

На правах рукописи



Ананичева Светлана Андреевна

**РАДИКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОНЕНТОВ
ТОРФА ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Специальность 1.4.4. – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород
2026

Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель: **Зеленцов Сергей Васильевич**
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Официальные оппоненты: **Кузнецова Ольга Владимировна**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией физико-химических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук».

Гринвальд Иосиф Исаевич
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры технологии электрохимических производств и химии органических веществ института физико-химических технологий и материаловедения Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

Защита диссертации состоится 17 декабря 2026 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1671> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан "___" _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблема поиска и применения альтернативных методов получения топлива актуальна в связи с нарастающей потребностью в эффективных энергоносителях. В качестве источника для производства энергоемкого ресурса можно использовать торф, поскольку в его залежах аккумулируется достаточно много углерода (до 60 масс. %), водорода (до 10 масс. %), а содержание серы, играющей негативную роль в эксплуатации, в нём находится на достаточно низком уровне (менее 0,3% масс.). Стоит отметить, что Россия на своей территории обладает значительными запасами торфяного сырья - свыше 235 млрд т, что составляет 47% от мировых ресурсов. В настоящий момент использование торфа сосредоточено в сфере сельского хозяйства, но целесообразно расширять сферы его применения и в других областях, а также модернизировать технологии его переработки, основанные на нагреве сырья при недостатке кислорода. Для повышения эффективности технологии возможно применение микроволнового (МВ) излучения. Отмечаются преимущества его применения, прежде всего - увеличение равномерности нагрева твердых веществ с низкой теплопроводностью, в частности МВ излучение производит нагрев в объеме вещества, а не в пристеночном пространстве, как в случае стандартных методов (электронагреватель, пламенные горелки, котлы и печи).

Изучение механизмов разложения торфа затруднительно из-за разнообразия его компонентного состава. Поэтому для развития технологии необходимо создание простых для описания моделей деструкции, объясняющих механизмы процессов в веществах природного происхождения.

Современное состояние и степень разработанности темы. Возможные сферы применения МВ излучения в промышленности в настоящее время довольно широки: утилизация отходов, улучшение биокатализа, синтез полимерных материалов и др., тем не менее на данный момент МВ методы переработки сырья природного происхождения недостаточно развиты. Химические превращения и физические процессы в торфе, происходящие при деструкции, вызванной МВ излучением, изучены слабо и требуют проведения более глубоких исследований для повышения экономической и энергетической эффективности процессов. Ведущими специалистами в этой области считаются О. Каппе, К. А. Герреро - Фахардо, Р. Б. Табакаев.

В ходе выполнения диссертации проведены теоретические и экспериментальные работы, направленные на изучение деструкции основных компонентов торфа при МВ обработке.

Целью работы является исследование радикальных механизмов деструкции компонентов торфа при МВ воздействии в бескислородной среде.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1) Провести экспериментальное исследование влияния мощности работы источника микроволнового излучения на выход, фракционный состав и распределение продуктов пиролиза торфа.

2) Разработать комбинированный квантово-химический подход, включающий использование приближения теории функционала плотности, релаксационного сканирования и потенциала Морзе, для корректного описания геометрического строения и начальных стадий термоллиза высокомолекулярных компонентов торфа (целлюлозы, гуминовых и фульвовых кислот).

3) Разработать программы для автоматизации обработки и интерпретации больших массивов результатов квантово-химических расчетов, получаемых в программном пакете ORCA.

4) Методом релаксационного сканирования построить профили потенциальной энергии для возможных реакций разрыва связей в молекулах целлюлозы, гуминовых и фульвовой кислот. Рассчитать энергию диссоциации связей с использованием аппроксимации потенциалом Морзе для различных типов связей в исследуемых молекулах и на их основе установить ряды относительной стабильности химических связей в компонентах торфа.

