сорбентов из вер-

хового торфа Архангельской области и изучение его сорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали слаборазложившийся образец верхового торфа, характеристика группового химического состава представлена в работе [13]. В качестве сырья для получения углеродных адсорбентов (УА) использовали исходный воздушно-сухой торф, а также торф, предварительно обработанный полярным органическим растворителем, с целью удаления из его структуры фракции битумов. В качестве растворителя использовали этилацетат, полярность которого позволяет достаточно полно извлечь экстрактивные соединения из клеточных оболочек растительных остатков торфа. Основу извлекаемых соединений составляют пентациклические тритерпеноиды (до 65%), а также стероиды, кислоты, кетоны, токоферолы, *n*-алканы, *n*-алкан-2-оны [14]. Исчерпывающую экстракцию торфа этилацетатом проводили в аппарате сокслета в течение 24 ч. Выход битумов составил 4.40%.

Получение УА проводили методом термохимической активации со стадией предпиролиза и без нее. В качестве активирующего агента применяли раствор NaOH (концентрацией 61–65%). Температура пиролиза 700°C, продолжительность 90 мин. Температура предпиролиза 400°C, продолжительность 180 мин.

Трехстадийную отмывку угля проводили согласно схеме расположенной на рис. 1. Для дальнейшего исследования использовали воздушно-сухие образцы измельченные и просеянные через сито 0.5 мм.

Элементный анализ образцов УА проводили методом сжигания на элементном CHN-анализаторе EuroEA 3000 (Eurovector, S.p.A., Италия). Зольность УА определяли методом сжигания согласно [15].

Анализ пористой структуры полученных углеродных адсорбентов проводился методом низ-

котемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, USA). Предварительно образцы подвергали дегазации при температуре 350–400°C в течение 2 ч до остаточного давления 667 Па. Навеска образца составила 0.05 г [16]. По полученным изотермам адсорбции–десорбции с помощью программного обеспечения прибора рассчитывались параметры пористой структуры образцов. Для определения удельной поверхности, суммарного объема и средней ширины пор сорбентов использовали модель Brunauer–Emmett–Teller (БЭТ); удельной поверхности, объема и средней ширины мезопор (1.7–50 нм) сорбентов использовали модель ВЈНдес, Broekhoff-de Boer; объема и средней ширины микропор сорбентов использовали модель Horvath–Kawazoe и Dubinin–Radushkevich.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различные виды предобработки сырья способны оказывать существенное влияние на качественные характеристики АУ. В частности, стадия предпиролиза позволяет произвести искусственное науглероживание исходного сырья, за счет удаления кислорода в виде кислородсодержащих газов (преимущественно CO₂) и низкомолекулярных карбоновых кислот [11]. Внедрение данной стадии приводит к существенному снижению расхода щелочи, увеличению выхода углеродных адсорбентов, а также может оказывать влияние на их пористую структуру.

В ходе исследования проведена оценка влияния стадий предобработки (дебитуминизация и предпиролиз) на состав и сорбционные характеристики получаемых АУ. В табл. 1 представлены данные о составе и выходе полученных АУ.

Согласно полученным данным, внедрение стадии предпиролиза позволяет существенно увеличить выход препаратов АУ. Для исходного торфа рост составляет 28%, обезбитуминированного – 97%. Рост выхода обусловлен более мягким температурным режимом предпиролиза, в ходе кото-

Таблица 1. Состав и выход полученных АУ

Образец	Удаления битумов	Предпиролиз	Выход, % от исходного торфа	Z, %	Элементный состав, %			Н/С
					С	Н	Н	
1	–	+	11.9	1.3 ± 0.1	75.5 ± 0.2	1.51 ± 0.03	0.45 ± 0.01	0.22
2	–	–	9.3	0.4 ± 0.1	72.8 ± 0.1	1.79 ± 0.02	1.03 ± 0.01	0.25
3	+	+	15.0	0.7 ± 0.1	78.1 ± 0.2	1.04 ± 0.17	0.43 ± 0.02	0.20
4	+	–	7.6	1.5 ± 0.1	72.6 ± 0.1	1.70 ± 0.05	0.67 ± 0.01	0.26

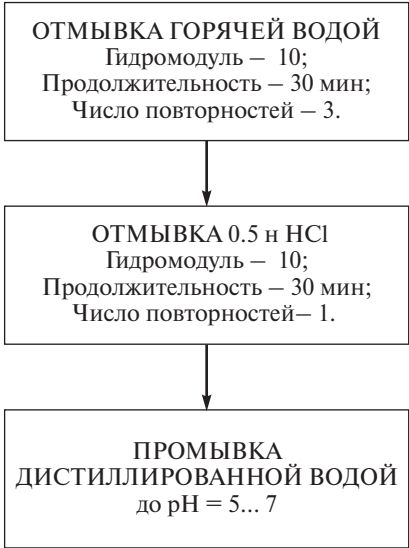


Рис. 1. Схема отмывки угля от содопродуктов.

рого достаточно селективно происходит удаление легколетучих фракций компонентов торфа, основу которых составляют легкогидролизуемые и трудногидролизуемые вещества. Эти компоненты преимущественно имеют алифатическую структуру, что приводит к снижению атомного отношения Н/С и науглероживанию образца за счет увеличения доли ароматической части.

Зольность препаратов АУ не превышает 1.5%, что обусловлено низкой зольностью исходного сырья [13], а также многостадийной отмывкой АУ от остатков содопродуктов (рис. 1).

Исследование пористой структуры полученных АУ проводился методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота представлены на рис.2.

Согласно классификации IUPAC, изотермы адсорбции всех полученных АУ относятся к IV типу. Данный тип характерен для твердых пористых тел с конечной адсорбцией при приближении давления пара p к давлению его насыще-

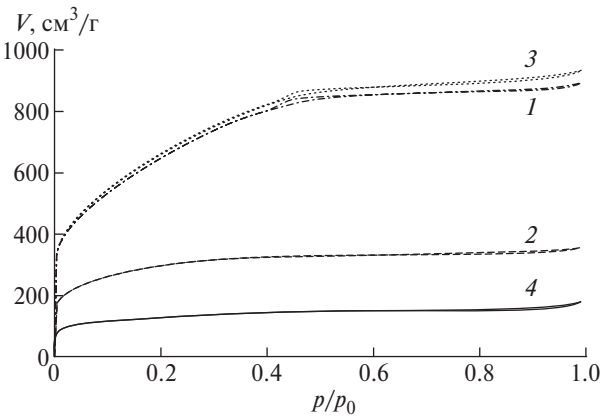


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота.

ния p_s [17]. Анализ полученных данных позволяет установить, что удаление битумов из структуры торфа практически не влияет на форму изотермы. При этом наличие стадии предпирилиза (образец 1 и 3) сопровождается ростом предельной величины адсорбции азота, а также ростом величины относительного давления ее достижения, что свидетельствует об увеличении мезопористости этих образцов (табл. 2, рис. 3). Величина удельной поверхности пор, рассчитанная по теории BET, для исследуемых образцов варьируется в диапазоне 412–2330 м²/г, суммарный объем пор 0.2–1.44 см³/г. На мезопоры приходится от 7.9 до 22.3% от удельной поверхности АУ и от 16.4 до 31.3% от суммарного объема пор.

Анализ диаграммы распределения пор по размерам (рис. 3) позволяет установить, что для образцов 2 и 4 наблюдается один достаточно узкий максимум в области микропор (0.8–1.2 нм). Средняя ширина пор, рассчитанная по модели Horvath–Kawazoe, составляет 1.14 и 1.12 нм соответственно. Также для образцов АУ 2 и 4 характерно незначительное количество мезопор, площадь поверхности которых составляет 7.9 и 12.6% от общей поверхности АУ. Основная часть мезопор укладывается в размерный диапазон 2–4 нм (рис. 3), при этом средняя ширина мезопор рас-

Таблица 2. Сорбционные характеристики АУ

Образец	Удельная поверхность, м²/г		Суммарный объем, см³/г			Средняя ширина, нм		
	$S_{\text{пор}} (BET)$	$S_{\text{мезопор}} (BJH)$	$V_{\text{пор}} (BET)$	$V_{\text{мезопор}} (BJH)$	$V_{\Sigma \text{микропор}} (Dubinin-Radushkevich)$	$w_{\text{пор}} (BET)$	$w_{\text{мезопор}} (BJH)$	$w_{\text{микропор}} (Horvath-Kawazoe)$
1	2290	480	1.37	0.39	0.91	2.40	3.29	1.18
2	940	74	0.55	0.09	0.40	2.34	7.42	1.14
3	2330	520	1.44	0.45	0.81	2.47	3.37	1.14
4	412	52	0.28	0.08	0.18	2.67	6.12	1.12

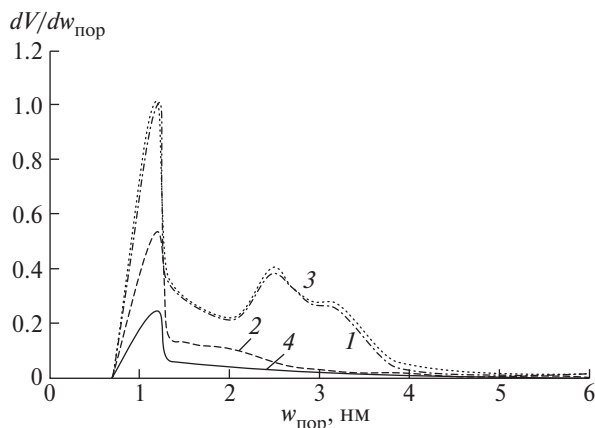


Рис. 3. Диаграмма распределения пор по размерам.

считанная по модели *BJH* составляет для образца 2 – 7.42 нм, образца 4 – 6.12 нм.

Данный факт обусловлен наличием в структуре образцов полученных без стадии предпириролиза незначительного количества крупных мезопор. Образование последних происходит за счет более резкого нагрева образцов торфа, вскипания физико-химически связанной влаги и/или остатков этилацетата, а также более интенсивного удаления легколетучих фракций компонентов торфа. В результате этого происходит укрупнение мезопор путем разрушения их совместных перегородок. Все это способствует снижению выхода и площади поверхности образца АУ.

Для образцов 1 и 3 помимо основного максимума в области микропор (0.8–1.2 нм), характерно значительное количество мезопор образующих сдвоенный максимум в области от 2 до 4 нм. Средняя ширина мезопор рассчитанная по модели *BJH* составляет для образца 1 – 3.29 нм, образца 3 – 3.37 нм. В целом для образцов 1 (21.0%) и 3 (22.3) характерно значительное количество мезопор ($w_{\text{пор}} > 2.0$ нм), что указывает на то, что АУ могут быть дополнительно адаптированы для применения в суперконденсаторах с высокой удельной энергией и мощностью [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным данным слаботорфированный верховой торф Европейского Севера России может использоваться в качестве сырья для получения высокоэффективных углеродных микропористых адсорбентов, удельная площадь поверхности ($S_{\text{пор}}$), которых достигает 2310 м²/г.

Показано, что стадия предпириролиза позволяет увеличить выход АУ, а также существенно улучшить их сорбционные характеристики. Одновременно с этим стадия дебитуминирования не оказывает существенного влияния на выход и сорбционные характеристики активных углей.

Высокая удельная площадь поверхности и особенности распределения пор по размеру, в том числе значительное количество мезопор ($w_{\text{пор}} > 2.0$ нм), позволяет рассматривать АУ, полученные методом термохимической активации со стадией предпириролиза в качестве сырья для элементов секций суперконденсаторов с высокой удельной энергией и мощностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-27-10029.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trevino-Cordero H., Juarez-Aguilar L.G., Mendoza-Castillo D.I. et al. // Ind. Crops Prod. 2013. V. 42. P. 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.029>
2. Bergna D., Hu T., Prokkola H., Romar H., Lassi U. // Waste and Biomass Valorization. 2020. V. 11. P. 2837–2848. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00584-2>
3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. 308 с.
4. Lahti R., Bergna D., Romar H., Hu T. et al. // Top. Catal. 2017. V. 60. № 17–18. P. 1415–1428. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0823-z>
5. Lee J., Kim K.H., Kwon E.E. // Renew Sust. Energy Rev. 2017. V. 77. P. 70–79.
6. Harmas M., Palm R., Thomborg T. et al. // Journal of Applied Electrochemistry. 2020. V. 50. P. 15–32. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01364-5>
7. Zuo W., Li R., Zhou C. et al. // Adv. Sci. 2017. V. 4. № 7. Art. 1600359. <https://doi.org/10.1002/advs.201600359>
8. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / Под общ. ред. Тарасова А.В. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
9. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: каталог / Под общ. ред. Мухина В.М. М.: Руда и металлы, 2003. 280 с.

10. Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А., Сергеев В.В., Макаров И.В. // ХТТ. 2014. № 6. С. 47–56 [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, № 6, pp. 371–381. <https://doi.org/10.3103/S0361521914060081>].
11. Калиничева О.А., Богданович Н.И., Добеле Г.В. // Известия вузов. Лесной журнал. 2008. № 2. С. 117–122.
12. Lishtvan I.I., Selyanina S.B., Trufanova M.V. et al. // Solid Fuel Chemistry. 2021. V. 55. № 4. P. 244–251. <https://doi.org/10.31857/S0023117721040034>
13. Zubov I.N., Orlov A.S., Popov A.N., Ponomareva T. I., Losyuk G.N. // Solid Fuel Chemistry. 2022. V. 56. № 5. P. 330–335. <https://doi.org/10.3103/s0361521922050123>
14. Селянина С.Б., Татаринцева В.Г., Серебренникова О.В., Орлов А.С. // Успехи современного естествознания. 2019. № 5. С. 83–88.
15. ASTM D 2866 – 11. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. – Intr. 1983. – PA, USA.: ASTM Intern., 2011. – 35 p.
16. Орлов А.С., Zubov И.Н., Яковлев Е.Ю., Богданович Н.И. // ХТТ. 2023. № 5. С. 50–54. <https://doi.org/10.31857/S0023117723050055> [Solid Fuel Chemistry, 2023, vol. 57, № 5, pp. 343–347. <https://doi.org/10.3103/S0361521923050051>].
17. Макаревич Н.А. Межфазная граница “газ–жидкость–твердое тело”: монография / Сев. (Арктич.) фед. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск САФУ. 2018. 411 с.

Preparation of Highly Effective Carbon Adsorbents Based on High-Moor Peat from the European North of Russia

© 2024 I. N. Zubov^{1,*}, Y. A. Savrasova^{2,**}, N. I. Bogdanovich^{2,***}

¹Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, 163002 Russia

²Northern (Arctic) Lomonosov Federal University, Arkhangelsk, 163002 Russia

*e-mail: zubov.ivan@fciarctic.ru

**e-mail: yulia925@mail.ru

***e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

The study of active coals obtained from high-moor peat of the European North of Russia was conducted by method of thermochemical activation with NaOH with various types of pre-treatment (debituminization and pre-hydrolysis). Based on the results of the low-temperature adsorption of nitrogen, the derived active coals belong to the adsorbents in which the structure of the micro-agents predominates. The specific surface of the coal pores reaches 2330 m²/g, the total volume of pores – 1.44 cm³/g. It has been determined that the introduction of the pre-hydrolysis stage makes it possible to increase significantly the yield of active coals. For initial peat samples, the growth is 28%; for debituminized – 97%, moreover it significantly improve its sorption characteristics. It has been shown that weakly decomposed peat of the European North of Russia can be used as raw material for producing high-efficiency carbon microporous adsorbents.

Keywords: *high-moor peat, pre-pyrolysis, chemical treatment, carbon adsorbents, activated carbons, porous structure*

УДК 544.46

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ФИЛАМЕНТА УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

© 2024 г. Т. В. Бухаркина^{1,*}, М. В. Шишанов^{1,**}, М. С. Лучкин^{1,***}, А. К. Голубков^{2,****},
А. А. Вологодина^{2,*****}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

²Авиационная корпорация “Рубин”, Балашиха, 143903 Россия

*e-mail: tvb_53@mail.ru

**e-mail: shishanov.m.v@muctr.ru

***e-mail: luchkin.max@yandex.ru

****e-mail: gaz_250@mail.ru

*****e-mail: volaa8@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Предложена кинетическая модель формирования пироуглеродного слоя на поверхности филаментов углеродного карбонизованного ПАН волокна. Модель построена на базе экспериментальных данных. Описывается формирование пироуглеродного слоя на отдельном филаменте углеродного волокна с прогнозом возрастания толщины слоя углерода на пучке филаментов после длительного цикла пироуплотнения.

Ключевые слова: *пиролитическое уплотнение, пиролитический углерод, углеродное волокно, топохимические реакции, углерод-углеродные материалы*

DOI: 10.31857/S0023117724030046 EDN: NCEQTQ

В настоящее время углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) на основе углеродной матрицы и армирующего волокнистого каркаса широко применяются в авиастроении в высоконагруженных узлах трения, ракетно-космической технике в виде вкладышей, накладок и других изделий.

Для производства УУКМ используют два наиболее распространенных метода:

1. Осаждение пиролитического углерода из газовой фазы (CVI) на поверхности волокнистого армирующего каркаса;
2. Жидкофазная пропитка волокнистого каркаса углеводородным веществом с последующей карбонизацией.

На сегодняшний день во всем мире широко распространено использование первого метода CVI для получения матрицы углерод-углеродных композиционных материалов. Применение пироуглерода в качестве матрицы позволяет достичь высоких физико-механических характе-

ристик целевого углеродного материала, а также делает его стойким к эрозии и воздействию агрессивных сред. Однако технологический цикл производства данных материалов занимает довольно длительный период времени, требует промежуточной механической обработки для увеличения эффективности уплотнения каркаса во всем объеме в сравнении с материалами на пековых матрицах. Поэтому часто применяют так называемый комбинированный или комплексный метод формирования углеродной матрицы, который сочетает в той или иной последовательности пропитку пеком (смолой) с последующей карбонизацией и уплотнение (доуплотнение) пироуглеродом из газовой фазы. Таким образом, в состав УУКМ, полученного комплексным методом формирования углеродной матрицы, входит каркас из углеродных волокон, пековая матрица и внешний слой пироуглерода. Материал, полученный по данному методу, как правило, отличается высокой плотностью, прочностью, и стойкостью к воздействию окислителей.

Пироуглеродная матрица отличается ярко выраженной анизотропией физико-механических

свойств. Одним из способов управления характеристиками УУКМ является формирование пироуглеродной матрицы с заданной структурой, а следовательно, и текстурой, классификация которой основана на понятии оптической анизотропии.

Уже долгое время предпринимаются попытки описать процесс образования пироуглерода, и за все время сложилась общая концепция данного процесса. Так, авторы работы [1] рассматривают процесс образования пироуглерода как кристаллизацию из газовой фазы, сопровождающуюся реакцией распада до углерода и водорода. Поэтому, как и всякий процесс роста твердой фазы, он должен в качестве элементарных стадий включать образование зародышей и их рост. Автор работы [2] показал, что скорость процесса при образовании первых слоев пироуглерода зависит от свойств поверхности, на которой образуется слой пироуглерода, а затем осаждение приобретает стационарный характер.

Закономерности образования пироуглерода на сажевых частицах описаны автором работы [3]. Об образовании пироуглерода или сажи судили по изменению цвета фильтра, установленного на выходе из проточного реактора, обогреваемого электропечью, при пропускании через него в течение 15 мин пропан-бутановой фракции или газа электрокрекинга (усредненный состав газа электрокрекинга (об. %): $H_2 \approx 54$, $CH_4 \approx 6$, $C_2H_6 \approx 1$, $C_2H_4 \approx 7$, $C_3H_8 \approx 3$, $C_2H_2 \approx 27$, $C_4H_{10} \approx 2$). Автор отмечает, что в результате адсорбции и карбонизации высокомолекулярных соединений, образовавшихся при пиролизе данных углеводородов и адсорбированных на поверхности подложки, и формируются зародыши пироуглерода. Механизм образования пироуглерода автор представил как ряд последовательных стадий: образование в газовой фазе высокомолекулярных продуктов пиролиза; их адсорбция на активных центрах, которыми являются ненасыщенные углерод-углеродные связи подложки и функциональные группы; последующая карбонизация адсорбированных высокомолекулярных соединений.

Авторы работы [4] описали механизм осаждения пироуглерода методом *E-CVI* (*electromagnetic coupling chemical vapor infiltration*) на пучке углеродного волокна. Проведенные исследования показали, что электроны на углеродных волокнах, и ускоренное движение радикалов с предпочтительной ориентацией, вызванное

возникающим магнитным полем, снизили энергетический барьер для процесса осаждения, что привело к низкой кажущейся энергии активации и высокой скорости осаждения пироуглерода на поверхности волокна. Также авторы отмечают, что кинетика и механизм осаждения пироуглерода могут существенно влиять на микроструктуру, свойства и эффективность изготовления композитов С/С.

При создании комбинированных матриц не всегда требуется толстый слой пироуглерода, поскольку процесс пропитки и карбонизации под давлением пеком позволяет быстрее достигнуть заданной плотности материала, а тонкий слой уже может обеспечить газонепроницаемость и стойкость к окислению. Для получения слоя пироуглерода требуемой толщины следует изучить кинетику роста пироуглерода на конкретной подложке.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран пироуглерод, осаждаемый на поверхности однонаправленных пучков углеродного карбонизованного ПАН волокна в промышленной индукционной печи. Источником образования пироуглерода является непрерывный поток природного газа, подаваемого в большом избытке. Было проведено шесть циклов осаждения пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна, каждый по 90 ч. После каждого цикла осаждения проводилось измерение толщины слоя образовавшегося пироуглерода.

Толщина слоя пироуглерода измерялась на нескольких филаментах (не менее пяти) в пучке углеродного волокна после каждого проведения цикла пироуплотнения, далее определялась средняя толщина образовавшегося слоя пироуглерода на поверхности волокна.

Фотографии микроструктуры материалов получены методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе серии *VEGA*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных микроскопических исследований были получены значения толщины слоя пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна. Полученные микрофотографии после каждого цикла пироуплотнения приведены на рис. 1. На приведенных микрофо-

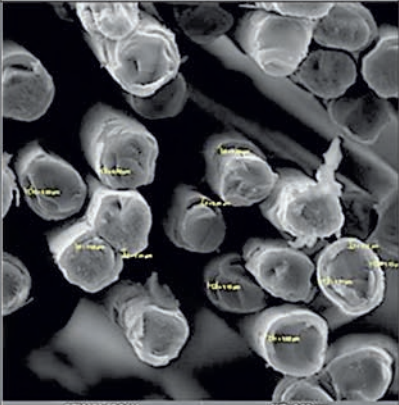
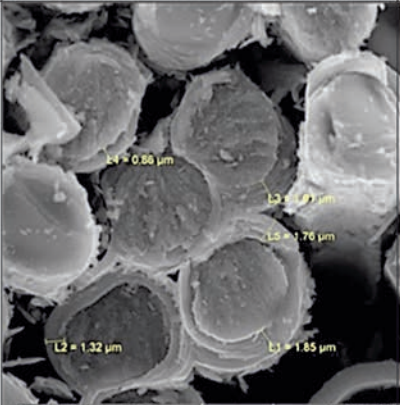
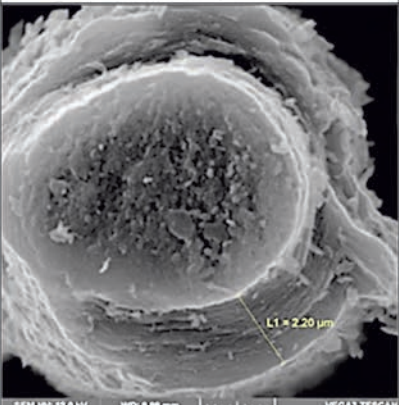
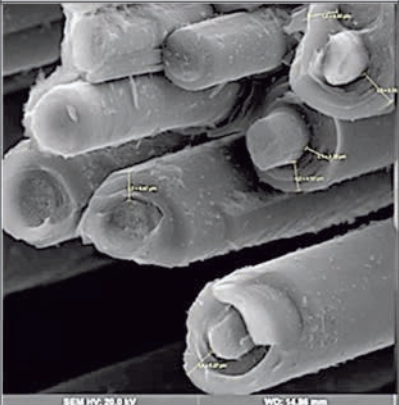
Один цикл пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}, \text{ мкм}$	Два цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}, \text{ мкм}$
	0.96		1.71
Три цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}, \text{ мкм}$	Четыре цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}, \text{ мкм}$
	2.18		2.95
Пять циклов пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}, \text{ мкм}$	Шесть циклов пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}, \text{ мкм}$
	4.72		5.36

Рис. 1. Микрофотографии филаментов углеродного волокна со средним значением толщины суммарного слоя пироуглерода ΔD на поверхности после каждого цикла пироуплотнения.

тографиях виден прирост толщины суммарного слоя пироуглерода в линейных единицах (мкм).

Механизм осаждения пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна можно представить на основе механизма топохимической реакции газ–твердое [5]. Автор описал общую последовательность протекания топохимической реакции с образованием твердого продукта. По мере протекания процесса поверхность раздела двух фаз увеличивается, что приводит к росту скорости химического превращения. Спустя некоторый промежуток времени растущие ядра продуктов реакции начинают соприкасаться, а затем и перекрывать друг друга. Скорость роста поверхности раздела фаз при этом уменьшается (хотя сама поверхность и увеличивается), что приводит к менее интенсивному росту скорости химического процесса. Наконец, наступает момент, когда вся поверхность твердой частицы покрыта слоем продуктов реакции.

В соответствии с данным механизмом можно описать кинетику роста слоя пироуглерода на поверхности волокна. На рис. 2 приведена схема с условными обозначениями исходных и образующихся веществ.

Скорость процесса определяется как скорость накопления количества вещества пироуглерода на поверхности площадью S из рассматриваемого источника (в нашем случае это метан из природного газа) в единицу времени. Тогда скорость реакции на поверхности филаментов углеродного волокна можно представить следующим образом:

$$\frac{dN_c}{d\tau} = kp_{\text{CH}_4}S, \quad (1)$$

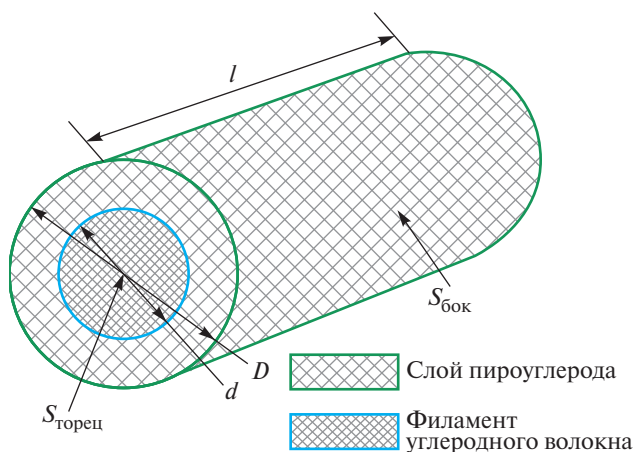


Рис. 2. Схема волокна с осажденным слоем пироуглерода с условными обозначениями.

где k — константа скорости реакции; N_c — количество осажденного пироуглерода, моль; S — площадь поверхности в начальный момент времени, м^2 ; p_{CH_4} — парциальное давление источника, мм. рт. ст.; τ — время цикла пироуплотнения, ч.

Перейдем от количества вещества пироуглерода, накапливаемого на поверхности к его массе:

$$\frac{d(N_c Mr_c)}{d\tau} = kp_{\text{CH}_4} Mr_c (S_{\text{бок}} + S_{\text{торец}}), \quad (2)$$

$$\frac{d(m_c)}{d\tau} = k_m p_{\text{CH}_4} (S_{\text{бок}} + S_{\text{торец}}), \quad (3)$$

где Mr_c — молекулярная масса пироуглерода, г/моль; m_c — масса пироуглерода, г; k_m — массовая константа скорости.

Выразим массу накапливаемого пироуглерода через его плотность и объем:

$$m_c = \rho \frac{\pi(D^2 - d^2)}{4} \ell,$$

тогда с учетом соотношения (3)

$$\frac{\pi \rho}{4} \frac{d(D^2 - d^2)}{d\tau} = k_m p_{\text{CH}_4} \left(\pi D \ell + 2\pi \frac{D^2}{4} \right), \quad (4)$$

где ρ — плотность пироуглерода, $\text{кг}/\text{м}^3$; D — диаметр филамента волокна с наросшим слоем пироуглерода, м; d — диаметр филамента углеродного волокна, м; ℓ — длина филамента углеродного волокна, м.

Поскольку диаметр филамента углеродного волокна значительно меньше его длины, можно пренебречь вкладом торцевой поверхности

$S_{\text{торец}} = 2\pi \frac{D^2}{4}$ в общую площадь поверхности осаждения.

В данном выражении для первого цикла пироуплотнения величины d и ℓ постоянны, тогда

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{4} \frac{d(D^2)}{d\tau} &= k_m p_{\text{CH}_4} D, \\ \frac{\rho}{4} \frac{2Dd(D)}{d\tau} &= k_m p_{\text{CH}_4} D, \\ \frac{d(D)}{d\tau} &= \frac{2}{\rho} k_m p_{\text{CH}_4}. \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку во время процесса парциальное давление газа постоянно и плотность осаждаю-

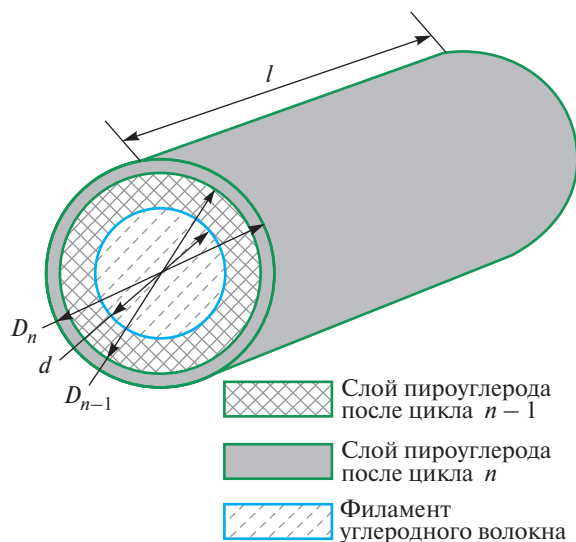


Рис. 3. Схема волокна с осажженным слоем пироуглерода с условными обозначениями после n и $n-1$ циклов пироуплотнения.

щегося пироуглерода принимается тоже постоянной, их можно включить в эффективную константу скорости и тогда, при $k_{\text{эф}} = \frac{2k_m p_{\text{CH}_4}}{\rho}$,

после интегрирования выражения (5) в пределах $\tau = 0, \tau = \tau_{\text{цикла}}$, соответственно D_{n-1} и D_n , получим

$$D_n = D_{n-1} + k_{\text{эф}} t_{\text{цикла}}, \quad (6)$$

где D_n — диаметр филамента волокна с пироуглеродом после n -го цикла пироуплотнения; D_{n-1} — диаметр филамента волокна перед циклом n -го пироуплотнения; $\tau_{\text{цикла}}$ — продолжительность цикла пироуплотнения.

Таким образом, исходя из полученного выражения (6), толщина слоя пироуглерода на филаменте углеродного волокна линейно связана со временем осаждения и, соответственно, с количеством циклов.

По полученным экспериментальным данным был построен график (рис. 4) зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения. Время одного цикла пироуплотнения составляет 90 ч.

Действительно, график зависимости толщины слоя пироуглерода на филаменте углеродного волокна от времени процесса носит линейный характер. Однако полученные экспериментальные данные после пяти и шести циклов пироуплотнения имеют тенденцию отклонения от

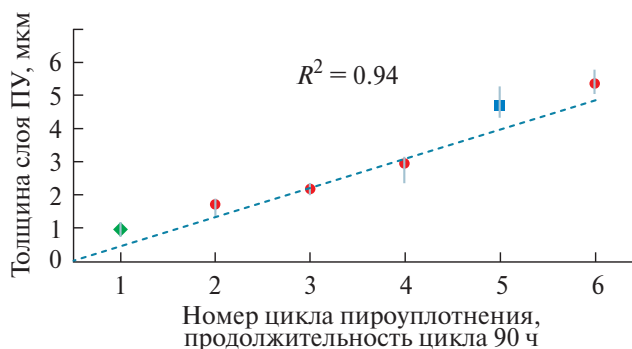


Рис. 4. График зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения.

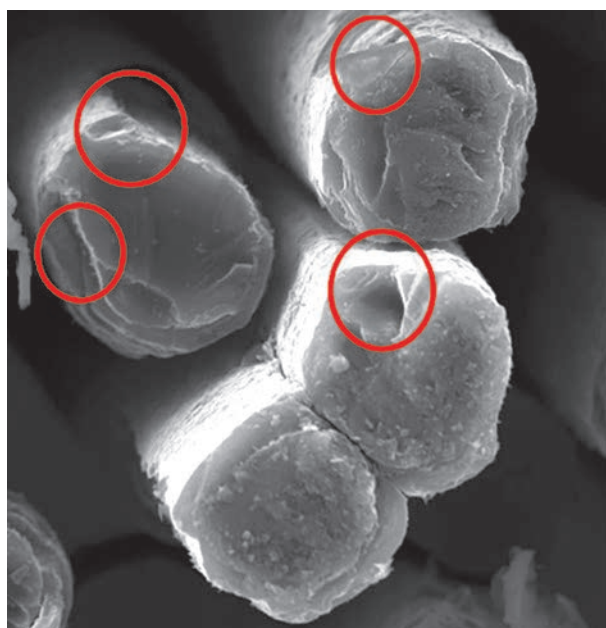


Рис. 5. Микрофотографии филаментов углеродного волокна после первого цикла пироуплотнения.

построенной прямой, что свидетельствует о том, что полученная кинетическая модель более точно описывает процессы пироуплотнения, проходящие на начальных этапах формирования слоя пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна, чем на его завершающих этапах.

Значение толщины слоя пироуглерода после первого цикла пироуплотнения может несколько отклоняться от линейной зависимости за счет изначально неравномерной поверхности филаментов углеродного волокна (области неравномерности поверхности выделены красным на рис. 5).

Таким образом, при проведении первого цикла пироуплотнения пироуглерод осаждается не толь-

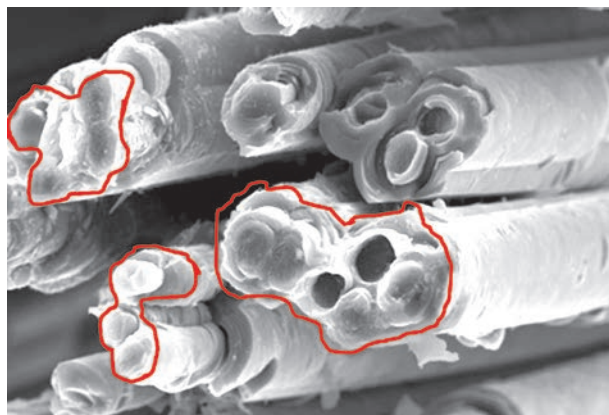


Рис. 6. Микрофотографии филаментов углеродного волокна перед пятым циклом пироуплотнения.

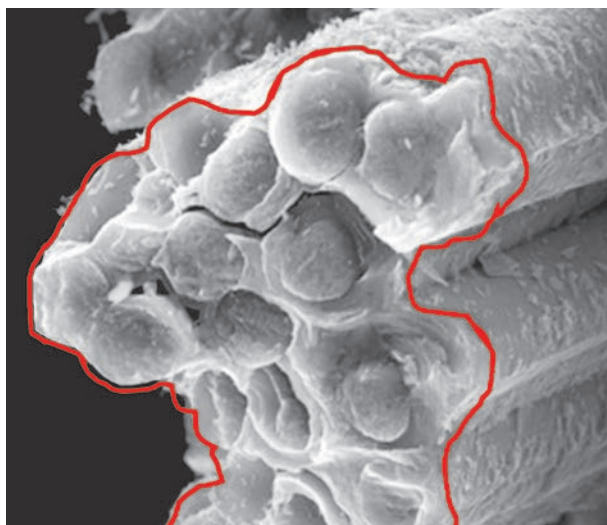


Рис. 7. Микрофотографии филаментов углеродного волокна после шестого цикла пироуплотнения.

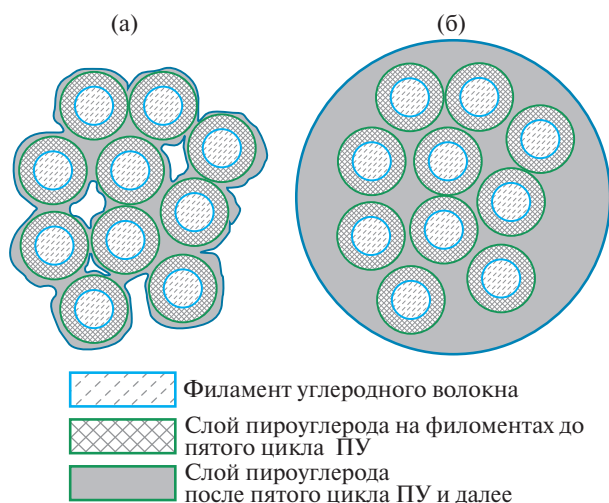


Рис. 8. Слой пироуглерода на поверхности пучка из десяти филаментов волокна: (а) после пяти циклов пироуплотнения; (б) после шести и далее циклов пироуплотнения.

ко на поверхности филаментов углеродного волокна, но и в зонах дефектов. За счет присутствия дефектов структуры филаментов общая площадь поверхности повышается, следовательно, увеличивается число активных центров, а это приводит к локальному увеличению скорости осаждения и, как результат, на поверхности филаментов образуется слой пироуглерода большей толщины.

Прирост толщины слоя пироуглерода в течение пятого цикла пироуплотнения несколько больше, чем после предыдущих. Это может быть связано с тем, что осаждение пироуглерода происходит на увеличившейся поверхности пироуглерода с большим количеством дефектов (активных центров образования слоя пироуглерода). По мере нарастания слоя пироуглерода филаменты начинают объединяться (объединенные филаменты выделены красным на рис. 6).

