

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 544.15 + 544.722

РЕЗНИКОВ
Иван Вадимович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ ГИДРОЛИЗНОГО
ЛИГНИНА С НЕФТЕПРОДУКТАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия**

Минск, 2020

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и в
Учреждении Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Научный руководитель – **Савицкая Татьяна Александровна**,
кандидат химических наук, доцент,
профессор кафедры физической химии
Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Артемьев Михаил Валентинович**,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией нанохимии
Учреждения Белорусского государственного
университета «Научно-исследовательский
институт физико-химических проблем»;

Андрианов Александр Михайлович,
доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Государственного научного учреждения
«Институт биоорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение
«Институт химии новых материалов
Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «06» октября 2020 г. в 12⁰⁰ на заседании совета по защите
диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете
по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет),
ауд. 407. Телефон ученого секретаря: +375 (17) 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного университета.

Автореферат разослан « » сентября 2020 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор



Е.А. Стрельцов

ВВЕДЕНИЕ

Гидролизный лигнин (ГЛ) является побочным продуктом одноименных производств. Только в Беларуси его скопилось по различным данным от 3 до 5 млн тонн. Сегодня единственным вариантом промышленного использования ГЛ является сжигание, что не оправдано экономически, поскольку из влажного (до 80%) лигнина, находящегося в отвалах, необходимо предварительно удалить воду. Предложения по использованию ГЛ в качестве добавки в буровые растворы, полимерного наполнителя в производстве пластмасс и керамики, сырья для пиролиза и получения жидкого топлива, для производства нитролигнина или удобрений широкого промышленного применения не нашли. Разработанная в Учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» технология гидрофобизации ГЛ позволила предложить его в качестве сорбента нефти и нефтепродуктов, превращающего жидкие нефтепродукты в твердые высококалорийные композиционные топлива. Эта область применения требует знания физико-химических свойств дисперсий ГЛ в нефтепродуктах и условий их превращения в твердую гидрофобную массу. Данные по свойствам таких систем в литературе отсутствуют. Кроме того, сегодня, несмотря на многолетние исследования, не существует единого мнения о наличии или отсутствии у ГЛ поровой структуры. В частности, нет объяснения факту получения из практически непористого ГЛ активированных углей (АУ) с высокой удельной поверхностью. При этом представленные в литературе многочисленные предложения по получению АУ из ГЛ, как и из другого лигнинсодержащего растительного сырья, не систематизированы. Это затрудняет сравнение методик синтеза АУ и их воспроизведение в случае изменения источника сырья.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2016--2020 гг.: 1. «Энергетика» и 10. «Экология и природопользование», утвержденных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 г. № 190 «Об утверждении перечня приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2016--2020 годы».

Работа выполнялась на кафедре физической химии Белорусского государственного университета и в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических

проблем» в рамках ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Химические технологии, реагенты и материалы», задание «Физико-химические основы получения новых видов композиционных топлив с биодобавками на основе сырьевых ресурсов Республики Беларусь», 2011–2012 гг. № гос. рег. 201151169; ГП «Инновационные биотехнологии», подпрограмма «Биоэнергетика (энергоресурсы)», задание «Разработать и освоить опытно-промышленное производство твердого биотоплива из жидких нефте- и маслосодержащих отходов», 2012 г. № гос. рег. 20102835; контракта № ЮВК-2012-19 от 21.12.2012 г. «Разработка технологии и оборудования для опытно-промышленного производства композиционного твердого топлива из отходов нефтепродуктов и гидролизного лигнина», шифр «Компомат – 19» научно-технической программы Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012–2016 годы», шифр «Компомат», № гос. рег. 20130080; ГПНИ «Химические технологии и материалы» на 2016–2020 гг., подпрограмма «Лесохимия», задание «Исследование физико-химических закономерностей получения активированных углей из гидрофобизованного гидролизного лигнина» -- № гос. рег. 20180173.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – установление с помощью компьютерного моделирования особенностей поровой структуры ГЛ и его межмолекулярных взаимодействий с органическими соединениями, входящими в состав нефти и продуктов ее переработки, выяснение механизма превращения бинарных смесей ГЛ с нефтепродуктами в твердые композиты с помощью реологических и компьютерных моделей, нахождение с использованием методов машинного обучения (МО) условий термохимического превращения ГЛ в активированный уголь с заданными структурой и свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- охарактеризовать поровую структуру ГЛ с помощью компьютерного моделирования его надмолекулярной структуры и рассчитать энергетические параметры межмолекулярных взаимодействий молекул органических веществ и воды с ГЛ;
- установить зависимости напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига для дисперсий ГЛ в нефти и нефтепродуктах при различном соотношении компонентов и их концентрации, рассчитать параметры микрореологической модели эластичного флока;
- изучить строение агрегатов частиц ГЛ в нефтепродуктах, создать компьютерную модель агрегата и по совокупности расчетных и

экспериментальных результатов предложить механизм превращения нефтелигниновых суспензий в твердые композиты;

- разработать с помощью методов МО способ термохимического превращения ГЛ в АУ с заданными свойствами, экспериментально получить АУ из ГЛ по разработанной методике и оценить соответствие свойств полученного АУ прогнозным параметрам.

Объектами исследования являлись гидрофобизованный ГЛ, товарная нефть (ТН), органические вещества, входящие в состав нефти и продуктов ее переработки, индустриальное масло (ИМ), дизельное топливо (ДТ) и АУ, полученный из ГЛ.

Предметом исследования являлись поровая структура ГЛ, реологические свойства, структура и термические свойства дисперсий ГЛ в нефти и нефтепродуктах, свойства АУ, полученных из ГЛ.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что впервые проведено компьютерное моделирование надмолекулярной структуры ГЛ, позволившее показать наличие в нем внутренних пор, определены энергетические характеристики межмолекулярных взаимодействий органических веществ, входящих в состав нефти, с ГЛ, изучены вязкостные свойства дисперсий ГЛ в нефти и нефтепродуктах, предложен механизм формирования высоконаполненных дисперсий, переходящих при определенном соотношении компонентов в твердообразное состояние, построена компьютерная модель процесса образования агрегатов частиц ГЛ с окклюдируемыми в них нефтепродуктами, предложена методика установления структуры агрегатов путем компьютерного анализа цветных микрофотографий, предложены методы МО для прогнозирования оптимальных условий получения АУ из ГЛ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность результатов компьютерного моделирования поровой структуры ГЛ, включающих рассчитанные энергетические характеристики её заполнения молекулами органических веществ и воды, позволивших подтвердить наличие в ГЛ внутренних пор и установить взаимосвязь между вязкостными характеристиками и рассчитанной удельной энергией взаимодействия молекул в поре ГЛ.

2. Методика исследования строения агрегатов частиц, образующихся в дисперсиях ГЛ в нефтепродуктах, при помощи компьютерного анализа цветных цифровых микрофотографий.

3. Зависимости вязкостных свойств дисперсий ГЛ в ТН, ИМ и ДТ от содержания в них ГЛ и его фракционного состава в режиме сдвигового деформирования, рассчитанные параметры микрореологической модели эластичного флюка, позволившие установить концентрационные границы

перехода от ньютоновских систем к коагуляционно-тиксотропным и предложить механизм превращения нефтелигниновых суспензий в твердые композиты.

4. Результаты применения методов МО для нахождения оптимальных условий термохимического превращения ГЛ в АУ с заданными структурой и свойствами.