5) Предложить механизмы начальных стадий термоллиза компонентов торфа под действием микроволнового излучения.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Впервые предложен и верифицирован комбинированный подход к моделированию начальных стадий термоллиза высокомолекулярных компонентов торфа, основанный на сочетании методов теории функционала плотности, релаксационного сканирования периферийных связей и аппроксимации потенциальных кривых функцией Морзе.

2. Впервые методом релаксационного сканирования построены профили потенциальной энергии для разрыва периферийных связей в молекулах фульвовых, гуминовых кислот. На основе анализа формы потенциальных кривых впервые показан двухстадийный радикальный характер начальных стадий термической деструкции данных соединений: первичный гомолитический разрыв связей (О - Н, С - Н, С - С, С - О) с образованием радикалов Н•, НО•, •СООН и последующие вторичные реакции этих радикалов с исходными молекулами, приводящие к формированию стабильных продуктов Н₂, Н₂О и СО₂.

3. Впервые с использованием аппроксимации потенциалом Морзе рассчитаны энергии диссоциации для различных типов периферийных связей в компонентах торфа и установлены ряды их относительной лабильности. Показано, что наиболее слабыми являются: в гуминовых кислотах — связи

C - OC, O - H, N - H; в фульвовых кислотах — связи между ароматическим и неароматическим углеродом и C - O; в целлюлозе — связи, ответственные за деполимеризацию и дегидратацию.

4. Впервые проведено экспериментальное исследование влияния мощности микроволнового излучения на фракционный состав продуктов пиролиза торфа. Установлен оптимальный режим (500 Вт для лабораторной установки) и выявлен эффект закупорки системы летучими продуктами при превышении оптимальной мощности, что описано как критический фактор, влияющий на распределение и миграцию продуктов реакции при масштабировании процесса.

5. Разработан и зарегистрирован комплекс программ для автоматизированной обработки и интерпретации результатов квантово-химических расчетов (выходные файлы пакета ORCA), позволяющий эффективно анализировать большие массивы данных при построении профилей потенциальной энергии и определении параметров диссоциации химических связей.

Теоретическая и практическая значимость. Методы современной квантовой химии дают возможность предсказывать важные характеристики реакции, такие как энергия диссоциации связи. Поэтому при их использовании с практической точки зрения появляется возможность получения наборов данных для описания различных реакций. Применение математических моделей, таких как потенциал Морзе, для описания химических процессов, позволяет более точно и без больших вычислительных затрат исследовать механизмы элементарных реакций. На основе потенциала Морзе можно не только строить поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для реакций, но и хранить полученную информацию в компактном и удобном для чтения и обработки формате. Разработанные в диссертации программы и подходы являются современным удобным инструментом для потоковой обработки результатов квантово-химических расчетов. Подобные массивы параметров востребованы прежде всего для обучения систем искусственного интеллекта и развития моделирования сложных реакций.

Интерпретация механизмов реакции с точки зрения физической химии необходима для широкого применения МВ излучения. Однако, на сегодняшний день с теоретической точки зрения до сих пор не до конца выяснены особенности взаимодействия микроволнового излучения с веществом. Результаты диссертации дают возможность говорить о двухстадийном механизме реакций при взаимодействии компонентов торфа с микроволновым излучением. Полученные данные позволяют предсказать с большой достоверностью характеристики процессов разложения высокомолекулярных соединений природных систем.

Исследование способствует расширению сфер использования технологии МВ переработки органических веществ, в частности торфа. Таким образом, можно получать высокомаржинальные продукты, такие как активированный уголь, жидкое и газообразное топливо. МВ излучение также может быть актуальным в таких направлениях, как упрочнение эпоксидной смолы, полимеризация, металлургия и т. д.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Верифицированный комбинированный подход к моделированию начальных стадий термолiza высокомолекулярных компонентов торфа, основанный на методах теории функционала плотности, релаксационном сканировании связей и аппроксимации потенциальных кривых функцией Морзе.