Далее, с каждым последующим циклом пироуплотнения величина D_n внешнего слоя пироуглерода на каждом филаменте волокна будет возрастать, и, как результат, филаменты будут срастаться (область после срастания по пироуглеродной матрице выделена красным на рис. 7). Последующее осаждение пироуглерода будет проходить не на отдельных филаментах, а на внешней поверхности пироуглеродной матрицы. В результате объединения снижается удельная поверхность протекания реакции, и уменьшается число активных центров, аналогично описанному в работе [5].

Так, например, рассмотрим пучок углеродного волокна, состоящий из десяти филаментов. Для данного пучка до их слияния общая площадь осаждения в десять раз больше, чем для одного филамента $S_{\text{общ}} = 10S$.

Как отмечалось ранее, со временем осаждение пироуглерода происходит не на индивидуальном филаменте волокна, а на объединенной пироуглеродном слое поверхностях нескольких волокон. Начиная с шестого цикла и далее, осаждение пироуглерода идет уже не на суммарной поверхности десяти филаментов пучка волокна, а на заполнившей и объединившей филаменты “оболочке” пироуглерода, как показано на рис. 8.

Таким образом, величина общей площади поверхности $S_{\text{общ}}$ для десяти филаментов перед пятым циклом пироуплотнения в несколько раз больше, чем данная величина перед шестым циклом. Через несколько циклов доступность

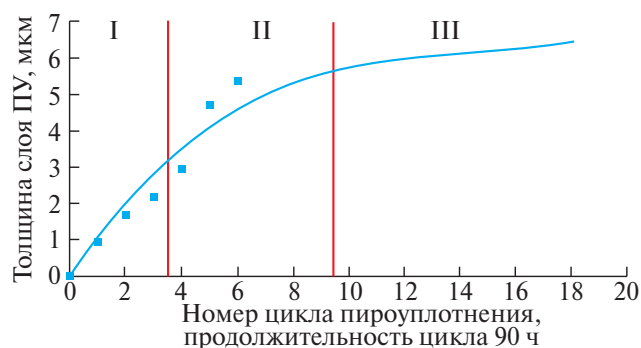


Рис. 9. График зависимости толщины слоя пироуглерода от большего количества циклов пироуплотнения.

активных центров пироуплотнения уменьшится, и увеличение толщины слоя пироуглерода будет незначительным. Фактически, после срачивания филаментов изменяется механизм осаждения твердого углерода на поверхности, свойства которой отличны от первоначальных.

Зная механизм формирования слоя пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна, имея опытные данные, коррелирующие с установленной кинетической моделью, можно предположить, как будет выглядеть график зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения при большем количестве циклов.

На данном графике (рис. 9) можно выделить три области:

Область I — область начальных циклов ПУ. В данной области происходит активный рост пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна, и он подчиняется ранее установленной зависимости от времени процесса.

Область II — в данной области скорость накопления слоя пироуглерода снижается, поскольку пироуглерод осаждается уже не на филаментах волокна, а на сформировавшейся в результате предыдущих процессов пироуглеродной матрице.

Область III — данная область характеризуется незначительной толщиной накопления слоя пироуглерода, как неоднократно отмечалось разными авторами в приведенных литературных источниках.

Зная механизм осаждения пироуглерода на поверхности углеродного волокна, можно пред-

положить толщину слоя пироуглерода, образующегося на поверхности дисперсно и хаотичного армированного углеродными волокнами УУКМ. Однако определение толщины слоя пироуглерода для оценки его вклада в свойства данного материала (прочность, псевдопластичность и т.д.) недостаточно.

Перспективным направлением исследований является анализ текстуры получаемого пироуглеродного покрытия с целью ее классификации. Как отмечалось ранее, данную классификацию можно провести на основе оптической анизотропии [6–9]. В зависимости от оптической активности в плоско поляризованном свете различают анизотропный и изотропный ПУ. Далее происходит более детальная градация анизотропного ПУ в зависимости от значения угла анализатора относительно поляризатора, при котором в определенном секторе мальтийского креста появляется минимальная яркость (понятие угла экстинкции A_e). Выделяют три основных типа ПУ: с высокой (HT , $A_e = 15^\circ - 23^\circ$), средней (MT , $A_e = 10^\circ - 14^\circ$) и низкой (LT , $A_e = 10^\circ - 5^\circ$) текстурой.

Кроме этого, среди HT (*high textured*) пироуглерода различают также груболамнарную (*Rough laminar*, RL) и регенеративно-ламнарную (*Regenerative laminar*, ReL) текстуры, которые при проведении анализа методом рамановской спектроскопии дают различную ширину пика ($FWHMD$). Так, например, у ReL ПУ выше плотность структурных дефектов, о чем свидетельствует более широкая $FWHMD$ [10].

При этом текстурные характеристики, которые определяются посредством оптической, электронной и рамановской микроскопии не зависят от структурных характеристик (межплоскостного расстояния d_{002} , степени графитации g , высота кристаллитов L_c). В связи с чем, как отмечают авторы работы [11], для полного описания структуры матрицы требуется проведения рентгенофазового анализа.

Зная механизм осаждения пироуглерода на поверхности подложки, и применяя комплексный подход в изучении характеристик образующегося пироуглерода на поверхности композиционного материала, можно получить широкое представление о его характеристиках, что необходимо для оценки влияния ПУ на физико-механические свойства композита, которые существенно меняются в зависимости от природы созданного ПУ покрытия.

ВЫВОДЫ

Установлена кинетическая зависимость толщины слоя осажденного пироуглерода от времени процесса пиролитического уплотнения. Данная зависимость коррелирует с опытными данными.

Установленная зависимость справедлива на первых этапах процесса пиролитического уплотнения, когда пироуглерод осаждается на филаментах углеродного волокна. С увеличением слоя пироуглерода, осаждение происходит уже на сформировавшейся матрице и не подчиняется установленной зависимости.

Установленный механизм позволяет оценить толщину образующегося слоя пироуглерода. Однако определение толщины слоя пироуглерода для оценки его вклада в свойства УУКМ (прочность, псевдопластичность и т.д.) недостаточно. Требуется комплексный подход в изучении характеристик текстуры и структуры образующегося пироуглерода на поверхности композиционного материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.* Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
2. *Теснер П.А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М. "Химия", 1972. 308 с.
3. *Филимонов А.С.* Механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода / А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев, Н.Ю. Асилова // Вестн. МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 112.
4. *Hu Ch., Zhao R., Ali S., Wang Y., Pang Sh., L J., Tang S.* // J. Materials Science & Technology. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.020>
5. *Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Юмашев А.Б.* Химическая кинетика гетерогенных и гетерофазных процессов: учебное пособие — М.: РХТУ. Издат. центр, 2006. 79 с.: ил. — Библиогр.: с. 79. ISBN 5-7237-0549-0
6. *Vallerot J.-M., Bourrat X., Mouchon A., Chollon G.* Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. Carbon, Elsevier, 2006, 44 (9).
7. *Vallerot J.-M.* De pyrocarbone: propri'et'es, structure et an-isotropie optique. L'universite Bordeaux I. 2004. 276 p.
8. *Vallerot J.-M., Bourrat X.* Pyrocarbon optical properties in reflected light. Carbon, Elsevier, 2006, 44, pp.1565–1571.
9. *Zhang M., Su Z., Xie Z., Chen J., Huang Q.* // Proc. Eng. 2012. V. 27. P. 847–854. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.530>
10. *Bourrat X.* Pyrocarbon performances and characterization. World Conference on Carbon, Jun 2009, Biarritz, France. 10 p. ffinsu-00398836
11. *Панкова М.В., Магнитский И.В., Тащилов С.В., Дворецкий А.Э.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 44.

Kinetics of Pyrocarbon Formation on the Surface of Carbon Fiber Filament

T. V. Bukharkina^{1,*}, M. V. Shishanov^{1,}, M. S. Luchkin^{1,***}, A. K. Golubkov^{2,****},
A. A. Vologdina^{2,*****}**

¹*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

²*Aircraft corporation "Rubin", Balashiha, 143903 Russia*

**e-mail: tvb_53@mail.ru*

***e-mail: shishanov.m.v@muctr.ru*

****e-mail: luchkin.max@yandex.ru*

*****e-mail: gaz_250@mail.ru*

******e-mail: volaa8@mail.ru*

A kinetic model of the formation of a pyrocarbon layer on the surface of filaments of carbonized PAN fiber is proposed. The resulting kinetic model is confirmed by experimental data. Models for the formation of a pyrocarbon layer and an increasing of thickness of a pyrocarbon layer on a bundle of carbon fiber filaments after a long cycle of CVD are predicted.

Keywords: *CVD, pyrolytic carbon, carbon fiber, topochemical reactions, Carbon-Carbon (C/C) Composites*

УДК 621.311.22

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ХВОИ КЕДРА НА ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЖИГАНИЯ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 2024 г. Д. Ю. Малышев^{1,*}, Ж. А. Косторева^{1,**}, М. С. Тамашевич^{1,***},
А. С. Познахарев^{1,****}

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

*e-mail: dmitry.mlv@gmail.com

**e-mail: zhanna.kostoreva@yandex.ru

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

****e-mail: asp71@tpu.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния начальной влажности хвои кедр на временные характеристики зажигания водоугольных суспензий на основе энергетического угля марки Д. В качестве ускоряющей процесс зажигания добавки использовалась биомасса (опавшая и свежесрезанная хвоя кедр). Проведен анализ влияния начальной влажности растительной добавки в составе водоугольных суспензий на времена задержки зажигания. Установлено, что начальная влажность хвои кедр не оказывает значимого влияния на временные характеристики процесса зажигания топлива (различие не превышает 4%), но добавление хвои приводит к существенному снижению времен задержки зажигания (ВУС загорается быстрее в среднем на 15%).

Ключевые слова: водоугольная суспензия, биомасса, сушка древесной биомассы, эксперимент

DOI: 10.31857/S0023117724030055 EDN: NCDQFV

ВВЕДЕНИЕ

Динамика цен на такие энергоносители, как нефть и газ, зависит от множества факторов (взаимоотношения между странами, логистические цепочки и множество других), поэтому можно сделать вполне обоснованный вывод, что обеспечить устойчивое развитие государства возможно при использовании угольного топлива. Разведанных запасов угля хватит на несколько столетий (по некоторым данным [1] на ближайшие 150–250 лет).

При сжигании угля в атмосферу земли выбрасываются большие объемы антропогенных газов, таких, как оксиды серы (SO_x) и азота (NO_x). Одними из наиболее перспективных и простых технологических (в плане переоборудования тепловых станций) решений на настоящее время являются технологии сжигания угля в составе водоугольных суспензий (ВУС). Экспериментальные исследования показали [2], что при сжигании ВУС в окружающую среду выделяются существенно меньше антропогенных газов, чем при сжигании угля. Широкомасштабное внедрение ВУС

на практике затруднено в связи с высокими значениями времен задержки зажигания (которые могут достигать нескольких десятков секунд [3]). Для решения данной проблемы могут применяться различные ускоряющие процесс зажигания добавки, например, биомасса.

Установлено, что при сжигании биомассы по сравнению с углем выбросы оксидов серы и азота существенно меньше [4]. В биомассе практически не содержится сера. При этом известно, что внутритопливная сера оказывает наибольшее влияние на интенсивность образования оксидов серы, поэтому введение в состав ВУС биомассы позволит улучшить экологические характеристики топлива.

Известно [5], что до 80% лесных пожаров являются низовыми. Одной из основных причин которых является сухостой и лесной подлесок. В лесопромышленном комплексе крона дерева является отходом (не входит в перечень деловой древесины) и хранится в отвалах (практически не перерабатывается). Вовлечение лесного опада и отходов лесопромышленного комплекса (например, опилки,

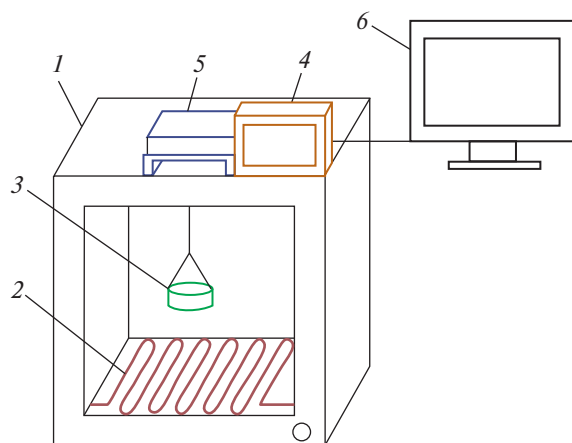


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки по осушению биомассы (1 – рабочая камера из нержавеющей стали, 2 – нагревательный элемент, 3 – поддон с хвоей кедр, 4 – блок управления сушильным шкафом, 5 – электронные весы, 6 – персональный компьютер).

щепа, крона) в топливный баланс и использование на объектах энергетики, например, добавление лесного горючего материала в качестве ускоряющей процесс зажигания ВУТ добавки позволит снизить пожарную опасность в лесах. В этой связи лесной горючий материал – перспективная добавка в состав водоугольного топлива.

Одним из основных этапов топливоприготовления твердых топлив является его сушка. Перед сжиганием биомассы необходимо удалить из нее влагу (влажность древесины может достигать 50% [6]). Процесс обезвоживания древесины является энергозатратным и продолжительным во времени. В процессе приготовления водоугольной суспензии происходит увлажнение угля (концентрация воды может достигать до 60 мас. %). В этой связи возникает вопрос о целесообразности сушки биомассы перед приготовлением ВУС.

Цель работы – изучение влияния начальной влажности биомассы в составе водоугольной суспензии на временные характеристики зажигания ВУС.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальные исследования состояли из нескольких этапов. Сначала определялась начальная влага биомассы (сухой и свежесрезанной хвои кедр). Экспериментальный стенд по определению времен дегидратации биомассы

приведен на рис. 1. Для определения влажности древесной биомассы (свежесрезанной и опавшей хвои кедр) материал для опытов подготавливали по следующей схеме: на начальном этапе осуществлялся сбор биомассы, далее происходила сортировка и отделение хвои от веток. Далее осуществлялась сушка, для чего подготовленную хвою укладывали в открытый поддон (3), который подвешивался в центральной части сушильного шкафа СУ 32 с максимальной температурой нагрева $T_{\max} = 423 \text{ K}$, скоростью нагрева 10 K/c (1) к электронным весам *Aczet PVT LTD* (5) (погрешность измерения массы 0.001 г). Сушка исследуемых материалов проводилась при температуре 103°C (температура устанавливалась при помощи блока управления (4)) и контролировалась внутрикамерным регистратором температуры (хромель-алюмелевая термопара (ТХА), погрешность измерения $T_g 0.1^\circ\text{C}$). Процесс сушки считался окончанным, когда изменение массы не превышало 0.3% .

Затем следовал основной этап – изучение влияния начальной влажности хвои кедр на временные характеристики зажигания и горения водоугольных суспензий с добавлением растительной компоненты. В табл. 1 приведены составы исследуемых топлив.

В табл. 2 представлен элементный и технический анализ компонентов топлива.

Основным компонентом суспензии являлся типичный энергетический уголь марки “Д” ((длиннопламенный), Листвянское месторождение Новосибирской обл.). В качестве биомассы использовалась хвоя кедр. Запасы кедровой древесины составляют 20.8% всего лесного массива Томской области [7]. Рубка кедрового леса запрещена, поэтому актуален сбор лесного подстилка (опавшая листва, хвоя и др.), что в свою очередь снижает пожарную опасность в лесах.

Подготовки топлива для экспериментальных исследований осуществлялась в несколько ста-

Таблица 1. Состав топливных композиций

Уголь Д, %	Биомасса, %	Вид биомассы	Вода, %
44	6	Свежая хвоя кедр	50
46	4		
48	2		
44	6	Опавшая хвоя кедр	50
46	4		
48	2		

Таблица 2. Технический и элементный анализ основных компонентов топлива

Компонент	Технический анализ				Элементный анализ				
	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	$Q_{s,v}^a$, МДж/кг	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N^{daf} , %	S_t^d , %	O^{daf} , %
Каменный уголь марки “Д”	10.09	8.52	40.19	24.82	79.31	4.49	1.84	0.87	12.70
Хвоя кедр	58.68	1.60	83.4	18.60	52.32	6.39	0.24	0.01	40.70

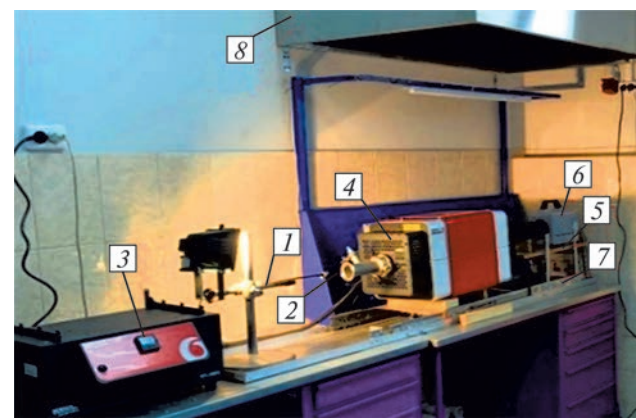


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по определению времен задержки зажигания водоугольных суспензий (1 – металлический держатель, 2 – капля ВУС, 3 – блок управления печью, 4 – высокотемпературная печь, 5 – подвижная платформа, 6 – высокоскоростная камера, 7 – направляющие рейки подвижной платформы, 8 – вытяжная вентиляция).

дий. На начальном этапе хвоя кедр измельчалась в дисковой мельнице. Затем отправлялась на вибросито, где просеивалась через сито с размером ячейки 90 мкм. Параллельно осуществлялось дробление угля. Крупнокусковой уголь марки “Д” измельчались в щековой дробилке до фракции частиц $\delta \approx 30$ мм. Далее угольная крошка подвергалась доизмельчению в шаровой мельнице. Угольная пыль также просеивалась через вибросито с размером ячейки 90 микрон. Просев угля и хвои кеда смешивались с водой в соответствии с заданными массовыми концентрациями

в гомогенизаторе. Суспензия доводилась до гомогенного (однородного) состояния. Для предотвращения расслоения ВУС перемешивалось каждые 10 мин.

Экспериментальные исследования процессов зажигания одиночных капель (на начальном этапе) водоугольных суспензий проводились на стенде, приведенном на рис. 2. Эксперименты проходили по следующей схеме: на металлический держатель (1) наносили каплю ВУС (2), далее капля вводилась в высокотемпературную печь (4). Температура окислителя (воздуха) внутри печи регулировалась при помощи блока управления (3). Нагревательная система находилась на подвижной платформе (5), которая перемещалась по направляющим рейкам (6). Процессы термической подготовки и последующего зажигания ВУС регистрировались при помощи высокоскоростной видеокамеры (7).

Процесс зажигания можно разделить на несколько последовательных этапов (рис. 3): (а) – начало теплового воздействия (на данном этапе происходит инертный нагрев капли ВУС, испарения влаги с приповерхностного слоя, термическое разложение основных компонентов органической массы топлива); (б) – начало процесса горения (момент зажигания); (в) – развитое газофазное горение частицы ВУТ; (г) – горение углеродного остатка. Период времени от момента ввода капли топлива в высокотемпературную среду до момента ее зажигания (появление пер-

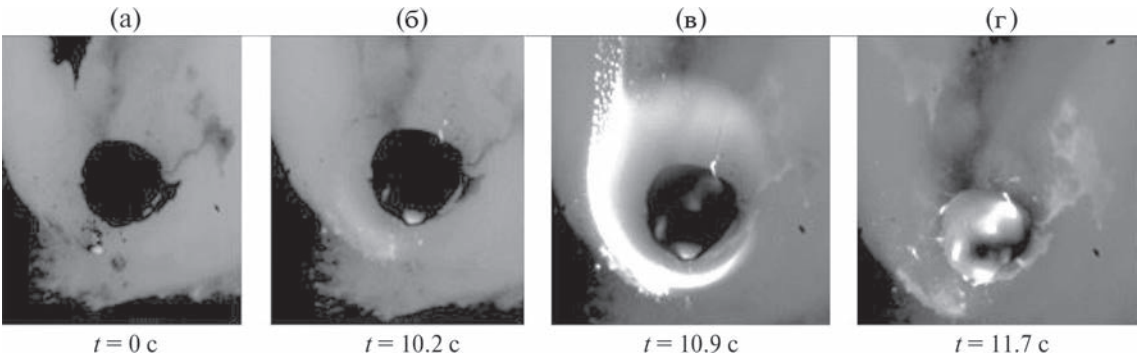


Рис. 3. Основные этапы зажигания и горения водоугольной суспензии (уголь Д 46%, свежая хвоя кедр 4%, 50% вода) с характерным начальным размером 3 мм в высокотемпературной среде ($T_g = 1273$ К).

вых очагов пламени), является временем задержки зажигания (t_{ign}).

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При обработке результатов, полученных в ходе эксперимента, особое внимание уделялось влиянию различного рода неопределенностей. Экспериментальные исследования проводились в идентичных условиях не менее трех раз при определении влажности древесины и не менее десяти раз при определении времен задержки зажигания ВУС. Для оценки случайных отклонений (на примере времен задержки зажигания) сначала определяли среднее значения измеряемой величины ($\bar{t} = 1/n \sum_{i=1}^n t_i$, где t_i время задержки зажигания ВУС), далее рассчитывалась среднеквадратичные отклонения серии измерений

$$S_{\bar{x}}^n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{t} - t_i)^2}{n(n-1)}}, \text{ на заключительном этапе определяли доверительный интервал времен задержки зажигания } (\Delta t = t(\alpha, n) S_{\bar{x}}^n),$$

где $t(\alpha, n)$ — коэффициент Стьюдента ($\alpha = 0.95$ — доверительная вероятность, n — число экспериментов). Доверительный интервал для времен задержки зажигания ВУС $\pm 9.6\%$, для времени сушки хвои кедр $\pm 4.7\%$.

Доверительная вероятность, n — число экспериментов). Доверительный интервал для времен задержки зажигания ВУС $\pm 9.6\%$, для времени сушки хвои кедр $\pm 4.7\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Влияние начальной влажности хвои кедр на процессы зажигания водоугольных суспензий. В ходе проведения экспериментальных исследований была выполнена оценка влияния начальной влажности, ускоряющей процесс зажигания добавки (хвои кедр) на временные характеристики зажигания водоугольных топлив. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Анализ результатов экспериментальных исследований, приведенных на рис. 4, показывает, что добавление в состав хвои кедр приводит к снижению времен задержки зажигания по сравнению с ВУС (3) с концентрацией 50% вода/50% уголь. Добавление 2% хвои приводит к снижению t_{ign} в среднем на 11%, добавление 4% — на

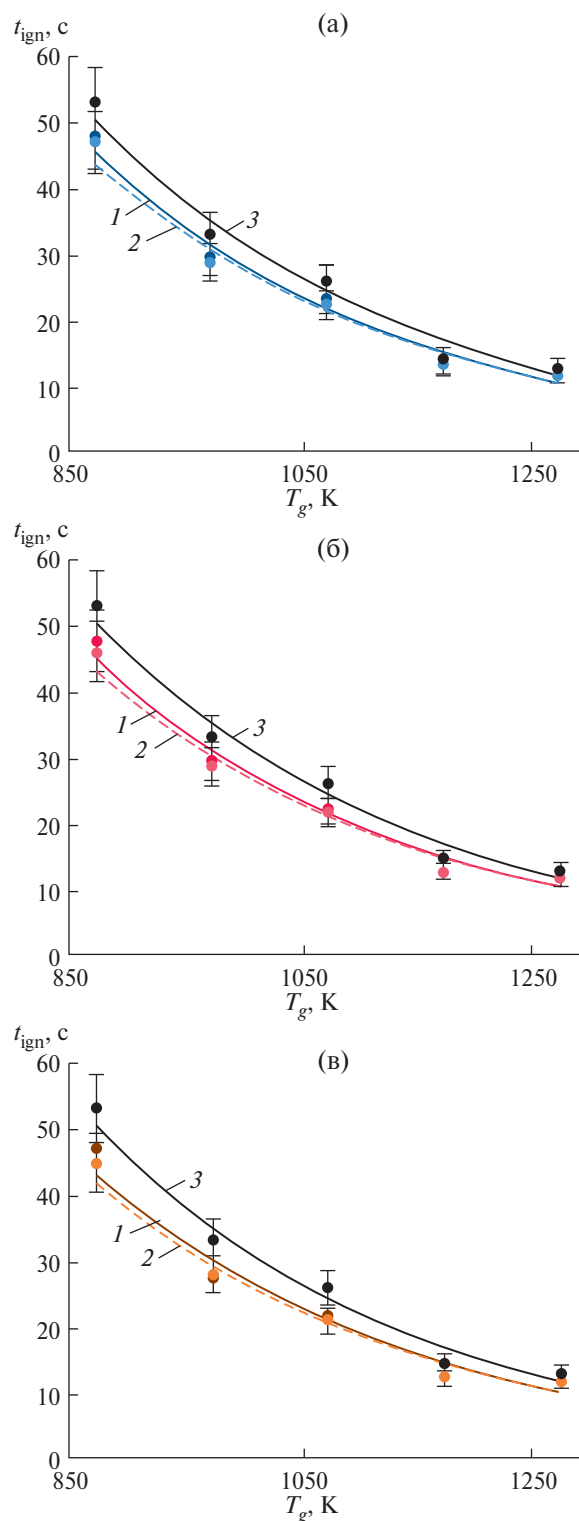


Рис. 4. Зависимости времен задержки зажигания водоугольных топлив от температуры окислительной среды при различной влажности растительной компоненты (1 — естественная, 2 — сухая) и различных массовых концентрациях (1 — 50% вода, 50% уголь марки Д, а — 50% вода, 48% уголь марки Д, 2% хвоя кедр, б — 50% вода, 46% уголь марки Д, 4% хвоя кедр, в — 50% вода, 44% уголь марки Д, 6% хвоя кедр).

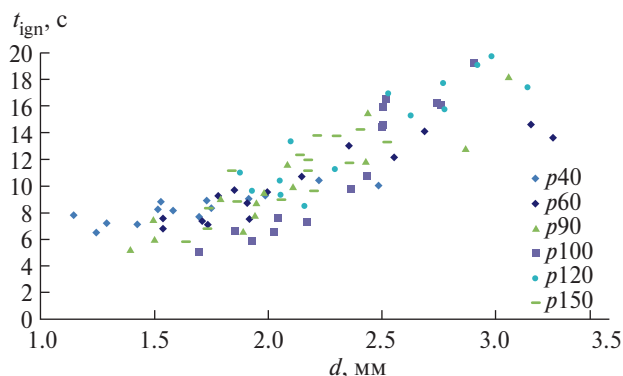


Рис. 5. Зависимость времен задержки зажигания от характерного размера капли ВУТ (50% вода, 46% уголь, 6% хвоя кедр), при различной тонине помола хвой ($T_g = 1073$ К).

15%, 6% – на 19% по сравнению с ВУС без добавок. Уменьшение времени протекания процесса зажигания связано с тем, что хвоя кедр богата летучими. В результате на этапе термической подготовки в область вблизи частицы приток горючих газов (продуктов термического разло-

жения органической массы топлива угля и хвой) возрастает. Последние при достижении критических (по условиям зажигания) значений концентраций и температур воспламеняются. Это приводит к тому, что температура вблизи частицы возрастает и процессы термической подготовки интенсифицируются.

По результатам экспериментальных исследований установлено, что времена задержки зажигания водоугольных суспензий с добавлением сухой хвой отличаются незначительно (не более 4%) от t_{ign} ВУС с добавлением свежесрезанной хвой. Последнее, скорее всего, вызвано тем, что в составе водоугольной суспензии имеется вода (50%), на испарение которой приходится порядка 90% [8] времени термической подготовки топлива. Содержание хвой кедр в ВУС составляет до 6% по массе топлива и не оказывает значимого влияния на этап термической подготовки (вне зависимости от того свежесрезанная это хвоя или опавшая).

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод о целесообразности использования в качестве ускоряющей процесс зажигания добавки лесного опада, так и кроны деревьев, которая отделяется на лесозаготовительных предприятия и в дальнейшем практически не перерабатывается.

Влияние дисперсности хвой кедр на временные характеристики зажигания. Важной характеристикой водоугольного топлива является тонина помола исходных компонентов (угля и хвой кедр). Результаты по влиянию дисперсности хвой на интегральные характеристики зажигания приведены на рис. 5.

Анализ экспериментальных исследований, приведенных на рис. 1, показал, что дисперсность ускоряющей процесс зажигания добавки (хвой кедр) оказывает значимое влияние на интегральные характеристики зажигания. Данная зависимость обусловлена тем, что уменьшение дисперсности хвой кедр в составе топлива приводит к увеличению площади нагрева частицы ВУТ и, соответственно, более интенсивному притоку горючих газов в область вблизи частицы, что приводит к снижению времен задержки зажигания ВУТ.

Времена дегидратации хвой кедр. Другой важной частью экспериментальных исследований было изучение процесса дегидратации хвой. На

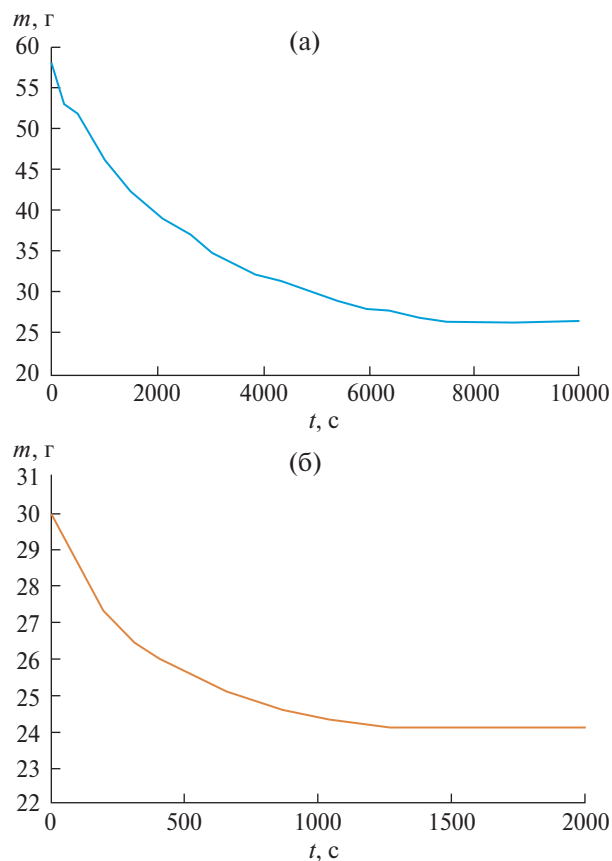


Рис. 6. Зависимость изменения массы хвой кедр (а – свежесрезанной, б – опавшей) от времени нахождения в сушильном шкафу t при температуре 373 К.

Таблица 3. Влажность хвои кедр

Влажность Φ_0 , %	
Свежесрезанная кедровая хвоя	Опавшая кедровая хвоя
58.68	20.20

рис. 6 представлено изменение массы исследуемых образцов в процессе сушки хвои.

Влажность хвои определяли по формуле

$$\Phi_0 = \left(\frac{m_b - m_c}{m_b} \right) 100\%, \text{ где } m_b, \text{ г} - \text{масса хвои за-}$$

груженной (до сушки) в поддон, m_c , г – масса хвои после сушки. Из анализа зависимостей, приведенных на рис. 6 видно, что влагосодержание свежесрезанной хвои значительно выше, чем у относительно “сухой” опавшей. Установлено, что время, затрачиваемое на удаление влаги из свежесрезанной хвои кедр, составляет 2 ч, а для сушки опавшей хвои ≈ 0.4 ч (в 5 раз меньше по сравнению со свежесрезанной).

Полученные результаты влагосодержания хвои кедр представлены в табл. 3.

Полученные результаты хорошо коррелируются с результатами, описанными в [6], и соответствуют влажности хвойных пород древесины.

Динамику сушки хорошо иллюстрирует график в безразмерных осях, представленный на рис. 7 (где $M = \frac{m - m_{\text{кон}}}{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}$, $m_{\text{кон}}$ – влажность

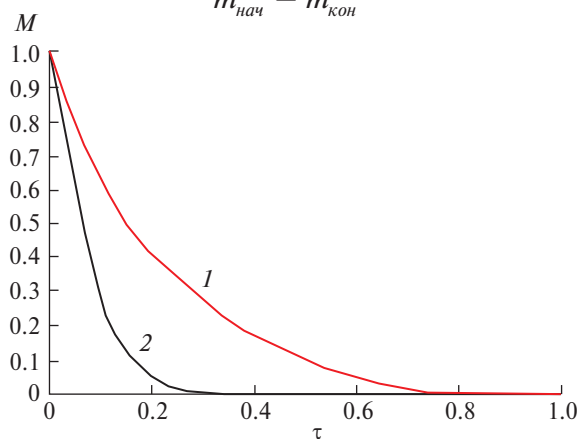


Рис. 7. Зависимость изменения безразмерной массы M хвои кедр (1 – свежесрезанной, 2 – опавшей) от безразмерного времени нахождения в сушильном шкафу τ при температуре 373 К.

хвои в конце процесса сушки, $m_{\text{нач}}$ – начальная влажность $\tau = \frac{t}{t_{\text{суш}}}$, $t_{\text{суш}}$ – время окончания процесса дегидратации).

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 6, показывает, что дегидратация опавшей хвои происходит с большей скоростью, о чем свидетельствует вид кривой 1. Последнее вызвано тем, что в опавшей хвое содержание влаги значительно меньше, так как отсутствует транспирация, а также под воздействием внешних факторов происходит постепенное высыхание хвои.

Другой немаловажной величиной, характеризующей эффективность сушки хвои кедр, является скорость испарения влаги $\omega = \frac{\Delta m}{\Delta t}$, мг/с.

Последняя позволяет оценить затраты энергии ($P = r\omega$, Вт (где r – теплота парообразования 2257 кДж/кг)) на всем этапе термической подготовки хвои кедр. Зависимости скорости и теплоты затрачиваемой на сушку хвои от времени приведены на рис. 8. Анализ результатов показал, что скорость испарения влаги является максимальной на начальном этапе сушки, с течением времени скорость испарения падает (по мере потери влаги в хвое). На основании полученных результатов можно оценить удельную энергию, затрачиваемую на этапе подготовки хвои кедр к

сжиганию $\left(P = \frac{r \int_0^{t_{\text{суш}}} \frac{dm}{dt} dt}{dm} \right)$. Таким образом,

установлено, что затрачиваемая энергия на сушку 1 кг хвои кедр составляет 1.38 МДж/кг для опавшей и 2.02 МДж/кг – для свежесрезанной хвои.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования, приведенные в [8], показали, что вид биомассы не оказывает значимого влияния на времена задержки зажигания водоугольных суспензий. Соответственно можно сделать вполне обоснованный вывод, что нет необходимости в сортировке горючего. Последнее позволяет исключить процесс сушки и сортировки древесной биомассы из производственного цикла, позволяя сократить финансовые затраты на этапе топливоприготов-

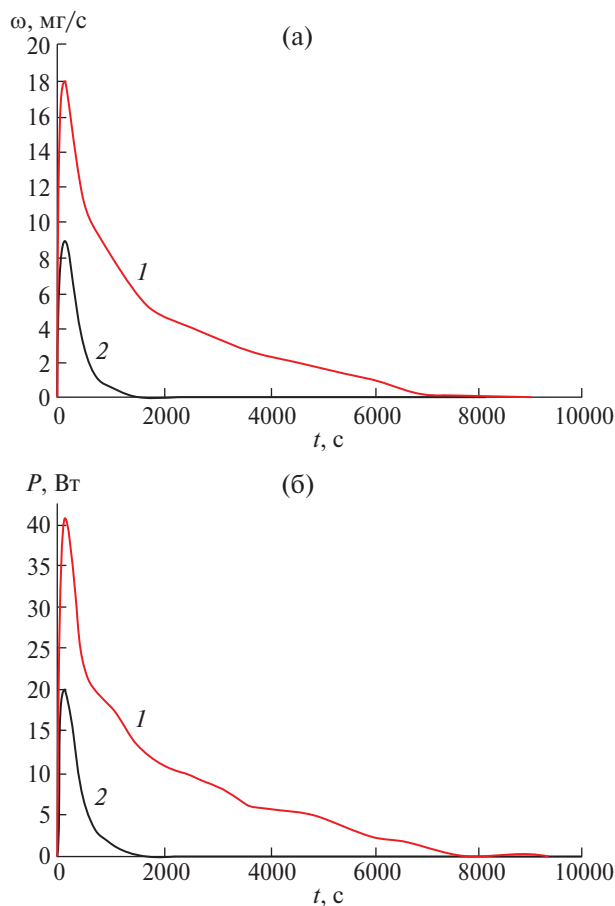


Рис. 8. Зависимость скорости (а) и мощности (б) затрачиваемой на сушку хвой кедр (1 – свежесрезанной, 2 – опавшей) от времени нахождения в сушильном шкафу t при температуре 373 К.

ления, что в конечном счете позволит снизить себестоимость отпускаемой энергии. По результатам экспериментальных исследований установлено, что начальная влажность хвой кедр

не оказывает значимого влияния на временные характеристики зажигания (различие не превышает 4%) водоугольных топлив, но добавление хвой кедр приводит к снижению времен задержки зажигания до 19% по сравнению с ВУТ без добавок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (2.0047.РНФ.2022 (РНФ 22-79-00223)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахманкулов Д.Л., Николаева С.В., Латыпова Ф.Н. и др. // Баш. Хим. Ж. 2009. Том 16. № 2. С. 22.
2. Nyashina G.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. // J. Clean. Prod. 2018. V. 172. P. 1730.
3. Syrodoy S.V., Kuznetsov G.V., Zhakharevich A.V. et al. // Combust. Flame. 2017. V. 180. P. 196.
4. Shen DK., Gu S., Luo K.H. et al. // Fuel. 2009. V. 88. P. 1.
5. Кузнецов, Г.В., Барановский. Н.В. Прогноз Возникновения лесных пожаров и их экологических последствий. Т.: Изд-во СО РАН, 2009. 301 с.
6. Рыжова Н.В., Шутков В.В. Физика древесины: учебное пособие. К.: КГТУ, 2009. 75 с.
7. Бех И.А., Кривец С.А., Бисирова Э.М. Кедр — жемчужина Сибири. Т.: Печатная мануфактура, 2009. 50 с.
8. Malyshev D.Yu., Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., et al. // Appl. Therm. Eng. 2020. V. 170. P. 1.