Личный вклад соискателя ученой степени заключался в анализе научной и патентной литературы по теме диссертационного исследования, проведении эксперимента, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении результатов на научных конференциях. Постановка цели и задач диссертационной работы, планирование экспериментов, обсуждение и обобщение полученных результатов, а также их изложение в виде статей и тезисов докладов осуществлялось соискателем совместно с научным руководителем к.х.н., доцентом Савицкой Т.А. и с д.х.н., профессором Гриншпаном Д.Д. Ряд химических и физико-химических исследований выполнены совместно с сотрудниками лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ ФХП БГУ в.н.с., к.х.н., Цыганковой Н.Г., с.н.с., к.х.н. Невар Т.Н, а также сотрудниками других институтов и организаций, на которые в тексте диссертации даны ссылки на опубликованные источники с указанием соавторов.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты доложены на Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (Минск, 2011), «II международном водно-химический форуме» (Минск, 2012), Белорусско-Германском семинаре «Energy efficiency and resource saving» (Минск, 2013), Международной научно-технической конференции «Вычислительные методы, модели и образовательные технологии», (Брест, 2013, 2014), Международной научно-практической конференции «Мониторинг окружающей среды: научные результаты, современные технологии и перспективы развития» (Минск, 2013), Белорусско-Латвийском Форуме «Наука, Инновации, Инвестиции» (Минск, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы математики и естественных наук и их преподавания», (Могилев, 2013), Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях» (Гомель, 2013), Международной научной конференции «Sakharov Readings 2013: Environmental problems of the XXI century» (Минск, 2013), Международной конференции молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2014), Республиканском семинаре «Перспективные направления использования новых материалов» (Минск, 2014), Международной конференции-конкурсе «Новые горизонты» (Брянск, 2015),

Международной научно-технической конференции «Поликомтриб – 2015» (Гомель, 2015), Международной молодежной конференции «Нефть и газ – 2015» (Москва, 2015), Международной конференции естественных наук COINS (Вильнюс, 2015, 2017), Международной конференции студентов по физике и естественным наукам (Вильнюс, 2017), а также 69, 70, 71 и 72-ой научных конференциях студентов и аспирантов Белорусского государственного университета (Минск, 2012, 2013, 2014, 2015).

Результаты диссертации использованы при наработке опытно-промышленной партии твердого композиционного топлива и в учебном процессе на кафедре физической химии БГУ, что подтверждено соответствующими актами.

Опубликование результатов диссертации. По материалам диссертации опубликовано 29 научных работ: 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК Беларуси (1,8 авторских листов), 4 статьи в зарубежных научных журналах (2,6 авторских листа), 17 статей в сборниках материалов научных конференций, 5 тезисов докладов научных конференций. Общий объем опубликованных материалов составляет 5,9 авторских листов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 183 стр. и включает 60 рисунков (на 28 стр.), 39 таблиц (на 17 стр.), 4 приложений (на 33 стр.). Библиографический список объемом 27 стр. содержит 265 наименований, включая 29 публикаций соискателя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

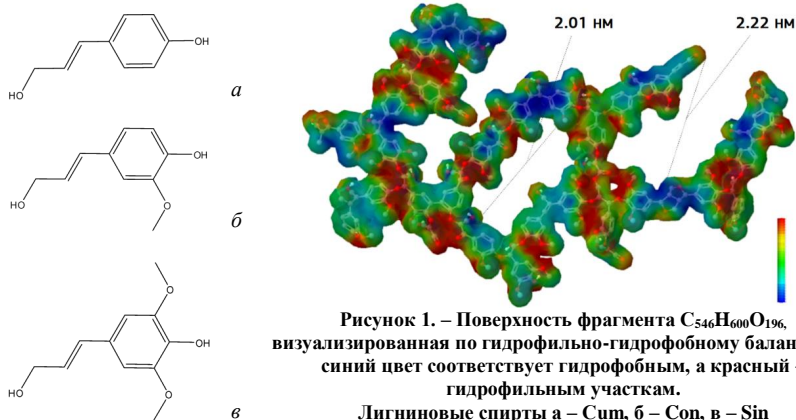
В **первой главе** приведены литературные данные о структуре лигнина на молекулярном, топологическом и надмолекулярном уровнях и указаны возможные области применения ГЛ. Проанализированы результаты исследований сорбционных свойств ГЛ и полученных на его основе АУ. Особое внимание уделено методикам получения АУ из ГЛ и лигносодержащего растительного сырья.

Во **второй главе** содержится описание основного объекта исследования, которым являлся гидрофобизованный ГЛ. Приведены характеристики ТН, ИМ и ДТ: плотность, поверхностное натяжение, вязкость. В работе использовали различные экспериментальные методы: реометрию, оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), метод лазерной дифракции, дифференциальную термогравиметрию (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Компьютерное моделирование

проводилось в пакетах программ SciRenovation, HyperChem 8.0 и ChemBio3D Ultra 13.0, визуализация результатов – в пакетах программ BIOVIA Materials Studio, Jmol и Avogadro, параметры гидрофобности рассчитаны в пакете ACD/Percepta. В процессе реализации МО использовался ряд библиотек: numpy, scipy, matplotlib, scikit-learn, keras и др.

Полученные экспериментальные и расчетные результаты и их обсуждение представлены в главах 3–5.

В **третьей главе** представлены результаты компьютерного моделирования структуры ГЛ и его межмолекулярных взаимодействий с компонентами нефтяных топлив и водой. Для **моделирования надмолекулярной и поровой структуры ГЛ** в качестве исходного элемента был выбран фрагмент структуры букового лигнина с брутто-формулой $C_{546}H_{600}O_{196}$, который в наибольшей степени соответствует по элементному и структурному составу исследуемому ГЛ. Основными мономерными единицами фрагмента служили кониферилловый (Con), синантовый (Sin) и п-кумаровый (Cum) спирты.



Результат моделирования методом MNDO объемной структуры и поверхности, визуализированной по гидрофобно-гидрофильному балансу, представлен на рисунке 1. Рисунок иллюстрирует нерегулярность строения лигнина и наличие пустот в его структуре с размерами порядка 2,0 нм. Объемная структура была смоделирована путем последовательного «сшивания» восьми фрагментов $C_{546}H_{600}O_{196}$ по СН-связям с последующей геометрической оптимизацией методом сопряженных градиентов Полака-Рибьера при помощи изменения полупрозрачности поверхности Конноли. В результате были обнаружены внутренние мезопоры (рисунок 2). Подобные поры могут образовываться в процессе биологического синтеза лигнина.

Наличием у ГЛ поровой структуры, основу которой составляют внутренние или, иначе говоря, закрытые поры, являющиеся труднодоступными

для диффузии малоактивных молекул азота, можно объяснить низкие значения пористости, которые были определены для ГЛ по низкотемпературной адсорбции N_2 (пористость $1,2 \cdot 10^{-3} \%$, площадь удельной поверхности $30\text{--}50 \text{ м}^2/\text{г}$). В то время как для ряда активированных углей, полученных из лигнина, зафиксирована очень высокая удельная поверхность (до $1500\text{--}2000 \text{ м}^2/\text{г}$).

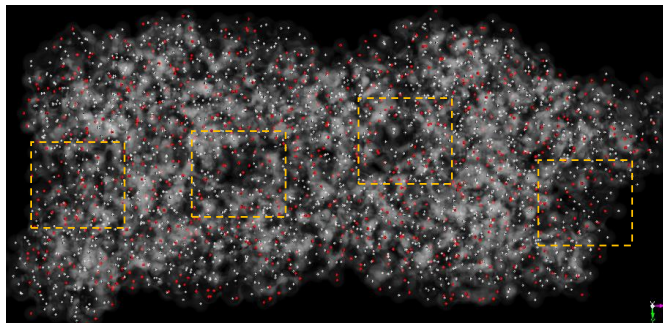


Рисунок 2. – Графическое изображение восьми последовательно сшитых фрагментов лигнина $C_{546}H_{600}O_{196}$, визуализированное полупрозрачной поверхностью Коннолли

Энергетические параметры взаимодействия органических веществ с модельной лигниновой порой рассчитывали, взяв в качестве компьютерной модели закрытой поры усредненную щелевидную пору с размерами $1,6 \text{ нм} \times 2 \text{ нм} \times 2 \text{ нм}$. Стенки поры строились путем расположения молекул кумарового спирта по типу «голова к хвосту». Каждая из плоскостей каркаса была оптимизирована методом молекулярной механики по алгоритму ММ2 Нормана–Аллинджера с учетом диполь-дипольного взаимодействия. На рисунке 3 приведено схематическое изображение каркаса построенной поры.