2. Двухстадийный радикальный механизм начальных стадий термической деструкции фульвовых и гуминовых кислот и целлюлозы при иницировании микроволновым излучением в бескислородной среде. На первой стадии происходит гомолитический разрыв периферийных связей (О - Н, С - Н, С - С, С - О) с образованием первичных радикалов Н•, НО• и •СООН, на второй стадии — взаимодействие образовавшихся радикалов с исходными молекулами, приводящее к формированию стабильных продуктов Н₂, Н₂О и СО₂.

3. Закономерности относительной стабильности периферийных связей в компонентах торфа, определяющие направленность первичных стадий термолiza: в гуминовых кислотах наиболее лабильны связи С-ОС, О-Н, N-H; в фульвовых кислотах — связи между ароматическим и неароматическими атомами углерода и связи С-О; в целлюлозе — связи, ответственные за деполимеризацию и дегидратацию.

4. Зависимость фракционного состава продуктов микроволнового пиролиза торфа от мощности излучения: оптимальный режим (500 Вт для лабораторной установки) обеспечивает максимальный выход газообразной фракции; превышение оптимальной мощности приводит к закупорке системы летучими продуктами вследствие их высокой скорости образования и миграции, что необходимо учитывать при масштабировании процесса.

5. Комплекс программных средств для автоматизированной обработки и интерпретации результатов квантово-химических расчетов (выходные файлы пакета ORCA), позволяющий эффективно анализировать массивы данных при построении профилей потенциальной энергии и определении параметров диссоциации химических связей.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 17 работ по теме диссертации, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science / Scopus и 8 работ опубликованы в материалах различных научных конференций. Проведены

государственные регистрации 2 программ для ЭВМ и получен 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора. Автор принимала активное участие в постановке целей и задач исследования, проведении экспериментов и квантово-химических расчетов, написании программ обработки результатов расчетов. Проведение и интерпретация результатов ИК-анализа происходили при непосредственном участии автора работы. Для поддержания финансирования работы автором были выиграны и успешно завершены проекты по грантовым конкурсам: Грант Правительства Нижегородской области для молодых ученых в честь 800-летия г. Нижнего Новгорода (2021) и "УМНИК-2021" (2021). Кроме того, работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-19-00763 «Разработка новых физико-химических технологий и СВЧ-комплексов для глубокой переработки целлюлозосодержащих материалов») и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2025-0005.

Автор выражает особую признательность научному коллективу ИПФ РАН, принимавшем участие в работе и её обсуждении, под руководством д-ра физ.-мат. наук, чл. - кор. РАН Глявина М.Ю. и д-ра физ.-мат. наук, профессора РАН Пескова Н.Ю, а также д-ру хим. наук, профессору Маркину А.В.; д-ру хим. наук, профессору Игнатову С.К.; канд. хим. наук, доц. Арсеньеву М.В.; канд. хим. наук, доц. Овсянникову Д.В. за содействие в корректировке диссертационной работы.

Достоверность и апробация результатов работы. Достоверность теоретических результатов, полученных в диссертации, обеспечивается использованием надёжных методов современной квантовой химии, в том числе в рамках теории функционала плотности. Их верификация включала сравнение полученных результатов с экспериментальными и литературными данными. Результаты исследований опубликованы в рецензируемых российских и иностранных изданиях, доложены автором с соавторами и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: Photonics & Electromagnetics Research Symp. (PIERS, Chengdu, China, 2024); XXVII Всероссийская конференция молодых ученых химиков (с международным участием) (г. Н. Новгород, 2024); XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (г. Н. Новгород, 2023); XII Международная конференция «Химия нефти и газа», (г. Томск, 2022); XXVII Нижегородская сессия молодых ученых (г. Н. Новгород, 2022); XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2021); XXIV Всероссийская конференция молодых ученых - химиков (с

международным участием) (г. Нижний Новгород, 2021); XXV Нижегородская сессия молодых ученых (г. Н. Новгород, 2020).