The Influence of the Initial Moisture Content of Cedar Needles on the Time Characteristics of the Ignition of Coal-Water Suspensions

D. Yu. Malyshev^{1,*}, Zh. A. Kostoreva^{1,**}, M. S. Tamashevich^{1,***}, A. S. Poznakharev^{1,****}

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, School of Energy Engineering, Tomsk, 634050 Russia*

^{*}*e-mail: dmitry.mlv@gmail.com*

^{**}*e-mail: zhanna.kostoreva@yandex.ru*

^{***}*e-mail: maksimtamashevich@mail.ru*

^{****}*e-mail: asp71@tpu.ru*

The results of experimental studies of the influence of the initial moisture content of cedar needles on the time characteristics of ignition of coal-water suspensions based on D-grade thermal coal are presented. Biomass (fallen and freshly cut cedar needles) was used as an additive accelerating the ignition process. An analysis was carried out of the influence of the initial moisture content of the plant additive in the composition of water-soluble suspensions on the ignition delay times. It has been established that the initial moisture content of cedar needles does not have a significant effect on the time characteristics of the fuel ignition process (the difference does not exceed 4%), but the addition of needles leads to a significant reduction in the ignition delay times (the VUS ignites faster on average by 15%).

Keywords: *coal-water suspension, biomass, drying of woody biomass, experiment*

УДК 544.452.1;520.843.054

ЗАЖИГАНИЕ МИКРОЧАСТИЦ АНТРАЦИТА ИЗЛУЧЕНИЕМ ЛАЗЕРОВ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ С ДЛИНАМИ ВОЛН 450 И 808 НМ

© 2024 г. Б. П. Адуев^{1,*}, Г. М. Белокуров^{1,*}, И. Ю. Лисков^{1,*}, Д. Р. Нурмухаметов^{1,*}

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

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

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 30.12.2023 г.

Принята в печать 08.02.2024 г.

Проведено измерение энергетических и спектрально-кинетических характеристик зажигания порошков микрочастиц антрацита с насыпной плотностью 0.5 г/см³ при воздействии лазерного излучения непрерывного действия на длинах волн $\lambda = 450$ и 808 нм с временем экспозиции 1 секунда. Измерены времена задержки зажигания в зависимости от плотности мощности излучения и определены критические значения плотности энергии зажигания образцов антрацита. Энергетические затраты на зажигание антрацита для излучения с $\lambda = 450$ нм меньше, чем для излучения с $\lambda = 808$ нм. В спектрах излучения антрацита, возникающего в результате поглощения лазерного излучения, наблюдается свечение, связанное с выходом и воспламенением летучих веществ (пламя СО, свечение возбужденных молекул СО, С₂ и Н₂О) и тепловое свечение, связанное преимущественно с нагретой поверхностью образцов, а также вылетом раскаленных углеродных частиц.

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

DOI: 10.31857/S0023117724030069 EDN: NCBCJL

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые угли — основные материалы, применяемыми в энергетике. Важной задачей является совершенствование методов сжигания углей с наибольшей эффективностью и наименьшим ущербом для окружающей среды. В связи с этим актуальна разработка методов безмазутного розжига топлива в угольных котлах, поскольку мазут приводит к ускоренной коррозии конструкционных материалов и наносит вред окружающей среде [1].

В этом направлении перспективна разработка физических методов розжига угольного топлива. В настоящее время для этой цели разработаны и начинают получать применение для розжига пылеугольного топлива плазмотроны [2–5].

Большой интерес представляет применение лазерного излучения. В настоящее время ведутся такие разработки, в частности имеется патент на розжиг пылеугольного топлива в воздушном потоке лазерным излучением [6]. Для разработки методов лазерного розжига угольного топлива любого состава необходимо исследовать

механизмы лазерного зажигания углей. Такие работы ведутся с использованием неодимового и СО₂-лазеров [7–14].

Наибольшую информацию о механизме лазерного зажигания можно получить, используя импульсные лазеры в сочетании с регистрирующей аппаратурой, имеющей высокое временное разрешение [15–20].

Тем не менее для практического применения необходимо исследовать зажигание угольного топлива с использованием относительно дешевых полупроводниковых лазеров непрерывного действия. В наших работах [21, 22] исследовано зажигание угольных микрочастиц с использованием образцов насыпной плотности марок Б (бурый), ДГ (длиннопламенный газовый), Г (газовый), Ж (жирный) и К (коксовый) при воздействии полупроводниковых лазеров непрерывного действия с длинами волн $\lambda = 450$ и 808 нм, и дана интерпретация полученных результатов с помощью представлений, полученных при использовании импульсного лазерного зажигания микрочастиц углей [15–20].

Таблица 1. Результаты технического анализа аналитических проб антрацита

Марка угля	Технический анализ, %			
	W^a	A^d	V^{daf}	C , %
А	0.4	3.6	7.7	89.6

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

Исследование зажигания угля марки А (антрацит), наиболее зрелого в ряду метаморфизма, является продолжением работ [21, 22].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

В экспериментах использовались образцы насыпной плотности с $\rho = 0.5$ г/см³ угля марки А (антрацит, разрез Бунгурский Кузнецкого угольного бассейна). Проводился помол углей на шаровой мельнице АГО-2 и рассеивание через сито с ячейкой 63 мкм. Просеянный порошок собирался в специальной посуде, закрытой для доступа воздуха. Результат технического анализа порошков углей, измеренный согласно ГОСТ Р.53357-2013 представлен в табл. 1.

Измерение распределения частиц по размерам производилось с помощью лазерного дифрактометра *Fritsch Analysette 22 comfort*. Частицы занимают диапазон от 0.5 до 63 мкм с максимумом распределения при 20 мкм. Порошок угля помещался в медный капслюль диаметром 5 мм и глубиной 2 мм. Функциональная схема экспериментальной установки для измерения кинетических, энергетических и спектральных характеристик представлена на рис. 1.

Зажигание углей осуществлялось с помощью полупроводниковых лазеров (L) непрерывного действия на длинах волн $\lambda = 808$ нм, либо $\lambda = 450$ нм, с регулируемой мощностью излучения до 10 и 20 Вт соответственно. Мощность излучения регулировалась с помощью стеклянных нейтральных светофильтров 1 с известными коэффициентами ослабления. Для контроля мощности часть излучения (8%) отводилась прозрачной стеклянной пластиной 2 на калиброванный фотодиод 3. С помощью поворотного зеркала 4 и фокусирующей линзы 5 с фокусным расстоянием $F = 25$ см излучение направлялось на образец 6. Площадь лазерного пятна на образце $S = 0.03$ см². Образец можно располагать под углом 45° к лазерному излучению и оптической оси схемы регистрации при измерении кинетических и спектральных характеристик поверхностного свечения.

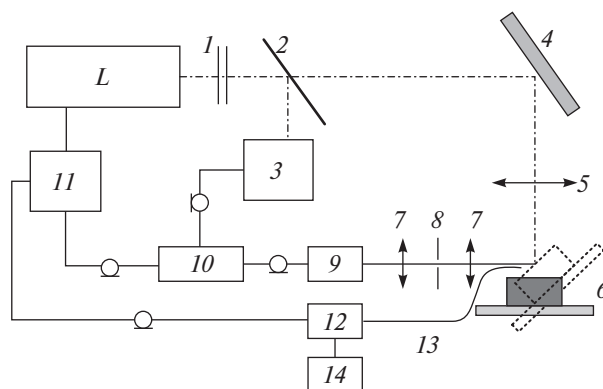


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки для измерения кинетических, энергетических и спектральных характеристик: 1 – стеклянные нейтральные светофильтры, 2 – прозрачная стеклянная пластина, 3 – фотодиод, 4 – поворотное зеркало, 5 – линза, 6 – образец, 7 – линза, 8 – щель (0.1 × 3 мм), 9 – фотомножитель, 10 – осциллограф, 11 – генератор импульсов, 12 – спектрометр, 13 – световод, 14 – компьютер.

Для регистрации свечения пламени образец располагался перпендикулярно лазерному лучу и параллельно оптической оси регистрирующего тракта. Излучение образца собиралось линзой 7, передавалось на щель 8 высотой 0.1 мм и длиной 3 мм. Свечение, проходящее через щель, передавалось линзой 7 на фотокатод фотоэлектронного умножителя *Hamamatsu H10721-20 9*, сигнал которого регистрировался осциллографом *LeCroy WaveJet WJ332A 10*. Синхронный запуск лазера и развертки осциллографа осуществлялся с помощью генератора импульсов Г5-56 11. Время экспозиции лазерного излучения задавалось импульсным генератором 11 с максимальным значением $t = 1$ с.

Во втором канале установки производилось измерение спектров свечения образца в различные моменты времени от начала облучения при помощи спектрометра *Optosky ATP2000H 12*. Свечение от образца к спектрометру передавалось при помощи световода диаметром 0.6 мм 13. Сигнал со спектрометра передавался для обработки в компьютер 14. Спектральный диапазон измерения составлял $\Delta\lambda = 200\text{--}890$ нм, спектральное

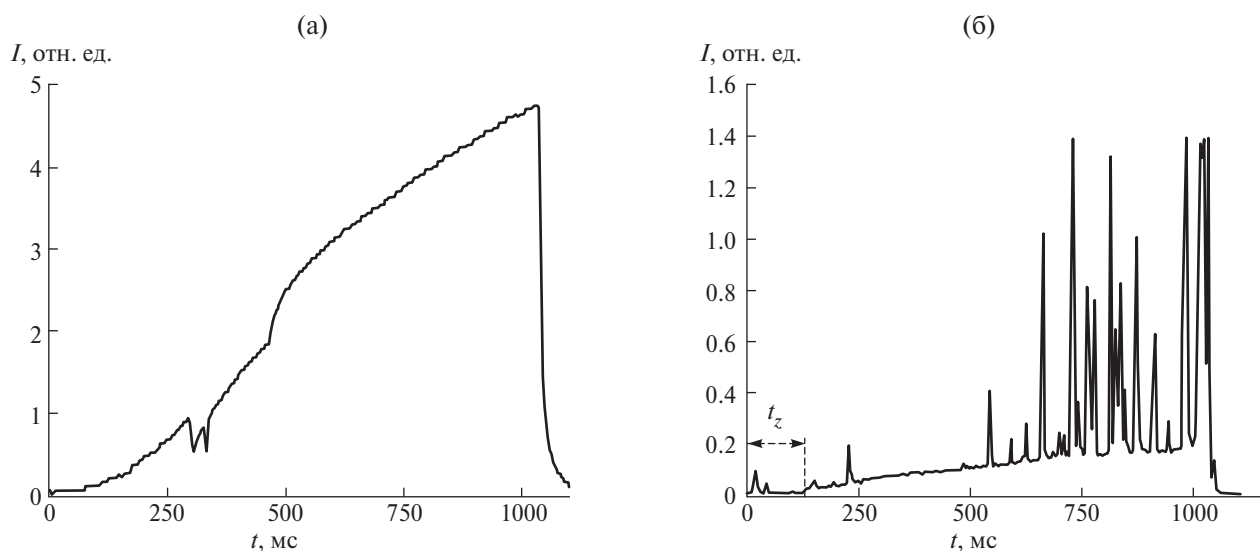


Рис. 2. Типичные осциллограммы зависимости интенсивности свечения образцов антрацита от времени: приповерхностное свечение (а), свечение пламени на расстоянии 1 мм от поверхности образца (б) при лазерном воздействии $\lambda = 808$ нм плотностью мощности $W_e = 130$ Вт/см².

разрешение 1.2 нм, минимальное время экспозиции 10 мкс. Синхронизация запуска лазера 1 и спектрометра 12 осуществляется с помощью генератора 11.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведено измерение кинетических характеристик зажигания микрочастиц антрацита насыпной плотности $\rho = 0.5$ г/см³ во время воздействия лазерного излучения длительностью 1 с на длинах волн $\lambda = 450$ и 808 нм.

В первом случае образец располагался под углом 45° к лазерному лучу и оптической оси измерительного тракта (рис. 1). Типичная осциллограмма, зарегистрированная с помощью фотоумножителя 9 и осциллографа 10 (рис.1) при воздействии излучения с $\lambda = 808$ нм представлены на рис. 2, а.

Измерение времени задержки зажигания t_z проведены в другой геометрии. Поверхность образца располагалась перпендикулярно лучу лазера и параллельно оптической оси измерительного тракта, на 1 мм ниже оси. В этом случае регистрируется свечение пламени, которое появляется после зажигания, что позволяет более корректно определить t_z . Типичная осциллограмма при воздействии излучения с $\lambda = 808$ нм представлена на рис. 2, б. Осциллограммы, полученные с использованием излучения с $\lambda = 450$ нм имеют качественно аналогичный характер.

При определении характеристик зажигания в зависимости от плотности мощности лазерного излучения следует использовать не экспозиционную плотность мощности W_e , а плотность мощности излучения W_p , поглощаемого образцом. Поскольку уголь считается серым телом, то

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

где R — коэффициент отражения образцов соответствующей марки угля.

Было проведено измерение коэффициента отражения образцов антрацита для излучения с $\lambda = 808$ и 450 нм с использованием фотометрического шара, аналогично работам [23, 24]. Для $\lambda = 450$ нм $R = 0.063$, для $\lambda = 808$ нм $R = 0.084$.

Из рис. 2, б видно, что зажигание образцов начинается через определенное время экспозиции t_z , которое далее называем временем задержки зажигания. Как показано в работе [22], время t_z для каменных углей имеет статический характер при фиксированной мощности излучения.

Для антрацита наблюдается аналогичная закономерность. В связи с этим, на каждой фиксированной мощности излучения производились эксперименты до появления пяти вспышек. Далее вычислялось среднее значение t_z и доверительный интервал Δt_z по методу Стьюдента. Аналогичные измерения проводились в широком

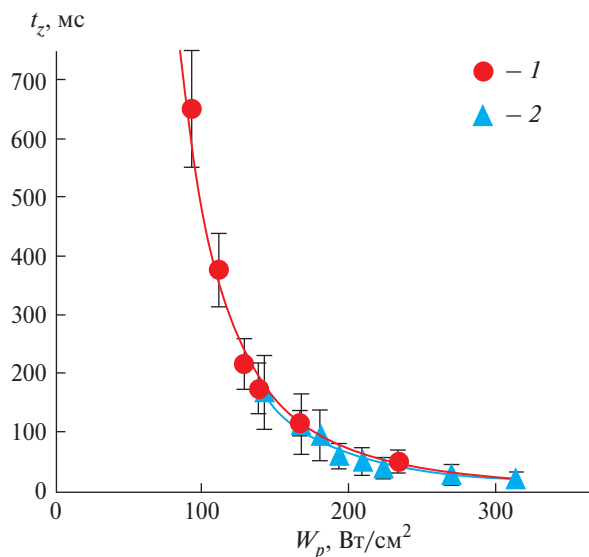
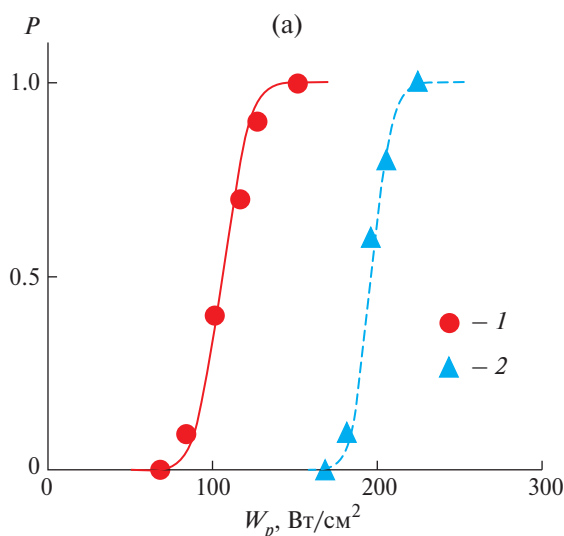


Рис. 3. Зависимость времени задержки зажигания t_z от плотности мощности лазерного излучения W_p , поглощенного образцами антрацита: 1 – $\lambda = 808$ нм; 2 – $\lambda = 450$ нм.

диапазоне мощностей с использованием лазерного излучения с $\lambda = 808$ и 450 нм.

На рис. 3. представлена зависимость времени задержки зажигания t_z с доверительными интервалами Δt_z от плотности мощности лазерного излучения W_p для $\lambda = 808$ и 450 нм. С ростом плотности мощности излучения время t_z монотонно уменьшается, как и для каменных углей [22] при воздействии обоих видов излучения. При совпадающих значениях W_p времена задержки зажигания совпадают в пределах Δt_z для обоих видов излучений.



В следующей серии экспериментов измерялась вероятность зажигания образцов антрацита в зависимости от плотности мощности лазерного излучения с $\lambda = 808$ и 450 нм. При фиксированной плотности мощности облучалось $N = 10$ образцов излучением с длительностью экспозиции 1 с определялось число вспышек n по осциллограммам типа рис. 2, б.

Определяли вероятность зажигания:

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

Эксперимент проводился в широком диапазоне плотностей мощности. Зависимости вероятности зажигания P от плотности мощности излучения W_p , поглощенного образцами антрацита представлены на рис. 4 для обоих видов излучения.

Экспериментальные точки на рис. 4, а аппроксимированы интегралом вероятности

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

где W_{cr} – критическая плотность мощности лазерного излучения, соответствующая 50% вероятности появления вспышки, ΔW – среднеквадратичное отклонение.

Для $\lambda = 450$ нм $W_{cr} \pm \Delta W = 200 \pm 10$ Вт/см², $\lambda = 808$ нм $W_{cr} \pm \Delta W = 110 \pm 13$ Вт/см².

В следующей серии экспериментов производилось измерение спектров свечения об-

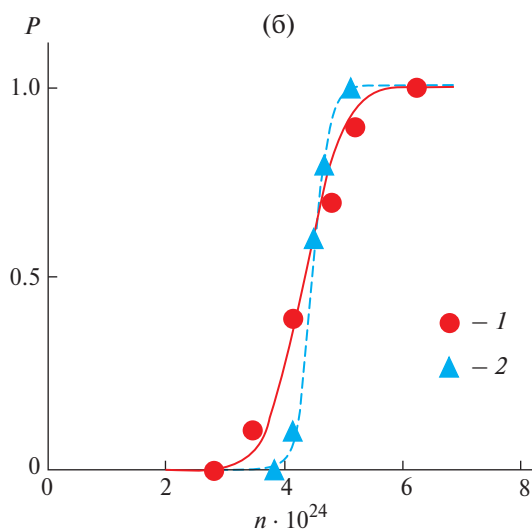


Рис. 4. Зависимости вероятности зажигания P от плотности мощности излучения W_p , поглощенного образцами антрацита (а); зависимости вероятности зажигания P от числа поглощенных фотонов n в единицу времени на единичной площади для образцов антрацита: 1 – $\lambda = 808$ нм; 2 – $\lambda = 450$ нм (б).

разцов антрацита при воздействии излучения с $\lambda = 808$ нм с использованием спектрометра *Optosky ATP2000H* в фиксированные моменты времени от начала облучения.

Некоторые результаты представлены на рис. 5. Время интегрирования спектрометра составляло $t_{\text{exp}} = 100$ мс. На рис. 5, а представлен спектр свечения образца, интегральный по времени в интервале $\Delta t = 0-100$ мс от начала лазерного облучения. На рис. 5, б представлен спектр свечения образца интегральный по времени в интервале $\Delta t = 900-1000$ мс от начала лазерного облучения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При расположении образца под углом 45° к оптической оси измерительного тракта регистрируется суммарное свечение нагретой в результате поглощения лазерного излучения поверхности и приповерхностное свечение пламени, возникающего в результате зажигания образца (рис. 2, а). В отличие от бурого и каменных углей [21, 22] свечение начинается практически сразу после начала облучения, при этом его интенсивность почти всегда увеличивается с увеличением времени облучения. Этот результат позволяет сделать вывод, что у антрацита в данной геометрии преобладает свечение нагретой поверхности, что затрудняет измерение времени задержки зажигания t_z . В связи с этим, время задержки зажигания измерялось в другой геометрии, описанной в предыдущем разделе. Фиксировался момент времени появления пламени над образцом в зависимости от плотности мощности лазерного излучения. Пламя, возникающее при зажигании антрацита имеет характер вспышек и сопровождается сильным искрением, что определяет вид осциллограмм рис. 2, б. Такую же структуру пламени антрацита наблюдали в работе [25] при зажигании образцов импульсами CO_2 -лазера. В отличие от антрацита для каменных углей не наблюдалось искрение при зажигании образцов, а свечение нагретой поверхности до начала зажигания незначительно [22].

Для образцов антрацита насыпной плотности, как и для других углей [21, 22] горение заканчивается вместе с окончанием лазерного облучения, т.е. отсутствует переход к стационарному горению.

Проведем оценку значения критической плотности энергии излучения поглощенного образцами антрацита, затраченной для их зажига-

ния с вероятностью $P = 0.5$ для $\lambda = 450$ и 808 нм по формуле:

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

где W_{cr} и $t_{0.5}$ — критическая плотность поглощенной энергии и время задержки для вероятности зажигания $P = 0.5$ соответственно.

Значение W_{cr} приведены в предыдущем разделе, значения $t_{0.5}$ можно определить из экспериментальных данных для t_z , приведенных на рис. 3 при соответствующих W_{cr} . В результате вычислений получим: для $\lambda = 450$ нм $E_{cr} = 12$ Дж/см², для $\lambda = 808$ нм $E_{cr} = 42$ Дж/см². Из этих результатов следует, что при практическом применении лазерного излучения для зажигания антрацита более экономично использовать излучение с $\lambda = 450$ нм, как и для каменных углей [22].

Проанализируем результаты для зависимости вероятности зажигания P от плотности мощности лазерного излучения W_p поглощенного образцами (рис. 4).

$$W_p = n E_\phi, \quad (5)$$

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

$$E_\phi = hc/\lambda \quad (6)$$

— энергия фотонов, где h — постоянная Планка, c — скорость света, λ — длина волны излучения.

Преобразуем зависимость $P(W_p)$ (рис. 4, а) в зависимость $P(n)$, пользуясь выражениями (5) и (6). Результат представлен на рис. 4, б. Как следует из рис. 4, б зависимость $P(n)$ для обоих видов излучения с учетом среднеквадратичного отклонения ΔW практически совпадают. Аналогичные результаты получены ранее для бурого и каменных углей [21, 22]. Таким образом, при зажигании антрацита в единицу времени поглощается одинаковое число фотонов для обоих видов излучения (рис. 4, б) как и для других углей. Определим общее число фотонов H_{cr} необходимых для нагрева образцов антрацита до температуры воспламенения с вероятностью $P = 0.5$ пользуясь выражением:

$$n_{cr} = E_{cr} / E_\phi = E_{cr} \lambda / (hc). \quad (7)$$

Получили для $\lambda = 450$ нм $n_{cr} = 2.7 \times 10^{19}$ 1/см², для $\lambda = 808$ нм $n_{cr} = 17 \times 10^{19}$ 1/см². Отсюда сле-

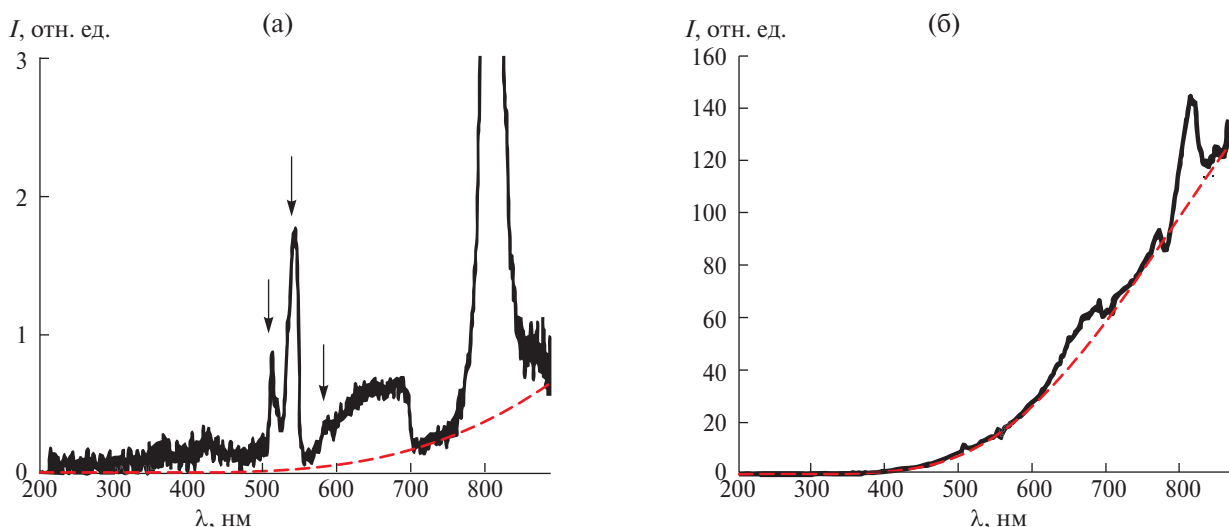


Рис. 5. Спектр свечения образца интегральный по времени в интервале $\Delta t = 0–100$ мс от начала лазерного облучения (а); спектр свечения образца интегральный по времени в интервале $\Delta t = 900–1000$ мс от начала лазерного облучения (б).

дует, что несмотря на то, что в единицу времени поглощается одинаковое число фотонов, нагрев угля до температуры вспышки осуществляется при меньшем числе поглощенных фотонов для излучения с $\lambda = 450$ нм.

Рассмотрим результаты спектральных измерений, представленные на рис. 5. В первом случае измерение производилось вначале (рис. 5, а), а во втором в конце лазерного облучения (рис. 5, б). В обоих случаях можно выделить составляющие с тепловым спектром, которые на рис. 5 показаны пунктиром и связаны со свечением нагретой поверхности и горячих углеродных частиц, вылетающих при воспламенении образцов, как и при импульсном зажигании [18–20]. Как видно из рис. 5, а и б, интенсивность теплового свечения возрастает в течении длительности лазерного излучения. Анализ последних результатов, совместно с рассмотренным выше результатами измерения интегрального по спектру приповерхностного свечения (рис. 2, а) позволяет предполагать, что тепловое свечение связано преимущественно с нагревом поверхности угольных частиц. Измерение спектров теплового свечения с экспозицией 20 мс с временным сдвигом во время облучения позволило после обработки с использованием формулы Планка определить

температуру нагрева поверхности в различные моменты времени. Результат, представленный в табл. 2, качественно коррелирует с нарастанием интенсивности интегрального по спектру свечения на рис. 2, а во временном интервале $\Delta t = 0–1000$ мс.

Кроме тепловой составляющей на рис. 5 наблюдается свечение, связанное с выходом и воспламенением летучих веществ. Измерения показали, что увеличение интенсивности свечения летучих веществ наблюдается во временном интервале $\Delta t = 0–100$ мс. Далее интенсивность свечения летучих веществ незначительно уменьшается во временном интервале $\Delta t = 100–1000$ мс в отличие от теплового свечения, интенсивность которого увеличивается.

Спектры, представленные на рис. 5, позволяют провести идентификацию составляющих, которые дают вклад в свечение летучих веществ. Сплошной спектр в интервале $\Delta\lambda = 300–500$ нм (рис. 5, а) связан с пламенем окиси углерода CO [26]. Аналогичное свечение в данном спектральном интервале наблюдалось при воздействии импульсного излучения ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс) на образцы углей [15–20]. В диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 500–700$ нм наблюдаются полосы свечения,

Таблица 2. Температура поверхности образцов антрацита насыпной плотности в различные моменты времени после начала лазерного излучения с $\lambda = 808$ нм

t , мс	50	100	200	400	600	1000
T , К	1300	1500	1700	1800	1900	2100

ширина которых превышает спектральное разрешение спектрометра (1.2 нм).

Полосы с максимумами при $\lambda = 512$ и 543.3 нм связаны со свечением молекул диуглерода из серии Свана [26]. В полосу с максимумом при $\lambda = 586.7$ нм могут давать вклад свечение линий СО ($\lambda = 574.9; 586.6$ нм), C_2 ($\lambda = 589.9; 595.8$ нм) [26]. Последняя полоса переходит в широкую полосу свечения до 700 нм. Наиболее вероятно, это свечение связано с вращательно-колебательным спектром молекулы воды, который имеет диапазон длин волн $\lambda = 568\text{--}692$ нм 22 линии [26]. Спектральное разрешение нашей аппаратуры не позволяет выделить отдельных линий. Эту полосу свечения мы наблюдали при зажигании углей лазерными импульсами ($\lambda = 1064$ нм, 120 мкс) [15–20]. Интенсивная полоса свечения ($\lambda_{\text{max}} = 808$ нм) связана с рассеянным излучением лазера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате поглощения лазерного излучения происходит нагрев поверхности микрочастиц антрацита с увеличением температуры до $T \geq 2000$ К за время 1 с.

Воспламенение микрочастиц антрацита после начала облучения происходит с задержкой; величина которой уменьшается с ростом плотности облучения. Пламя, возникающее при зажигании микрочастиц антрацита, имеет характер вспышек и сопровождается сильным искрением.

Процесс лазерного зажигания микрочастиц антрацита имеет статистический характер. Это проявляется как в статистике времени задержки зажигания образцов t_z на фиксированной мощности излучения, так и в вероятностном характере критической плотности мощности лазерного излучения W_{cr} , необходимого для зажигания образцов.

Критическая плотность энергии зажигания микрочастиц антрацита для образцов насыпной плотности составляет: для излучения с $\lambda = 450$ нм $E_{cr} = 12$ Дж/см²; для излучения с $\lambda = 808$ нм $E_{cr} = 43$ Дж/см². Следовательно, энергетические затраты для зажигания пылеугольного топлива на основе антрацита меньше при использовании излучения с $\lambda = 450$ нм, чем излучения с $\lambda = 808$ нм.

В спектрах излучения образцов антрацита, возникающего в результате поглощения лазерно-

го излучения, наблюдается свечение, связанное с выходом и воспламенением летучих веществ (пламя СО, свечение возбужденных молекул СО, C_2 и H_2O) и тепловое излучение, связанное преимущественно со свечением нагретой поверхности, а также свечением вылетающих раскаленных углеродных частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей; Н.И. Федоровой за проведение технического анализа углей. Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul L.D., Seeley R.R. // Corrosion. 1991. V. 47. № 2. P. 152–159. <https://doi.org/10.5006/1.3585231>
2. Askarova A.S., Karpenko E.I., Lavrishcheva Y.I., Messerle V.E., Ustimenko A.B. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2007. V. 35. P. 1607 <https://doi.org/10.1109/TPS.2007.910142>
3. Masserle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B., Lavrishchev O.A. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 107. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.001>
4. Туктакиев Г.С., Лайко Л.Л. Способ сжигания пылевидного топлива RU 2557967 C1 // Б.И. 2015. № 21. С. 11
5. Туктакиев Г.С., Лайко Л.Л. Способ сжигания пылевидного топлива RU 2559658 C1 // Б.И. 2015. № 22. С. 11
6. Vartak S.D., Gubba S.R., Narayanan K.L., Sridharan A.K., Maheshwari A, Ristic D., Subramaniyan M. System and method for laser ignition of fuel in a coal-fired burner WO2022/126074 A1 // 2022. P. 37.
7. Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K. // Combustion and Flame. 1994. V. 97. № 1. P. 107–117. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)

8. Глова А.Ф., Лысиков А.Ю., Зверев М.М. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 6. С. 537–540. [Quantum Electron. 2009, vol. 39, no. 6, p. 537–540. <https://doi.org/10.1070/QE2009v039n06ABEH013906>]
9. Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y. // Fuel. 2009. V. 88. № 8. P. 1478–1484. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.009>
10. Boiko V.M., Volan'skii P., Klimkin V.F. // Combust. Explos. Shock. Waves. 1981. V. 17. № 5. P. 545. <https://doi.org/10.1007/BF00798143>
11. Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // Combustion and Flame. 1993. V. 93. № 1–2. P. 19–30. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90081-D](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90081-D)
12. Погодаев В.А. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 1. С. 51–55; [Combustion, Explosion, and Shock Waves. 1984, vol. 20, no. 1, p. 46–50. <https://doi.org/10.1007/BF00749917>].
13. Kuzikovskii A.V., Pogodaev V.A. // Combust. Explos. Shock. Waves. 1977. V. 13. № 5. P. 666. <https://doi.org/10.1007/BF00742231>
14. Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // Combustion and Flame. 1993. V. 94. № 4. P. 349–362. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90119-Ng](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90119-Ng)
15. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 47–49. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16120025> [Russ. J. Phys. Chem. B. 2016, vol. 10, p. 963–965. <https://doi.org/10.1134/S1990793116060154>].
16. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Ковалев Р.Ю., Крафт Я.В., Заостровский А.Н., Гудилин А.В., Исмагилов З.Р. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 2. С. 277–283. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18080039> [Opt. Spectrosc. 2018, vol. 125, p. 293–299. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18080039>].
17. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 6. С. 535–543. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020260> [Chem. Sustain. Dev. 2020, vol. 28, p. 518–526. <https://doi.org/10.15372/CSD2020260>].
18. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 3. С. 442–448. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.03.49073.302-19> [Opt. Spectrosc. 2020, vol. 128, p. 429–435. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20030029>].
19. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Химическая физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 13–21. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030025> [Russ. Phys. Chem. B. 2022, vol. 16, p. 227–235. <https://doi.org/10.1134/S1990793122020026>].
20. Aduiev B.P., Kraft Y.V., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R. // Combustion Science and Technology. 2024. V. 196. № 2. P. 274–288. <https://doi.org/10.1080/00102202.2022.2075699>
21. Aduiev B.P., Belokurov G.M., Liskov I.Yu., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2022. V. 24. № 2. P. 93–101. <https://doi.org/10.18321/ectj1321>
22. Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Лисков И.Ю., Исмагилов З.Р. Зажигание каменных углей лазерами непрерывного действия с длинами волн 450 и 808 нм // ХТТ. 2023. № 4. С. 31–38. <https://doi.org/10.31857/S0023117723040023> [Solid Fuel Chemistry. 2023, vol. 57, no. 3, p. 170–177. <https://doi.org/10.3103/S036152192304002X>].
23. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Зевков А.А., Каленский А.В., Никитин А.П., Лисков И.Ю. // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 9. С. 126–131. [Technical Physics. 2014, vol. 59, no. 9, p. 1387–1392. <https://doi.org/10.1134/S1063784214090023>].
24. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Зевков А.А., Никитин А.П., Нелюбина Н.В., Белокуров Г.М., Каленский А.В. // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 6. С. 60–66. <https://doi.org/10.7868/S0032816215050018> [Instruments and Experimental Techniques. 2015, vol. 58, p. 765–770. <https://doi.org/10.1134/S0020441215050012>].
25. Слюсарский К.В. Исследование процессов термического окисления и зажигания твердых топлив: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2018. 166 с.
26. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров (пер. англ., под ред. Мандельштама С.Л., Аленцева М.Н.). М.: “Издательство иностранной литературы”. 1949. 240 с.

Ignition of Anthracite Microparticles by Continuous Laser Radiation with Wavelengths of 450 and 808 nm

B. P. Aduyev^{1, *}, G. M. Belokurov^{1, *}, I. Y. Liskov^{1, *}, D. R. Nurmukhametov^{1, *}

¹FSBSC The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (FRC CCC SB RAS), Kemerovo, 650000 Russia

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

The energy and spectral-kinetic characteristics of ignition of anthracite microparticle powders with a bulk density of 0.5 g/cm³ were measured when exposed to continuous laser radiation at wavelengths $\lambda = 450$ and 808 nm with an exposure time of 1 second. Ignition delay times were measured depending on the radiation power density and critical values of the ignition energy density of anthracite samples were determined. The energy cost of igniting anthracite for radiation with $\lambda = 450$ nm is less than for radiation with $\lambda = 808$ nm. In the emission spectra of anthracite resulting from the absorption of laser radiation, there is a glow associated with the release and ignition of volatile substances (flame CO, glow of excited molecules CO, C₂ and H₂O) and thermal glow associated mainly with the heated surface of the samples, as well as the flight of incandescent carbon particles.

Keywords: *coal, pulverized coal fuel, laser ignition, combustion*

УДК 546.05

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2024 г. А. А. Свиныхова^{1,*}, С. А. Янковский^{1,**}, А. Д. Мисюкова^{1,***}, А. Я. Пак^{1,****}

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

*e-mail: aag109@tpu.ru

**e-mail: jankovsky@tpu.ru

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

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

Поступила в редакцию 30.09.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Приведены результаты получения карбида титана безвакуумным электродуговым методом с применением различного рода биоуглерода, полученного классическим пиролизом отходов биомассы, таких как цедра мандарина, цедра помело, банановая кожура, скорлупа кедровых орехов, скорлупа грецких орехов. Анализ рентгеновских дифрактограмм синтезированных материалов показал повторяемость эксперимента с получением дифракционных максимумов, указывающих на формирование кубической структуры карбида титана. Анализ термического окисления полученных порошков показал, что до 1000°C процесс протекает достаточно медленно, но с повышением температуры скорость окисления существенно увеличивается. Установлено, что при термическом нагреве в окислительной среде масса исследуемых порошков карбида титана, полученных с использованием различных видов углерода, увеличивается, что подтверждает термогравиметрический анализ.