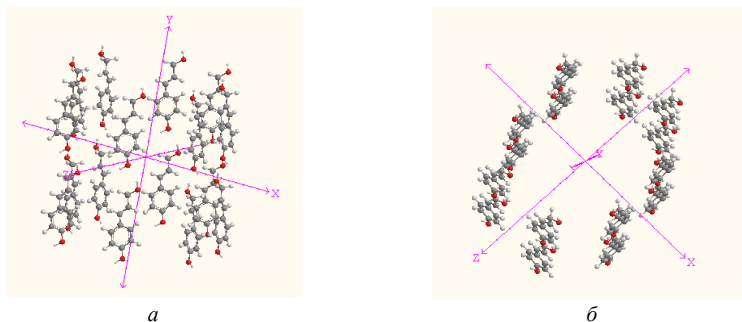


Рисунок 3. – Виды модели поры, построенной из молекул кумарового спирта, сбоку (а) и сверху (б); ширина поры: $1,6 \text{ нм}$; длина: 2 нм ; глубина: 2 нм

Для исследования возможных взаимодействий с модельной порой молекулы 18 органических соединений, входящих в состав нефтепродуктов, и

молекулы воды последовательно «помещали» в пору. Пору считали заполненной, когда рассчитанная удельная энергия взаимодействий системы достигала минимума. При этом предполагали, что последующий рост энергии связан с тем, что добавляемые молекулы уже не входят в пору. В таблице 1 представлены рассчитанные количества молекул органических веществ и воды, входящих в пору, и энергетические характеристики возможных видов взаимодействий. Анализ расчетных данных позволил прийти к заключению, что каждая активная органическая молекула, находящаяся даже в центре поры, должна иметь хотя бы один контакт с одной из стенок поры (под контактом понимается взаимодействие на расстоянии $\sim 3\text{Å}$). Именно так можно объяснить наибольший выигрыш в энергии для молекул, находящихся в поре, наблюдаемый при заполнении пор органическими соединениями с большими размерами молекул – у них количество контактов со стенками поры больше, чем один.

Таблица 1. – Энергетические характеристики различных видов взаимодействий органических молекул, находящихся в порах ГЛ

	Число молекул в поре	logP	Рассчитанная удельная энергия взаимодействий, кДж/моль		
			CumPC	CumPW	CumP, n
Пальмитиновая кислота	8	7,15	-1,85	-18,75	-25,13
Фенантрен	8	4,68	-1,27	-15,97	-22,35
o-Крезол	12	1,94	-0,66	-11,27	-17,45
Флуорен	9	4,16	-0,81	-10,60	-16,71
1,2-Диметилнафталин	8	4,37	-1,11	-7,51	-14,27
Бензопирен	5	6,40	-1,34	-7,51	-12,77
Вода	160	-1,38	-0,05	-8,34	-12,51
Пристан	8	10,11	-0,84	-6,68	-12,03
Тетралин	11	3,90	-0,64	-5,36	-11,25
Гексадекан	7	9,26	-0,96	-5,10	-10,72
2—Метилтетрадекан	9	8,54	-0,72	-5,43	-9,77
Пиридин	22	0,73	-0,28	-4,24	-9,75
Дибензотиофен	8	4,38	-0,79	-5,58	-9,49
Индан	13	3,34	-0,43	-3,92	-9,01
Октен—1	17	4,50	-0,20	-3,27	-7,85
Толуол	18	2,68	-0,22	-4,84	-7,74
Циклогексан	20	3,39	-0,11	-2,72	-5,16
Этилциклогексан	13	4,41	-0,20	-2,40	-4,79
Метициклопентан	19	3,31	-0,11	-2,72	-4,35

CumPC – рассчитанная удельная энергия взаимодействия молекулы с кумаровой порой при ее нахождении в центре поры; CumPW – рассчитанная удельная энергия взаимодействия молекулы с кумаровой порой при ее нахождении в пристеночном пространстве поры; CumP – рассчитанная суммарная удельная энергия взаимодействий молекул между собой и с кумаровой порой. logP – логарифм распределения вещества в водно-октанольной среде – параметр гидрофобности

Из таблицы 1 следует, что рассчитанные параметры гидрофобности $\log P$ коррелируют со значениями энергии взаимодействия молекул в лигниновой поре $CumP, n$ (таблица 1). В частности, в рядах алканов и ароматических углеводов с увеличением $\log P$ линейно растет и $CumP, n$. Результаты

компьютерного моделирования поровой структуры ГЛ и расчет энергетических параметров её заполнения молекулами органических веществ и воды, основанные на допущении наличия в исходном лигнине системы внутренних пор, позволили предположить, что процесс взаимодействия ГЛ с органическими молекулами, входящими в состав нефти и нефтепродуктов, начинается со взаимодействия со стенками пор с последовательным формированием сначала моно-, а затем полиадсорбционных слоев, заполняющих весь объем пор.

Адсорбированные слои, образовавшиеся за счет действия сил молекулярного сцепления и поверхностного натяжения, можно фактически рассматривать как жидкость, которая не способна к текучей форме движения и поэтому может прочно удерживаться лигнином даже при действии на него значительного по величине давления, в частности порядка 10 МПа, без выделения жидкой фракции. Объяснить наблюдаемое явление можно следующим образом: при соотношении нефтепродукт : лигнин, когда жидкость заполняет поровую структуру, между частицами ГЛ и их агрегатами возникают капиллярные силы притяжения, что приводит к образованию квазитвердых композитов. В связи с этим представилось интересным изучить характер взаимодействия ГЛ с реальными нефтепродуктами в образуемых ими дисперсиях при различном содержании в них лигнина.

В четвертой главе рассмотрены структура и вязкостные свойства дисперсий гидролизного лигнина в нефтепродуктах в зависимости от содержания ГЛ. Как следует из рисунка 4 (кривая 2), разбавленные дисперсии ГЛ в ТН с содержанием ГЛ до 10 % (мас.) проявляют ньютоновский характер течения. Переход к неньютоновскому течению наступает при содержании ГЛ 20 % и более, когда система начинает проявлять псевдопластические свойства. В таких дисперсиях наряду с отдельными частицами ГЛ присутствуют их агрегаты с окклюзированной в них жидкостью. С точки зрения теории фазовой реологии, указанные нефтенаполненные агрегаты следует рассматривать как частицы новой фазы. Аналогичные реологические кривые получены и для дисперсий ГЛ в ИМ и ДТ.

С использованием модели диффузионно-лимитированной агрегации DLA была получена компьютерная модель формирования агрегата частиц ГЛ с окклюзированным в нем ДТ, согласно которой агрегаты могут иметь форму компактных сфер. Расчет номинальной плотности агрегатов как емкостной

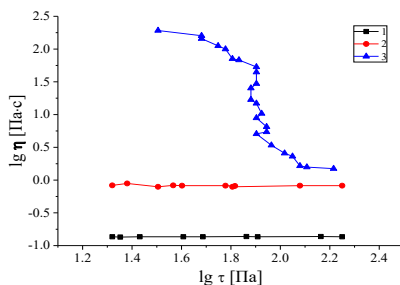


Рисунок 4. – Зависимость вязкости от напряжения сдвига для дисперсий ГЛ в ТН при его содержании 0%(1), 10%(2), 20%(3) при 25°C

размерности фрактала, определяемой по отношению логарифмов количества частиц в агрегате и радиуса агрегата, показал, что для агрегатов частиц ГЛ в ДТ значение коэффициента слипания составляет $0,010 \pm 0,002$, а емкостная размерность – $2,0 \pm 0,1$. Исходя из этих данных было предположено, что агрегаты могут образовываться по принципу создания поверхностных фракталов путем «прилипания» частиц к поверхности агрегата. Тогда образующийся агрегат должен иметь плотное ядро и размытые внешние слои (рисунок 5а), что и следует из реальной микрофотографии (рисунок 5б).