Соответствие паспорту специальности. Цели, решаемые задачи и полученные результаты диссертационной работы соответствуют: П.8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; П.10. «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства»; паспорта специальности физическая химия (химические науки) и критериям 9–14 Положения о присуждении ученых степеней.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из Введения, Литературного обзора, включающего в себя теоретическую часть, Методологической части, двух глав основного текста, в которых описаны основные результаты, полученные при решении поставленных в диссертации задач, а также проведено их обсуждение, Заключение, Списка сокращений, Списка литературы (164 источника), 3 Приложений, 62 рисунка, 15 таблиц, 10 уравнений и 50 схем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность исследований, определяется цель, ставятся задачи, формулируются научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В **первой главе** проведен анализ литературы по тематике диссертационной работы. В **разделе 1.1** приведены общие сведения о торфяном сырье, описана его распространенность, химический состав, основные области использования и подходы к переработке. Применение торфа охватывает широкий спектр отраслей: в сельском хозяйстве он используется для повышения плодородия почв, приготовления компостов и производства тепличных грунтов; в энергетике торф служит топливом для бытового использования и котельных; в строительстве применяется в качестве теплоизоляционного материала и компонента некоторых строительных смесей.

Общими физическими особенностями торфяного сырья являются: высокая влажность (40–60%), низкая зольность, высокая теплотворная способность и кислотность среды. Основу элементного состава торфа составляют углерод (45–62%), водород (5–7%), кислород (30–40%), азот (1–3%) и сера (0,1–1,5%). Отмечается, что гуминовые вещества торфа представлены гуминовыми (ГК) и фульвовыми кислотами (ФК). ГК могут содержать до 5–6 конденсированных

бензольных колец, что придает им большую устойчивость. Другими компонентами торфа являются углеводы, представленные, как низкомолекулярными соединениями (глюкоза, фруктоза), так и полисахаридами, основную часть которых составляет целлюлоза (ЦЛ). Строение представителей компонентов торфа показано на рис.1 - 4.