Ключевые слова: карбид титана, биоуглерод, рентгеновская дифрактограмма, пиролиз, биомасса

DOI: 10.31857/S0023117724030073 EDN: NBYDRG

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературная керамика является одним из перспективных направлений современного материаловедения, так как у промышленности растет спрос на материалы, способные выдерживать критические температуры, высокие нагрузки и использование в агрессивных средах. Один из представителей высокотемпературной керамики – карбид титана (TiC). TiC обладает большим спектром уникальных свойств, таких как жаропрочность, тугоплавкость, высокая твердость, коррозионная стойкость, каталитическая активность и химическая инертность [1]. Карбид титана широко применяется в различных отраслях современной промышленности. Например, для изготовления конструкционной керамики, в фотокатализе, для изготовления конденсаторов с высокой плотностью энергии [2–7]. Одним из методов очистки воздуха от CO₂ является использование селективных газовых фильтров, которые изготавливают с применением карбида титана [8].

Для получения TiC используют источник титана (чистый титан, оксид титана, титановая руда) и источник углерода, в качестве которого может применяться биоуглерод. Карбид титана, синтезированный с использованием биоуглерода, имеет различные конфигурации углеродных матриц за счет того, что исходный углерод был получен из широкого круга биологического материала. Каждый вид биоуглерода, в свою очередь, имеет уникальную структуру и сохраняет ее при взаимодействии с титаном.

Как правило, углерод получают путем пиролиза биомассы, которая представляет собой биологический материал, полученный прямо или косвенно, путем фотосинтеза, чаще всего из растений или других материалов природного происхождения. Пиролиз – один из наиболее перспективных и широко используемых методов среди других термохимических процессов [9–12], представляет собой термическое разложение биомассы в среде высоких температур (600–800°C) при отсутствии кислорода.

На эффективность процесса пиролиза и качество получаемого углерода влияют несколько факторов: температура, скорость нагрева, размер частиц загружаемой в реактор биомассы, конфигурация реактора и время пребывания материала внутри реактора [13–17]. Эти факторы определяют удобство получения углерода из биомассы методом пиролиза, так как с помощью изменения температуры и скорости нагрева процесс можно регулировать. В зависимости от времени пребывания биомассы в реакторе процесс пиролиза можно классифицировать на медленный, быстрый и мгновенный [18].

Для производства углеродных материалов наиболее подходящим методом является медленный пиролиз, так как он имеет высокий выход твердой фазы в отличие от быстрого пиролиза [19, 20]. Медленный пиролиз характеризуется скоростью нагрева до 30°С/мин при температуре 400–800°С. Время пребывания сырья в реакторе в данном случае составляет от 10 до 60 мин. Это способствует образованию твердофазных продуктов, тогда как при быстром пиролизе основным продуктом на выходе является газовая фаза [21].

Температура, при которой происходит процесс пиролиза, также играет немаловажную роль. Согласно исследованиям, при температуре пиролиза ниже 300°С эффективность конверсии биомассы ниже 20%, тогда как при пиролизе в диапазоне температур 300–800°С эффективность составляет 90% от общей массы загружаемого в реактор сырья [16, 17].

Широкое использование лигноцеллюлозной биомассы для получения углерода связано с ее контролируемой структурой, низкой стоимостью и распространенностью [22]. О распространенности биомассы в мире можно судить по тому, что в год во всем мире производится порядка 100 млрд т отходов биомассы [23].

Такой лигноцеллюлозный материал, как кожура банана, цедра мандарина, цедра помело, скорлупа кедрового и грецкого орехов, характеризуется высоким содержанием лигнина, углеводов, что говорит о высокой реакционной способности углерода, получаемого из этого материала [24].

Карбид титана может быть получен такими способами, как карботермическое восстановление, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электровзрыв проводников, методы лазерной абляции и различные плазмен-

ные методы [4–6] и [25–27]. Все методы синтеза предполагают наличие инертной среды для исключения окисления продукта синтеза. Однако наличие инертной среды обеспечивается с помощью вакуумного оборудования (герметичный реактор, каскады вакуумных насосов, баллоны с инертным газом), что усложняет технологию, увеличивая время подготовки к эксперименту, а также увеличивая энергоемкость процесса синтеза. Использование безвакуумного электродугового метода предотвращает окисление продукта синтеза за счет активной генерации защитной атмосферы, состоящей из СО и СО₂. В процессе горения дугового разряда происходит эродирование графита с анода на катод. Углерод реагирует с кислородом воздуха и, создавая защитную атмосферу, препятствует попаданию кислорода воздуха в реакционную зону.

Цель работы – исследование возможностей использования биомассы в качестве источника углерода для безвакуумного электродугового синтеза карбида титана.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования были выполнены на лабораторном электродуговом стенде. Источник постоянного тока – выпрямительно-инверторный преобразователь с рабочим током до 200 А. Основные элементы стенда – графитовые электроды. Графитовый анод был выполнен в форме стержня диаметром 8 мм, катод в форме полого цилиндра высотой 30 мм и диаметром 20 мм. Инициация электрического разряда осуществлялась касанием анода о катод и поддерживалась путем отведения анода от катода на ~0.5 мм. Регистрация электрических параметров осуществлялась цифровым двухканальным осциллографом *Rigol 1052 E*.

Для подготовки смеси прекурсоров был использован коммерческий порошок титана с размером частиц от 5 до 20 мкм и чистотой не менее 99% (“Редкий металл”), а также биоуглерод, являющийся продуктом парового пиролиза биологических растительных отходов.

Для получения биоуглерода использовалась навеска каждого образца биомассы: цедра мандарина, цедра помело, кожура банана, высушенного до сухого состояния, а также измельченная скорлупа кедровых и грецких орехов. Каждую навеску с образцом биомассы взвешивали на аналитических весах *VIBRA HT-224RCE* и поме-

шали в термостойкий стальной контейнер (масса каждой навески составляла 300 ± 2 г). Термостойкий стальной контейнер с одним образцом биомассы помещался в муфельную печь марки ПМ-1400. К термостойкому стальному контейнеру подводился патрубок для отвода газов, отвод газов осуществлялся через вентиляционную шахту. Нагрев температуры в печи осуществлялся со скоростью $20 \pm 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до достижения заданного значения (600°C) время выдержки составляло 1 ч, далее поддержание температуры останавливалось, и терморегулируемая печь охлаждалась естественным путем до комнатной температуры. Полученный углерод извлекался, выполнялось его взвешивание. Подобные манипуляции повторялись для каждой исследуемой навески биомассы. Далее полученные образцы углерода дополнительно измельчались на лабораторной мельнице LM-1000 ("Stegler"), после измельчения углеродные порошки просеивались через сито 80 мкм.

Технический анализ биомассы и углерода, полученного из нее, выполнялся в соответствии с общепринятыми стандартами (калорийность ISO 1928: 2009 "Solid mineral fuel. Determination of gross calorific value and calculation of net calorific value", зольность ISO 1171: 2010 "Solid mineral fuels – Determination of ash, влажность ISO 589: 2008 "Hard coal – Determination of total moisture", выход летучих ISO 562: 2010 "Hard coal and coke – Determination of volatile matter").

Порошки титана и углерода были взяты в стехиометрическом соотношении и гомогенизировались в шаровой вибрационной мельнице (*Retsch MM 500 nano*) в течение 20 мин при частоте 20 Гц. После гомогенизации смесь исходных реагентов (1 г) помещали в графитовый катод и воздействовали электродуговой плазмой в течение 30 с при силе тока 150 А. После высокотемпературного воздействия продукт синтеза изымали из графитового электрода и проводили анализы.

Рентгенофазовый анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра *Shimadzu XRD 7000* с-излучения ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$).

Анализ термической конверсии образцов был выполнен с помощью дифференциального-термического анализатора *Netsch STA 449 F3 Jupiter*. Исследования проводились при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в корундовом тигле с перфорированной крышкой до температуры 1000°C с целью полного его термического разложения в окисли-

тельной среде (воздух). Образец массой ~ 20 мг распределялся ровным слоем по дну тигля и помещался в поток окислительной среды. Скорость газового потока составляла 150 мл/мин. Все эксперименты проводились в условиях атмосферного давления. Сравнительная оценка параметров процесса термического разложения синтезированных материалов проводилась на основании физических величин (температура, время и скорость процесса), вычисленных графическим методом с помощью ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривых.

Растровая электронная микроскопия была выполнена с помощью электронных микроскопов *Hitachi TM 3000* и *Tescan Vega SBU 3*.

Анализ процессов окисления осуществляли на экспериментальной установке, основными элементами которой являлись: камера сгорания в виде терморегулируемой печи ПМ-1400 с цифровым регулятором температуры (погрешность измерений $\pm 1-3^\circ\text{C}$) объемом 0.012 м^3 ; высокоскоростная видеокамера *FASTCAM S41* с форматом изображения 1024×1024 пикселей, частотой съемки – 105 кадр/с; платформа координатного механизма, предназначенного для ввода в печь насыпки исследуемого образца с погрешностью перемещения в пространстве менее 1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением экспериментов выполнен технический анализ исходной биомассы и биоуглерода, полученного из нее. В первую очередь определены следующие параметры: теплота сгорания, влажность, зольность, выход летучих веществ. Результаты технического анализа приведены в табл. 1.

Технический анализ исходной биомассы показал, что все образцы имеют высокий выход летучих веществ и достаточно низкую зольность кроме образца банановой кожуры. Теплота сгорания биомассы для применения ее в энергетических целях является достаточно низкой, кроме образца кедровой скорлупы.

Термическая конверсия биомассы привела к существенному росту теплоты сгорания практически для всех образцов кроме образца банановой кожуры. Углерод, полученный из отходов пищевой промышленности после термической конверсии, становится более энергетически пригодным продуктом, но в нашем случае мы его рассматриваем в качестве компоненты к ис-

Таблица 1. Технические характеристики исходных компонент биомассы и биоуглерода, полученного из нее

Виды биомассы и биоуглерода	A^d	W^a	V^{daf}	Q
	мас. %			МДж/кг
Цедра мандарина	2.7	5	79.56	15.27
Цедра помело	2.63	5	80.13	15.86
Кожура банана	12.98	5	71.86	16.05
Кедровая скорлупа	7.63	1.59	80.15	20.39
Скорлупа грецкого ореха	1.1	3.7	69.3	17.8
Углерод из цедры мандарина	6.45	1.25	17.61	26.33
Углерод из цедры помело	7.89	1.2	18.2	25.92
Углерод из кожуры банана	32.04	3	24.09	18.17
Углерод из скорлупы кедрового ореха	2.1	2	14.3	31.6
Углерод из скорлупы грецкого ореха	3.9	1.7	13.6	32.7

W^a — влажность исследовавшихся топлив; A^d — зольность исследовавшихся топлив; V^{daf} — выход летучих веществ исследовавшихся топлив; Q — теплота сгорания исследовавшихся топлив.

ходному порошку для формирования карбида титана.

Далее была выполнена растровая электронная микроскопия образцов биоуглерода с целью подтверждения пористой структуры, необходимой для дальнейшего эффективного смешивания с коммерческим порошком титана.

Результаты электронной микроскопии биоуглерода приведены на рис. 1, анализ которого позволяет сделать вывод, что несмотря на схожее происхождение цитрусовых, структура углерода существенно отличается друг от друга. Структура углерода из банановой кожуры имеет вид разрушенной пористой структуры в виде отдельных сложных остроугольных частиц. Углерод, полученный из скорлупы орехов, имеет мелкую пористую структуру с более округлыми и гладкими формами по сравнению с углеродным материалом, полученным из цедры цитрусовых и кожуры банана.

Далее для определения процессов окисления карбидов титана на воздухе был выполнен термогравиметрический анализ до температуры 1000°C. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Из анализа рис. 2, а можно сделать следующие выводы: температура начала окисления карбида титана, полученного с применением углерода из кожуры банана составила ~484°C, полученного из углерода скорлупы кедровых орехов ~51°C, из мандариновой цедры ~521°C, из скорлупы грецкого ореха ~526°C, из цедры помело ~564°C. Процесс окисления карбидов

титана (рис. 2, б) происходит с существенным выделением энергии в интервале набора массы, пик максимального выделения энергии практически у всех образцов находится в диапазоне температур 820–830°C, для карбида титана с применением углерода из цедры помело и кожуры банана наблюдается максимальный пик выделения энергии — 7.7 и 7.6 Вт/г соответственно. Стоит отметить, что процесс окисления карбида титана, синтезированного безвакуумным электродуговым методом, протекает с существенным выделением энергии в диапазоне достаточно высоких температур. Данные ДСК рис. 2, в) позволяют установить, что максимальная скорость окисления, синтезированного на основе углерода, полученного из биомассы, протекала в интервале температур ~600–800°C. Изменение (увеличение) массы образцов свидетельствует об увеличении ее в широком диапазоне масс от — 11.4 до 34.7%, в зависимости от изменений вида углеродной составляющей.

Анализ результатов экспериментальных исследований позволяет сделать вывод, что синтезированные образцы карбида титана обладают высокой окислительной стойкостью, что может быть связано с наличием углеродной матрицы и оксидной пленки, предотвращающей процессы окисления самого карбида. Параметры процесса окисления полученных карбидов титана протекают с увеличением массы (в окислительной среде) в пределах 11–35% и последующей стабилизацией массы при температурах выше 800°C. Подобные процессы окисления наблюдаются в работах других авторов, исследующих подобные материалы, но полученные отличными от нашего метода способами [28, 29].

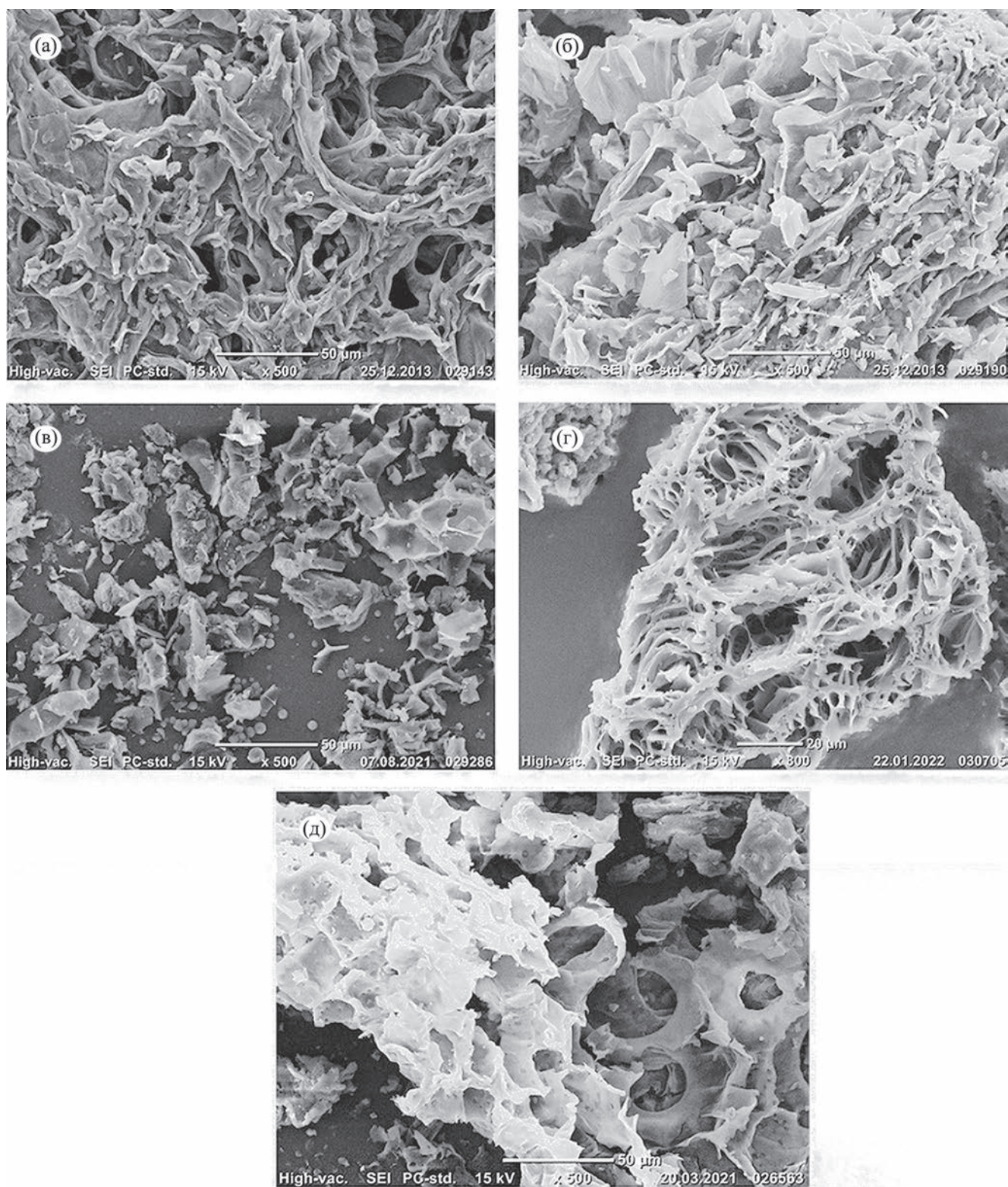


Рис. 1. Результаты растровой электронной микроскопии углеродного остатка, полученного термической конверсией исходной биомассы: (а) углерод из цедры мандарина; (б) углерод из цедры помело; (в) углерод из кожуры банана; (г) углерод из скорлупы кедрового ореха; (д) углерод из скорлупы грецкого ореха.

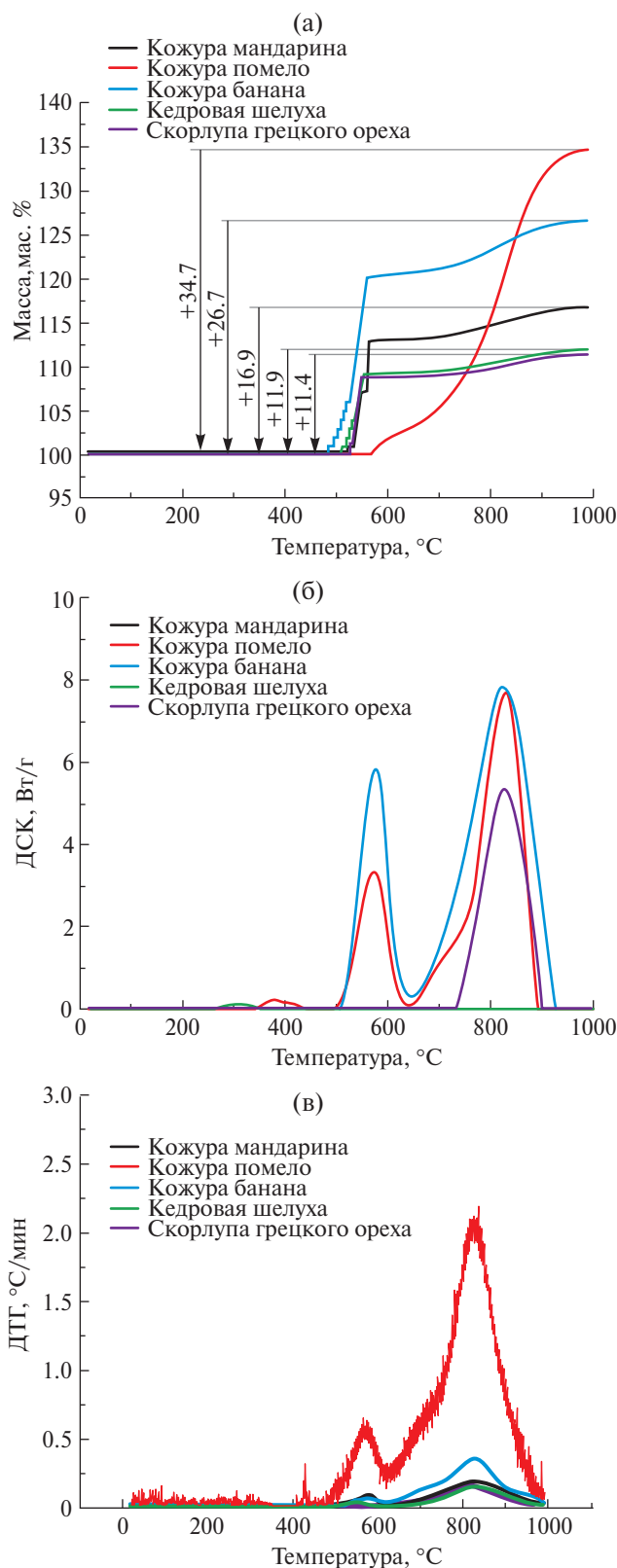


Рис. 2. Данные ТГ (а), ДСК (б), ДТГ (в) для процесса окисления исследуемых образцов TiC, полученных с добавлением углерода из биомассы (среда – воздух, 100 мл/мин, скорость нагрева 10°C/мин, температурный интервал от 100 до 1000°C).

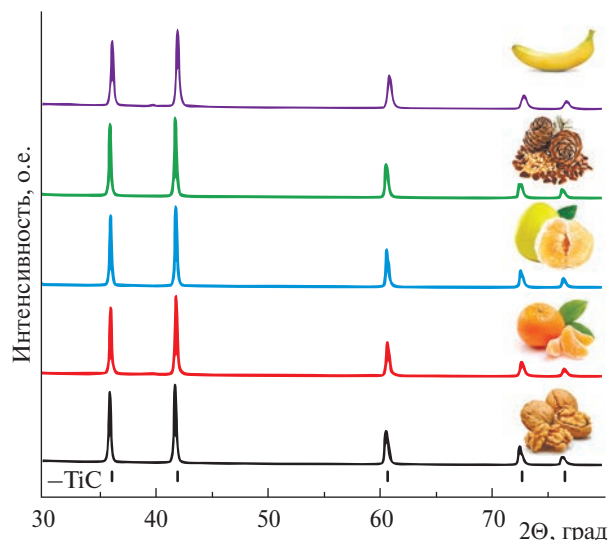


Рис. 3. Результаты рентгеновской дифрактометрии продуктов синтеза карбида титана.

С целью подтверждения формирования кубической фазы карбида титана был выполнен рентгенофазовый анализ исследуемых образцов.

На рис. 3 приведены результаты рентгеновской дифрактометрии.

По данным количественного рентгенофазового анализа во всех продуктах синтеза главной фазой идентифицируется кубическая фаза карбида титана с кубической решеткой типа NaCl и параметром решетки $a = 0.432$ нм. По дифрактограмме наблюдается тенденция к повторяемости эксперимента и отсутствие примесных фаз.

Далее выполнены исследования процессов термического окисления в экспериментальной установке с установлением времени начала окисления навесок карбида титана, полученного с использованием различного биоуглеродного сырья методом плазменной дуговой инициации. Исследование выполнялось в несколько этапов: в терморегулируемой печи задавалась необходимая температура нагрева (от 600 до 800°C), отклонения температуры воздуха в ней не превышало $\pm 2^\circ\text{C}$. Навеска с порошком карбида титана помещалась на держатель с координатным механизмом, ход которого калибровался по заданным координатам относительно центра печи. Видеофиксация процессов начала окисления до полного свечения всей навески с порошком карбида титана для каждого исследуемого материала выполнялась одновременно с началом движения держателя. Временем на-

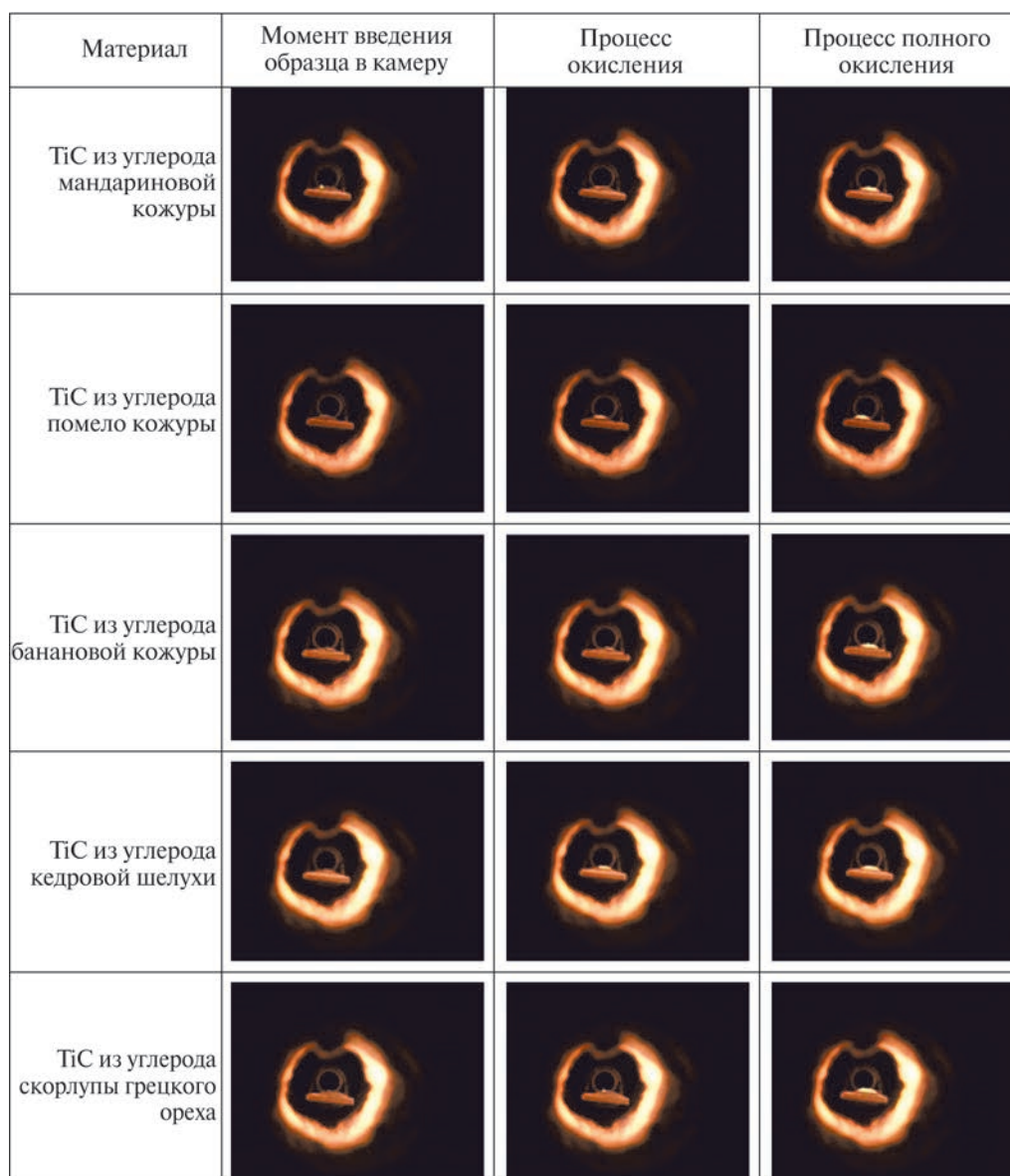


Рис. 4. Типичные изображения высокоскоростной видеосъемки процесса окисления и горения исследуемых образцов карбидов титана.

чала окисления порошка карбида титана считалось время от момента входа навески в фокус камеры до появления на поверхности гранулы свечения, соответствующего началу процесса термического разложения.

Типичные кадры высокоскоростной видеосъемки процесса окисления порошков в широком диапазоне температур приведены на рис.4.

Результаты исследования процессов окисления при лучистом нагреве приведены в табл. 2. Анализ результатов экспериментальных исследований процессов окисления порошков исследуемых

образцов карбидов титана, полученного с применением различных видов биоуглерода в электродуговой плазме постоянного тока, показал, что с увеличением температуры воздействия на продукт синтеза до 1000°C в окислительной среде процесс начала окисления существенно интенсифицируется, например образец с углеродом из цедры мандарина в 3.7 раза, образец с углеродом из цедры помело в 6 раз, из банановой кожуры в 3.5 раза, с углеродом кедровой скорлупы 5.9 раз, с углеродом из скорлупы грецкого ореха в 5.5 раз. В результате наблюдается прирост массы остатка после его извлечения из печи. С увеличением температуры до 1200°C скорость окисления

Таблица 2. Результаты исследований процессов воспламенения и горения навесок карбида титана, полученного с применением различных видов биоуглерода

Образец	Температура, °C	Скорость окисления карбида титана, с	Масса до термического воздействия, мг	Масса после термического воздействия, мг	Увеличение массы окисленного образца, мг
TiC (углерод из цедры мандарина)	800	14.066	0.1006	0.1058	0.0052
	1000	3.825	0.0993	0.0998	0.0005
	1200	0.378	0.1084	0.1175	0.0091
TiC (углерод из цедры помело)	800	14.046	0.1017	0.1029	0.0012
	1000	2.329	0.1004	0.1013	0.0009
	1200	0.896	0.102	0.0857	−0.0163
TiC (углерод из кожуры банана)	800	14.252	0.1015	0.1141	0.0126
	1000	4.077	0.1006	0.105	0.0044
	1200	0.630	0.1006	0.0827	−0.0179
TiC (углерод из кедровой скорлупы)	800	17.29	0.1000	0.1011	0.0011
	1000	2.912	0.1026	0.1089	0.0063
	1200	0.434	0.1035	0.1023	−0.0012
TiC (углерод из скорлупы грецкого ореха)	800	18.276	0.1006	0.1025	0.0019
	1000	3.314	0.1001	0.1032	0.0031
	1200	0.280	0.1052	0.1023	−0.0029

продуктов синтеза увеличивается по сравнению с температурой в печи, равной 1000°C, более чем в 6 раз для материалов, полученных с углеродом из кедровой скорлупы и банановой кожуры, более чем в 10 раз для материалов с углеродом из цедры мандарина и скорлупы грецкого ореха, а для материала, полученного с применением углерода из цедры помело, скорость воспламенения увеличилась всего в 2.6 раза. Также из аналитических данных, приведенных в табл. 2, видно, что с увеличением температуры в печи более 1000°C наблюдается незначительное снижение массы окисленного остатка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований по получению карбида титана с применением биоуглерода, полученного из лигноцеллюлозной биомассы, безвакуумным электродуговым методом показали, что окисление данных карбидов осуществляется с существенным увеличением массы образцов, что говорит об их высокой термостойкости. Установлено, что максимальный прирост в массе показал образец карбида титана, полученный с применением биоуглерода из цедры помело и кожуры банана, среднее увеличение массы показал образец с углеродом из цедры мандарина, минимальные значения показали материалы с использованием биоуглерода из скорлупы кедровых и грецких орехов. При помещении полученных продуктов синтеза в высо-

котемпературную среду процесс окисления протекает существенно быстрее при температурах более 1000°C с увеличением массы окисленного остатка. При повышении температуры более 1200°C скорость окисления увеличивается, но прирост массы не наблюдается (исключая образец карбида титана, полученного с применением биоуглерода из цедры мандарина).

Технология получения ультратугоплавких материалов на основе карбида титана безвакуумным электродуговым методом позволяет использовать в качестве источника углерода лигноцеллюлозную биомассу, подверженную термической конверсии. Полученные продукты синтеза имеют высокую термическую стойкость до 1000°C. Полученные результаты исследования подтверждают высокоэффективный способ утилизации отходов пищевой промышленности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках программы развития Томского политехнического университета (модернизация систем регистрации электрических параметров электродугового лабораторного стенда).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 21-79-10030.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gusev A.I. // Russian Chemical Reviews. 2020. V. 71. № 6. P. 439–463.
<https://doi.org/10.1070/rc2002v071n06abeh000721>
2. Syamsai R., Kollu P., Kwan Jeong S., and Nirmala Grace A. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 16. P. 13119–13126.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.07.003>
3. Luo Y., Yang C., Tian Y. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 450. P. 227694.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227694>
4. Dong Q., Huang M., Guo C., Yu G., and Wu M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 5. P. 3206–3214.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.09.217>
5. Ghidui M., Lukatskaya M.R., Zhao M.-Q., Gogotsi Y., and Barsoum M.W. // Nature. 2014. V. 516.
<https://doi.org/10.1038/nature13970>
6. Lin S.Y. and Zhang X. // J. Power Sources. 2015. V. 294. P. 354–359.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.06.082>
7. Ghosh S., Ranjan P., Kumaar A., Sarathi R., and Ramaprabhu S. // J Alloys Compd. 2019, vol. 794, p. 645–653.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.04.299>
8. Kunkel C., Viñ F., Ramírez P.J., Rodríguez J.A., and Illas F. // J. Phys. Chem. 2018. V. 123. P. 7567–7576.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12227>
9. Amutio M., Lopez G., Aguado R., Bilbao J., and Olazar M. // Energy and Fuels. 2012. V. 26. № 2. P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1021/EF201662X>
10. Zhang Z., Li Yi., Luo L., et al. // Renew Energy. 2023. V. 202. P. 154–171.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2022.11.072>
11. Vuppaladadiyam A., Vuppaladadiyam S., Awasthi A. et al. // Bioresour Technol. 2022. V. 364.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.128087>
12. Blesa M.J., Miranda J.L., Moliner R., et al. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2003. V. 70. № 2. P. 665–677.
[https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(03\)00047-0](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(03)00047-0)
13. Hilaluddin S., Mondal Sh. Rakhshit et al. // Bioresour Technol. 2023. V. 376.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2023.128910>
14. Tintner J., Preimesberger Ch., Pfeifer Ch. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 46. P. 15613–15619.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04094>
15. Zhang L., Li S., Li K., and Zhu X. // Energy Convers Manag. 2018, V. 166. P. 260–267.
<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.04.002>
16. Singh S. and Srivastava S. // Procedia Comput. Sci. 2020. V. 173. P. 272–280.
<https://doi.org/10.1016/J.PROCS.2020.06.032>
17. Cheng J., Hu S.C., Sun G.T., Geng Z.C., and Zhu M.Q. // Ind. Crops Prod. 2021. V. 170. P. 113690.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2021.113690>
18. Adelawon B.O., Latinwo G.K., Eboibi B.E., Agbede O.O., and Agarry S.E. // Chem. Eng. Comm. 2021. V. 209, № 9. P. 1246–1276.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1957851>
19. Yu S., Wang L., Li Q., Zhang Y., and Zhou H. // Materials Today Sustainability. 2022. V. 19. P. 100209.
<https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2022.100209>
20. Wang S., Dai G., Yang H., and Luo Z. // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 62. P. 33–86.
<https://doi.org/10.1016/J.PECS.2017.05.004>
21. Demirbaş A. and Arin G. // Energy Sources. 2010. V. 24. № 5. P. 471–482.
<https://doi.org/10.1080/00908310252889979>
22. Cao Z., Hu Sh., Yu J., et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 5.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108245>
23. Sheldon R.A. // Green Chemistry. 2014. V. 16. № 3. P. 950–963. <https://doi.org/10.1039/C3GC41935E>
24. Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. // Front Mater. 2014. V. 1.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2014.00029>
25. Rasaki S.A., Zhang B., Anbalgam K., Thomas T., and Yang M. // Progress in Solid State Chemistry. 2018. V. 50. P. 1–15.
<https://doi.org/10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2018.05.001>
26. Cho D., Hoon Park J., Jeong Y., and Lak Joo Y. // Ceram Int. 2015. V. 41. № 9. P. 10974–10979.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.05.041>
27. De Bonis A., Santagata A., Galasso A., Laurita A., and Teghil R. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 489. P. 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.078>
28. Li J., Ye J. // Int. J. Refract Met. Hard. Mater. 2023. V. 115. № 106215.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106215>
29. Zhang C., Loganathan A., Boesl B., Agarwal A. // Coatings. 2017. V. 7.
<https://doi.org/10.3390/coatings7080111>

Electric Arc Synthesis of Titanium Carbide Using Carbon Obtained from Thermal Conversion of Waste from the Power Industry

A. A. Svinukhova^{1, *}, S. A. Yankovsky^{1, **}, A. D. Misyukova^{1, ***}, A. Ya. Pak^{1, ****}

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

^{*}*e-mail: aag109@tpu.ru*

^{**}*e-mail: jankovsky@tpu.ru*

^{***}*e-mail: adm14@tpu.ru*

^{****}*e-mail: ayapak@tpu.ru*

The work presents for the first time the results of obtaining titanium carbide using a vacuum-free electric arc method using various types of biocarbon obtained by classical pyrolysis of biomass waste, such as tangerine peel, pomelo peel, banana peel, pine nut shells, walnut shells. Analysis of X-ray diffraction patterns of the synthesized materials showed the repeatability of the experiment with the receipt of diffraction maxima indicating the formation of a cubic structure of titanium carbide. An analysis of the thermal oxidation of the resulting powders showed that up to a thousand degrees the process proceeds quite slowly, but with increasing temperature the oxidation rate increases significantly. It has been established that during thermal heating in an oxidizing environment, the mass of the studied titanium carbide powders obtained using various types of carbon increases, which is confirmed by thermogravimetric analysis.

Keywords: *titanium carbide, biocarbon, X-ray diffraction pattern, pyrolysis, biomass*

УДК 662.7

АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ НИТРАТОМ ЖЕЛЕЗА И ОТХОДАМИ МЕТАЛЛОПРОКАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2024 г. М. К. Шуатаев^{1, *}, А. Ж. Калтаев^{1, **}, К. Б. Ларионов^{1, 2, ***}

¹ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

²ФГБОУ ВО Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, 650000 Россия

*e-mail: mks11@tpu.ru

**e-mail: azk2@tpu.ru

***e-mail: laryk070@gmail.com

Поступила в редакцию: 26.10.2023 г.

После доработки: 14.11.2023 г.

Принята к публикации: 20.12.2023 г.

Исследовано влияние отходов металлопрокатного производства и нитрата железа на характеристики процесса слоевого сжигания каменного угля. В качестве твердого топлива использован каменный уголь марки Т. Металлическую окалину и нитрат железа вводили в состав топлива методом механического смешения. Согласно данным *XRD*, в металлической окалине были идентифицированы фазы оксидов железа Fe_3O_4 и марганца Mn_3O_4 . Характеристики процесса горения исследуемых образцов изучали с помощью высокоскоростной видеосъемки с применением камеры сгорания при температуре греющей среды 700°C . Также было проведено масштабирование процесса активируемого слоевого горения угля с применением твердотопливного котельного агрегата. Экспериментально установлено, что использование металлической окалины и нитрата железа приводит к повышению реакционной способности топлива, о чем свидетельствует снижение времени задержки зажигания. За счет интенсификации процесса горения были снижены топливный недожог и концентрация образующегося СО в составе газофазных продуктов горения.