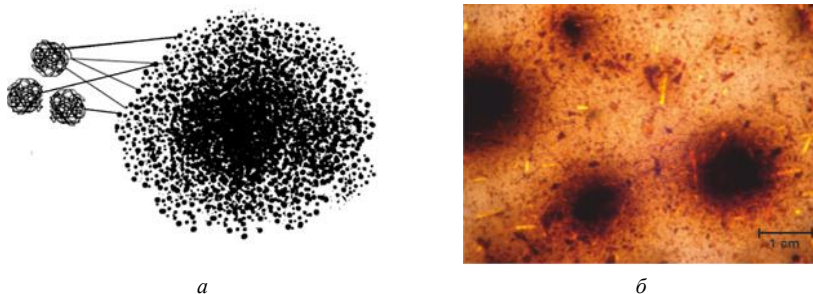
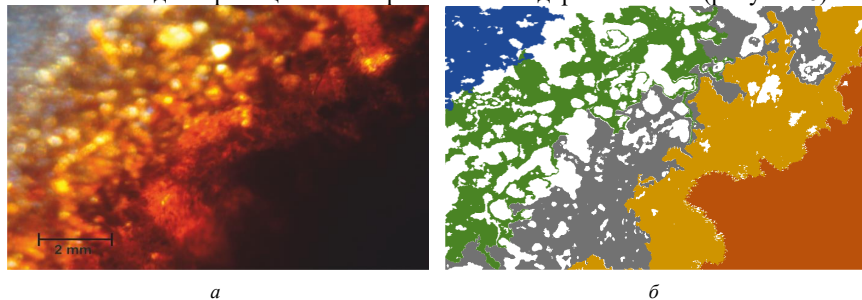


Рисунок 5. – Компьютерная модель агрегата частиц (а) и микрофотография агрегатов частиц ГЛ в ДТ при 20% содержании ГЛ (б)

Для исследования строения агрегатов частиц, формирующихся в дисперсиях ГЛ в нефтепродуктах, была разработана методика компьютерного анализа цветных микрофотографий, которые можно рассматривать как последовательность цифровых данных, где каждый пиксель в стандартном RGB формате имеет три градации цветности: красный (R), зеленый (G) и синий (B). Фотографии были разложены на различные цветовые слои, в результате чего четко стали видны границы слоев с различным содержанием ГЛ (рисунок 6).



**Рисунок 6. – Результат компьютерного анализа микрофотографий агрегата частиц ГЛ в ДТ:
а – исходное изображение; б – модель фрагмента агрегата частиц ГЛ в ДТ**

Для определения состава системы ГЛ – нефтепродукт, при котором происходит ее превращение в твердый продукт, было исследовано поведение

высоконаполненных дисперсий ГЛ в нефтепродуктах в режиме сдвигового деформирования. Как следует из рисунка 7, на зависимостях напряжения сдвига от скорости сдвига появляются петли гистерезиса, что свидетельствует о формировании коагуляционно-тиксотропных структур за счет реализации контактов между отдельными агрегатами через прослойки жидкостей. Псевдо-пластичный характер течения при этом сохраняется. Степень тиксотропности растет с повышением содержания ГЛ, о чем свидетельствуют увеличения площадей гистерезисной петли. Рассчитанное отношение площадей петель S_{40}/S_{44} (S_{40} – площадь при 40-процентном содержании ГЛ, S_{44} – при 44-процентном) составляет 0,07; 0,47 и 0,98 для ДТ, ТН и ИМ соответственно, т.е. наибольшее различие площадей петель при увеличении содержания ГЛ имеет место для системы ГЛ – ДТ. В то же время величина S_{40} для системы ГЛ – ДТ наименьшая, что указывает на продолжение структурообразования в данной системе и при более высоких концентрациях ГЛ, тогда как для дисперсий ГЛ в ТН и ИМ процесс формирования твердых структур при таком содержании ГЛ уже практически завершен. На зависимостях вязкости от содержания ГЛ для всех исследованных бинарных систем четко прослеживается три участка (рисунок 8).

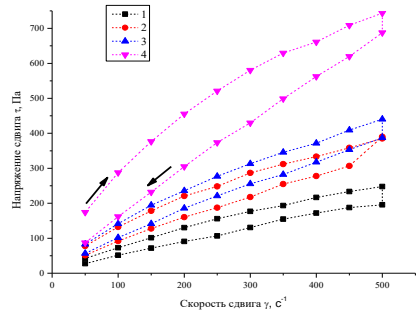


Рисунок 7. – Кривые течения дисперсий ГЛ в ТН при его концентрации 40%(1), 41%(2), 43%(3), 45%(4) при 25°C

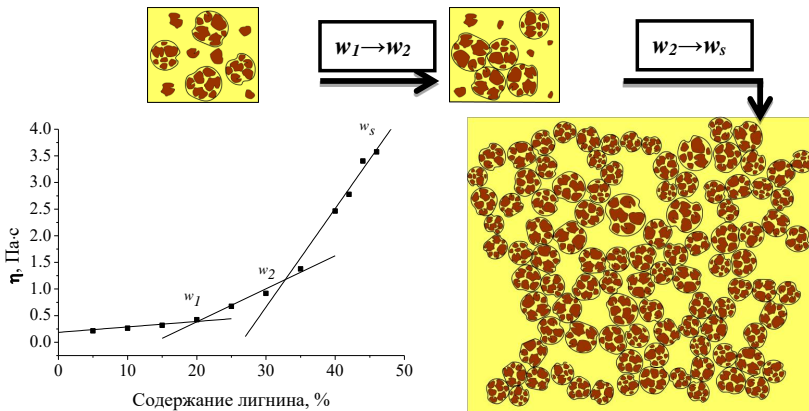


Рисунок 8. – Зависимость вязкости при 25°C дисперсий ГЛ в ИМ от содержания ГЛ при скорости сдвига 500 с⁻¹ и иллюстрация процесса структурообразования

Точки перегиба w_1 и w_2 ломанной линии были определены графически, а граничная точка w_s , соответствующая потере системой текучести, – экспериментально. Можно предположить, что на участке $w_1 - w_2$ происходит формирование агрегатов частиц ГЛ, а участок $w_2 - w_s$ соответствует увеличению их количества с последующим формированием контактов между ними с образованием пространственной сетки. При данном составе целостность системы обусловлена, наиболее вероятно, действием капиллярной стягивающей силы, которая возникает, когда между частицами мениск смачивающей жидкости принимает вогнутую форму.

Согласно таблице 2, параметры k_1 и A_1 , рассчитанные в рамках микрореологической модели эластичного флока и описывающие гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в процессе сдвигового течения, имеют наибольшее значение для системы ГЛ – ДТ. При этом параметр F_A , характеризующий силу, препятствующую разрушению флока и нормированную на единицу площади его сечения, минимален, что соответствует наименьшему числу частиц во флоке N и, соответственно, большему числу флоков при данной концентрации ГЛ. Стоит отметить, что параметр $\tau_{0c}^{1/2}$, характеризующий прочность структуры, при этом также наименьший. Полученные данные косвенно указывают на большую степень сродства компонентов ДТ по отношению к ГЛ по сравнению с ТН и ИМ. Поскольку в этой системе размер агрегатов частиц ГЛ с окклюдируемым в них нефтепродуктом меньше из-за более слабого взаимодействия между частицами во флоке, можно предположить, что интенсивность межфазных взаимодействий на границе ГЛ–нефтепродукт в данном случае больше.

Таблица 2. – Рассчитанные параметры микрореологической модели эластичного флока и экспериментально определенные концентрационные пределы содержания ГЛ в дисперсиях на различных стадиях процесса структурообразования

Среда	Рассчитанные параметры					Экспериментальные параметры		
	k_1	A_1	$\tau_{0c}^{1/2}$	F_A	N	$w_1, \%$	$w_2, \%$	$w_s, \%$
ДТ	2,95	1,03	0,23	4,46 ± 0,22	13	30,0 ± 2,0	41,0 ± 1,0	45,0 ± 0,5
ТН	2,73	0,38	0,99	109,5 ± 5,4	44	13,5 ± 1,5	25,0 ± 2,5	44,0 ± 0,5
ИМ	2,36	0,67	7,65	312,6 ± 15,7	40	20,5 ± 1,5	33,0 ± 2,5	44,5 ± 0,5

С точки зрения практического применения нефтенасыщенный лигнин может быть использован как для сжигания в качестве высококалорийного топлива, так и для получения активированного угля путем термохимической обработки. В пятой главе рассмотрено использование методов машинного обучения для разработки методики получения АУ с заданными свойствами из ГЛ и результаты ее экспериментальной проверки. К настоящему моменту известно большое число работ, в которых описано получение АУ из ГЛ с помощью различных активаторов. Однако данные не носят систематического характера, что затрудняет их использование для оценки перспектив

практического применения. Ввиду малого количества исходных данных и отсутствия в целом ряде методик параметров, важных для оптимизации процесса термохимического превращения ГЛ в АУ с необходимыми адсорбционными свойствами, а также с целью сокращения объема экспериментальных исследований, вместо метода математического планирования эксперимента нами впервые были применены методы МО (рисунок 9).