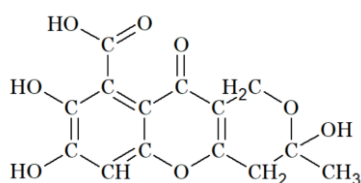


Рис. 1. Структура ФК

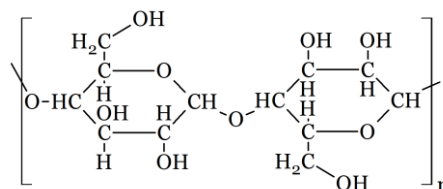


Рис. 2. Структура ЦЛ

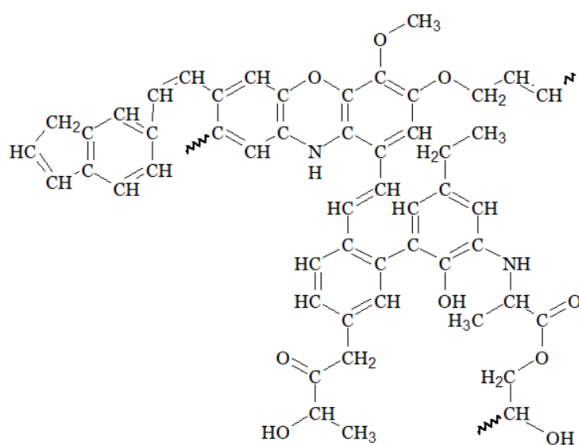


Рис. 3. Структура ГК по Д.С. Орлову

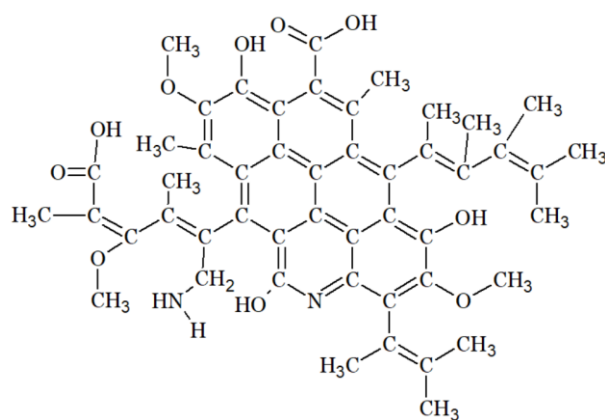


Рис. 4. Структура ГК по И.Д. Комиссарову

В разделах 1.2 и 1.3 описана природа МВ излучения и механизмы взаимодействия его с веществом. Отмечается, что в настоящее время отсутствует единая точка зрения о природе МВ воздействия. Считается, что существуют термические и нетермические эффекты, но при высоких плотностях мощности последние нивелируются. При воздействии МВ излучения на вещество может возрастать ионная проводимость, появляется дипольная, атомная и электронная поляризация, причем они приводят к появлению особенностей при нагреве реакционной среды и протекающих химических реакций.

В отличие от нагрева за счет теплопередачи от стенок реактора, при МВ воздействии происходит изменение температуры по всему объему, причем наблюдается образование так называемых “горячих пятен”, т.е. микроскопических областей, температура которых на 100 - 200 °С выше средней температуры.

Достоинствами МВ нагрева являются: объемный характер; высокая скорость нагрева, что приводит к экономии энергии и времени; возможность автоматизации процесса; равномерность; низкая инерционность нагрева.

Отмечается повышенный выход синтез-газа, высокое содержание горючих компонентов (CO , H_2 , CH_4 и т. д.), низкое содержание тяжелых смол и вредных соединений. При МВ пиролизе можно получить широкий спектр продуктов переработки, таких, как сорбенты, катализаторы, поглотители МВ излучения, источники наночастиц и др.

Описано несколько нетермических механизмов МВ, таких, как изменение электронной плотности на отдельных атомах; ориентация полярных молекул или их частей в соответствии с направлением вектора напряжённости внешнего поля; изменение структуры в присутствии МВ поля.

Важным процессом при взаимодействии МВ-излучения с веществом является быстрое (в течение 10^{-14} с) изменение распределения электронной плотности в реакционной системе (электронная поляризация). При этом электронное распределение фиксируется на время около 10^{-9} с. Положения атомов в молекулах изменяются незначительно. За указанный период времени активированные молекулы могут принять участие в 10 - 1000 столкновениях.

Магнитные поля увеличивают вероятность интеркомбинационной конверсии из синглетного в триплетное состояние радикальной пары. Радикалы, входящие в триплетную радикальную пару, диффундируют в реакционный объем, приводя к увеличению вклада радикальных реакций. Вероятность конверсии мала, но электрическая компонента МВ может значительно увеличить ее.

Во второй главе описываются методики экспериментов, программные инструменты для расчётов, квантово-химические (КХ) модели и подходы, использованные в работе.

Экспериментальные исследования пиролиза торфа проведены на установке, изображённой на Рис. 5. Первый блок состоял из охлаждаемого водой магнетрона с частотой излучения 2,45 ГГц и максимальной мощностью выходной 900 Вт, а также из волновода и системы управления. Давление в системе снижено до 0,1 атм. Второй блок состоял из кварцевого реактора с притертой крышкой и боковым отводом для продуктов пиролиза, а также изолирующей излучение металлической камеры. Третий блок состоял из системы для конденсации жидких продуктов пиролиза, ловушки, охлаждаемой жидким азотом. После проведения пиролиза сконденсировавшиеся в ловушке газы перегонялись в баллон - пробоотборник.