Ключевые слова: каменный уголь, металлическая окалина, нитрат железа, зажигание и горение, активация, реакционная способность, топливный недожог, газофазные соединения

DOI: 10.31857/S0023117724030085 EDN: NBVCOR

ВВЕДЕНИЕ

Уголь играет важную роль в мировой экономике, поскольку является ключевым энергоносителем, обеспечивающим основные объемы генерации электрической энергии [1]. Однако его использование также остается одним из крупнейших источников эмиссии парниковых газов и других сопутствующих технологических проблем [2].

Проблемы, связанные с экологическими и технологическими аспектами, возникающие при широком использовании угольных энергоресурсов, требуют особого внимания и разработки новых технологических подходов для их использования в энергетике. Одним из потенциальных способов эффективного преобразования угля является его каталитическое сжигание [3–4].

К настоящему времени в области каталитического сжигания угля существует множество исследований. В работах [5–7] было установлено,

что оксиды металлов (такие как Fe_2O_3 , CeO_2 , ZnO и CuO) положительно влияют на процесс термического преобразования угля, что проявлялось в увеличении скорости реакции окисления с повышением удельного выделения количества тепла. Также было обнаружено, что добавки Fe_2O_3 , CaO и MnO_2 могут ускорять процесс окисления каменного угля и антрацита с эффективным преобразованием их горючей части до CO_2 [6, 8]. Механизм каталитической активации процесса горения органических топлив связан с циклом окисления и восстановления оксидов [7, 9]. Таким образом, катализатор (оксид металла) играет роль агента, обеспечивающий адсорбцию и десорбцию окислителя, что в свою очередь повышает перенос адсорбированного кислорода к углероду и способствует выгоранию выделяющихся летучих соединений и углеродного остатка.

Авторы работ [10–12] установили, что использование отходов металлопрокатных производств (металлической окалины) может способствовать

повышению реакционности способности углей, что выражается в увеличении максимальной скорости реакции процесса окисления. В том числе использование металлической окалины позволяет снизить концентрацию оксида азота, образующегося в процессе горения угля [10].

Также в качестве активирующих добавок могут быть использованы прекурсоры оксидов металлов в виде нитратов, карбонатов, ацетатов и сульфатов металлов [13, 14]. Основным эффектом использования прекурсоров оксидов металлов является усиление их активирующего действия за счет двухстадийного механизма горения угля [14], который связан с разложением соли и выделением соответствующих газофазных продуктов (стадия 1) и последующим образованием оксида металла (стадия 2). Ранее [14] нами было установлено, что нитраты (на примере нитрата железа), в отличие от других видов солей, сильнее влияют на изменение характера процесса окисления углей. Прежде всего это связано с тем, что нитраты имеют сравнительно низкую температуру разложения [14] и участия на ранней стадии процесса горения угля образующихся оксидов азота NO и NO_2 .

Таким образом, прекурсоры в случае их комбинирования с оксидами металлов (например, металлической окалиной) могут оказывать усиливающее воздействие на активирующие свойства добавки, как на стадии зажигания угля, так и для последующего процесса горения.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния активирующих добавок, выполненных на основе отходов металлопрокатного производства (металлической окалины) и предшественников оксидов металлов (нитрат железа) на реакционную способность каменного угля.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве образца твердого топлива был использован каменный уголь марки Т Алардинского месторождения Кемеровской области. Предварительно образец (с размером фракции $d = 5\text{--}10$ мм) подвергался измельчению в барабанной мельнице в течение 8 ч с соотношением массы мелющих тел к материалу 1 : 1. Далее измельченный образец подвергался фракционированию на ситах с размером ячеек менее 80 мкм.

Технические характеристики (влажность W^a , зольность A^d , выход летучих веществ V^{daf} и теплота сгорания Q_i^r) были определены с помощью стандартных методик: ГОСТ Р 52911-2013 “Определение общей влаги”, ГОСТ Р 55660-2013 “Определение выхода летучих веществ” и ГОСТ 147-2013 “Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания”. Элементный состав (C, H, N, S) был определен с помощью анализатора элементного состава *vario MICRO cube (Elementar, Германия)*. Распределение частиц по размерам было определено с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц *Analysette 22 (Fritsch, Германия)*. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Исследуемый образец угля характеризуется сравнительно высоким содержанием зольного остатка (12.3 мас. %) и теплотой сгорания (27.4 МДж/кг) при относительно низком значении летучих веществ (14.5 мас. %). Такие свойства, как правило, присущи углям с высокой степенью метаморфизма [15].

В качестве активирующих добавок были использованы порошок металлопрокатного производства (металлическая окалина) и нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в количестве 3.5 и 1.5 мас. % соответственно. Нитрат был использован в качестве дополнительного источника окисления для активации процессов зажигания и ранней стадии горения угля [14, 16, 17]. Также для сравнения был подготовлен топливный состав, содержащий 5 мас. % металлической окалины. Обозначение исследуемых составов топлив: исходный образец

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемого образца каменного угля

Характеристика	Значение
Влажность W^a , мас. %	2.2
Зольность A^d , мас. %	12.7
Летучие вещества V^{daf} , мас. %	13.8
Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	27.6
Распределение частиц по размерам, мкм	
X_{10}	5.9
X_{50}	25.7
X_{90}	64.8
Элементный состав ^d , мас. %	
C	70.8
H	3.0
N	0.2
S	0.3
O	12.8

каменного угля — УК, образец каменного угля, модифицированный металлической окалиной — УК/Ме и образец каменного угля, модифицированный металлической окалиной и нитратом железа — УК/Ме/Fe.

Образец металлической окалины был получен с предприятия “Уральский металлургический завод” (г. Екатеринбург, Россия) и представляет из себя дисперсный порошок, образующийся на внешней поверхности плит, листов и профилей, при их производстве путем горячей прокатки. Распределение частиц по размерам металлической окалины, которое было определено с применением лазерного дифракционного анализатора частиц *Analysette 22 (Fritsch, Германия)*, характеризовалось мономодальной кривой со средним размером частиц 20.4 мкм (X_{10} — 2.7 мкм, X_{50} — 14.9 мкм и X_{90} — 51.4 мкм). Рентгенофазовый анализ, выполненный с помощью рентгеновского дифрактометра *Shimadzu XRD 7000s* (CuK_α -излучение), показал присутствие в окалине фаз оксидов железа и марганца.

Введение добавок в состав образца каменного угля осуществлялось механическим методом с

использованием шаровой мельницы без использования мелющих тел. Для исходного образца угля была осуществлена аналогичная процедура подготовки.

Исследование процессов зажигания и горения было выполнено с помощью экспериментального стенда, описание и принципиальная схема которого представлена в работах [14, 17].

При проведении эксперимента температура греющей среды в камере сгорания составляла $T_g = 700^\circ\text{C}$, масса топливной навески 0.1 ± 0.01 г. В качестве оценки изменения реакционной способности был выбран параметр — время задержки зажигания, продолжительность которого определялось по данным скоростной видеосъемки. Временем задержки зажигания считался интервал времени от момента, когда держатель с топливной навеской входил в фокус камеры, до начала видимого свечения поверхности топлива, что соответствовало началу процесса горения.

Газофазные продукты (CO , CO_2 и NO_x), образующиеся в процессе горения, проходили через трубку из камеры сгорания и анализировались с помощью поточного газоанализатора *Tecm-203 (БОНЭР, Россия)*. Расход газов через газоанализатор составлял 0.4 л/мин. Время опроса датчиков составляло 3 с. Процесс горения считался завершенным по прекращению образования газофазных продуктов в виде CO и CO_2 . Далее зольный остаток удалялся с металлической подложки и охлаждался в керамическом тигле.

После окончания эксперимента газоанализатор и печь продувались воздухом для обеспечения точности измерений. Также с целью повышения точности для каждого образца было проведено не менее семи экспериментов в одинаковых условиях.

Топливный недожог, содержащийся в зольном остатке, был определен с помощью муфельной печи при температуре 900°C в среде воздуха в течение 3 ч. Перед определением топливного недожога, зольный остаток выдерживался в сушильном шкафу при температуре 105°C для удаления внешней влаги, которая составляла 1–2 мас. %.

Также в работе было проведено масштабирование процесса активируемого горения в твердотопливном водогрейном котельном агрегате слоевого типа “*Прометей ЭКО*” (Сибэнерготерм,

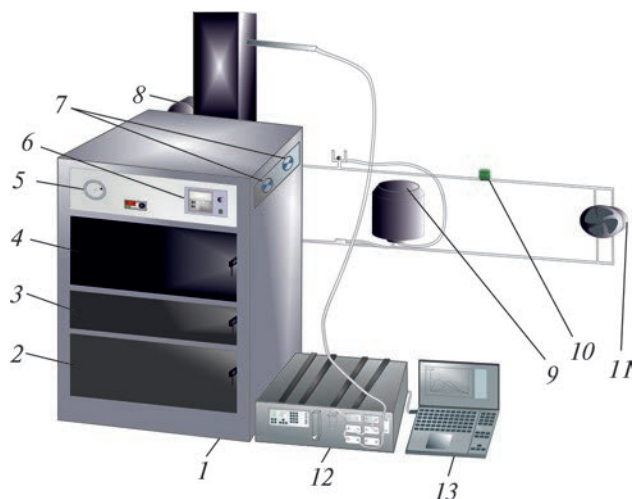


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда исследования слоевого процесса сжигания твердых топлив: 1 — котельный агрегат со слоевым способом сжигания, 2 — дверца зольной камеры, 3 — дверца чистки камеры горения, 4 — загрузочная дверца, 5 — капиллярный термометр, 6 — частотный регулятор, 7 — регуляторы первичного и вторичного воздуха, 8 — дымосос, 9 — расширительный бак, 10 — насос для циркуляции теплоносителя, 11 — потребитель тепла (тепловой вентилятор), 12 — поточный газоанализатор продуктов сгорания, 13 — персональный компьютер для сбора и обработки данных поточного газоанализатора.

Таблица 2. Технические характеристики котельного агрегата

Рабочее давление, бар	3.0
Объем бункера, л	170
КПД, %	93
Мощность (мин./ном.), кВт	14.3–30.0
Высота, мм	1610
Ширина, мм	680
Глубина, мм	945
Диаметр дымового патрубка, мм	150
Объем воды, л	106
Основное топливо	Дрова/Уголь
Рабочая производительность дымососа, м ³ /ч	200
Частота вращения электродвигателя дымососа, об./мин	2800

Россия) мощностью 30 кВт. Принципиальная схема экспериментального стенда приведена на рис. 1. В табл. 2 представлены технические характеристики котельного агрегата.

Методика проведения эксперимента включала несколько этапов. Предварительно приводился в действие дымосос, производительность которого регулировалась электродвигателем с помощью частотного преобразователя. Для обеспечения непрерывного присоса воздуха на всех этапах проведения эксперимента были открыты все регулирующие шиберы котельного агрегата.

Образец твердого топлива массой 2 ± 0.03 кг помещался на колосник через верхнюю камеру, выполняющую функцию топливного бункера. Далее с помощью газовой горелки осуществлялся розжиг угля.

В качестве теплоносителя была использована низкотемпературная жидкость (антифриз), используемая для работы теплообменного устройства (теплого вентилятора).

Анализ влияния используемых активирующих добавок проводился на основании данных о составе газофазных продуктов сгорания (CO , CO_2 , NO_x), регистрируемых с помощью поточного газоанализатора *Тест-203* (БОНЭР, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена гистограмма, отражающая значения времени задержки зажигания τ_i исследуемых образцов при температуре греющей среды $T_g = 700^\circ\text{C}$.

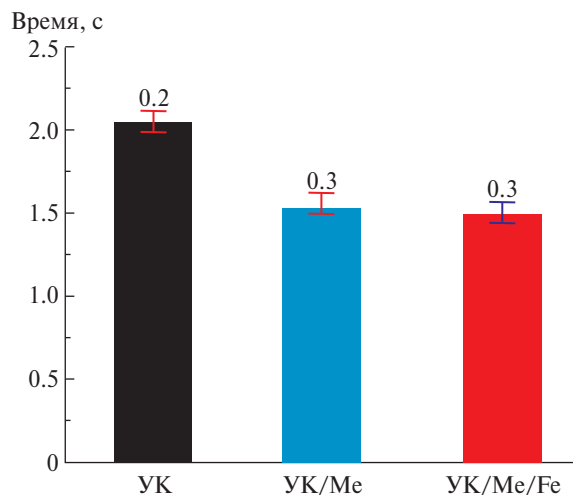


Рис. 2. Время задержки зажигания τ_i исследуемых образцов при температуре греющей среды $T_g = 700^\circ\text{C}$. Значения вычислены по данным высокоскоростной видеосъемки.

Активирующие добавки способствуют увеличению реакционной способности топлива, что выражено в сокращении времени задержки зажигания τ_i в среднем на 46%. При этом наибольшее изменение параметра τ_i наблюдается для образца угля, модифицированного нитратом железа и металлической окалиной (УК/Ме/Fe).

Изменение реакционной способности за счет использования активирующих добавок, в частности металлической окалины, вероятнее всего связано с ее каталитической активацией при нагреве. По данным *XRD*-анализа состав окалины определяется оксидом железа и марганца, обладающих высокими каталитическими свойствами, активирующих процесс горения. Формы кислорода, активированные на поверхности оксидов металлов, характеризуются высокой подвижностью и способностью окислять углеродистый субстрат. Так, взаимодействие оксидов металлов и углеродного материала сопровождается переносом электронной плотности, что способствует дополнительной активации окисленного субстрата. Также добавим, что металлы имеют более высокое значение теплопроводности (55–80 Вт/(м К)) [18] по сравнению с твердым органическим топливом (0.134 Вт/(м К)) [19]. В работе [20] сообщается, что интенсификация процесса окисления топлива железосодержащим порошком в том числе может быть связана не только с их составом, но и с различием морфологических и текстурных характеристиках частиц окалины относительно топлива, которые имеют более высокую удельную

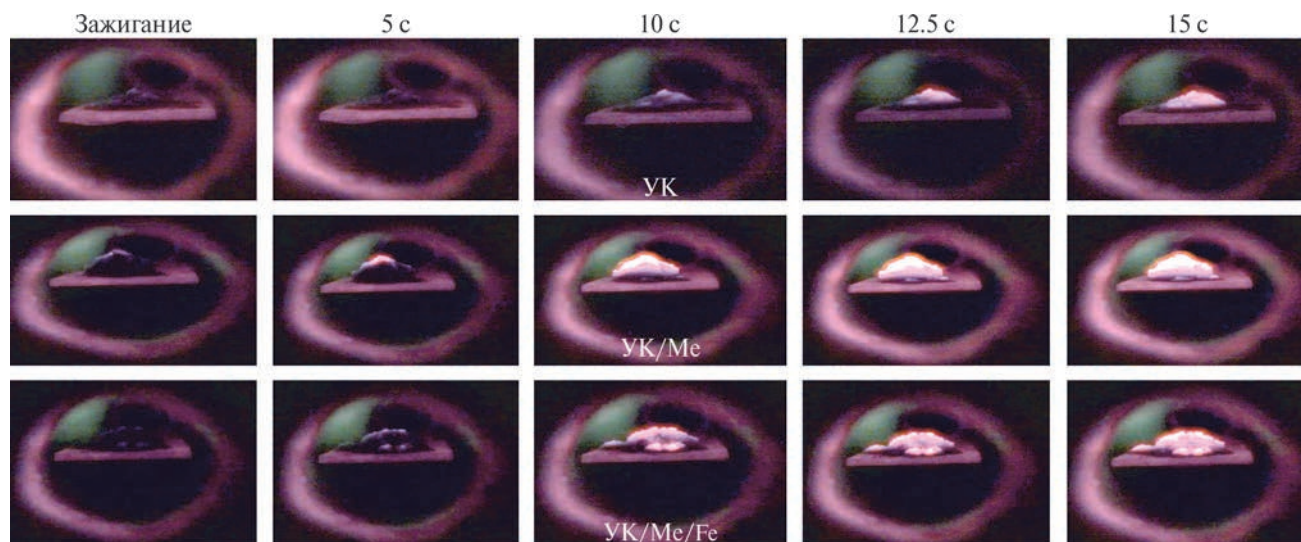


Рис. 3. Кадры высокоскоростной видеосъемки процессов зажигания и последующего горения исследуемых образцов. Температура греющей среды $T_g = 700^\circ\text{C}$, масса навески 0.1 г.

поверхность и пористость. Таким образом образец, содержащий окалину, характеризуется более быстрым прогревом топливного состава, что положительно отражается на кинетике процесса окисления и следственно приводит к сокращению времени задержки зажигания (рис. 2).

В свою очередь каталитическое действие нитрата железа заключается в том, что он усиливает активацию реакции окисления угля при более низких температурах, увеличивая эффективность процесса сжигания. Нитрат железа может вступать в реакцию с углем, выделяя оксид азота (NO_x) в процессе горения. Оксид азота, вместе с кислородом воздуха, способствует окислению и горению угля.

На рис. 3 представлены типичные кадры высокоскоростной видеосъемки процесса горения исследуемых образцов при $T_g = 700^\circ\text{C}$. Зажигание исходного образца (УК) происходит на поверхности навески без ярко выраженной локальной зоны и видимого пламени. Это обусловлено низким содержанием летучих соединений (табл. 1). Также отметим, что перед зажиганием предшествуют несколько стадий, связанных с нагревом топлива, испарением влаги и разрушением частиц топлива, что приводит к выделению летучих соединений. После зажигания образцов, во время их нахождения в камере сгорания, происходит распространение фронта горения, начиная с поверхности и последующим продвижением к центру навески. Это проявляется в увеличении

интенсивности свечения и, соответственно, повышении температуры.

Значения временных интервалов нагрева, зажигания и распространения фронта горения (скорости горения) являются отличительными для аналогичных процессов модифицированных образцов. Для модифицированных образцов отмечается более раннее зажигание (рис. 2) и увеличение скорости горения на начальной стадии процесса (временной интервал от момента зажигания 0–10 с), что проявляется в более интенсивном свечении топливной навески и распространении фронта горения. В основном это объясняется увеличением площади контакта между частицами топлива и каталитически активной частью добавки в виде оксидов металлов, что способствует более эффективному поступлению окислителя к углеродному субстрату и, следовательно, ускоряет процесс окисления.

По результатам прокаливания зольного остатка исследуемых образцов, полученных после их сжигания в камере сгорания, количество образующегося топливного недожога для исходного образца угля (УК) составило 3.4 мас. %. Для модифицированных образцов УК/Ме и УК/Ме/Fe – 1.3 и 1.4 мас. % соответственно. Снижение топливного недожога для модифицированных образцов может быть связано с каталитической активацией переноса кислорода в процессе горения топлива, а также развитием пористой структуры частиц топлива при интенсификации высвобождения летучих со-

единений и разложения нитрата железа (в случае образца УК/Ме/Fe).

На рис. 4 представлены зависимости изменения концентраций, образующихся газофазных продуктов сгорания (CO , CO_2 и NO_x) исследуемых образцов твердого топлива при температуре греющей среды ($T_g = 700^\circ\text{C}$).

Горение исследуемых образцов сопровождается образованием оксида углерода, что связано с неполным его окислением. Использование активирующих добавок способствует существенному уменьшению концентрации CO в газофазных продуктах сгорания (рис. 4, а). Оксиды металлов активируют процесс окисления, а их предшественник (нитрат железа) выступает в качестве дополнительного источника окислительной среды в виде образующегося NO_x [21], как основного газофазного продукта термического разложения нитратов [22]. Таким образом на ранней стадии горения образца, модифицированного нитратом железа, прослеживается более интенсивный характер выделения NO_x , что обусловлено разложением используемой добавки (рис. 4, в).

Также отметим, что для модифицированных образцов, несмотря на снижение количества горючей части топлива, наблюдаются сравнительно высокие значения максимальных концентраций образующегося CO_2 (рис. 4, б). Данный эффект связан с интенсификацией окисления CO и топливного недожога в результате участия каталитически активных металлов.

Образование NO_x (включая и образец УК/Ме/Fe) связано с вовлечением молекулярного азота из воздуха и окислением топливного азота (табл. 1). Последний вносит ключевой вклад в формирование образующегося NO_x при горении исследуемых образцов. При этом использование оксидов металлов (в частности, для образца УК/Ме) приводят к существенному снижению количества, образующегося NO_x , что также находится в согласии с данными авторов других работ [11, 23]. Данный эффект обусловлен ингибированием конверсии топливного азота. Также известно [24], что NO может подвергаться, как каталитическому, так и некаталитическому восстановлению при взаимодействии углерода и образующегося при его сгорании CO . Рядом научных групп [25–28] было обнаружено, что Fe и его оксиды в процессе каталитического сжигания твердого топлива играют ключевую роль в

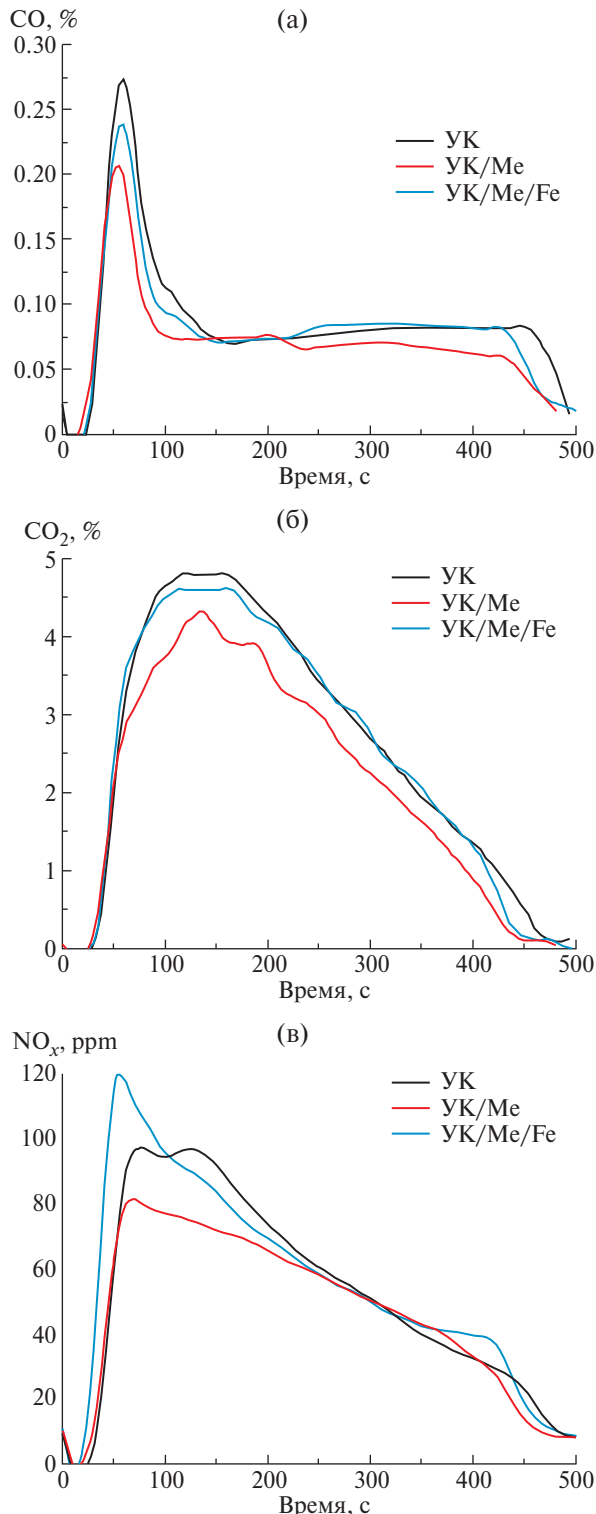


Рис. 4. Графики выхода дымовых газов при сгорании на топливной навеске при температуре греющей среды $T_g = 700^\circ\text{C}$ (CO (а), CO_2 (б), NO_x (в)).

восстановлении NO за счет переноса кислорода к углеродной поверхности и активации реакции $\text{C}-\text{NO}$ и $\text{NO}-\text{CO}$.

Таблица 3. Относительные значения подынтегральных площадей, характеризующие выделение газофазных соединений (CO , CO_2 и NO_x) для исходных ($S^{\text{CO}}_{\text{исх}}$ и $S^{\text{NO}_x}_{\text{исх}}$) и модифицированных ($S^{\text{CO}}_{\text{мод}}$ и $S^{\text{NO}_x}_{\text{мод}}$) образцов

Образец	$S^{\text{CO}}_{\text{мод}}/S^{\text{CO}}_{\text{исх}}$	$S^{\text{NO}_x}_{\text{мод}}/S^{\text{NO}_x}_{\text{исх}}$
УК/Ме	0.67	0.62
УК/Ме/Fe	0.78	1.04

В табл. 3 представлены относительные значения подынтегральных площадей, вычисленных по данным анализа газофазных соединений (CO и NO_x), образующихся в процессе горения исходного и модифицированных образцов в твердоотопливном котельном агрегате слоевого типа.

Для образцов, модифицированных активирующими добавками, наблюдается значительное уменьшение выделения общего количества CO . Несмотря на то, что наибольший эффект по снижению количества топливного недожога и сравнительно сопоставимого изменения реакционной способности (рис. 2) был получен для образца УК/Ме/Fe, наименьшее количество образующегося CO прослеживается в случае использования металлической окалины (образец УК/Ме). Вероятнее всего это может быть связано в количественном увеличении доли оксидов металлов в составе угля и их вклада в каталитическую активацию процесса горения.

Использование металлической окалины (образец УК/Ме) также способствует значительному снижению выделения NO_x , что находится в согласии с данными, представленными на рис. 4. В свою очередь для образца УК/Ме/Fe процесс горения сопровождался с образованием дополнительного количества оксида азота, который связан с разложением нитрата железа на ранней стадии горения угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияния отходов металлопрокатного производства (металлической окалины) и предшественников оксидов металлов (нитрат железа) на активацию процесса горения каменного угля. Добавки были нанесены методом механического смешения в количестве 5 мас. %. Нитрат железа был использован в качестве дополнительного компонента к металлической окалине (в количестве 1.5 мас. % от общей массы образцы) для усиления активирующих свойств добавки. Исследование процесса горения было выполнено с использованием экспериментального стенда сжигания твердого топлива с высокоскоростной видеосъемкой и

твердотопливного котельного агрегата со слоевым способом сжигания.

Установлено, что использование активирующих добавок приводит к повышению реакционной способности каменного угля, что было выражено в сокращении времени задержки зажигания (в среднем на 46%) и скорости распространения фронта горения.

Помимо повышения реакционной способности твердых топлив, применение активирующих добавок способствует снижению образующегося топливного недожога и более глубокого окисления CO до CO_2 . Аналогичная тенденция в части уменьшения эмиссии CO была установлена также при проведении исследования процесса активируемого горения каменного угля на твердоотопливном котельном агрегате.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FZES-2024-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. URL: <https://www.iea.org/energy-system/fossil-fuels/coal> (Дата обращения 09.10.2023).
2. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/greenhouse-gas-emissions-from-energy-data-explorer> (Дата обращения 09.10.2023).
3. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. // Catal. Today. 1999. V. 47. № 1–4. P. 339.
4. Simonov A.D., Fedorov N.A., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., et al. // Catal. Ind. 2013. V. 5. № 1. P. 42.
5. Xuzhong G., Guo Zh., Wang Zh. // Combustion and Flame 2010. V.157. № 2. P. 351.
6. Ma B.G., Li X.G., Xu L., Wang K., Wang X.G. // Thermochimica Acta. 2006. V. 445. №. 1. P. 19.
7. Yin K., Zhou Y.M., Yao Q.Z., Fang C., Zhang Z.W. //

- Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2012. V. 106. № 2. P. 369.
8. Zou C., Wen L., Zhang S., Bai C., Yin G. // Fuel Process Technol. 2014. V. 119. P. 136.
 9. Cheng J., Zhou F., Xuan X., Liu J., et al. // Fuel. 2017. V. 187. P. 398.
 10. Zhang H., Dou B., Li J., Zhao L., Wu K. // J. Energy Inst. 2020. V. 93. P. 2526.
 11. Lei Z., Liu M., Yan J., Chun T. et al. // Fuel. 2021. V. 289. P. 119779.
 12. Zou C., Zhao J. // J. Energy Inst. 2017. V. 90. P. 797.
 13. Larionov K.B., Berezikov N., Kaltaev A.Zh. Gorshkov A.S. // Coke Chem. 2022. V. 65. P. 167.
 14. Larionov K.B., Mishakov I.V., Slyusarskiy K.V., Tsibulskiy S.A., Tabakaev R.B., Bauman Y.I., Vedyagin A.A., Nalivaiko A.Y., Gromov A.A. et al. // Fuel Process. Technol. 2021. V. 213. P. 106706.
 15. Wang C., Lei M., Yan W., Wang S., Jia L. // Energy and fuels. 2011. V. 25. № 10. P. 4333.
 16. Gubin A.V., Kaltaev A.Z., Gorshkov A.S., Matveeva A.A., Larionov K.B. // Coke Chem. 2023. V. 66. № 5. P. 237.
 17. Larionov K.B., Kaltaev A.Z., Berezikov N.I. et al. // Combust. Sci. Technol. 2022. P. 1.
 18. Carvill J. Mechanical engineer's data handbook. Butterworth-Heinemann, 1994. 342 p.
 19. Kuznetsov G.V., Malyshev D.Y., Syrodoy S.V. et al. // Combust. Sci. Technol. 2022. V. 194. P. 1003.
 20. Wiwik S Watanabe, Dong-Ke Zhang. // Fuel Process. Technol. 2001. V. 74. P. 145
 21. Wang Y., Wang J., Chen H., Yao M., Li Y. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 294.
 22. Richardson H.W. Copper Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002. 30 p.
 23. Yanguang Ch., Guo Zh., Wang Zhi. // Fuel Proc. Technol. 2009. V. 90. № 7–8. P. 933.
 24. Larionov K.B., Gromov A.A. // Intern. J. Coal Science & Technology. 2019. V. 6. № 1. P. 37.
 25. Sun J., Zhao B., Su Y. // Energy. 2019. V. 185. P. 229.
 26. Müller C.R., Bohn C.D., Song Q., Scott S.A, and Dennis J.S. // Chem. Engng J. 2011. V. 166. № 3. P. 1052.
 27. Yang N., Yu J., Dou J., Tahmasebi A. et al. // Fuel Process. Technol. 2016. V. 152. P. 102.
 28. Fennell P.S., Dennis J.S., Hayhurst A.N. // Energy & Fuels. 2011. V. 25. № 4. P. 1510.

Activation of the Process of Layer Combustion of Bitter Coal with Iron Nitrate and Waste of Metal Rolling Production

M. K. Shuataev^{1,*}, A. Zh. Kaltaev^{1,}, K. B. Larionov^{1,2,***}**

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

²Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, 650000 Russia

*e-mail: mks11@tpu.ru

**e-mail: azk2@tpu.ru

***e-mail: laryk070@gmail.com

The influence of metal-rolling production waste and iron nitrate on the characteristics of the process of layer combustion of coal is investigated. As a solid fuel, coal of the T grade was used. Metal scale and iron nitrate were introduced into the fuel by mechanical mixing. According to XRD data, phases of iron oxides Fe_3O_4 and manganese Mn_3O_4 were identified in the metal scale. The characteristics of the combustion process of the studied samples were studied using high-speed video with the use of a combustion chamber at a heating medium temperature of 700°C. Combustion Also, the process of activated layer combustion coal was scaled using a solid fuel boiler unit. It has been experimentally established that the use of metal scale and iron nitrate leads to an increase in the reactivity of the fuel, as evidenced by a decrease in the ignition delay time. Due to the intensification of the combustion process, the fuel underburning and the concentration of CO formed in the composition of gas-phase combustion products were reduced.

Keywords: coal, metal scale, iron nitrate, ignition and combustion, activation, reactivity, fuel underburning, gas-phase compound

УДК 665.71

БИОМАРКЕРЫ НЕФТИ: ОСНОВНЫЕ ТИПЫ, ЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2024 г. Э. Р. Бабаев^{1,*}, В. М. Фарзалиев^{1,**}, П. Ш. Мамедова^{1,***}, И. Г. Аюбов^{2,****},
Ф. Г. Жагфаров^{3,*****}, В. А. Адигозалова^{4,*****}, Э. М. Мовсумзаде^{5,*****},
А. Л. Лапидус^{6,*****}

¹Институт химии присадок им. акад. А.М. Гулиева Министерства науки и образования Азербайджана,
Баку, 2062 Азербайджан

²Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства науки и образования
Азербайджана, 30 Баку, Азербайджан

³РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

⁴Азербайджанская государственная академия физической культуры и спорта Министерства науки
и образования Азербайджана, 98 Баку, Азербайджан

⁵ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия

⁶ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)
Москва, 119991 Россия

*e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

**e-mail: aki05@mail.ru

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

****e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

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

*****e-mail: Vkar22@yandex.ru

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

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

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 26.03.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Новейшие достижения современной химии предоставляют ученым-экологам способность идентифицировать и отслеживать разлитых остатков нефти в различных средах. Соединения, обычно используемые для идентификации источника разлитой нефти, называются биомаркерами, они универсальны в сырой нефти и нефтепродуктах и, как правило, более устойчивы к атмосферным воздействиям окружающей среды, чем большинство других составляющих нефтей. Распределение биомаркерных соединений уникально для каждой нефти. Индексы “отпечатков пальцев”, рассчитанные на основе нефтяных отпечатков, обеспечивают стабильный и полезный инструмент для определения соответствия или несоответствия различных остатков нефти, присутствующих в некоторых образцах окружающей среды. В представленной работе освещены основные биомаркеры нефти, их роль в процессах изучения нефти и ее месторождений, а также показаны результаты собственных исследований авторов статьи.

Ключевые слова: нефть, нефтяные месторождения, биомаркеры, происхождение нефти, гопаны, стераны, при-
стан, фитан

DOI: 10.31857/S0023117724030095 EDN: NBUGWX

Биологические маркеры (биомаркеры) представляют собой обнаруживаемые в нефти, битуме, горных породах сложные органические соединения, производные веществ, продуцированных живыми организмами. Обычно это полициклические углеводороды, но иногда они включают также гетероэлементы. Биомаркеры обычно демонстрируют небольшие изменения в структуре молекул по сравнению с их родитель-

скими органическими молекулами в живых организмах [1, 2]. Биомаркеры можно обнаружить в небольших количествах (на уровне частей на миллион) в присутствии широкого спектра других типов нефтяных углеводородов с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС). По сравнению с другими углеводородными группами нефти, такими как алканы и большинство ароматических соединений, био-

маркеры более устойчивы к разложению в окружающей среде.

Биомаркеры играли важную роль в разведке и добыче углеводородов на протяжении большей части последней половины XX столетия [3]. Их эволюцию можно проследить до развития аналитических методов, которые начали становиться коммерчески доступными в конце 1960-х—начале 1970-х гг. Эти методы, основанные на газовой хроматографии и масс-спектрометрии, позволили разделить и идентифицировать постоянно растущее число биомаркеров, ожидающих определения. Разработки в этой области продолжаются и по сей день и дают возможность продемонстрировать присутствие углеводородов в диапазоне до C120 в сырой нефти и широкого спектра полярных соединений, содержащих атомы O, S и/или N. Не все из этих соединений могут быть подлинными биомаркерами, которые можно проследить до функционализированного предшественника, встречающегося в живой системе, но они все же могут предоставить информацию, полезную для разгадки происхождения и истории сырой нефти. Биомаркеры могут предоставить информацию о природе источника, зрелости, условиях отложения, биodeградации, геологическом возрасте и путях миграции. Этот тип информации полезен для геологоразведчиков, когда он получен из сырой нефти, поскольку тогда он позволяет установить природу нефтематеринской породы и разработать структуру нефтяной системы. Кроме того, отпечатки биомаркеров предоставляют важную информацию, используемую при корреляциях нефть/нефть и нефть/материнская порода. В этой работе описаны основные семейства биомаркеров сырой нефти. Преимущества оценки соединений-биомаркеров нефти заключаются в том, что эти соединения устойчивы к обычным процессам выветривания (таким как биоразложение) и типичным процессам переработки нефти. В результате их хроматографические профили пиков обеспечивают важный “отпечаток пальца” исходного сырого сырья, предоставляя важные и зачастую убедительные доказательства при идентификации источника. Химический анализ биомаркеров дает информацию, имеющую большое значение для экологических судебно-медицинских исследований с точки зрения определения источника разлитой нефти, дифференциации и корреляции нефти, а также мониторинга процесса разложения и состояния выветривания нефти в самых разных условиях. Этот анализ может быть использован для более точной характеристики углеводородов в следу-

ющих ситуациях: 1) идентификация источников загрязнения в почве, воде и нефти; 2) идентификация источников разливов нефти на море; 3) детальная характеристика воздействий нефти на основе источника сырой нефти; 4) установление приблизительного графика разлива или выброса дизельного топлива и мазута [4].

Накопление экономических объемов нефти (нефти и/или газа) в недрах требует, чтобы во времени и пространстве присутствовали несколько основных геологических элементов и процессов. Исходные породы генерируют и вытесняют нефть, когда осадочному органическому веществу передается достаточная тепловая энергия для разрыва химических связей. Этот нагрев обычно вызывается заглублением вскрышных пород. После вытеснения нефть мигрирует либо по разломам, либо по высокопроницаемым пластам. Скопления образуются только тогда, когда пласты с высокой пористостью (породы-коллекторы) загружены мигрирующей нефтью и дальнейшая миграция нефти невозможна. Эти нефтяные ловушки образуются только тогда, когда геологические движения приводят к возникновению топографии недр (структурной и стратиграфии), которая блокирует миграцию, и когда породы-коллекторы перекрыты пластами с низкой проницаемостью (покрытыми породами). Одного присутствия этих геологических элементов недостаточно для формирования запасов нефти. Ловушки должны быть доступны в момент выброса нефти, после загрузки их целостность должна сохраняться до момента использования. Эти элементы и процессы составляют нефтяную систему.