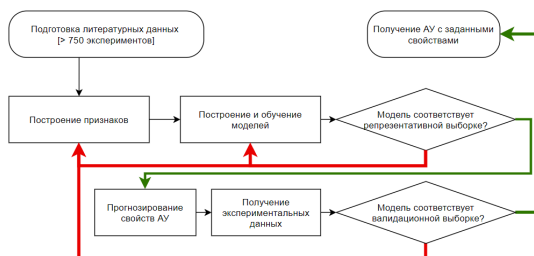


Рисунок 9. Схема проведения МО для оптимизации получения активированных углей

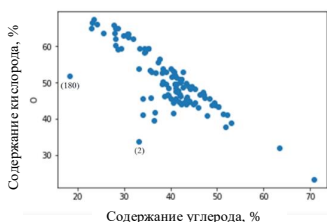
Литературные данные были взяты в качестве репрезентативной выборки, а собственные экспериментальные – в качестве валидационной. Для формирования набора данных было использовано более 200 литературных и патентных источников. Входные параметры были разделены на сырьевые, характеризующие прекурсор (исходный материал) для АУ, и инструментальные, связанные с условиями, при которых получали АУ (таблица 3).

Таблица 3. – Входные сырьевые и инструментальные параметры машинного обучения для различных видов растительного сырья

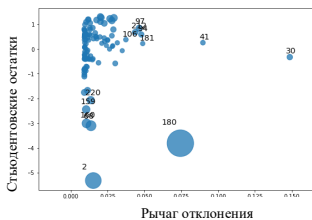
Параметр	Обозначение	Значения
<i>Сырьевые параметры</i>		
Элементный состав	C, O, H, N, S	0 — 100%
Содержание лигнина	wLig	1 — 85%
Содержание целлюлозы	wCel	10 — 92%
Содержание голоцеллюлозы	wHol	1 — 56%
Содержание гемицеллюлозы	wHem	38 — 84%
Зольность	wA	0,2 — 41%
Влажность	wM	0,1 — 40%
Связанный углерод	iC	0,2 — 87%
<i>Инструментальные параметры</i>		
Атмосфера	Atm	N ₂ , CO ₂ , Ar, воздух
Активатор	–	NaOH, KOH, K ₂ CO ₃ , ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄ , ...
Стадии	Act, Carb/Act	1, 2
Отношение масс активатора и сырья	Ratio	0 — 8
Температура активации	T _a	400 — 1000°C
Скорость нагревания	dT	2 — 30°C/мин
Время активации	t _a	0 — 24ч

Для восполнения данных применялись методы регрессионного анализа (рисунок 10), метод MICE, метод k ближайших соседей (kNN), случайный лес (*random forest*) и лингвистический метод «мешок слов» (*bag of words*).

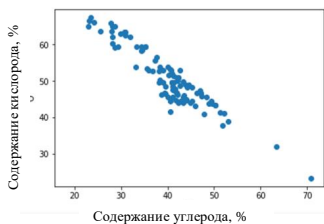
На рисунке 10 представлен процесс работы с данными на примере таких параметров, как массовые содержания углерода и кислорода в растительном прекурсоре (рисунок 10, шаг 1). Для того чтобы оценить величину разброса данных в выборке, использовалось расстояние Кука, отражающее влияние каждого элемента на коэффициент корреляции. Как видно из диаграммы влияния (рисунок 10, шаг 2), сильнее других влияют на регрессию между студентовскими остатками и рычагом отклонения элементы выборки 180 и 2 – по площади и расположению они отличны от всех остальных элементов. Для расчета регрессии данные с наибольшим расстоянием Кука (выбросы) – исключались, а коэффициенты пересчитывались. Затем определялось уравнение регрессии обновленного корреляционного поля (рисунок 10, шаг 3) и рассчитывались значения отсутствующих данных (рисунок 10, шаг 4).



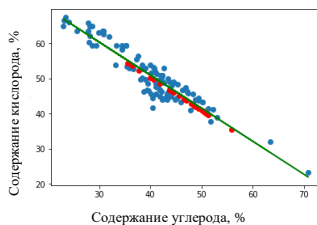
Шаг 1. Получение и визуализация исходных данных



Шаг 2. Отображение выборки посредством расстояний Кука.



Шаг 3. Обновление корреляционного поля



Шаг 4. Прогнозирование недостающих данных (красный цвет)

Рисунок 10. – Схема регрессионного анализа восполнения недостающих данных

Анализ результатов более 750 экспериментов позволил обобщить данные о получении АУ из различного растительного сырья и использовать их в рамках единой модели. Для построения базовых моделей исходные данные перед началом проведения МО были разделены на подвыборки классическим стекингом (*stacking*) и блендингом (*blending*), суть которых заключалась в создании множества моделей из неполных данных с использованием оставшихся выборок для их валидации.

В результате проведенного МО был выявлен ряд физико-химических закономерностей, характеризующих влияние условий процесса термохимического превращения растительного сырья на свойства получаемых из него АУ. В таблице 4 приведены подобранные методами МО инструментальные параметры процесса получения мезопористого АУ из ГЛ (таблица 4).

Таблица 4. – Параметры процесса получения мезопористого АУ из ГЛ

Параметр	Обозначение	Значение
Атмосфера	Atm	N ₂
Активатор	—	КОН
Стадии	Act, Carb/Act	Act
Соотношение	Ratio	5
Конечная температура активации	T _a	850°C
Скорость нагревания	Dt	12 °C/мин
Время активации	t _a	1,5 часа

Характеристики АУ, экспериментально полученного по разработанной расчетным путем методике, представлены на рисунке 11 и в таблице 5.

Таблица 5. – Характеристики АУ, полученного способом, разработанным с помощью МО

Характеристика	Прогноз	Экспериментальное значение
Суммарный объем пор (одноточечный метод)	$\geq 1 \text{ см}^3/\text{г}$	$0,95 \pm 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$
Объем пор, $d \leq 3 \text{ нм}$ (по Дубинину-Астахову):	—	$0,90 \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$
Площадь поверхности микропор (по Дубинину-Астахову):	—	$2090 \pm 90 \text{ м}^2/\text{г}$
Площадь удельной поверхности (метод БЭТ):	$> 2000 \text{ м}^2/\text{г}$	$1700 \pm 85 \text{ м}^2/\text{г}$
Площадь удельной поверхности (Ленгмюр)	$> 2000 \text{ м}^2/\text{г}$	$2280 \pm 100 \text{ м}^2/\text{г}$
Средний размер пор:	2 – 4 нм	$1,95 \pm 0,2 \text{ нм}$
Адсорбционная активность по МГ:	$> 500 \text{ мг}/\text{г}$	$570 \pm 34 \text{ мг}/\text{г}$
Адсорбционная активность по I ₂ :	$< 1500 \text{ мг}/\text{г}$	$1480 \pm 78 \text{ мг}/\text{г}$

Соответствие характеристик полученного АУ прогнозным параметрам позволяет рекомендовать совокупность методов МО для разработки методик синтеза АУ с заданными свойствами не только из ГЛ, но и из другого лигнинсодержащего растительного сырья.