Исследование продуктов пиролиза торфа проводилось при помощи методов элементного анализа и ИК-спектроскопии. Использован ИК-Фурье спектрометр ФТ-801 с приставкой для нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный CHNS-анализ твердого остатка осуществлялся с использованием анализатора Vario EL Cube.

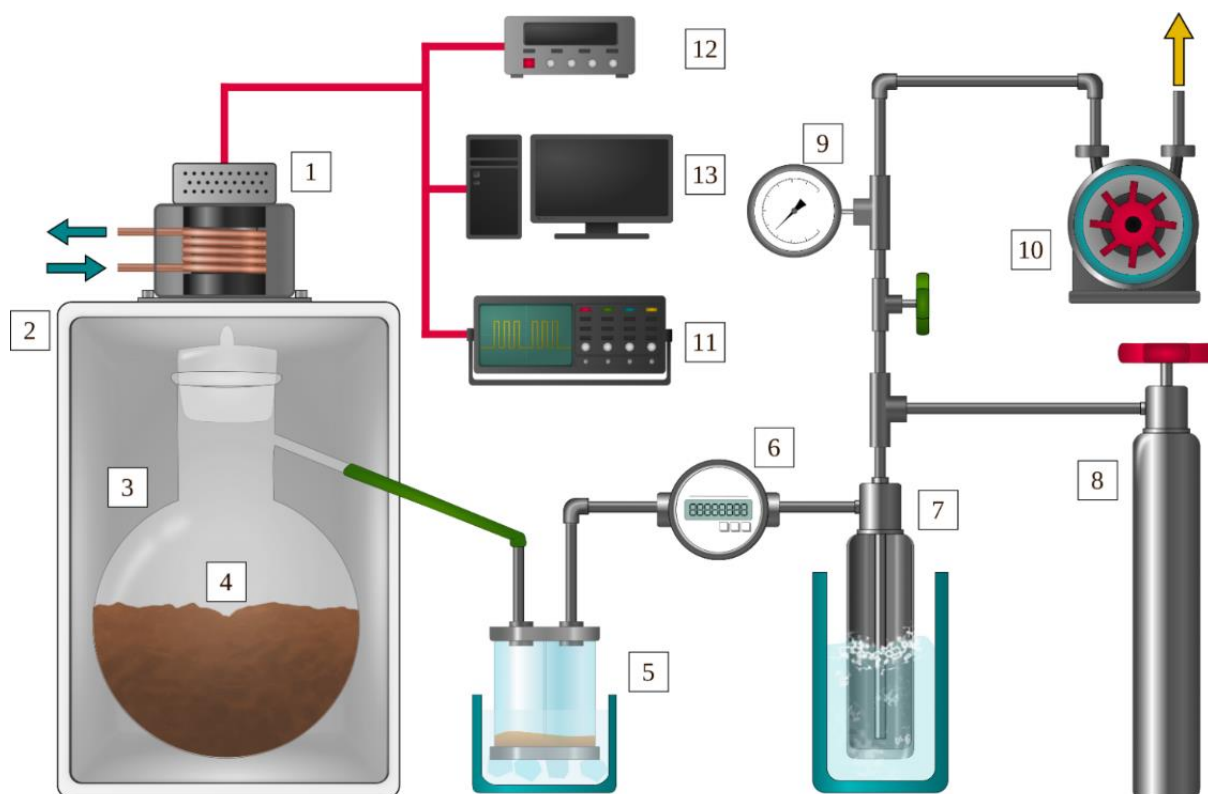


Рис. 5. Лабораторная установка для проведения экспериментов по МВ воздействию на торф.
 1 — магнетрон; 2 — экранирующая МВ излучение камера; 3 — кварцевый реакционный сосуд;
 4 — образец торфа; 5 - сосуд для конденсации жидкости; 6 — газовый счетчик; 7 — азотная
 ловушка; 8 — газовый пробоотборник; 9 — манометр; 10 — насос; 11 — осциллограф;
 12 — высоковольтный источник питания; 13 — компьютерная система управления.