В монографии [5] авторы обсуждают следующие вопросы: химию биомаркеров, включая “правило изопрена”, семейства биомаркеров, систему маркировки и номенклатуру биомаркеров; аналитические методологии разделения, анализа и идентификации биомаркеров; распределение биомаркеров в сырой нефти и различных нефтепродуктах, включая сесквитерпановые и алмазoidные биомаркеры в нефти и более легких нефтепродуктах, диагностические соотношения и кросс-графики биомаркеров, а также биомаркеры, специфичные для источника; влияние выветривания на дактилоскопию нефти и биомаркеров; применение биомаркеров для идентификации источников разливов нефти, корреляции и дифференциации нефти.

Ниже кратко охарактеризованы наиболее важные представители биомаркеров.

Стераны представляют собой класс тетрациклических тритерпанов, которые в природе встречаются в отложениях и осадочных породах (рис. 1). Они являются производными гонана, стероидное ядро которого также называют “циклопентанпергидрофенантрен”. У них есть андростановый скелет с боковой цепью у углерода С-17. Стерановая структура составляет основу всех стеринов. Стераны широко используются в качестве биомаркеров присутствия эукариот в экосистемах прошлого, поскольку стероиды почти исключительно производятся эукариотами. Самая старая запись модифицированных стеранов находится в осадочных породах, отложенных около 720–820 млн лет назад.

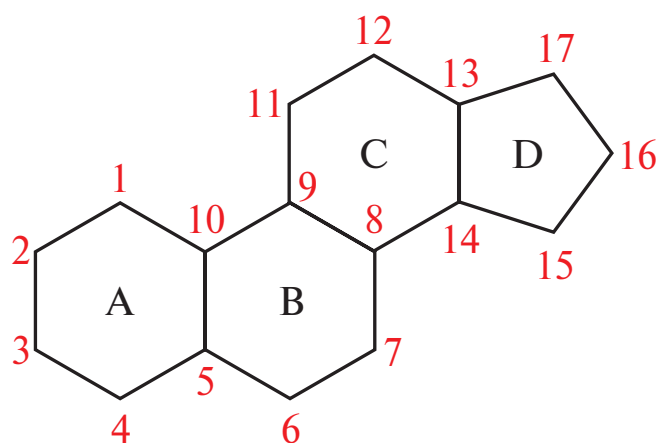


Рис. 1. Стераны.

Прегнан, также известный как 17 β -этиландростан или 10 β ,13 β -диметил-17 β -этилгонан, представляет собой стероид C21 и родительский элемент прогестерона. Это исходный углеводород для двух серий стероидов, происходящих от 5 α -прегнана (первоначально аллопрегнан) и 5 β -прегнана (17 β -этилетирохолана) (рис. 2).

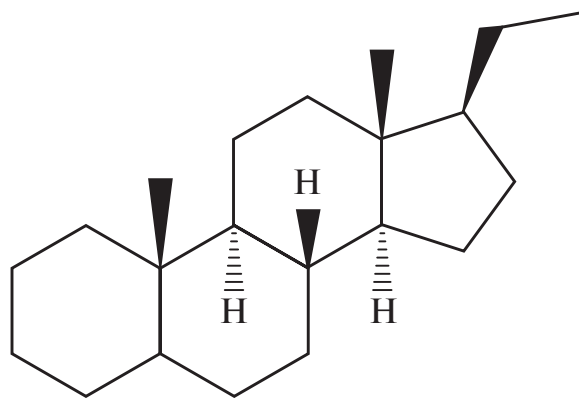


Рис. 2. Прегнан.

Пристан — природный насыщенный терпеноидный алкан, получаемый в основном из масла печени акулы, от которого и произошло его название (лат. *pristis*, “акула”). Также содержится в желудочном жире птиц отряда *Procellariiformes*, в нефтях и некоторых продуктах питания. Пристан используется в области геологии и науки об окружающей среде в качестве биомаркера для характеристики происхождения и эволюции нефтяных углеводородов и угля:

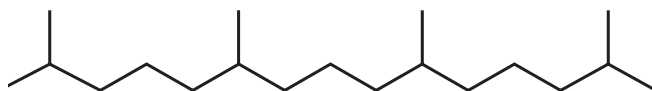


Рис. 3. Пристан.

Фитан — изопреноидный алкан, образующийся, когда фитол, химический заместитель хлорофилла, теряет свою гидроксильную группу. Когда фитол теряет один атом углерода, образуется пристан (рис. 4). Пристан и фитан являются обычными компонентами нефти и используются в качестве индикаторов окислительно-восстановительных условий осадконакопления, а также для корреляции нефти и ее материнской породы (т.е. выяснения места образования нефти):

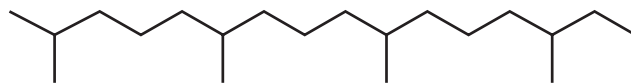


Рис. 4. Фитан.

Количественное соотношение ключевых биомаркеров, таких как стераны и гопаны, можно использовать как индивидуальные “отпечатки пальцев” для нефтей. Комплексная двумерная газовая хроматография и масс-спектрометрия (GC $\times$ GC-TOFMS) использовалась для оценки соотношений биомаркеров в нескольких сырых нефти из различных регионов, а также в тарболах, выброшенных на побережье Мексиканского залива Флориды спустя год после разлива нефти *Deepwater Horizon* в 2010 г. [6]. Хотя для этого анализа часто используется одномерный ГХ-МС, возможности GC $\times$ GC обеспечивают повышенную специфичность и пиковую мощность с повышенной разрешающей способностью, что позволяет отделить диагностические биомаркеры от потенциальных изобарических помех. Кроме того, GC $\times$ GC обеспечивает структурированную хроматограмму, которая позволяет идентифицировать соединения, что невозможно с помощью ГХ-МС из-за сложности сырой нефти. В этом ис-

следовании, используя 43 различных соотношения биомаркеров из анализа GC×GC-TOFMS, авторы идентифицировали один тарбол из пляжа Флориды, который, возможно, соответствовал нефти из сломанной стояковой трубы, собранной с помощью подводного робота во время глубоководной экспедиции.

Гопен — природное химическое соединение, классифицируемое как тритерпен, образует центральное ядро множества других химических соединений, известных под общим названием гопаноиды. Первым соединением семейства гопанов, которое было выделено и охарактеризовано, был гидроксигопанон, обнаруженный в смоле даммара. Название происходит от *Нореа* — рода деревьев, из которых получают даммар (смола некоторых тропических деревьев) (рис. 5).

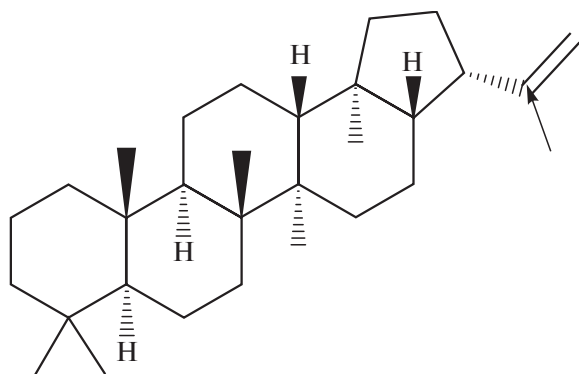


Рис. 5. Гопен.

В работе [7] корреляции нефть—нефть и нефть—материнские породы использованы для установления их взаимосвязи, условий осадконакопления и диагенетических процессов в нефтематеринских породах. Три пробы нефти и углеводородные экстракты нефтематеринской породы были проанализированы с помощью относительных геохимических анализов и для этой цели использована газовая хромато-масс-спектрометрия. Результаты показали, что экстракты формаций Алам Эль-Буэйб и Хататба получены из смешанных органических источников, в которых наземные источники преобладают над морскими, и отлагаются в переходных средах в менее бескислородных условиях. Экстракты формации Бахария получены из смешанного морского сырья с ограниченным вкладом наземного происхождения. Нефть Алам-эль-Буэйб демонстрирует больший вклад наземных, чем морских источников. Кроме того, генетическое близкое родство между ними подтверждает наличие местного смешанного источника нефти Алам-эль-

Буэйб, который связан с различными источниками, включая формации Хататба, Алам-эль-Буэйб и Бахария.

Нефтяные биомаркеры (гопаны, терпаны и стераны) часто оцениваются в отложениях эстуариев как индикаторы поступления нефти. Чтобы сравнить различные закономерности накопления углеводородов в илистых отелях, солончаках и мангровых зарослях, в заливе Паранагуа на юго-западе Атлантического океана были отобраны пробы отложений из двух трансектов (контрольного и пострадавшего районов) [8]. Определены концентрации *n*-алканов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и нефтяных биомаркеров (гопанов, терпанов и стеранов), а также объемные параметры (ТОУ, размер зерен и $\delta^{13}\text{C}$). Концентрации *n*-алканов были одинаковыми на контрольных и пострадавших участках и отражали высокий биогенный вклад. И наоборот, концентрации ПАУ и нефтяных биомаркеров были в 3–6 раз выше на пострадавшем участке, чем на контрольном (соответственно 60.4 ± 23.3 и 22.0 ± 25.0 нг/г для ПАУ и 197.7 ± 51.8 и 40.2 ± 32 нг/г для гопанов). Несмотря на эти различия, концентрации были ниже, чем сообщалось в сильно пострадавших районах по всему миру. Диагностические соотношения и параметры углеводородов (например, общее количество ПАУ и общее количество нефтяных биомаркеров) помогли различить антропогенное воздействие в экологических зонах, предполагая различные источники и/или уровни выветривания. Нефтяные биомаркеры могли бы четко указать предпочтительные места отложения и определить различные уровни антропогенного загрязнения углеводородами, предоставляя тем самым четкую информацию о хроническом нефтяном загрязнении прибрежных отложений.

В статье [9] кратко рассматривается химия биомаркеров, их характеристика и количественная оценка, распределение биомаркеров, влияние атмосферных воздействий на их состав, бициклические биомаркеры сесквитерпаны и алмазоиды, диагностические соотношения и кросс-плоты биомаркеров, уникальные биомаркеры, применение методов снятия отпечатков пальцев биомаркеров для идентификации источника разлива и применение многомерного статистического анализа для снятия биомаркерных отпечатков пальцев.

В исследовании [10] представлен метод отличия между различными типами сырой неф-

ти, основанный на анализе биомаркеров 28 сырых нефтей из Западного и Южного Казахстана с использованием газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Выявляется набор биомаркеров, включая первичные, фитановые, алканы *n*-C17 и *n*-C18, гопаны, изокопаланы, прегнан, аллопрегнан, гомопрегнан, бисноргопаны, андростан, холестеран и стигмастан (рис. 6). Изучение соотношений пристан/фитан, пристан/*n*-C17-алкан, трициклические/пентациклические терпаны и гопан, а также распределение стеранов, позволило авторам сделать вывод, что сырая нефть из Западного Казахстана проявляет устойчивость к биоразложению.

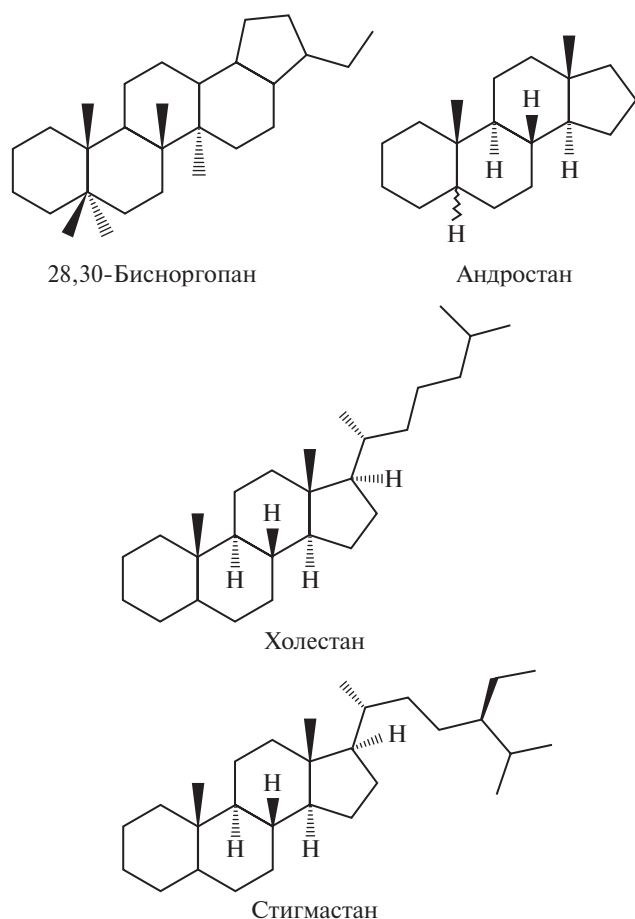


Рис. 6. Некоторые биомаркеры нефтей западного и южного Казахстана [10].

В работе [11] представлена интерпретация результатов биомаркерного анализа и нефти всех добывающих скважин (36 проб) месторождения Нуралы (Казахстан) для генетического типирования и оценки флюидных связей внутри месторождения с последующим прогнозированием путей миграции углеводородов. По данным био-

маркерного исследования выявлено, что нефти центрального и западного Нуралы имеют генетическое различное происхождение, а нефтегазоаккумуляция в южной части Западного Нуралы сформировалась за счет непрерывной вторичной миграции углеводородов с северо-восточного и северо-западного направлений. Нефти центрального месторождения Нуралы имеют более высокую термическую зрелость и меньшую плотность, чем нефти западного Нуралы. Термическая зрелость образцов Центрального Нуралы снижается от северо-восточной части Нуралы к юго-западной части, что также может свидетельствовать о путях миграции углеводородов. Наличие газовых шапок в северо-восточной части Центрального Нуралы может быть связано с их высокой термической зрелостью.

Авторы работы [12] исследовали изменения биомаркеров, вызванные естественным выветриванием сырой нефти, выброшенной из скважины Макондо (MW). В поверхностных пятнах, собранных с мая по июнь 2010 года, и других пробах нефти, собранных на пляжах северной части Мексиканского залива с июля 2010 года по август 2012 года, гопаноиды с содержанием углерода до 31, а также стераны и диастераны систематически не подвергались воздействию процессов выветривания. Напротив, ТАС и гомогопаны от C32 до C35 были обеднены во всех образцах относительно 17 α (H),21 β (H)-гопана (C30-гопана). По сравнению с нефтью MW содержание гомогопанов C35 и ТАС в поверхностных пятнах, собранных с мая по июнь 2010 г., обеднилось на 18 $\pm$ 10 и 36 $\pm$ 20% соответственно. Основываясь на закономерностях относительных потерь отдельных соединений, авторы предполагают, что биоразложение и фотоокисление являются основными процессами разложения гомогопанов и ТАС соответственно. В этом исследовании установлено, что ТАС и гомогопаны могут разлагаться в течение нескольких лет после разлива нефти; использование гомогопанов и ТАС для судебно-медицинской экспертизы разливов нефти должно учитывать их разложение; эти соединения дают возможность проанализировать биоразложение и фотоокисление на поздних стадиях выветривания нефти.

Пытаясь идентифицировать микроорганизмы, ответственные за это разложение, авторы [13] исследовали способность 73 аэробных бактерий разлагать стераны, присутствующие в нефти Розел-Пойнт (штат Юта). Активными оказались

семь грамположительных штаммов, принадлежащих к ограниченному числу родов. Используя *Nocardia* sp. SEBR 16, вызвавшего наиболее обширные изменения, авторы работы определили скорости биodeградации нескольких изомеров стеранов и метилстеранов. Промежуточные продукты разложения можно использовать в качестве индикаторов при анализе степени биоразложения нефти. Кроме того, используемые микроорганизмы могут оказаться эффективными для борьбы с разливами нефти биологическими методами.

В работе [14] авторы используют биомаркеры и изотопный анализ углерода, чтобы установить генетические различия и сходства между образцами нефти, собранными на площади около 50 000 квадратных миль на юго-востоке Техаса. Традиционные подходы к оценке относительно содержания биомаркеров и изотопов углерода включают статистические методы, такие как анализ главных компонентов и кластерный анализ. Учитывая, что пропорции различных молекул углеводородов являются относительными частями лабораторной пробы, данные носят комплексный характер, что требует использования специальных подходов для адекватного математического моделирования. Собранные данные включают 177 проб сырой нефти с добывающих нефтяных месторождений, которые проанализированы на ключевые биомаркеры.

Выветривание биомаркеров — это физический, геохимический и биологический процесс, изменяющий компоненты нефти. Знание механизмов, времени пребывания и химических промежуточных продуктов имеет важное значение для описания научных и технических основ ухудшения качества нефти. Предпринята попытка рассмотреть концепции выветривания нефти и ее биомаркеры, чтобы предоставить информацию для исследований, связанных с воздействием разливов нефти в морской среде [15].

За последнюю четверть века нефтяные биомаркеры сохранились в секвестрированной нефти Exxon Valdez в проливе Принца Уильяма и в заливе Аляска (США), и, следовательно, нефть оставалась поддающейся идентификации [16]. Сопоставление закономерностей показало присутствие сырой нефти Аляски Норт Слоуп (ANSCO) в течение всего периода наблюдений на большинстве участков и позволило отличить этот источник от нескольких других потенциальных источников. Присутствие ANSCO было

подтверждено судебно-медицинской экспертизой Nordtest, продемонстрировав достоверность нового метода. Основное его преимущество заключается в том, что он обеспечивает идентификацию конкретных образцов, тогда как подход Nordtest основан на статистике нескольких образцов. Биомаркеры были консервативны по отношению к другим компонентам, концентрации (на грамм нефти) в первоначальных пляжных пробах были выше, чем в свежей нефти, поскольку они терялись медленнее, чем более лабильные компоненты нефти, такие как алканы с прямой цепью и ароматические углеводороды. Однако после этого концентрации биомаркеров последовательно снижались (1989–2014 гг.), хотя потери существенно различались между участками и внутри них. Потеря изопреноидов была значительно больше, чем потеря трициклических тритерпанов, гопанов и стерана [16].

Проведено сравнение распределения биомаркеров в образцах нефти разной степени биodeградации и соответствующих пиролизатах [17]. Результаты показали, что присутствие нормальных алканов в сырой нефти не обязательно исключает возможность предшествующего умеренного или тяжелого биоразложения, поскольку *n*-алканы могут образовываться в дальнейшем при сильном термическом стрессе. Большинство параметров, связанных с источником, основанных на стеранах и терпанах, кажутся надежными только тогда, когда нефтяной резервуар подвергся биоразложению, не превышающему умеренный уровень, и зрелость сырой нефти ниже 0.91 Easy%Ro. Однако было обнаружено, что соотношение TT23/(TT23 + TT24) остается постоянным даже после серьезного биоразложения и термических изменений, что делает его применимым для корреляции источников нефти в наложенных нефтяных коллекторах. Кроме того, параметры зрелости, основанные на изомеризации, такие как метилфенантеновый индекс сырой нефти, являются надежными, если последующее термическое изменение достигает уровня выше 0.91 Easy%Ro, несмотря на предшествующую умеренную или сильную биodeградацию, поскольку соответствующие реакции изомеризации будут приближаться к тому же уровню, который наблюдается для небiorазлагаемой нефти. Различные мнения о корреляции источников нефти и миграции блока Мосичжуан-Юнцзин в Джунгарском бассейне на северо-западе Китая серьезно повлияли на разведку нефти и газа в этом районе [18]. Исследование основано на результатах анализа биомаркеров

и изотопов углерода мономерного углеводорода в образцах сырой нефти и нефтематеринских пород различных блоков. Два семейства нефтей (A1, A2 и B) классифицируются с помощью кластерного анализа по девяти типичным соотношениям биомаркеров. Обычно нефти подсемейства A1 распространены в блоке скважин Чжуан 102 блока Моксичжуан, и их гаммацерановый индекс является самым высоким. Численность тетрациклических терпанов C24 наименьшая, преобладают регулярные стераны C27, а органическое вещество вносится преимущественно низшими водными организмами. Нефти подсемейства A2 распространены на блоке скважин Чжэн 1-1 блока Моксичжуан. Гаммацерановый индекс нефтей ниже, чем у первых, а содержание тетрациклических терпанов C24 выше. В двойном вкладе низших водных организмов и наземных высших растений большая доля приходится на вклад наземных высших растений. Нефти семейства B распространены на блоке скважин Юн-2 блока Юнджин, и их гаммацерановый индекс является самым низким. В них наблюдается высокое содержание тетрациклических терпанов C24, при этом преобладают регулярные стераны C29, что отражает особенности вклада терригенного органического вещества. В зависимости от состава биомаркерного соединения указываются как минимум два заряда нефти: нефти подсемейства A1, вероятно, происходят из формации Wuerhe, нефти подсемейства A2 могут представлять собой смесь формации Wuerhe и формации Badaowan, а также нефти семейства B, вероятно, получен из формации Бадаован. Семейства нефти с типичным генетическим родством могут указывать на две основные нефтяные системы или несколько нефтяных систем, существующих в районе исследования.

Авторы работы [19] описывают подробный анализ и характеристику необычной голубой сырой нефти и отложений из установки регенерации моноэтиленгликоля (МЭГ) на морской платформе по добыче сырой нефти. Чтобы охарактеризовать месторождение и компоненты сырой нефти, которые придают ей такой отчетливый синий оттенок, авторы исследовали образцы с помощью комплексной двумерной газовой хроматографии (ГХ × ГХ), масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с Фурье-спектрометрией (FT-ICR MS) и двумерной (2D) флуоресцентной спектроскопии. Перилен, полициклический ароматический углеводород, известный своей флуоресценцией, был идентифицирован в сырой нефти с помощью всех трех этих методов (рис. 7).

На основании его фотохимических свойств и содержания (55 ppm) сделано предположение, что перилен является наиболее вероятным источником синего окрашивания. Кроме того, с помощью GC×GC удалось достоверно идентифицировать набор пентациклических тритерпеноидов, из которых наиболее распространенным видом был 17R(H),21β(H)-25-норгопан. Месторождение значительно обогащено этими видами. При отсутствии 25-норгопанов в сырой нефти считается признаком серьезного биоразложения.

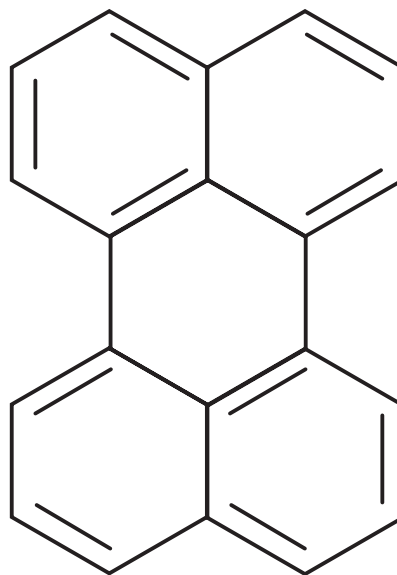


Рис. 7. Перилен.

Биодеградированная сырая нефть в Китае широко распространена и составляет определенную часть ресурсов тяжелой нефти [20]. Сложная смесь углеводородов была выделена из трех биоразложившихся сырых нефтей в пласте Гудао нефтяного месторождения Шэнли, Китай. Биомаркерный состав биоразлагаемых нефтей определяли методом ГХ-МС. Результаты показывают, что *n*-алканы были полностью обеднены, изопреноиды и диастераны практически отсутствовали. Углеводороды, за исключением трициклических терпанов, стеранов, гопана, преимущественно обеднены насыщенной фракцией. Между тем встречается серия 25-норгопана, указывающая на то, что сырая нефть подверглась серьезной деградации, эквивалентной уровням 5–6. На основании показателей биомаркеров, среду отложения нефти Гудао можно разделить на две фазы. В первом случае (GD2-19-55 и GD8-27N12) осаждение происходило полностью в субкислородных условиях с преобладанием морской воды, с первичным попаданием наземных высших растений с обильным притоком водных организмов. Вторая фаза (GD2- 7-41, GD-KD-162,

GD-KD-18-168 и GD-KD-45) состояла в основном из морской воды, от бескислородной до субкислородной/кислородной, с небольшим влиянием пресной воды, с разбавленными органическими веществами, полученными из фитопланктона и в меньшей степени от наземных высших растений. Кроме того, коэффициент отражения витринита (R_o) 0.73–0.89% и метилфенантеновый индекс (MPI-1) субок. 0.55–0.82 указывают на зрелость органического вещества.

Присутствие и распределение алифатических биомаркеров в загрязненных нефтью почвах Овазы, дельта реки Нигер (Нигерия), были исследованы методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [21]. Концентрация n -алканов $\Sigma(nC_{14}-nC_{29})$ в почвах колебалась от 18 680.4 до 35 615.8 мкг/г (в среднем 24 664.0 мкг/г). Обилие n -алканов в почвенных экстрактах показывает, что влияние экологической деградации на подвергшиеся воздействию почвы было минимальным. Диагностические показатели n -алканов, параметры источника и зрелости, рассчитанные для терпанов и стеранов в экстрактах почв, указывают на нефть дельты Нигера как источник загрязнения. Это исследование раскрывает значение алифатических биомаркеров в качестве индикатора источника органического загрязнения.

В работе [22] описано сочетание газовой хроматографии высокого разрешения и масс-спектрометрии, визуальное сравнение и самонормализующиеся дактилоскопические индексы (SF1) используются для установления восьми нефтяных биомаркеров для идентификации и оценки разливов нефти. Определены восемь нефтяных биомаркеров, выбранных для обнаружения и анализа посредством поиска литературы и предыдущих исследований. SF1 рассчитано на основе анализа тарболов и исследование деградации нефти подтвердили эффективность использования восьми выбранных биомаркеров. Из восьми SF1 четыре остаются стабильными в течение длительного периода времени и лабораторных исследований. Визуальное сравнение отпечатков пальцев биомаркеров сыграло важную роль в различении грубых, а в некоторых случаях и тонких различий между неизвестными образцами окружающей среды.

Двадцать пять образцов сырой нефти из пяти депо поясов бассейна дельты Нигера, Нигерия, были изучены с целью описания их биомаркерных отпечатков, предоставления информации о

происхождении органических веществ, поступивших в материнские породы, определения условий окружающей среды осадконакопления и термической зрелости сырой нефти [23]. Исследование было основано на биомаркерах (стеранах и гопахах), нормальных алканах и ациклических изопреноидах (фитан), полученных в результате газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) анализов, выполненных на насыщенных фракциях сырой нефти. Результаты соотношений первичный/фитан (Pr/Ph), соотношений Pr/ n -C17, соотношений Ph/ n -C18, соотношений стеранов C29/C27, соотношений стеран/гопан, %C27, %C28 и %C29 обычных стеранов, олеанана индекса, индекса воскистости, отношения Ts/Tm и значений индекса предпочтения углерода (CPI), свидетельствовали о том, что анализируемые сырые нефти принадлежат к одному семейству нефтей и происходят из терригенных обломочных материнских пород, содержащих органическое вещество наземных растений с незначительным содержанием морской органики. Взаимосвязь Pr/ n -C17 и Ph/ n -C18 указывает на тип морских водорослей II и смешанный кероген типа II/III. Значения C32H:22S/(22S+22R) вместе с Ts/(Ts + Tm), C29:20S/20S + 20R, олеанановым индексом и значениями CPI указывают на то, что большая часть сырой нефти достигла термического равновесия с высокими уровнями термической зрелости [23].

Исследование [24] направлено на оценку органической геохимии сырой нефти, добытой на месторождениях Ашрафи и GH в Суэцком заливе, для оценки и исследования характеристик нефти, ее созревания, исходных условий отложения и семейств нефти. Насыщенные углеводороды определяли газовой хроматографией и газовой хроматографией/масс-спектрометрией. Определяли соотношения пристан/фитан, изопреноиды/ n -алканы, CPI, гомогопан, диастераны, гаммацерановый индекс, C29 20S/20S+20R, C29/C30 гопан и Ts/Tm. Результаты позволяют предположить, что изученные нефти относятся к морской нефти, характеризуются высоким уровнем зрелости и получены в основном из органических веществ морского происхождения с небольшим привносом с суши.

Высокотемпературная газовая хроматография (HTGC) расширяет возможности по определению характеристик углеводородов до C120 в сырой нефти. В работе [25] было обнаружено, что содержание углеводородов в парафинах (> C20) значительно различается в разных сырых не-

фтях, даже в тех, которые предположительно происходят из одного и того же источника. До этой разработки микрокристаллические воски, содержащие углеводороды выше C40, не были охарактеризованы на молекулярном уровне из-за аналитических ограничений традиционной газовой хроматографии. Регулярные проверки сырой нефти с высокой температурой застывания с помощью высокотемпературной газовой хроматографии показали, что высокомолекулярные углеводороды (> C40) очень распространены в большинстве нефтей и могут составлять 2% сырой нефти. Точные структуры, происхождение и значение этих высокомолекулярных соединений остаются неясными. В качестве предварительного шага к расширению знаний об этих соединениях в этом исследовании были изучены их общие молекулярные структуры и формулы. Первоначальные результаты позволяют предположить, что основные высокомолекулярные соединения включают гомологический ряд *n*-алканов, метилразветвленных алканов, алкилциклопентанов, алкилциклогексанов, алкилбензолов и алкилциклоалканов.

Результаты геохимических исследований четырех проб нефтей палеозойских отложений Лабаганского месторождения Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции представлены в работе [26]. В ней показано, что органическое вещество, сформировавшее нефть нижнедевонских и турнейских отложений Лабаганского месторождения, является сапропелевым, его накопление происходило в морской субвосстановительной среде. Нефти артинских и уфимских отложений существенно биodeградированы. Тип коллекторов трещинно-поровый, вторично-поровый. Карбонатные коллекторы девонского, каменноугольного и пермского (артинского) возраста характеризуются хорошими и средними коллекторскими свойствами.

Авторы работы [27] анализировали стабильность биомаркеров в сырой нефти, разлитой в морскую воду, в лабораторных условиях в течение одного года с целью проверки их полезности в судебных процессах, связанных с разливами нефти и/или хищениями нефти. С этой целью профили биомаркеров анализировали с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией неочищенных фракций. Конкретные диагностические соотношения, такие как Pr/*n*-C17 (пристан/гептадекан), 4-MeDBT/1-MeDBT (метилдибензотиофен) и стигмастан C29 α S/гопан C30, изменялись в пределах значений менее 5%

с расчетом их относительного стандартного отклонения в течение одного года. Примечательно, что соотношения Pr/Ph (*n*-C13 + *n*-C14)/(*n*-C25 + *n*-C26) и (N0 + N1)/N2 (N = нафталины) были единственными с процентным содержанием выше 5% и эти результаты были связаны с процессом испарения сырой нефти. С другой стороны, анализ полученных хроматограмм показал, что биоразложение происходит и при выветривании углеводородов. Однако большинство биомаркеров оставались неизменными в условиях испытаний на протяжении всего времени исследования, что демонстрирует их потенциал для решения упомянутых выше проблем.

При обнаружении в отложениях морского дна просачивающихся термогенных углеводородов, биомаркерный анализ дает ценную информацию о содержании подземных скоплений [28]. Аналитический метод обычно состоит из экстракции осадка неполярным растворителем, таким как гексан, с последующим осаждением асфальтенов и разделением фракций насыщенных и ароматических углеводородов перед анализом углеводородов методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Если полученные распределения биомаркеров не изменяются, их можно использовать для корреляции просачивающейся нефти с ранее обнаруженными в бассейне нефтью или для определения характеристик нефтематеринской породы, из которой образовалась нефть, с использованием традиционных схем интерпретации биомаркеров. Если концентрация просачивающейся нефти низка, присутствие фонового органического вещества может маскировать геохимическую информацию, зависящую от источника. Биомаркерный анализ фонового органического вещества вблизи места просачивания важен для того, чтобы отличить термогенный вклад от фонового органического вещества. Иногда переработанное органическое вещество из эродированных нефтематеринских пород, угля или просачивание перенесенных углеводородов в отложениях также может дать вводную в заблуждение информацию. По мере увеличения концентрации просачивающейся нефти биоразложение обычно усиливается, часто до такой степени, что биомаркеры изменяются. Гопаны и стераны являются биомаркерами, наиболее подверженными микробным изменениям, хотя трициклические терпаны, диастераны и ароматические стероиды более устойчивы и могут предоставить полезную информацию. В некоторых отложениях биоразложение может быть достаточно сильным, что-

бы изменить распределение всех типов соединений. Поскольку интенсивность биоразложения может сильно различаться в пределах отдельного объекта просачивания или между группой связанных объектов, биомаркерный анализ нескольких проб просачивающейся нефти обеспечивает наилучшую возможность получить полезные данные [28].

Сжигание на месте (ISB) — это стратегия восстановления, которая используется для борьбы с разливами нефти. При этом образуются тяжелые остатки, которые могут погружаться под воду и оказывать негативное воздействие на бентосную среду. Для отслеживания судьбы токсичных примесей в остатках ISB часто используется C30- $\alpha\beta$ гопан. Кроме того, диагностические соотношения различных гопанов используются для идентификации источника нефти. Использование этих биомаркеров предполагает, что при ISB количество C30- $\alpha\beta$ гопана будет сохранено и диагностические соотношения различных гопанов будут стабильными. Целью исследования [29] явилась проверка обоснованности этих двух предположений. Авторы провели лабораторные эксперименты по ISB, используя: модельное масло, полученное из коммерческого стандарта гопана C30- $\alpha\beta$ и эталонную сырую нефть. Лабораторные данные, собранные в условиях контролируемого горения, показали, что гопан C30- $\alpha\beta$ не сохранится; однако диагностические соотношения гопанов все равно остаются достаточно стабильными.

Целью исследования [30] было изучение возможности использования некоторых моно- и полициклических углеводородов нефтей Апшеронского полуострова в качестве генетических индикаторов (биомаркеров). Исследована нефть, добытая из нефтезагрязненных почв Балаханского месторождения на Апшеронском полуострове. Нефтяные загрязнения анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Низкосернистые азербайджанские нефти содержат важные реликтовые углеводороды, такие как порфирины никеля и ванадила. Для нефти Балаханского месторождения выявлено наличие гомологического ряда *n*-алкилциклогексанов и *n*-алкилциклопентанов, изучена связь между метилциклогексаном и суммой циклопентановых углеводородов. В исследуемой нефти определены бицикланы C10 и их метильные гомологи. Трициклические насыщенные углеводороды относятся к классу нафтеннов, которые составляют значительную часть углеводо-

родов нефти. В исследованной нефти выявлены адамантан и его ближайшие гомологи (1-, 1,3- и 1,3,5-метилзамещенные адамантаны), относящиеся к трициклическим предельным углеводородам. В нефтях Абшеронского полуострова обнаружены также тетрациклические структуры, ядром которых является циклопентанпергидрофенантеновая система, т.е. эти соединения относятся к стерановым углеводородам, соотношение которых для балаханской нефти составляет C27 : C28 : C29 = 28 : 33 : 38. Для нефтяных гопанов выявлен характерный для них фрагментный ион $m/z = 191$. Для углеводородов ряда гопанов состава C31 и выше, т.е. в случаях, когда атом C-22 становится хиральным, могут существовать два эписмера, отличающиеся R- или S-конфигурацией хирального центра C-22. В исходных биогопанах состава C31 и выше атом C-22 имеет строго определенную R-конфигурацию. Он проявляется в ряде дублетных пиков, характерных для хроматограмм смешанных нефтяных гопанов. Сравнение биомаркерных масс-фрагментограмм исследованных реликтовых углеводородов, в том числе стеранов (m/z 217) и гопанов (m/z 191), показало, что они сохраняют состав, практически идентичный составу исходной нефти в ходе эксперимента.

В работе [31] показано, что стерановые и тритерпановые биомаркеры становятся все более важными в применении геохимии в геологоразведочных программах. Эти соединения часто используются для определения зрелости нефти и экстрактов, а также для сопоставления нефти друг с другом или с экстрактами горных пород. Стераны производятся из молекул-предшественников стероидов, присутствующих как в высших растениях, так и в водорослях. Обычные стераны могут быть полезны при оценке типов фотосинтетического материала в отложениях. Концентрация диастерана определяется главным образом зрелостью и литологией и, таким образом, дает дополнительную фаціальную информацию. Тритерпаны, полученные в основном из бактерий, могут указывать на диагенетические состояния и, таким образом, дополнять информацию, полученную на основе распределения стеранов. Гопаны являются доминирующими тритерпанами. Присутствие необычных соединений, таких как 28,30-бисноргопан, или необычных концентраций обычных соединений, таких как гомогопаны, гаммацеран и олеанан, может указывать на определенные условия отложения. Изменения в определенных соотношениях стеранов и тритерпанов использовались в качестве индикаторов

зрелости сырой нефти. Однако многие соотношения биомаркеров зависят как от типа нефти, так и от зрелости.

В работе [32] методом ГХ-МС определено распределение стерановых и терпановых биомаркеров в наборе из 25 нефтей из береговых и морских районов бассейна Таранаки в Новой Зеландии. Особенности этих распределений включают наличие относительно высоких концентраций ряда тетрациклических терпанов C24, фактическое отсутствие трициклических терпанов, преобладание нормальных, изо- и диастеранов C29 и наличие ряда негопаноидных тритерпанов. На основании распределения $18\alpha(\text{H})$ олеанана можно выделить семейства нефтей Макки и Мотуроа. Эти распределения терпанов качественно аналогичны тем, которые встречаются в нефтях ряда Дальневосточных бассейнов и месторождения Хандил в дельте Махакама (Индонезия). Нефти Таранаки имеют примерно одинаковую термическую зрелость. Параметры зрелости, рассчитанные по распределениям стеранов C29 и $17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$ - и $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -гопанов, подтверждают недавние открытия о неполной ядерной изомеризации в нефтях, полученных из третичных отложений.