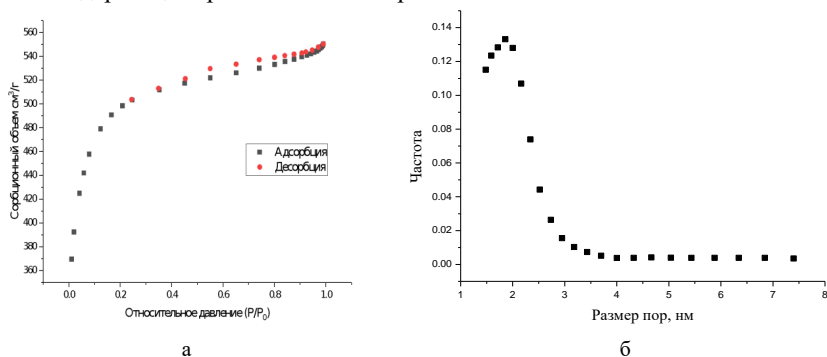


Рисунок 11. – Характеристики АУ, полученного по оптимизированной методике: изотермы низкотемпературной ($T = -196^\circ\text{C}$) адсорбции и десорбции азота (а) и кривая распределения пор по размерам (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

Выполненное систематическое исследование, направленное на установление с помощью компьютерного моделирования особенностей поровой структуры ГЛ и его межмолекулярных взаимодействий с органическими соединениями, входящими в состав нефти и продуктов ее переработки, выяснение механизма структурообразования в системах гидролизный лигнин – нефтепродукт реологическим методом и разработку с использованием машинного обучения нового подхода к оптимизации процесса термохимической активации ГЛ для получения АУ с заданными свойствами, позволяет сделать следующие выводы:

1. Впервые с помощью компьютерного моделирования путем сшивания структурных фрагментов $C_{546}H_{600}O_{196}$ по СН-связям с геометрической оптимизацией методом сопряженных градиентов Полака–Рибера и визуализацией поверхностью Конноли показано наличие в структуре ГЛ внутренних мезопор. Смоделирована отдельная пора и рассчитаны энергетические параметры ее заполнения молекулами органических веществ, входящих в состав нефти и нефтепродуктов, что позволило обосновать наличие в поровой структуре нефтенасыщенного лигнина адсорбционных слоев прочно связанной жидкости, которая не способна к текучей форме движения, а также предложить параметр гидрофобности для прогнозирования энергии взаимодействия молекул в лигниновой поре и сорбционной активности органических веществ по отношению к ГЛ [2].

2. Предложена методика компьютерного исследования строения агрегатов частиц ГЛ в нефтепродуктах заключающаяся в обработке цветных цифровых микрофотографий, что позволило идентифицировать наличие слоев с различным содержанием ГЛ в структуре агрегатов его частиц в ДТ и описать процесс формирования этих агрегатов фрактальной моделью диффузионно-лимитированной агрегации [1, 7, 10, 20, 23].

3. Установлены зависимости вязкостных характеристик бинарных смесей ГЛ с ТН, ИМ и ДТ от содержания в них ГЛ в режиме сдвигового деформирования и рассчитаны параметры микрореологической модели, позволившие определить концентрационные пределы перехода систем от ньютоновских к коагуляционно-тиксотропным и высказать предположение о механизме структурно-фазового превращения нефтелигниновых суспензий в твердые композиты за счет капиллярной стягивающей силы [3, 4, 5, 21]. Сравнение параметров микрореологической модели эластичного флока для дисперсий ГЛ в ТН, ИМ и ДТ дало основание полагать, что межфазные

взаимодействия наиболее интенсивны в системе ГЛ–ДТ, поскольку для нее размер флюка как отдельной единицы течения N , энергия взаимодействия частиц внутри флюка F_A и параметр $\tau_0 c^{1/2}$, ответственный за прочность структуры, имеют наименьшие значения [3, 4, 5].

4. Предложен новый подход к прогнозированию методами МО оптимальных условий получения из ГЛ активированных углей с заданной структурой и свойствами. В соответствии с рассчитанными параметрами процесса термохимической активации из ГЛ синтезированы АУ с микро- (размер пор $1,43 \pm 0,2$ и $1,29 \pm 0,20$ нм) и мезопористой (размер пор $1,95 \pm 0,2$ нм) структурой и высокой удельной поверхностью ($1700 - 1910 \pm 90$ м²/г по БЭТ и >2100 м²/г по Ленгмюру) [1, 3, 12, 28, 29].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные данные могут быть использованы при применении ГЛ в качестве сорбента для ликвидации разливов нефти и утилизации отходов нефтепродуктов. [1, 3, 6, 8–9, 12–14, 1619, 25, 26]. Нефтенасыщенный ГЛ может быть использован в качестве композиционного твердого топлива [1, 3, 5, 8, 11, 12, 15, 24, 27]. Разработанная методика анализа цифровых микрофотографий может быть рекомендована для исследования строения агрегатов частиц ГЛ в нефтепродуктах. Применение машинного обучения может быть рекомендовано для оптимизации методик получения АУ с заданными свойствами из ГЛ и из других видов лигнинсодержащей растительной биомассы [28, 29].

На ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» наработана опытная партия твердого композиционного топлива из ГЛ и отходов нефтепродуктов в количестве 0,5 т и определены ее физико-химические свойства, что подтверждено двумя актами (Акт наработки опытной партии твердого топлива и Акт испытаний опытной партии твердого топлива от 03.12.2015 гг.). Результаты диссертации внедрены в учебный процесс на кафедре физической химии Белорусского государственного университета в виде лабораторной работы «Получение активированных углей растительного происхождения» (Акт внедрения № 0304/1087 от 28.12.2018).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение / Т. А. Савицкая, Т. Н. Невар, Н. Г. Цыганкова, М. Г. Кривова, **И. В. Резников**, Е. А. Шахно, А. И. Везенцев, Д. Д. Гриншпан //

Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2015. – Вып. 11. – С. 132–143.

2. Савицкая, Т. А. Компьютерное моделирование поровой структуры гидролизного лигнина и его твердых композитов с компонентами нефтяных топлив и водой / Т. А. Савицкая, И. В. Резников, Д. Д. Гриншпан // Химия раст. сырья. – 2019. – № 1. – С. 73–84.

3. **Резников И. В.**, Савицкая Т. А., Гриншпан Д. Д. Структурообразование в бинарных системах гидролизный лигнин – нефтепродукт и термохимические превращения композитов на их основе // Журнал Белорусского государственного университета. Химия – 2020 – №1 – С. 3–18.

Статьи в зарубежных научных журналах:

4. Rheological properties of disperse systems based on hydrolyzed lignin and oil / T. A. Savitskaya, **I. V. Reznikov**, V. A. Shcheglov, N. G. Tsygankova, G. M. Telysheva, D. D. Grinshpan // J. of Engineering Physics a. Thermophysics. – 2012. – Vol. 85, № 3. – P. 662–667.

Реологические свойства дисперсных систем на основе гидрофобизованного лигнина и нефти / Т. А. Савицкая, **И. В. Резников**, В. А. Щеглов, Н. Г. Цыганкова, Г. М. Тельшева, Д. Д. Гриншпан // Инженер.-физ. журн. – 2012. – Т. 85, № 3. – С. 611–616.

5. Savitskaya, T. Rheological behavior of lignin based dispersions intended for composite fuel production / T. Savitskaya, **I. Reznikov**, D. Grinshpan // Appl. Rheology. – 2016. – Vol. 26, № 6. – P. 1–7.

6. Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel / Huo Po, T. Savitskaya, **I. Reznikov**, D. Hrynshpan, N. Tsygankova, G. Telysheva, A. Arshanitsa // Advances in Bioscience a. Biotechnology. – 2016. – Vol. 7, № 11. – P. 501–530.

7. **Reznikov, I.** Novel method of studying colloidal particles, on the example of lignin-diesel fuel system / **I. Reznikov** // Intern. J. of Science a. Engineering Investigations. – 2017. – Vol. 6, № 63. – P. 102–111.

Статьи в сборниках материалов конференций и сборниках трудов:

8. Гидролизный лигнин – сырьевой ресурс для производства нефтесорбента «Лигносорб» и нового энергетического твердого топлива / Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Невар, В. А. Щеглов, **И. В. Резников** // Международная научно-техническая конференция «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления», Минск, 23–24 ноября 2011 г. :

материалы конф. / Беларус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2011. – С. 160–163.