В бассейне Гуаймас гидротермальные отложения, богатые органическими веществами, образуют сложные смеси углеводородов, включающие насыщенные, ароматические и алкилированные ароматические соединения [33]. Авторы исследовали отложения из кернов с участков Гуамаса с различными температурными и геохимическими профилями, чтобы лучше понять абиотические и биологические изменения углеводородов. Авторы работы приводят доказательства биоразложения гопаноидов с образованием насыщенных углеводородов, таких как дриман и гомодриман, в качестве промежуточных продуктов (рис. 8).

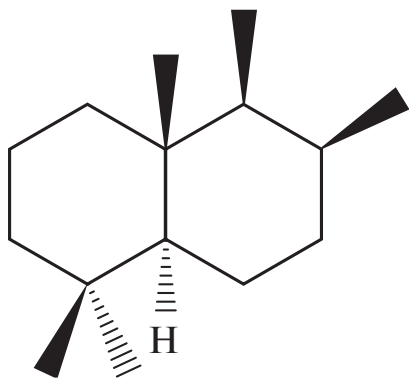


Рис. 8. Дриман.

Эти побочные продукты сесквитерпена присутствуют в более холодных отложениях, но их относительное содержание резко снижается в более горячих гидротермальных отложениях, вероятно, из-за гидротермальной мобилизации. В пуле стеранов авторы обнаруживают тенденцию к ароматизации стероидных соединений в более горячих отложениях. Изменения в составе биомаркеров гопана и стерана на разных участках отражают температурные различия в геохимических и микробных изменениях углеводородов. В отличие от традиционно наблюдаемых закономерностей микробного биоразложения, которые могут простираться на сотни метров в подземных нефтяных резервуарах, в бассейне Гуаймас наблюдаются сильно сжатые изменения в поверхностных отложениях [33].

В работе [34] деградацию нефтяных биомаркеров исследовали с использованием смешанных культур микроорганизмов, выделенных из поверхностных почв на четырех различных участках, загрязненных углеводородами. Эти культуры разлагали $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -гопан C30 и удлиненные гопаны C31–C34 в сырой нефти Bonny Light после 21 дня инкубации при 30°C . Удлиненные гопаны C35 сохранялись, а 25-норгопаны не обнаруживались, но выявляются во время инкубации. Анализ накопительных культур с помощью денатурирующего градиентного гель-электрофореза (DGGE) продемонстрировал различные профили микробного сообщества. Дополнительные исследования с культурой LC продемонстрировали последовательную картину деградации биомаркеров после роста на трех сырых нефтях: нигерийской сырой нефти Bonny Light, венесуэльской сырой нефти и аляскинском North Slope 521. Начало деградации биомаркеров наблюдалось между 14 и 21 днями, но только при 30°C и концентрации нефти ниже 6 мг/мл. Профили биомаркеров после разложения этими накопительными культурами аналогичны данным многочисленных полевых наблюдений и могут представлять собой доминирующий образец биоразложения, обнаруженный во многих аэробных поверхностных средах, загрязненных углеводородами.

Показано [35], что сырая нефть, добытая на шельфе Адриатического моря, состоит на 78% из алифатических соединений, циклических алканов и насыщенных полициклических углеводородов, на 9% из ароматических соединений, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и алкилированных производных и на 13%

из смол/асфальтенов. Анализ почвы после 10 лет естественного ослабления выявил полное обеднение линейными (n -C9–C24), легкими ароматическими соединениями (C1–C3/бензолы) и ПАУ (C2/нафталин, C1/фенантрен); кроме существенной деградации изопреноидов пристана и фитана, разветвленных и циклических алканов. Оставшимися примесями, не поддавшимися естественному разложению, были насыщенные полициклические углеводороды (производные пергидроПАУ), ненасыщенные полициклические углеводороды (тетрагидро-, дигидропроизводные ПАУ), терпаны, стераны и неидентифицированные соединения. Наличие таких остатков привело к снижению его концентрации на 80% после двух месяцев лабораторной обработки. Образцы экстрагировали органическими растворителями, разделяли хроматографией на колонке с силикагелем/оксидом алюминия и анализировали с помощью газовой хроматографии-масс- селективного детектора (ГХ-МСД). Идентификацию и количественное определение алифатических, циклических алканов, типичных ПАУ, терпанов и стеранов проводили по хроматограммам $M/Z = 85, 83$, индивидуальных $M/Z, M/Z = 191$ и 217 соответственно. Настоящая работа показывает, что среди многочисленных биомаркеров, присутствующих в исходной нефти, стигмастан и два изомера гопана показали неизменные концентрации после лабораторных экспериментов, которые имитируют естественное биоразложение в полевых условиях, поэтому их можно использовать в качестве консервативных внутренних биомаркеров. Это очень полезные инструменты для оценки изменений в менее стабильных классах насыщенных соединений, содержащихся в нефти. Отмечена выраженная деградация пергидро-, тетрагидро-, дигидропроизводных ПАУ при лабораторной обработке.

Стероиды с нетрадиционными боковыми цепями все чаще применяются в качестве диагностических маркеров для оценки геологического происхождения и возраста [36]. Однако одна из наиболее отличительных особенностей — аномальное содержание прегнана и гомопрегнана в древних отложениях и нефти — остается невыясненной. Более высокие значения прегнана и гомопрегнана, а также 20- n -алкилпрегнанов C23–C26 по сравнению с обычными стеранами наблюдались в пробах, собранных из различных нефтяных бассейнов Китая. К ним относятся докембрийская нефть, полученная из морских карбонатов (северо-западный бассейн Сычуани), сырая нефть, полученная из морского мер-

геля нижнего палеозоя (бассейн Тарим), а также эоценовые гиперсоленые озерные карбонатные материнские породы и попутная нефть (бассейн Бохайского залива). Однако все образцы имеют много общих биомаркерных характеристик, таких как соотношение пристан/фитан < 1 , низкие количества диастеранов и высокий уровень гопана C29/C30 (~ 0.6 – 1), гопана C35/C34 (в основном ≥ 1) и дибензотиофена. Авторы предполагают, что 5 α ,14 β ,17 β -прегнан и гомопрегнан, а также их высшие гомологи C23–C26 являются геологическими продуктами, полученными из стероидов, связанных с керогеном сульфурированной боковой цепью. Углеродные или карбонатные минералы считаются естественными катализаторами этой реакции крекинга за счет преимущественного разрыва связи между C-20 и C-22. Аналогичные распределения наблюдаются в короткоцепочечных аналогах 4-метилстерана, триароматических стероидных и метилтриароматических стероидных углеводородах, что является косвенным доказательством этого предположения. Отношение прегнана и гомопрегнана к общему количеству регулярных стеранов и соотношение диастеранов C27 к холестеранам могут быть чувствительными индикаторами осадочных сред и фаций. В целом, высокие диастераны и низкие прегнаны (с гомологами) указывают на кислородную толщу воды или значительное поступление терригенного органического вещества в богатые глиной материнские породы и некоторые органические обедненные карбонатные породы. Низкие диастераны с высоким содержанием прегнанов подразумевают ограниченные, богатые серой условия, типичные для бескислородных карбонатных нефтематеринских пород. Кроме того, эти два соотношения могут быть полезны для оценки изменений минералогии и открытости условий отложения нефтематеринских пород.

В работе [37] распределение восьми трициклических и восьми пентациклических терпанов было определено для 216 сырых нефтей, расположенных по всему миру, с последующим однофакторным анализом в режиме RQ и поэтапным дискриминационным анализом с целью прогнозирования особенностей нефтематеринских пород или условий отложения. Выделяются пять категорий нефтематеринских пород: прибрежно-морские (т.е. паралические/дельтовые), глубоководный морской; озерный, богатые фосфатами материнские пласты и материнские породы ордовикского возраста. Первые два фактора анализа в режиме RQ описывают

45% вариаций в наборе данных; трициклические терпаны, по-видимому, в два раза более значимы, чем пентациклические терпаны, при определении различий между образцами. Озерные нефти характеризуются большим относительным содержанием дитерпана C21 и гаммацера; прибрежные морские источники дитерпанов C19 и C20 и олеанана; глубоководные морские фации трициклических C24 и C25 и расширенных гопанов C31 плюс C32; и нефти ордовикского возраста пентациклическими терпанами C27 и C29. Хотя тенденции термической зрелости можно наблюдать в факторном пространстве, эти тенденции не обязательно затмевают интерпретацию нефтематеринской породы. Кроме того, поскольку бактериальная деградация сырой нефти редко затрагивает трициклические терпаны, биоразлагаемые нефти можно использовать для прогнозирования особенностей нефтематеринских пород. Точность определения условий отложения нефтематеринских пород может быть повышена за счет добавления других биомаркеров (например, стеранов) и данных о стабильных изотопах с использованием многомерных статистических методов.

В экологических исследованиях пристан и фитан являются целевыми соединениями при расследовании разливов нефти [38]. О применении терпанов в качестве биомаркеров также сообщается в работе [39], в которой в качестве биомаркеров использовали трициклические терпаны ряда C20, C21 и C23

Таким образом, биомаркеры нефти представляют собой вещества, которые образуются в нефти в процессе ее формирования в земной коре. Состав и соотношение биомаркеров находятся в прямой зависимости от условий формирования нефти, т.е. типа сырья, условий (температура, давление, присутствие определенных микроорганизмов и других факторов). Эти показатели являются уникальными для отдельных нефтей и могут использоваться для их идентификации. Наиболее часто используемыми методами для определения биомаркеров является хромато-масс-спектрометрия. Выяснение генетической природы нефтей является одной из важнейших задач современной геохимии. Критерием решения этой проблемы является корреляция между составом нефти и нефтематеринской породы. Для решения этой задачи используют сопоставлением состава углеводородных биомаркеров, содержащихся в нефти и органическом веществе нефтематеринских пород. В этом от-

ношении роль биомаркеров исключительна и исследования в этой области химии продолжают интенсивно развиваться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meng H., Moldowan M., Kenneth P.* Biomarkers: Petroleum // Part 1 in book Encyclopedia of Geochemistry. 2017. P. 1.
2. *Peters K., Walters C., Moldowan J.M.* Biomarkers: Assessment of Petroleum Source-Rock Age and Depositional Environment // Chapter in book Encyclopedia of Petroleum Geoscience. 2017. P. 1–11.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4_9-1
3. *Philip P., Connock G.* 10 Biomarkers in crude oils // Part in book The Chemistry of Oil and Petroleum Products. 2022. P. 449–518.
<https://doi.org/10.1515/9783110694529-010>
4. *Chang H., Walters C., Isaksen G., Scharps M.* Biomarker Analysis in Petroleum Exploration // Part 2 in book Analytical Advances for Hydrocarbon Research. 2003. P. 223–245.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9212-3_9
5. *Wang Z., Yang Ch., Zeyu Y., Brown C., Hollebone B., Stou S.* Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification // Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics. Second Edition. 2016. P. 131–254.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803832-1.00004-0>
6. *Misselwitz M., Cochran J., English Ch., Burger B.* // Environmental Science Chemistry. 2013. № 2. P. 1
7. *El Nady M., Naglan S., Sharaf L.* // Egyptian Journal of Petroleum. 2016. V. 25. № 2. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.009>
8. *Garcia R., Cattani A.P., Cunha P., Figueira R., Martins C.* // Environmental Pollution. 2019. V. 249. № 6. P. 1060. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.006>
9. *Wang Zh., Stout S., Fingas M.* // Environmental Forensics. 2006. V. 7. № 2. P. 105.
<https://doi.org/10.1080/15275920600667104>
10. *Alimzhanova M., Abdykarimov B.* // Separations. 2023. V. 10. № 11. P. 561.
<https://doi.org/10.3390/separations10110561>
11. *Seitkhaziyev Y. Sh., Uteyev R.N., Mustafayev M.K., Liu Sh.* // Kazakhstan Journal for oil and gas industry. 2021. V. 3. № 2. P. 61.
<https://doi.org/10.54859/kjogi89490>
12. *Aeppli Ch., Nelson R., Radovic J., Carmichael C.A., Valentine D., Reddy Ch.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 12. P. 6726.
<https://doi.org/10.1021/es500825q>
13. *Chosson P., Lanau C., Connan J., Dessort D.* // Nature. 1991. V. 351. № 6. P. 640.
<https://doi.org/10.1038/351640a0>
14. *Olea R., Martin-Fernandez J.A., Craddock W.* Multivar-

- iate Classification of the Crude Oil Petroleum Systems in Southeast Texas, USA, Using Conventional and Compositional Data Analysis of Biomarkers // Chapter in book *Advances in Compositional Data Analysis, Festschrift in Honour of Vera Pawlowsky-Glahn*. 2021. P. 303–327.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-71175-7_16
15. *Reyes C., Moreira I., Oliveira D.F., Medeiros N.* // *Open Access Library Journal*. 2014. V. 1. № 9. P. 1.
<https://doi.org/10.4236/oalib.1101004>
 16. *Garls M., Holland L., Irvine G., Mann D., Linderbero M.* // *Environ. Toxicol. Chem.* 2016. V. 35. № 11. P. 2683.
<https://doi.org/10.1002/etc.3454>
 17. *Liu W., Jiang C., Liao Y., Pan Y., Huang Y.* // *Abstracts of 30-th International Meeting on Organic Geochemistry. IMOG*. 2021. P. 1–2.
<https://doi.org/10.3997/2214-4609.202134155>
 18. *Bocai L., Daxiang H., Meijun L., Chen L., Yan K.* // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 50. P. 47317.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06628>
 19. *Juval P., Mckenna A.M., Yen A., Rodgers R.* // *Energy and Fuels*. 2010. V. 25. № 1. P. 172.
<https://doi.org/10.1021/ef1012243>
 20. *Yingqin W., Xia Y., Wang Y., Lei T., Chang L.* // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013. V. 103. № 3. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.02.003>
 21. *Faboya O., Sojину S., Sonibare O., Falodun O., Liao Z.* // *Environmental Forensics*. 2016. V. 17. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1080/15275922.2015.1091400>
 22. *Ashton B., East R., Walsh M., Miles S., Overton R.* *Studying and Verifying the Use of Chemical Biomarkers for Identifying and Quantitating Oil Residues in the Environment* // *Papers of Coastal Marine Institute*. Baton Rouge. USA. 2000. 77 p.
 23. *Anyanwu T., Ekpo B., Oriji A.* // *Iranian Journal of Earth Sciences*. 2022. V. 14. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.30495/IJES.2022.1943029.1664>
 24. *El Nady M., Harb F., Naglaa M.* // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2014. V. 23. № 4. P. 455.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.11.002>
 25. *Hsieh M., Philp R., del Rio J.C.* // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. № 12. P. 1581.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00085-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00085-1)
 26. *Valvayeva O.V., Ryabinkina N.N., Boushuev D.A.* // *Georesursy*. 2020. V. 22. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.18599/grs.2020.1.46-54>
 27. *Tomas J., Acuna A.* // *Rev. Int. Contam. Ambient.* 2023. V. 39. P. 54799.
 28. *Dembicki H.* Chapter 9: Analysis and Interpretation of Biomarkers from Seafloor Hydrocarbon Seeps // *Hydrocarbon seepage – from source to surface*. 2013.
<https://doi.org/10.1190/1.9781560803119.ch9>
 29. *Gerald J., Yuling H., Prabhakar C.* Fate of hopane biomarkers during in-situ burning of crude oil – A laboratory-scale study // *Papers of Auburn University*. USA. 2018. 24 p.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X18304338>
 30. *Babayev E.R., Mammadova P.Sh., Hashimova U.F., Adigozalova V.A.* // *Macroheterocycles*. 2018. V. 11. № 1. P. 111.
<https://doi.org/10.6060/mhc171262b>
 31. *Waples D.W., Machihara T.* // *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*. 1990. V. 38. № 3. P. 357–380.
<https://doi.org/10.35767/gscpgbull.38.3.357>
 32. *Czochanska Z., Gilbert T.D., Philp R.P., Shepard C.M.* // *Organic Geochemistry*. 1988. V. 12. № 2. P. 123–135.
[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90249-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90249-5)
 33. *Paraskevi M., Nelson R., Reddy Ch., Teske A.* // *Communications Earth and Environment*. 2022. V. 3. P. 250–257.
 34. *Frontera-Suau R., Bost F.D., McDonald Th.J., Morris P.* // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. № 21. P. 4585–4592. <https://doi.org/10.1021/es025894x>
 35. *Gagni S., Cam D.* // *Chemosphere*. 2007. V. 67. № 10. P. 1975–1981.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.062>
 36. *Wang G., Chang X., Wang T-G., Simoneit R.T.* // *Organic Geochemistry*. 2015. V. 78. P. 110–120.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.11.004>
 37. *Zumberge J.E.* // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 1987. V. 51. № 6. P. 1625–1637.
 38. *Burhanuddin M.S., Maulana A., Jaya A.* // *IOP Conference Series. Environmental and Earth Sciences*. 2021. V. 921. P. 12026–12031.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/921/1/012026>
 39. *Wang A., Chunyu L., Long L., Renhai P.* // *Front. Earth Sci.* 2023. V. 11. P. 324–329.
<https://doi.org/10.3389/feart.2023.1128692.40>

OIL BIOMARKERS: MAIN TYPES, VALUE AND APPLICATIONS FIELDS

**E.R. Babayev¹, V.M. Farzaliyev¹, P Sh. Mammadova¹, I.H. Ayyubov², F.G. Zhagfarov³,
V.A. Adigozalova⁴, E.M. Movsumzade⁵, A.L. Lapidus⁶**

¹*Academician A.M. Guliyev Institute of Additive Chemistry, Ministry of Science and Education of Azerbaijan,
Baku, Beyukshor highway, 2062, Azerbaijan*

²*Academician Yu.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, Ministry of Science and Education of Azerbaijan,
Baku, Khodjaly ave, 30, Azerbaijan*

³*Russian State University of Oil and Gas (National Research University) named after I.M. Gubkin, Moscow, 119991 Russia*

⁴*Azerbaijan State Academy of Physical Culture and Sports of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan,
Baku, F. Khoyskiy, 98, Azerbaijan*

⁵*Ufa State Oil Technological University, Ufa, 450062 Russia*

⁶*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IOC RAS)*

Recent advances in modern chemistry provide environmental scientists with the ability to identify and track spilled oil residues in various environments. The compounds commonly used to identify the source of spilled oil are called biomarkers, they are universal in crude oil and petroleum products and are generally more stable to atmospheric environmental influences than most other oil constituents. The distribution of biomarker compounds is unique to each oil. Fingerprint indices calculated from oil fingerprints provide a stable and useful tool for determining the correspondence or non-correspondence of various oil residues present in some environmental samples. This paper highlights the main biomarkers of oil, their role in the study of oil and its deposits, and also shows the results of the authors' own research.

Keywords: *oil, oil deposits, biomarkers, oil origin, hopanes, steranes, pristane, phytane*

УДК 66.926

ТЕРМОЛИЗ АСФАЛЬТА ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

© 2024 г. А. В. Шумовский^{1, *}, Е. Г. Горлов^{1, **}, А. С. Котов^{2, ***}

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

²ООО “Винсон Инжиниринг”, 123610 Москва, Россия

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

**e-mail: gorloveg@mail.ru

***e-mail: anatoly.kotov@hotmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2024 г.

После доработки 25.05.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Представлены результаты исследования процесса термоконверсии (термолиза) асфальта деасфальтизации в присутствии природных цеолитов. Так как клиноптилолит является наиболее распространенным типом природных цеолитов России, в случае внедрения предлагаемого процесса в промышленности он будет обеспечен цеолитом в требуемых объемах. Подобраны условия, при которых наблюдалась наиболее интенсивная конверсия сырья с образованием значительных количеств бензиновых и дизельных фракций, причем выход светлых продуктов зависит от силикатного модуля цеолита: он увеличивается с повышением модуля. Механическая обработка клиноптилолита способствует повышению его каталитической активности в процессе термолиза асфальта.

Ключевые слова: *термолиз, природные цеолиты, клиноптилолит, асфальт деасфальтизации, механическая обработка, каталитическая активность*

DOI: 10.31857/S0023117724030109 EDN: NBSOE

ВВЕДЕНИЕ

Деасфальтизация тяжелых нефтяных остатков углеводородными растворителями используется для выделения масляных фракций нефти, которые применяются в качестве основы для производства моторных, авиационных, цилиндровых, трансмиссионных, компрессорных и других масел. Асфальт, получаемый в процессе деасфальтизации, является трудно перерабатываемым нефтяным остатком, так как технологии его переработки сложны и энергоемки, требуют использования специальной аппаратуры и большого расхода водорода (например, процесс гидрокрекинга под высоким давлением водорода для получения светлых нефтепродуктов [1,2]). В связи с этим представляют практический интерес исследования в области разработки альтернативных технологий переработки асфальта деасфальтизации в ценные нефтепродукты, например, во фракции бензина и дизельного топлива. Очевидно, что решение этой задачи будет способствовать решению общей задачи

нефтепереработки — повышению глубины переработки нефти.

В работе представлены результаты исследования процесса термоконверсии (термолиза) в присутствии природных цеолитов асфальта, полученного в процессе деасфальтизации гудрона пропаном на установке С-200 комплекса масел и парафинов КМ-2 ПАО “СЛАВ-НЕФТЬ-ЯНОС”.

Наибольшее распространение среди термических методов рекомбинации сложных высокомолекулярных компонентов нефти получил именно термолиз — процесс разрушения исходной структуры органического вещества за счет деструкции химических связей, обусловленной нагревом образца до температуры, обеспечивающей достаточную энергию для разрыва связей между атомами [3]. Для практического использования в качестве катализаторов термолиза представляют интерес природные цеолиты, которые доступны и существенно дешевле, чем цеолиты синтетические.

Таблица 1. Физико-химические свойства асфальта

Показатель	Асфальт
Плотность при 20°C	1120
Вязкость структурная при 100°C, Пас	7.2
Содержание, мас. %:	
асфальтены	12.0
H ₂ O	Нет
механические примеси	0.11
Начало кипения, °C	947
Элементный состав, мас. %:	
C	86.9
H	11.42
S	2.20
N	0.42
O	Не определено

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ АСФАЛЬТА И ЦЕОЛИТОВ

Характеристики использованного в исследовании асфальта представлены в табл. 1. Известно, что природные цеолиты, и в частности клиноптилолит, проявляют каталитическую активность в реакциях превращения углеводородов [4–6]. Для исследований в данной работе в качестве активирующих (катализирующих) добавок были выбраны природные цеолиты клиноптилолитовой структуры основных промышленных месторождений России, так как клиноптилолит является наиболее распространенным типом природных цеолитов.

По состоянию на 01.01.2019 г. Государственным балансом запасов полезных ископаемых по Российской Федерации учтены 18 месторождений цеолитов с суммарными балансовыми запасами 799 млн т. В промышленных масштабах разрабатываются четыре месторождения: Хотынецкое (Орловская обл.), Хонгуруу (Респ. Саха, Якутия), Шивыртуйское и Холинское (Забайкальский край). Суммарная добыча цеолитов составляет 49 тыс. т/год [7]. Следовательно, в случае внедрения предлагаемого процесса в промышленности, он будет обеспечен цеолитом в требуемых объемах.

Природные цеолиты содержат в своем составе значительные количества примесей, что снижает их фазовую чистоту: как видно из табл. 2, содержание клиноптилолитовой фазы в исследованных образцах составляет 57–69 мас. %. Дериватографические исследования цеолитов выполнялся на дериватографе системы Паулик – Паулик и Эрдеи. Анализ результатов дифференциального термического анализа (ДТА) природных цеолитов (табл. 3) показал различие в характере их термического разложения, которое можно объяснить неодинаковым содержанием в них примесей нецеолитного характера. На термогравиметрических кривых всех исследованных образцов, помимо интервала удаления влаги, наблюдались три характерных интервала потери массы: до 650°C, от 650 до 750°C и выше 750°C, с максимумами

Таблица 2. Физико-химические свойства природных клиноптилолитов

№	Месторождение	Технический анализ, %		Содержание основных компонентов, %			Содержание клиноптилолита, %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , мольн.	Плотность, кг/м ³
		W ^a	A ^c	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
1	Хотынецкое	10.2	81.0	58.1	28.6	3.2	67	3.4	2400
2	Холинское	2.4	77.8	49.3	18.4	2.8	69	4.5	2620
3	Шивыртуйское	1.0	86.0	57.5	16.4	6.7	66	5.9	2420
4	Хонгуруу	2.1	74.5	47.5	11.9	5.1	57	6.6	2410

Таблица 3. Количественная оценка результатов термогравиметрического анализа цеолитов при термообработке в окислительной среде (воздух)

Цеолит	W ^a , %	T ¹ _{макс} , °C	V ¹ _{макс} , %/мин	ΔG ¹ , %	T ² _{макс} , °C	V ² _{макс} , %/мин	ΔG ² , %	T ³ _{макс} , °C	V ³ _{макс} , %/мин	ΔG ³ , %	Общая потеря массы при 900°C
№ 1	3.00	520	0.50	4.0	680	0.88	4.75	790	2.25	8.25	20.0
№ 2	2.25	510	0.17	3.75	710	0.75	4.75	815	2.25	13.25	24.0
№ 3	1.75	500	0.42	6.0	670	0.38	2.75	780	0.62	2.5	13.0
№ 4	4.00	510	0.50	4.75	640	0.25	1.25	810	0.25	1.00	11.0

Затем, с учетом выявленных технологических параметров, опыты проводили на пилотной установке в проточных условиях, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Приготовленную суспензию нефтяного остатка и цеолита загружали в дозатор 1, обеспечивающий непрерывность подачи суспензии в реактор 3. Суспензия по мере продвижения постепенно нагревалась в печи 2 до температуры реакции и поступала в реактор 3, где осуществлялась изотермическая выдержка. Реактор имел два объема — 4 л жидкая фаза, 2 л — газовая. Температура поддерживалась нагревом реактора снаружи печью с электрообогревом. По мере образования продуктов термолитиза парогазовый поток удалялся в холодный сепаратор, где при охлаждении частично конденсировались продукты реакции. Не сконденсировавшиеся газообразные продукты сбрасывались в холодный сепаратор низкого давления. В этом аппарате за счет сброса реакционного давления до атмосферного частично конденсировались также жидкие продукты.

Холодный газ доохлаждался в холодильнике 10 до комнатной температуры и удалялся через газовые часы 9. Периодически газ отбирался на анализ. Нижний поток из реактора 3 периодически через вентиль выгружался в холодный сепаратор высокого давления 4, из которого затем поступал в приемник 7, где осуществлялся отбор продуктов реакции. Сконденсировавшиеся дистиллятные фракции через вентиль перио-

дически собирали в приемник 8. Потоки из приемников 7, 8 и сепаратора 6 (жидкие продукты реакции) смешивали, центрифугированием отделяли от них цеолит, гомогенизировали и анализировали.

С целью выявления оптимальных условий проведения процесса термokatалитической переработки асфальта для получения максимального выхода светлых продуктов в присутствии природных клиноптилолитов изучено влияние температуры термолитиза и времени изотермической выдержки. Полученные результаты приведены в табл. 4 и 5. Термokatалитическая де-струкция асфальта в присутствии природных клиноптилолитов, добавленных в реакционную смесь в количестве 5 мас. %, протекает весьма интенсивно, о чем свидетельствует выход светлых фракций, который достигает 40–41 мас. %. При этом коксообразование невелико (3–5 мас. %), а весь кокс отлагается на частицах цеолита без образования наслоений на стенках аппаратов.

Настоящие исследования показали, что кокс на цеолитах в отличие от кокса на зольных остатках, полученных при термохимической переработке гудрона со сланцами [8], представлен либо в виде отложений на поверхности зерен (толщина пленок от 10 до 30 мкм), либо в виде отдельных плотных агломератов (до 100–150 мкм), в которых кристаллы цеолита находятся в виде включений. При этом коксовые остатки анизотропны и сложены из структур доменного типа и крупных мозаик. Это

Таблица 4. Влияние температуры на термолитиз асфальта деасфальтизации (60 мин, 5 мас. % цеолита)

Показатель	Температура изотермической выдержки, 0°С			
	390	415	425	435*
Природный цеолит № 2				
Выход, мас. %:				
газ	3.1	5.3	6.1	7.5
н.к. — 180°С	4.3	16.2	18.3	19.1
180–360°С	5.1	23.9	28.3	34.6
> 3600°С	87.5	54.6	47.3	38.8
Выход светлых дистиллятов, %	9.4	40.1	46.6	53.7
Коксообразование, мас. %	2.1	4.8	5.3	7.6
Природный цеолит № 3				
Выход, мас. %:				
газ	4.0	5.1	6.4	8.1
н.к. — 180°С	6.5	14.9	19.9	21.1
180–360°С	7.9	26.4	30.1	32.9
> 360°С	81.6	53.6	43.6	37.9
Выход светлых дистиллятов, мас. %	14.4	41.3	50.0	54.0
Коксообразование, мас. %	2.9	5.3	5.9	7.9

* Наблюдалось образование наслоений на стенках реактора.

Таблица 5. Влияние времени изотермической выдержки на термолиз асфальта деасфальтизации в присутствии природных цеолитов (415°С, 5 мас. % цеолита)

Показатель	Время изотермической выдержки, мин			
	15	30	45	60
Природный цеолит № 2				
Выход, мас. %:				
газ	2.0	4.1	4.6	5.3
н.к. –180°С	4.8	6.5	12.3	16.2
180–360°С	8.8	17.1	20.4	23.9
>360°С	84.4	72.3	62.7	54.6
Выход светлых дистиллятов, мас. %	13.6	23.6	32.7	40.1
Коксообразование, мас. %	2.1	2.9	3.5	4.8
Природный цеолит № 3				
Выход, мас. %:				
газ	2.1	4.5	4.7	5.1
н.к. –180°С	5.1	9.5	11.0	14.9
180–360°С	9.2	20.4	25.6	26.4
>360°С	83.6	65.6	58.7	53.6
Выход светлых дистиллятов, мас. %	14.3	29.9	36.6	41.3
Коксообразование, мас. %	2.3	3.2	4.7	5.3

свидетельствует об ином химизме образования кокса, поскольку в присутствии цеолитов процесс протекает по карбоний-ионному механизму.

Из полученных данных также видно, что выход светлых продуктов (бензиновой и дизельной фракций) при переработке асфальта деасфальтизации зависит от его силикатного модуля (мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите): он заметно повышается с повышением модуля. Это подтверждает ранее найденные закономерности изменения каталитической активности природных и синтетических цеолитов в зависимости от модуля: она повышается в реакциях превращений углеводородов. Так, в работе [9] показано, что даже при небольшом увеличении отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе фожазита от 4.6 до 5.1, его активность в крекинге возрастает почти вдвое.

Каталитическая активность использованных клиноптилолитов возрастала в ряду: № 1<№ 2<№ 3<№ 4, что, вероятно, соответствует росту их кислотной силы.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ КЛИНОПТИЛОЛИТА
НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТА
ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ**

В работах [10–13] показано, что результатом высокоэнергетического воздействия при

механоактивации природных цеолитов клиноптилолитной структуры является возрастание реакционной способности материала, и в частности увеличение количества активных центров вследствие образования в приконтактных поверхностных областях поля напряжений за счет увеличения дефектности кристаллической структуры (вакансий, межузловых атомов, дислокаций, границ зерен и субзерен). Механоактивация не только приводит к удалению нецеолитных компонентов и следовательно, увеличению содержания клиноптилолитовой фазы в образцах, но и к деалюминированию, т.е. к повышению силикатного модуля цеолита. Исходя из этих предпосылок, во второй серии опытов была исследована возможность повышения каталитической активности клиноптилолита в процессе термолиза асфальта деасфальтизации путем его механоактивации.

Механоактивацию проводили в лабораторной планетарно-шаровой мельнице в течение 1–30 мин. Было выявлено, что значение удельной поверхности частиц быстро растет по мере увеличения времени механоактивации. После достижения максимума, соответствующего времени активации 5–7 мин, удельная поверхность частиц начинает уменьшаться, выходя на плато. При более длительном (более 10–15 мин) механическом воздействии на клиноптилолит наблюдалось разрушение агломератов его структуры и уменьшение содержания кристаллической фазы, т.е. аморфизация цеолита.

Таблица 6. Результаты термоллиза асфальта деасфальтизации в присутствии механоактивированных цеолитов (435°C, 60 мин, 5 мас. % цеолита)

Показатель	Цеолит № 2 после механоактивации	Цеолит № 3 после механоактивации
Выход углеводородных фракций, мас. %:		
газ		
н.к.—180°C	8.3	8.1
180—360°C	21.0	22.5
>360°C	38.7	37.9
	34.0	32.9
Выход светлых дистиллятов, %	59.7	60.4
Кокс, мас. %	5.6	6.5

Образцы клиноптилолита после механической обработки в планетарно-шаровой мельнице в течение 7 мин испытывали в качестве добавок к асфальту деасфальтизации, характеристики которого представлены ранее в табл. 1. Опыты по термоллизу проводились на проточной установке (представлена на рис. 1) по методике, описанной выше. Механической обработке подвергались цеолиты Холинского (образец № 2) и Шивертуйского (образец № 3) месторождений.

Полученные результаты (табл. 6) позволяют утверждать, что механическое воздействие на цеолит способствует повышению его катализирующей активности, в частности выходу светлых продуктов: она заметно выше, чем у цеолитов, не подвергавшихся механоактивации; ниже коксообразование. Эти данные подтверждают закономерности, отмеченные авторами публикаций [10–13].

На основании полученных данных предлагается блок-схема процесса термоллиза асфальта деасфальтизации в присутствии природных цеолитов, приведенная на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В присутствии природных цеолитов клиноптилолитовой структуры термокаталической де-струкцией можно перерабатывать в сравнительно мягких условиях такое тяжелое и специфическое сырье, как асфальт деасфальтизации с получением светлых нефтепродуктов (фракции бензина и дизельного топлива).

2. Условиями процесса переработки асфальта деасфальтизации, обеспечивающими максимальный выход светлых продуктов являются: температура 415–420°C, количество активирующей добавки (цеолита) 5%, время изотермической выдержки 60 мин.

3. Газо- и коксообразование в указанных условиях невелико, причем весь образующийся кокс отлагается на частицах цеолита и вместе с ними выносятся из зоны реакции без закоксовывания реакционной аппаратуры.

4. Механическая обработка клиноптилолита способствует повышению его каталитической

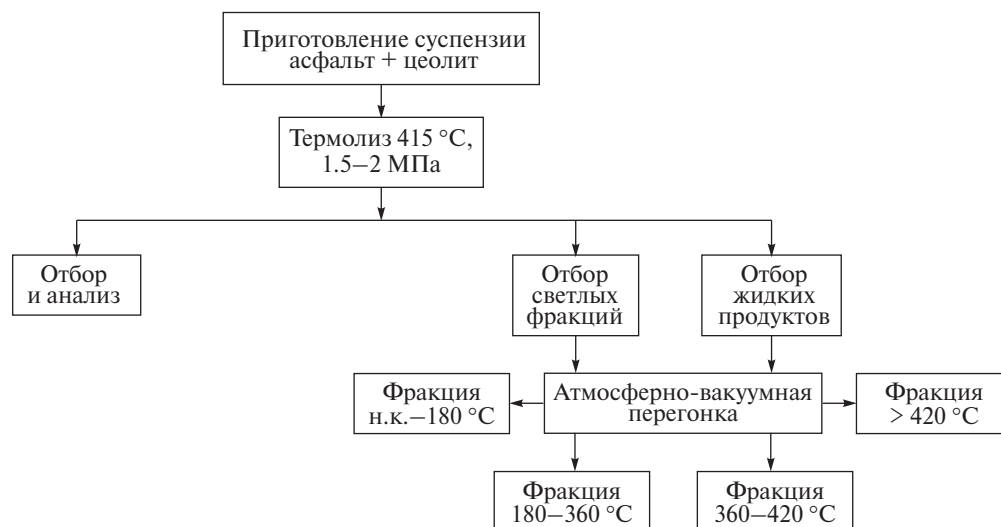


Рис. 2. Блок-схема процесса термоллиза асфальта деасфальтизации.

активности в процессе термолитиза асфальта: выход бензиновой и дизельной фракций увеличивается, снижается коксообразование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа без финансирования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монастырев С.В. Перспективы внедрения процесса гидрокрекинга нефтяных остатков в ОАО «НАФТАН» с целью обеспечения безостановочной переработки нефти. Промышленность. Химические технологии Вып. 15 (85). 2016. С. 213–215.
2. Трусов К.И., Юсевич А.И., Агабеков В.Е. Особенности гидрокрекинга асфальта в присутствии наноразмерных сульфидов молибдена и никеля // Нефтегазохимия—2023: материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 1–3 ноября 2023 г. Минск: БГТУ, 2023. С. 36–39.
3. Валяева О.В., Рябинкина Н.Н., Бушнев Д.А. Результаты термолитиза асфальтенов природных битумов Войского месторождения Тимано-Печорской провинции // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России : материалы XVII Геологического съезда Республики Коми, 16–18 апреля 2019 г. / РАН, УрО, Коми науч. центр, Ин-т геологии.
4. Rustamova J. T. et al. Investigations of catalytic properties of the natural zeolites of Azerbaijan. Chemistry, Materials Science. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. С. 81–84. Corpus ID: 93174431
5. Кустовская А.Д., Косенко Е.И. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 141–145.
6. Романовский Б.В., Гонсалес А., Топчиева К.В. // Кинетика и катализ. Т. 23. № 1. С. 164–169.
<https://vims-geo.ru/documents/659/БелоусовПЕ.pdf>
7. Горлов Е.Г., Котов А.С., Горлова Е.Е. // Химия твердого топлива. 2009. № 1. С. 31–38.
8. Московская И.Ф., Романовский Б.В. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 10. С. 1455–1460.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719100194>
9. Бебия А.Г., Гуляев П.Ю., Милукова И.В. // Вестник Югорского государственного университета. 2015. Вып. 2 (37). С. 58–61.
10. Дабизжа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 860–866.
11. Дабизжа О.Н., Дербенева Т.В., Хатькова А.Т., Филенко Р.А., Патеюк Т.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 193–201.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160211>
12. Ломоносов В.А., Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Машерова Н.П., Григорьев С.В. Изучение структурных особенностей и условий механохимического модифицирования клиноптилолита для разработки на его основе селективных сорбентов.
https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/91827/Izuchenie_strukturnyh.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Thermolysis of Asphalt Deasphalting in the Presence of Natural Clinoptilolite

A. V. Shumovsky^{1,*}, E. G. Gorlov^{1,**}, A. S. Kotov^{2,***}

¹Federal State Unitary Enterprise Institute of Fossil Fuels – Scientific and Technical Center for Complex Processing of Solid Fossil Fuels (FSUE IGI), Moscow, 119071 Russia

²Branch of Wison Engineering Ltd. (China), 123610, Moscow, Russia

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

**e-mail: gorloveg@mail.ru

***e-mail: anatoly.kotov@hotmail.com

The results of a study of the process of thermal conversion (thermolysis) of asphalt deasphalting in the presence of natural zeolites are presented. Because Clinoptilolite is the most common type of natural zeolite in Russia; if the proposed process is introduced into industry, it will be provided with zeolite in the required volumes. Conditions were selected under which the most intense conversion of raw materials was observed with the formation of significant quantities of gasoline and diesel fractions, and the yield of light products depends on the silicate module of the zeolite: it increases with increasing module. Mechanical processing of clinoptilolite helps to increase its catalytic activity in the process of asphalt thermolysis.

Keywords: *thermolysis, natural zeolites, clinoptilolite, asphalt deasphalting, mechanical treatment, catalytic activity*

УДК 553.94:550.8.053

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕЙ МЕЖЕГЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2024 г. Н. Н. Янчат¹, *, Л. Х. Тас-оол¹, **

¹ФГБУН Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл, 667007 Россия

*e-mail: janchat62@mail.ru

**e-mail: tasool51@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2024 г.

После доработки 19.08.2024 г.

Принята к публикации 21.08.2024 г.

Выполнен анализ корреляционных связей между зольностью угля ($A_{\text{ср}}^{\text{д}}$) и содержаниями золообразующих элементов. Выявлены значимые положительные парные корреляции в накоплениях SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и каждого из них с зольностью $A_{\text{ср}}^{\text{д}}$ ($r_{0.05}^{\text{сп}}=0.23$). В группе Fe_2O_3 , MgO , CaO значимая положительная корреляция наблюдается между накоплениями только Fe_2O_3 и MgO , но каждый из них коррелирует с $A_{\text{ср}}^{\text{д}}$ отрицательно. Проведен качественный анализ распределений петрохимических модулей (ГМ, АМ, ЖМ, ТМ) золы угля пласта 2.2-Улуг Межегейского месторождения. Гидролизатная деструкция минерального вещества угля в 94% изученной выборки ($n = 70$) представлена супергидролизатами ($\text{ГМ}_{\text{мин}} 2.07$, $\text{ГМ}_{\text{макс}} 7.45$), нормогидролизатами ($\text{ГМ}_{\text{мин}} 0.86$, $\text{ГМ}_{\text{макс}} 1.95$), гипогидролизатами ($\text{ГМ}_{\text{мин}} 0.56$, $\text{ГМ}_{\text{макс}} 0.84$). Совокупный анализ корреляционных связей зольности угля ($A_{\text{ср}}^{\text{д}}$) с содержаниями золообразующих элементов и петрохимических модулей золы позволил установить происхождение золообразующих элементов — зола-носитель Fe аквагенна, зола-носители Al, Ti аллотигенны.

Ключевые слова: Межегейское месторождение, уголь, золообразующие элементы, корреляционные связи, петрохимические модули

DOI: 10.31857/S0023117724030112 EDN: NBSMEK

ВВЕДЕНИЕ

В юго-западной части Улуг-Хемского каменноугольного бассейна расположено Межегейское месторождение. Формирование угленосных отложений в пределах месторождения происходило в аллювиальных, озерно-болотных и бассейновых условиях. Тектоническое строение характеризуется в основном спокойным слабо наклонным залеганием угольных пластов с углами падения 4° – 6° , на отдельных участках 8° – 30° . Локальные участки представлены крупными складчатыми структурами: Межегейской брахисинклиналью, Поперечной антиклиналью и Кочетовской антиклиналью [1].

Угленосными на месторождении являются юрские отложения элегесткой (J_{el}), эрбекской (J_{er}) и салдамской ($J_{2-3\text{sl}}$) свит. В отложениях эрбекской свиты залегает пласт 2.2-Улуг, являющийся основным рабочим пластом на всей территории бассейна. Мощность пласта изменяется в пределах 0.6–6.1 м, на большей части месторождения 3–4 м. Подошва пласта сложена

алевролитами, реже углистыми алевролитами и мелкозернистыми песчаниками с прослоями алевролитов. Кровля представлена средне- и крупнозернистыми песчаниками, иногда с маломощными прослоями конгломератов. Контакт вмещающих пород с углем пласта 2.2-Улуг резкий, отчетливый [1].

В работе исследованы закономерности распределений золообразующих элементов и петрохимических модулей углей межегейского месторождения для понимания природы формирования угольного пласта 2.2-Улуг.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На участке КСОЗ разрабатываемой шахты “Межегейуголь” в вертикальном срезе пласта 2.2-Улуг (мощность 3 м) произведен отбор шести образцов угля ММ-18 ($n = 1$, $m = 6$) с интервалом опробования 0.5 м и по одной пробе пород подошвы и кровли (мощность 0.1 м), нумерация проб показана на рис. 1. Глубина залегания (h) подошвы пласта 113 м.

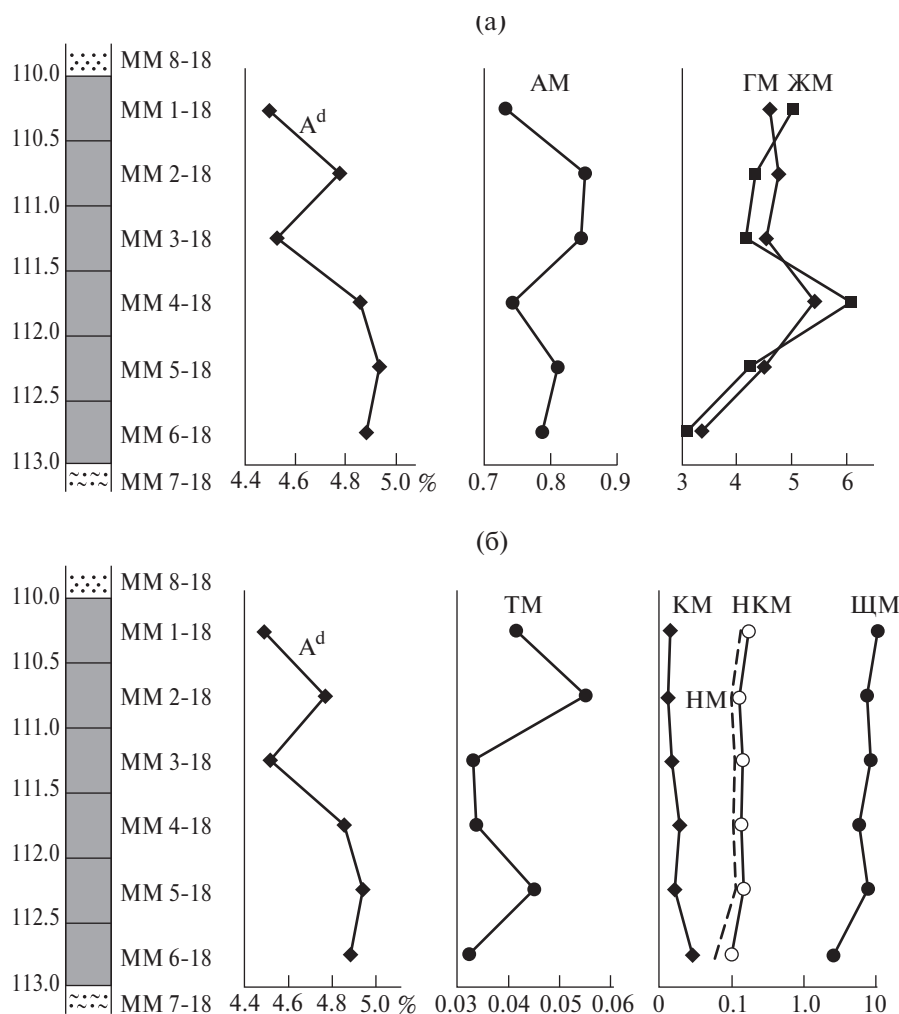


Рис. 1. Графики распределения показателей в колонке угольного пласта из шахты: (а) A^d , АМ, ГМ и ЖМ; (б) A^d , ТМ, КМ, НМ, НКМ и ЩМ.

Зольность угля определена при $815 \pm 10^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 11022-95. Элементный состав золы угля, углевмещающих пород определен на рентгенофлуоресцентном анализаторе (РФА) в ИГХ СО РАН им. А.П. Виноградова. Данные силикатного анализа шести интервальных проб угля проанализированы в совокупности с такими же данными углей 69-ти скважин месторождения из Территориального фонда геологической информации по Республике Тыва [2–4].

Петрографическое описание шлифов углевмещающих пород на поляризационном микроскопе ПОЛАМ Л-213М выполнено инженером-геологом Е.К. Дружковой. Обломки пород описаны в соответствии с гранулометрической классификацией Л.Б. Рухина [5], мм: песчаник крупнозернистый (1.0–0.5), среднезернистый (0.5–0.25), мелкозернистый (0.25–

0.1), тонкозернистый (0.1–0.05); алевроит крупнозернистый (0.05–0.01), мелкозернистый (0.01–0.005).

Литохимические модули золы угля рассчитаны по методике [6]: гидролизатный ГМ = $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{TiO}_2 + \text{MnO})/\text{SiO}_2$; глиноземистый АМ = $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; железный ЖМ = $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO})/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$; титановый ТМ = $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; натриевый НМ = $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; калиевый КМ = $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; нормированная щелочность НКМ = $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Золы углей сгруппированы по величине основного классификационного параметра (ГМ) на три крупных хемотипа: гидролизаты (ГМ > 0.55), сиаллиты (ГМ 0.30–0.55), силиты (ГМ < 0.30) с выделением внутри хемотипов классов: гипо-, нормо- и супергидролизаты, суперсиаллиты, миосилиты.

Показатели палеоклимата в областях размыва терригенных обломков пород подошвы и кровли угольного пласта оценены по величинам литохимического индикатора $1/TM = Al_2O_3/TiO_2$ и индекса химического выветривания $CIA = 100Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$ [7, 8]: для аридного климата свойственны значения $CIA \leq 60$, гумидного $CIA > 70$, для переходных периодов $CIA = 60-70$. При гумидном климате литохимический индикатор имеет значение $1/TM \leq 20$, при аридном $1/TM > 30$, для переходных периодов $1/TM = 20-30$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На территории Межегейского месторождения Улуг-Хемского бассейна показатель зольности угля пласта 2.2-Улуг изменяется в широких пределах, A^d 2.80–23.33, в среднем 8.49% (табл. 1). Химический состав золы угля, как и золы угля в Каа-Хемском месторождении [9], характеризуется повышенными содержаниями Fe_2O_3 (27%) и CaO (17%).

Химический состав золы угля Межегейского месторождения по латерали. Анализ химического

Таблица 1. Состав золы угля пласта 2.2-Улуг Межегейского месторождения и коэффициенты парной корреляции

Показатель	h^* , м	A^d	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3
Количество анализов	70	70	70	70	70	70	70	61	50	56	56	57	68
Содержание компонента, %:													
$x_{\text{сред}}$	470.23	8.49	28.93	13.05	26.70	17.50	3.84	0.58	0.29	1.41	0.90	0.12	7.49
$x_{\text{макс}}$	748.00	23.33	67.87	25.59	52.71	62.37	8.41	1.44	0.95	4.41	2.19	0.71	14.10
$x_{\text{мин}}$	39.20	2.80	7.18	2.71	4.48	3.33	1.19	0.21	0.02	0.12	0.06	0.01	1.56
Стандартное отклонение, s	142.76	4.62	13.88	4.46	11.16	10.74	1.33	0.22	0.18	0.70	0.54	0.16	2.78
Дисперсия, σ^2	20381.2	21.39	192.78	19.88	124.56	115.30	1.78	0.05	0.03	0.50	0.29	0.02	7.73
Значимый коэффициент парной корреляции, $r_{0.05}^{kr}$	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.25	0.28	0.26	0.26	0.26	0.24
	h^* , м	A^d	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3
h^* , м	1	−0.19	−0.23	−0.13	0.07	0.15	0.04	0.004	0.03	−0.03	0.26	0.07	0.03
A^d	−0.19	1	0.51	0.32	−0.48	−0.08	−0.21	0.11	−0.12	−0.41	0.09	0.21	−0.56
SiO_2	−0.23	0.51	1	0.71	−0.74	−0.63	−0.43	0.67	−0.70	−0.11	0.69	0.26	−0.50
Al_2O_3	−0.13	0.32	0.71	1	−0.60	−0.64	−0.28	0.59	−0.69	0.17	0.59	0.34	−0.14
Fe_2O_3	0.07	−0.48	−0.74	−0.60	1	0.06	0.37	−0.45	0.67	0.24	−0.61	−0.35	0.30
CaO	0.15	−0.08	−0.63	−0.64	0.06	1	0.10	−0.55	0.46	−0.35	−0.41	−0.13	0.06
MgO	0.04	−0.21	−0.43	−0.28	0.37	0.10	1	−0.51	0.36	0.22	−0.36	−0.26	0.36
TiO_2	0.004	0.11	0.67	0.59	−0.45	−0.55	−0.51	1	−0.57	0.17	0.46	0.15	−0.12
MnO	0.03	−0.12	−0.70	−0.69	0.67	0.46	0.36	−0.57	1	−0.31	−0.55	−0.22	0.08
Na_2O	−0.03	−0.41	−0.11	0.17	0.24	−0.35	0.22	0.17	−0.31	1	0.14	−0.05	0.45
K_2O	0.26	0.09	0.69	0.59	−0.61	−0.41	−0.36	0.46	−0.55	0.14	1	0.42	−0.32
P_2O_5	0.07	0.21	0.26	0.34	−0.35	−0.13	−0.26	0.15	−0.22	−0.05	0.42	1	−0.04
SO_3	0.03	−0.56	−0.50	−0.14	0.30	0.06	0.36	−0.12	0.08	0.45	−0.32	−0.04	1

* Глубина пласта (подошва), м

состава золы угля обнаруживает (табл. 1) наличие значимых положительных парных корреляционных связей между накоплениями SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и каждого из них с зольностью $A_{\text{ср}}^{\text{d}}$ ($r_{0.05}^{\text{кр}} = 0.23$). Нарастание содержаний Si, Al, Ti в золе угля с ростом зольности может указывать на их связь с аллотигенными (терригенными) минералами, минералоидами, привнесенными в угольный пласт с областей размыва.

В содержаниях оксидов других золообразующих элементов – Fe_2O_3 , MgO , CaO – выявляются значимые отрицательные парные корреляции с $A_{\text{ср}}^{\text{d}}$, внутри группы накопления Fe_2O_3 и MgO коррелируют между собой положительно и значимо. Исходя из этих данных можно ожидать, что Fe, Mg-содержащие компоненты золы межегейских углей имеют сингенетическое происхождение, формировались преимущественно из водных растворов.

Анализ петрохимических модулей (табл. 2) показывает, что зола угольного пласта 2.2-Улуг в 94% выборки имеет гидролизатный хемотип с классами: супергидролизат ($\text{ГМ}_{\text{мин}} 2.07$, $\text{ГМ}_{\text{макс}} 7.45$; $h_{\text{ср}} = 491$; $n = 27$), нормогидролизат ($\text{ГМ}_{\text{мин}} 0.86$, $\text{ГМ}_{\text{ср}} 1.95$; $h_{\text{ср}} = 487$; $n = 27$) и гипогидролизат ($\text{ГМ}_{\text{мин}} 0.56$, $\text{ГМ}_{\text{ср}} 0.84$, $h_{\text{ср}} = 395$; $n = 12$). Миосилитная зола определена лишь в одной пробе угля (скв. № 13), отобранной в зоне сочленения Поперечной антиклинали и Межегейской брахисинклинали ($\text{ГМ} 0.29$; $h_{\text{ср}} = 489$). Угли с гипогидролизатной золой, а также с суперсиалитной золой ($\text{ГМ}_{\text{мин}} 0.49$, $\text{ГМ}_{\text{макс}} 0.55$; $h_{\text{ср}} = 427$; $n = 3$) и с повышенными содержаниями SO_3 , Na_2O , MgO ($n = 13$) находятся в зонах расщепления пласта 2.2-Улуг в складчатых структурах Межегейской брахисинклинали, Поперечной и Кочетовской антиклиналей в зонах глубинных разрывных нарушений. Полагаем, что отличия в степени

Таблица 2. Геохимическая характеристика золы угля пласта 2.2-Улуг Межегейского угольного месторождения

Компонент, модуль	Миосилит	Суперсиалит			Гипогидролизат			Нормогидролизат			Супергидролизат		
	ГМ 0.21–0.30	ГМ 0.49–0.55			ГМ 0.56–0.85			ГМ 0.86–2.0			ГМ 2.01–10.0		
	(n = 1)	(n = 3)			(n = 12)			(n = 27)			(n = 27)		
	X	X _{мин}	X _{макс}	X _{сред}	X _{мин}	X _{макс}	X _{сред}	X _{мин}	X _{макс}	X _{сред}	X _{мин}	X _{макс}	X _{сред}
SiO ₂	67.87	46.03	55.16	50.93	40.36	58.70	48.07	19.90	46.61	28.79	7.18	25.34	16.67
Al ₂ O ₃	11.47	16.32	23.29	18.86	10.48	23.33	17.53	8.38	25.59	13.55	2.71	18.98	9.99
Fe ₂ O ₃	6.77	4.48	10.23	7.29	8.56	26.00	14.39	12.84	40.29	25.60	18.88	52.71	36.18
CaO	5.92	6.85	18.93	12.80	3.33	16.16	9.12	4.18	42.34	17.81	7.69	62.37	21.85
MgO	1.19	2.55	8.03	4.90	1.61	4.20	2.88	1.40	5.57	3.69	2.05	8.41	4.41
TiO ₂	1.44	0.46	0.81	0.63	0.33	1.12	0.72	0.40	0.86	0.62	0.21	0.98	0.47
MnO	0.07	0.02	0.27	0.15	0.05	0.17	0.12	0.09	0.47	0.26	0.18	0.95	0.41
Na ₂ O	0.58	0.56	0.94	0.75	0.77	1.93	1.25	0.42	3.06	1.48	0.12	4.41	1.49
K ₂ O	1.52	1.17	1.78	1.47	0.75	2.08	1.53	0.35	2.19	0.96	0.06	1.49	0.52
P ₂ O ₅	0.06	0.05	0.13	0.09	0.02	0.71	0.24	0.00	0.71	0.13	0.00	0.12	0.06
SO ₃	3.11	4.69	4.79	4.74	1.56	11.33	5.27	2.92	14.10	7.91	1.90	13.94	8.43
A ^d	15.76	3.80	23.33	14.48	4.97	23.15	11.96	4.27	23.20	7.54	2.80	17.37	6.97
h, м	489	126	648	427	153	590	395	39	748	487	113	658	491
ГМ	0.29	0.49	0.55	0.53	0.56	0.84	0.68	0.86	1.95	1.44	2.07	7.45	3.04
ЖМ	0.53	0.19	0.61	0.41	0.45	2.16	0.89	0.51	3.87	1.96	1.70	9.17	3.95
АМ	0.17	0.30	0.45	0.37	0.19	0.45	0.37	0.31	0.65	0.47	0.30	0.92	0.61
ТМ	0.126	0.028	0.048	0.038	0.021	0.063	0.039	0.026	0.070	0.048	0.025	0.077	0.047
НКМ	0.18	0.13	0.14	0.13	0.11	0.17	0.15	0.04	0.33	0.19	0.06	0.39	0.20
НМ	0.05	0.03	0.06	0.05	0.04	0.12	0.07	0.02	0.23	0.11	0.04	0.26	0.15
КМ	0.13	0.07	0.10	0.09	0.05	0.11	0.08	0.02	0.16	0.07	0.02	0.19	0.06

гидролизатной деструкции неорганического вещества угля определяются различиями в обстановках обводнения/питания участков торфяника, диагенеза и метаформизма угольного массива.

Средняя зольность угля ($A_{\text{ср}}^{\text{d}}$) снижается в направлении перехода от гипогидролизатов (11.96%) к нормогидролизатам (7.54) и супергидролизатам (6.97%) и по мере углубления пласта от поверхности (см. табл. 2). В этом же направлении повышаются средние значения других литохимических модулей гидролизатов: глиноземи-

стость (АМ 0.37, 0.47, 0.61), железистость (ЖМ 0.89, 1.96, 3.95), нормированная щелочность (НКМ 0.15, 0.19, 0.20), титанистость (ТМ 0.039, 0.048, 0.047).

Распределение золообразующих элементов в разрезе пласта. В разрабатываемой шахте на участке КСОЗ уголь малозольный $A_{\text{ср}}^{\text{d}}$ 4.74%, мощность пласта 3 м, глубина подошвы пласта 113 м; зола угля характеризуется (табл. 3) повышенными содержаниями Fe_2O_3 (31–38%) и CaO (20–27%). По литохимическому составу зола супергидро-

Таблица 3. Геохимическая характеристика золы угля пласта 2.2-Улуг с участка КС шахты “Межегейуголь”

Компонент, модуль	Супергидролизат						Миосилит	
	Уголь пласта 2.2-Улуг						Алевролит (подошва пласта 2.2-Улуг)	Песчаник (кровля пласта 2.2-Улуг)
	ММ-1-18	ММ-2-18	ММ-3-18	ММ-4-18	ММ-5-18	ММ-6-18	ММ-7-18	ММ-8-18
SiO_2	9.92	9.68	10.58	8.07	9.26	12.64	75.37	72.87
Al_2O_3	7.25	8.25	8.95	5.99	7.49	9.95	13.71	17.65
Fe_2O_3	37.54	37.41	38.05	37.31	32.91	31.41	3.49	2.51
CaO	20.81	24.48	20.26	26.68	25.94	24.78	0.46	0.20
MgO	10.13	7.13	8.52	8.52	9.53	6.65	1.11	1.03
TiO_2	0.30	0.45	0.29	0.20	0.33	0.32	0.44	0.93
MnO	0.38	0.40	0.31	0.49	0.35	0.42	0.04	0.02
Na_2O	0.97	0.81	1.11	0.66	0.92	0.72	2.36	1.35
K_2O	0.10	0.11	0.14	0.11	0.12	0.28	2.87	3.34
P_2O_5	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.08	0.01
SO_3	11.65	10.55	10.81	11.07	12.01	12.03	0.00	0.00
BaO	0.16	0.17	0.25	0.20	0.25	0.21	0.04	0.04
SrO	0.76	0.51	0.71	0.67	0.87	0.57	0.02	0.01
ZrO_2	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
A^{d}	4.49	4.77	4.51	4.85	4.93	4.88	95.84	100
h , м	110.5	111.0	111.5	112.0	112.5	113.0	113.1	110.0
ГМ	4.59	4.81	4.50	5.45	4.44	3.33	0.23	0.29
ЖМ	5.02	4.34	4.15	6.11	4.25	3.10	0.25	0.14
АМ	0.73	0.85	0.85	0.74	0.81	0.79	0.18	0.24
ТМ	0.042	0.055	0.033	0.034	0.045	0.032	0.032	0.053
НКМ	0.15	0.11	0.14	0.13	0.14	0.10	0.38	0.27
НМ	0.13	0.10	0.12	0.11	0.12	0.07	0.17	0.08
КМ	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.21	0.19
СИА	-	-	-	-	-	-	64	74
1/ТМ	-	-	-	-	-	-	31	19

лизатная (ГМ 3.33–5.45), гипер-Fe-гидролизатная (ЖМ 3.10–6.11), нормоглиноземистая (АМ 0.73–0.85), нормотитанистая (ТМ 0.032–0.055).

Максимальные накопления Fe_2O_3 (38%) и CaO (27%), максимальные значения петрохимических модулей ГМ (5.45) и ЖМ (6.11) определяются в средней части угольного пласта. Распределения модулей ГМ, ЖМ в разрезе пласта практически схожи и имеют максимумы на глубине $h = 112$ м (рис. 1, а). Полагаем, что синхронный рост значений ГМ, ЖМ может указывать на преимущественно аквагенную/аутигенную природу золы-носителей Fe, сформированных с участием торфяных и инфильтрационных вод при накоплении исходного растительного материала, а также в диагенезе, катагенезе, эпигенезе. Это

предположение подтверждается отчетными данными геологов [10]: в шлифах межегейских углей (рис. 2, а, б) под микроскопом идентифицируются прожилки аутигенных минералов диагенетических (пирит, кварц, карбонаты) и эпигенетических (кальцит, кварц, пирит, полевые шпаты).

Максимальные накопления Al_2O_3 (>8%) определяются в приподошвенной контактной зоне (112.5–113.0 м) и под прикровельной зоной (110.5–111.0 м) пласта. В верхней части пласта АМ повышается синхронно зольности A^d , в нижней зоне (112–113 м) обе функции (АМ и A^d) проходят через слабый максимум. В средней части пласта (111.5–112.5 м) глиноземистый модуль АМ убывает по мере роста гидролизатного модуля ГМ. Закономерность распределения ТМ (и

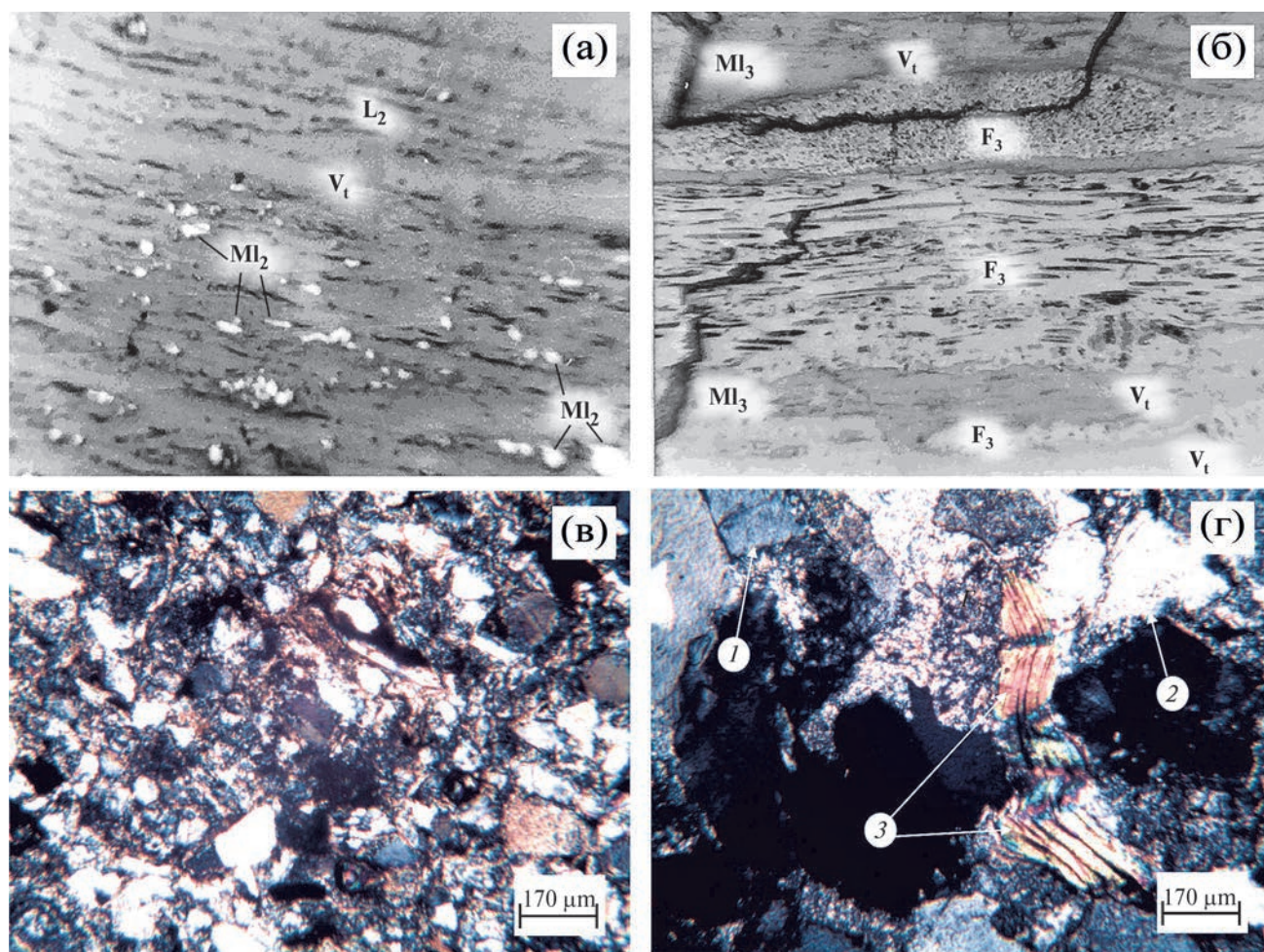


Рис. 2. Фотографии шлифов угля пласта 2.2-Улуг Межегейского месторождения (материалы ТФИ по РТ, И.Ю. Яковлев., и др. 1987 г.) в отраженном свете увеличение:

а, б – 80×. Условные обозначения: Vt – мацералы группы витринита; L₂ – куитинит; F₃ – фюзинит; MI₂ – сульфиды железа; MI₃ – карбонаты.

Фотографии шлифов угле вмещающих, пласт 2.2-Улуг, пород в проходящем свете: **в** – алевролит подошвы неокатаный, плохо сортированный крупнозернистый кварц-полевошпатовый; **г** – песчаник кровли полу угловатый среднезернистый кварц-полевошпатовый: 1 – полевоый шпат; 2 – кварц; 3 – слюда.

содержаний TiO_2) довольно схожа с таковой АМ. В целом, в разрезе пласта закономерности распределения ТМ, АМ и A^d довольно схожи (рис. 1, а, б), что может говорить о преимущественной аллотигенности и/или кластогенности происхождения золы-носителей Al, Ti. Действительно, в шлифах межегейских углей и зерна кварца и тонкие прожилки глинистых минералов (хлорит, слюды) описаны [1, 4, 10] как аллотигенные минералы.

По основности зола нормощелочная (НКМ 0.10–0.15) с превалированием натрия над калием в широких пределах при низких значениях и натриевого и калиевого модулей (НМ 0.07–0.13; КМ 0.01–0.03). Повышенная (относительно калия) натровость золы может указывать на активный вынос калия за пределы пласта с накоплением в угле Na-содержащих слюдисто-глинистых кластогенных минералов.

Углевмещающие породы. В основании пласта залегает алевролит серый массивный мелко-крупнозернистый (рис. 2, в). Обломочный материал угловатый, сложен преимущественно кварцем и полевыми шпатами примерно в равных количествах, единичными обломками слюды (~1%). Цемент контактово-поровый, глинисто-гидрослюдистый. Обломки пород составляют ~90%, цемент ~10%.

Угольный пласт перекрывает песчаник темно-серый, массивный, мелко-среднезернистый с полу угловатыми формами зерен (рис. 2, г). Обломочная составляющая почти нацело состоит из кварца и полевых шпатов (по ~45%), кроме них встречаются слюды (~10%). Цемент поровый глинисто-гидрослюдистый. Обломки пород составляют ~95%, цемент ~5%.

Контакт вмещающих пород с угольным пластом резкий, четкий. Песчаник кровли (ГМ 0.29; АМ 0.24; ЖМ 0.14; ТМ 0.053; НКМ 0.27; НМ 0.08) в сравнении с алевролитом подошвы (ГМ 0.23; АМ 0.18; ЖМ 0.25; ТМ 0.032; НКМ 0.38; НМ 0.172) содержит больше гидролизатных продуктов при меньшей железистости и щелочности.

Показатель параметра палеоклимата ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) в области формирования осадочной породы подошвенного алевролита межегейских углей, превышая пороговые 30 ед. [7, 9], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=31.15$, соответствует аридной обстановке; по значению индекса химического выветрива-

ния, $\text{CIA} = 64$, формирование алевролита происходило в аридно-гумидной обстановке. Песчаник кровли угольного пласта сложен в гумидных условиях, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=18.97$; $\text{CIA} = 74$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ петрохимических модулей золы угольного пласта 2.2-Улуг Межегейского месторождения, в 94% исследованной выборки ($n = 70$) зола угля имеет гидролизатный хемотип, представлен супергидролизатами ($\text{ГМ}_{\min} 2.07$, $\text{ГМ}_{\max} 7.45$), нормогидролизатами ($\text{ГМ}_{\min} 0.86$, $\text{ГМ}_{\max} 1.95$), гипогидролизатами ($\text{ГМ}_{\min} 0.56$, $\text{ГМ}_{\max} 0.84$).

Угли с суперсиалитной золой ($\text{ГМ}_{\min} 0.49$, $\text{ГМ}_{\max} 0.55$; $n = 3$) и миосилитной золой ($\text{ГМ} 0.29$; $n = 1$) находятся в зонах расщепления пласта 2.2-Улуг – глубинных разрывных нарушениях складчатых структур Межегейской брахисинклинали, Поперечной и Кочетовской антиклиналей.

Совокупный анализ корреляционных связей зольности угля ($A^d_{\text{ср}}$) с содержаниями золообразующих элементов, а также петрохимических модулей золы угля позволяет установить происхождение золообразующих элементов. Так, синхронный рост модулей ГМ, ЖМ может указывать на преимущественно аквагенную природу золы-носителя Fe, сформированной с участием торфяных и инфильтрационных вод на стадии накопления исходного растительного материала, диагенеза, катагенеза и эпигенеза. Отрицательная корреляция глиноземистого и титанового модулей (АМ, ТМ) с гидролизатным модулем ГМ может свидетельствовать о преимущественной аллотигенности и/или кластогенности происхождения золы-носителей Al, Ti.

Алевролит подошвы межегейских углей сформирован в аридной, аридно-гумидной обстановках (параметр палеоклимата $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 31.15$, индекс химического выветривания $\text{CIA} = 64$). Песчаная порода кровли пласта сложена в гумидной обстановке ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 18.97$, $\text{CIA} = 74$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ТувИКОПР СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации проект FUFs-2021-0008 № 121031500511-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быкадоров В.С., Вялов В.И., Подкаменный А.А., Шибанов В.И. Улугхемский бассейн и другие бассейны Республики Тыва // Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. М.: ООО "Геоинформ-центр", 2002. С. 270–363.
2. Результаты анализов, реестры скважин по пласту "Улуг". Кызыл. 1988. ТФИ по РТ, № 166, ящик 39, 40.
3. Быкадоров В.С. и др. Отчет о геологоразведочных и поисковых работах на Меджигейском месторождении Улуг-Хемского каменноугольного бассейна, проведенных в 1952–1956 гг. Красноярск. 1956 г. ТФИ по Красноярскому краю.
4. Шибанов В.И. Обобщение результатов геолого-разведочных работ по Улуг-Хемскому угольному бассейну по состоянию на 01.01.1993 г.: Отчет М–46–V. — Кызыл, 1994. ТФИ по РТ, № 2179.
5. Рухин Л.Б. Основы литологии. 3-е изд. Л., Недра, 1969. 703 с.
6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
7. Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. — Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 289 с.
8. Маслов А.В., Гареев Э.З., Крупенин МТ., Гареев Э.З. // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 5, с. 502–525.
9. Янчат Н.Н., Тас-оол Л.Х. // Химия твердого топлива. 2021. № 1. С. 29–39.
10. Яковлев И.Ю., Гаврилин К.В. и др. Изучение вещественного состава и метаморфизма углей юрской формации Тувинской АССР. Отчет Угольной партии по теме Б.П.2/108(13)473 за 1985–87 гг. Красноярск, 1987. Кызыл. ТФИ по РТ, № 1941.

Geochemical Features of Coals of the Mezhegy Deposit

N. N. Yanchat^{1, *}, L. Kh. Tas-ool^{1, **}

¹Federal State Budgetary Institution of Science Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Kyzyl, 667007 Russia

*e-mail: janchat62@mail.ru

**e-mail: tasool51@mail.ru

An analysis of the correlations between the ash content of coal (A_{cp}^d) and the content of ash-forming elements was carried out. Significant positive pairwise correlations were revealed in the accumulations of SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 and each of them with ash content A_{cp}^d ($r_{0.05}^{cr}=0.23$). In the group Fe_2O_3 , MgO , CaO , a significant positive correlation is observed between the accumulations of only Fe_2O_3 and MgO , but each of them correlates negatively with A_{cp}^d . A qualitative analysis of the distributions of petrochemical modules (GM, AM, ZhM, TM) of coal ash from the 2.2-Ulug seam of the Mezhegy deposit was carried out. Hydrolyzate destruction of the mineral matter of coal in 94% of the studied sample ($n = 70$) is represented by superhydrolysates ($GM_{min} 2.07$, $GM_{max} 7.45$), normohydrolysates ($GM_{min} 0.86$, $GM_{max} 1.95$), hypohydrolysates ($GM_{min} 0.56$, $GM_{max} 0.84$). A combined analysis of correlations between the ash content of coal (A_{cp}^d) and the contents of ash-forming elements and petrochemical modules of ash made it possible to establish the origin of ash-forming elements - ash-carrier Fe is aquagenic, ash-carriers Al, Ti are allotigenic.

Keywords: Mezhegy deposit, coal, ash-forming elements, correlations, petrochemical modules