9. Сорбционные технологии очистки поверхностных вод от разливов нефти и нефтепродуктов / Н. Г. Цыганкова, В. А. Щеглов, **И. В. Резников**, Т. А. Савицкая, Д. Д. Гриншпан // *Материалы II Международного водно-химического форума*, Минск, 15–17 мая 2012 г. / Ин-т физ.-орг. химии НАН Беларуси, Белэнергоремналадка ; редкол.: А. В. Бильдюкевич (гл. ред.), Ю. Г. Егiazаров, С. А. Праценко. – Минск, 2012. – С. 135–139

10. **Резников, И. В.** Особенности структуры и свойств дисперсий лигнина в нефтепродуктах / **И. В. Резников**, Т. А. Савицкая // *Сборник работ 70-ой научной конференции студентов и аспирантов Белорусского государственного университета*, Минск, 15–18 мая 2013 г. : в 3 ч. / Беларус. гос. ун-т. – Минск, 2013. – Ч. 1. – С. 361–366.

11. T. Savitskaya Composite fuel on the basis of hydrolytic lignin and oil products/ T. Savitskaya, D. Hrynshpan, N. Tsygankova, T. Nevar, **I. Reznikov**// *Seminar materials of the Belarusian-German Seminar «Energy efficiency and resource saving»*, Minsk, 3–5 June 2013: – Minsk: BNTU, 2013. – P. 9–11

12. **Резников И. В.** Моделирование процесса испарения дисперсионной среды – дизельного топлива из дисперсной системы топливо – сорбент / **И. В. Резников**, Т. А. Савицкая // *Вычислительные методы, модели и образовательные технологии : сб. материалов регион. науч.-прак. конф.*, Брест, 22–23 окт. 2013 г. / Брест. гос. ун-т ; под общ. ред. О. В. Матысика. – Брест, 2013. – С. 56–57.

13. **Резников, И. В.** Применение сорбента на основе гидролизного лигнина для ликвидации нефтеразливов / **И. В. Резников** // *Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы : сб. материалов VII междунар. науч.-практ. конф. курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов)*, Минск, 4–5 апр. 2013 г. : в 2 ч. / Команд.-инженер. ин-т. – Минск, 2013. – Ч. 1. – С. 191–192.

14. **Reznikov, I. V.** Cellulose-based absorbent product / **I. V. Reznikov**, T. A. Savitskaya, D. D. Grinshpan // *Actual environmental problems : proc. of the III Intern. conf. of young scientists, graduates, master a. PhD students*, Minsk, Nov. 21–22, 2013 / *Intern. Sakharov Environmental Univ.* ; ed. S. S. Poznjak. – Minsk, 2013. – P. 101.

15. Композитное биотопливо и удобрения на основе гидролизного лигнина [Электронный ресурс] / Т. А. Савицкая, Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Неvar, А. Н. Гончар, **И. В. Резников**, Г. М. Тельшева, А. С. Аржаница, Т. Н. Дижбите // БНТУ. – Режим доступа: <http://www.bntu.by/images/stories/News/Forum/Latvia2013/21.pdf>. – Дата доступа: 02.10.2019.

16. **Резников, И. В.** Экологические аспекты применения целлюлозо-содержащего сорбента / **И. В. Резников** // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы : сб. материалов VII междунар. науч.-практ. конф. курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов), Минск, 4–5 апр. 2013 года : в 2 ч. / Команд.-инженер. ин-т. – Минск, 2013. – Ч. 1. – С. 247.

17. Lignin-based sorbent product / **I. V. Reznikov**, N. G. Tsygankova, T. N. Nevar, D. D. Grinshpan // Сахаровские чтения 2013 года: экологические проблемы XXI века. Год экологической культуры и охраны окружающей среды в СНГ : материалы 13-й междунар. науч. конф., Минск, 16–17 мая 2013 г. / Междунар. гос. экол. ун-т [и др.] ; под общ. ред. С. П. Кундаса, С. С. Позняка, Н. А. Лысухо. – Минск, 2013. – С. 290.

18. Химия лигнина. Перспективы применения / **И. В. Резников**, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Неvar, Д. Д. Гриншпан // Актуальные проблемы естественных наук и их преподавания : материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию МГУ, Могилев, 20–22 февр. 2013 г. / Могилев. гос. ун-т ; ред. совет: Т. Ю. Герасимова [и др.]. – Могилев, 2013. – С. 414–416.

19. Очистка сточных вод от нефтепродуктов / **И. В. Резников**, Т. А. Савицкая, Т. А. Неvar, Н. Г. Цыганкова, Д. Д. Гриншпан // Актуальные проблемы экологии : материалы IX междунар. науч.-практ. конф., Гродно, 23–25 окт. 2013 г. : в 2 ч. / Гродн. гос. ун-т ; редкол.: И. Б. Заводник (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2013. – С. 114–115.

20. **Резников, И. В.** Математическая модель частицы гидрофобизованного лигнина и дизельного топлива / **И. В. Резников**, Т. А. Савицкая // Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях : материалы XVI Респ. науч. конф. студентов и аспирантов, Гомель, 25–27 марта 2013 г. : в 2 ч. / Гомел. гос. ун-т ; редкол.: О. М. Демиденко [и др.]. – Гомель: 2013. – Ч. 1. – С. 106–107.

21. **Резников, И. В.** Реология дисперсий лигнина в нефтепродуктах [Электронный ресурс] / **И. В. Резников** // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014» / отв. ред.: А. И. Андреев, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. – М., 2014. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2746.htm. – Дата доступа: 02.10.2019.

22. Экологически чистая технология сбора и утилизации нефте- и маслосодержащих отходов [Электронный ресурс] / Т. А. Савицкая, **И. В. Резников**, Д. Д. Гриншпан, Н. Г. Цыганкова, Т. Н. Неvar // Специализированная выставка и республиканский семинар «Перспективные направления использования новых материалов» : рабочий материал / Белорус. ин-т систем. анализа и информ. обеспечения науч.-техн. сферы. – Минск, 2014. –

Режим доступа: http://belisa.org.by/pdf/2014/Exhibition_catalog.pdf. – Дата доступа: 02.10.2019

23. **Резников, И. В.** Исследование структуры агломератов дисперсии лигнин-ДТ / **И. В. Резников**, А. Л. Корбан // Вычислительные методы, модели и образовательные технологии : сб. материалов регион. науч.-практ. конф., Брест, 15–16 окт. 2014 г. / Брест. гос. ун-т ; под общ. ред. О. В. Матысика. – Брест, 2014. – С. 54–56.

24. **Резников, И. В.** Получение композитного топлива на основе гидролизного лигнина и отходов нефтепродуктов / **И. В. Резников** // Новые горизонты : материалы Международная конференция-конкурс, Брянск, 18 марта 2015 г. / Брян. гос. техн. ун-т ; под ред. О. М. Голембиовской. – Брянск, 2015. – С. 61–65.

Тезисы докладов:

25. **Reznikov I.** A novel sorbent on the basis of hydrolysis lignin for oil spill elimination/ **I. Reznikov** // International Conference of Natural Sciences, Vilnius, March 3-6 – Vilnius, 2015 : book of abstr. / Vilnius Univ. – P. 46.

26. **Резников, И. В.** Сорбент на основе лигнина для устранения разливов нефтепродуктов (Lignin-based sorbent for oil spills removing) [Электронный ресурс] / **И. В. Резников** // Сборник тезисов 69-ой международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2015», 14–16 апреля 2015 г. : в 2 т. / Рос. гос. ун-т нефти и газа ; ред. ком.: В. Г. Мартынов [и др.]. – М., 2015. – Т. 2. – Режим доступа: <https://zapdoc.site/sbornik-tezisov-69-oj-mezhdunarodnoj-molodezhnoj-nauchnoj-ko.html>. – Дата доступа: 02.10.2019.

27. Коллоидно-химические основы получения твердого композиционного топлива из гидролизного лигнина и нефтепродуктов / Д. Д. Гриншпан, Т. Н. Невар, Н. Г. Цыганкова, **И. В. Резников**, Т. А. Савицкая // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб – 2015) : междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 23–26 июня 2015 г. : тез. докл. / НАН Беларуси [и др.] ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2015. – С. 112.

28. **Reznikov I.** Preparation and Characterization of Activated Carbon from Hydrolysis Lignin/ **I. Reznikov** // International Conference of Life Sciences, Vilnius, February 28 -March 2 – Vilnius, 2017 : progr. a. abstr. / Vilnius Univ. – P. 88.

29. **Reznikov, I.** The application of neural networks for activated carbon synthesis / **I. Reznikov** // Open Readings 2017 : 60th Intern. conf. for students of Physics a. Natural sciences, Vilnius, March 1–17, 2017 : progr. a. abstr. / Vilnius Univ. – Vilnius, 2017. – P. 135.

РЕЗЮМЕ

Резников Иван Вадимович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Ключевые слова: гидролизный лигнин (ГЛ), поровая структура, нефтепродукты, машинное обучение, компьютерное моделирование, активированный уголь.

Цель работы: установление с помощью компьютерного моделирования особенностей поровой структуры ГЛ и его межмолекулярных взаимодействий с органическими соединениями, входящими в состав нефти и продуктов ее переработки, выяснение механизма превращения бинарных смесей ГЛ с нефтепродуктами в твердые композиты с помощью реологических и компьютерных моделей, нахождение с использованием методов машинного обучения (МО) условий термохимического превращения ГЛ в активированный уголь с заданными структурой и свойствами.

Методы исследования: оптическая и сканирующая электронная микроскопия, метод лазерной дифракции, дифференциальная термогравиметрия, реометрия, фотоколориметрия; методы компьютерного моделирования: ММ2+ и метод Монте-Карло; машинное обучение: случайный лес, МІСЕ, k-ближайших соседей, градиентный бустинг, регрессионные и лингвистические методы, ансамблирование и искусственные нейронные сети.

Полученные результаты и их новизна: впервые проведено компьютерное моделирование поровой структуры ГЛ, подтвердившее наличие в нем внутренних пор, определены энергетические характеристики взаимодействий органических веществ, входящих в состав нефти, с ГЛ, изучены вязкостные свойства смесей ГЛ с нефтью и продуктами ее переработки, предложен механизм структурно-фазового превращения нефтелигниновых суспензий в твердые композиты, разработана методика установления структуры агрегатов частиц ГЛ в нефтепродуктах путем компьютерного анализа цифровых микрофотографий, апробированы методы МО для прогнозирования условий получения АУ из ГЛ.

Рекомендации по использованию: Полученные данные могут быть использованы при применении ГЛ в качестве сорбента для ликвидации разливов нефти и утилизации отходов нефтепродуктов. Нефтенасыщенный ГЛ может быть использован как композиционное твердое топливо. Применение МО рекомендовано для оптимизации условий синтеза АУ с заданными свойствами из ГЛ и из других видов лигнинсодержащего растительного сырья.

Область применения: утилизация ГЛ и отходов нефтепродуктов, получение АУ.

РЭЗІЮМЭ

Рэзнікаў Іван Вадзімавіч

**ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ ЎЛАСЦІВАСЦІ, СТРУКТУРНЫХ-ФАЗАВЫХ І
ТЭРМАХІМІЧНАЯ ПЕРАТВАРЭННЕ СУМЕСІ ГІДРОЛІЗНАГА
ЛІГНІНУ З НАФТАПРАДУКТАЎ**

Ключавыя словы: гідролізны лігнін (ГЛ), поравая структура, нафтапрадукты, машыннае навучанне, камп'ютэрнае мадэляванне, актываваны вугаль (АВ).

Мэта працы: усталёванне з дапамогай камп'ютэрнага мадэлявання асаблівасцяў поравай структуры ГЛ і яго міжмалекулярных узаемадзеянняў з арганічнымі злучэннямі, якія ўваходзяць у склад нафты і прадуктаў яе перапрацоўкі, высвятленне механізму ператварэння бінарных сумесяў ГЛ з нафтапрадуктамі ў цвёрдыя кампазіты з дапамогай рэалагічэскіх і кампутарных мадэляў, знаходжанне з выкарыстаннем метадаў машыннага навучання (МН) умоў тэрмахімічнага ператварэння ГЛ у АВ з зададзенымі структурай і ўласцівасцямі.

Метады даследавання: аптычны і скануючая электронная мікраскапія, метады лазернай дыфракцыі, дыферэнцыяльная термогравіметрыя, рэаметрыя, фотакалорыметрыя; метады камп'ютэрнага мадэлявання: ММ2 + і метады Монтэ-Карла; МН: выпадковы лес, МІСЕ, к-бліжэйшых суседзяў, градыентныя бусцінг, рэгрэсійныя і лінгвістычныя метады, ансамбліраванне і нейронавыя сеткі.

Вынікі работы і іх навiзна: упершыню праведзена камп'ютэрнае мадэляванне поравай структуры ГЛ, якое пацвердзіла наяўнасць у ім унутраных пор, вызначаны энергетычныя характарыстыкі ўзаемадзеянняў арганічных рэчываў, якія ўваходзяць у склад нафты, з ГЛ, вывучаны вязкасныя ўласцівасці сумесяў ГЛ з нафтай і прадуктамі яе перапрацоўкі, прапанаваны механізм структурна-фазавага ператварэння нафталігнінавых завісяў у цвёрдыя кампазіты, распрацавана метадыка ўстанаўлення структуры агрэгатаў часціц ГЛ у нафтапрадуктах шляхам кампутарнага аналізу лічбавых мікрафатаграфій, апрабаваны метады МН для прагназавання ўмоў атрымання АВ з ГЛ.

Галiна выкарыстання: Атрыманыя дадзеныя могуць быць выкарыстаны пры ўжыванні ГЛ у якасці сарбенту для ліквідацыі разліваў нафты і ўтылізацыі адходаў нафтапрадуктаў. Нафтанасычаны ГЛ можа быць выкарыстаны як кампазіцыйнае цвёрдае паліва. Прымяненне МН рэкамендавана для аптымізацыі ўмоў сінтэзу АВ з зададзенымі ўласцівасцямі з ГЛ і з іншых відаў расліннага сыравіны.

Вобласць ужывання: утылізацыя ГЛ і адходаў нафтапрадуктаў, атрыманне АВ.

SUMMARY

Reznikov Ivan Vadimovich

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES, STRUCTURAL-PHASE AND THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF MIXTURES OF HYDROLYSIS LIGNIN WITH PETROLEUM PRODUCTS

Key words: hydrolysis lignin (HL), pore structure, oil products, machine learning, computer modeling, activated carbon

Objective: using computer modeling to determine the peculiarities of the pore structure of HL and its intermolecular interactions with organic compounds of oil and its refined products, to identify the mechanism of transformation of binary mixtures of HL with oil products into solid composites using rheological and computer models, finding conditions of thermochemical transformation of HL into activated carbon with the given structure and properties using methods of machine learning (ML).

Research methods: optical and scanning electron microscopy, laser diffraction method, differential thermogravimetry, rheometry, photolorimetry; computer modeling methods: MM2 + and Monte Carlo method; machine learning: random forest, MICE, k-nearest neighbors, gradient boosting, regression and linguistic methods, ensemble and artificial neural networks.

The results and their novelty: for the first time, computer modeling of the HL pore structure was carried out, confirming the presence of internal pores in it, the energy characteristics of the interactions of organic substances with HL were determined, the viscosity properties of mixtures of HL with oil and its refined products were studied, a mechanism was proposed for structural-phase transformation of oil-lignin suspensions into solid composites, a method for establishing the structure of aggregates of HL particles in oil products by computer analysis of digital micrographs has been developed, ML methods have been tested to predict the conditions for obtaining AC from HL.

Practical application: The obtained data can be used when using HL as a sorbent for liquidating oil spills and disposing waste oil products. Oil-saturated HL can be used as a composite solid fuel. The use of ML is recommended to optimize the conditions for the AC synthesis with specified properties from HL and other types of lignin-containing plant raw materials.

Scope: utilization of HL and waste oil products, obtaining AC