Для КХ моделирования процессов термоллиза наиболее часто используют метод DFT с функционалами BP86, B3LYP и ω B97X-D3, причем для этих функционалов имеет место близость результатов, но времена расчетов значительно разнятся. Ситуация усложняется при расчетах оптимальных геометрических параметров молекул, содержащих большое число атомов (150 атомов и более), а также, когда после первичной реакции пиролиза протекают вторичные реакции. Сделав предположение о том, что на начальной стадии реакции наблюдаемые искажения невелики, в диссертации предложено определять параметры первичного распада, как параметры потенциала Морзе. Они были получены экстраполяцией потенциальных кривых для точек на начальных участках кривой релаксационного сканирования на большие величины длин для разрыва связи по формуле:

$$v(R) = D \cdot (1 - e^{-a \cdot (R - R_0)})^2 \quad (1)$$

где R — расстояние между атомами, входящими в моделируемую связь, R_0 — равновесное расстояние, D — энергия диссоциации связи, a — параметр, связанный с коэффициентом жесткости связи атомов.

КХ расчеты проводились при помощи программного комплекса ORCA 5. Обработка была произведена при помощи разработанных автором компьютерных программ. «Unnevod v1» предназначена для обработки текстовых файлов, для сведения необходимых характеристик в таблицу. Постобработка и поиск параметров потенциала Морзе были проведены программой «Morse v1», основанной на нелинейном регрессионном анализе.

В третьей главе описаны результаты экспериментальных исследований. Была произведена оценка влияния режимов работы источника МВ излучения на выход твердой, газообразной и жидкой фракций продуктов. Полученные результаты в сравнении с экспериментом в колбонагревателе (КН) представлены в Табл.1. Высокая скорость переработки в реакционном сосуде приводила к переносу непереработанных высокомолекулярных продуктов из облучаемого объема и оказывала существенное воздействие на распределение и миграцию продуктов реакции. Это имеет важное значение для оптимизации технологических процессов и повышения эффективности химических превращений.

Табл. 1. Влияние условий нагрева на пиролиз торфа.

Параметры процесса	МВ пиролиз					КН*
Средняя мощность, Вт	800	700	600	500	250	500
Время, мин	20	20	60	60	60	90
Выход газообразного продукта, % масс	21±2	24±3	40±5	27±3	9±1	18±3
Выход жидкой фазы, % масс	13±3	9±3	20±2	23±3	24±3	25±3
Выход твердого остатка, % масс	66±7	67±8	40±6	50±6	67±8	57±6

* КН – нагрев теплопередачей от стенок колбонагревателя.

ИК-спектр углеродистого остатка (УО) имел менее интенсивные полосы по сравнению с исходным торфом, что говорит о снижении количества функциональных групп в ИК-диапазоне. На Рис. 6 показан ИК-спектр верхового сфагнового торфа (зеленый цвет) и УО (черный цвет). Полосы 1089 – 1020 см⁻¹ свидетельствуют о наличии С - О - С и С - О колебаний, характерных для ЦЛ. Полосы поглощения 3500 – 3000 см⁻¹ относятся к колебаниям О-Н связи. Пики в интервале 3000 – 2840 см⁻¹ свидетельствуют о наличии связи С-Н, которая менее интенсивна для УО, чем для торфа, но в обоих случаях расщепляется на 2 пика. В ИК-спектре торфа наблюдается пик, отвечающий за ароматическую составляющую (1611 см⁻¹). Аналогичный пик в УО имеет меньшую интенсивность. На Рис. 7 показан ИК спектр поглощения газообразного продукта, полученного после МВ воздействия на верховой сфагновый торф.

основными являются пики, отвечающие за наличие молекул воды ($3800 - 3500 \text{ см}^{-1}$) и углекислого газа (2359 см^{-1} , $600 - 700 \text{ см}^{-1}$).

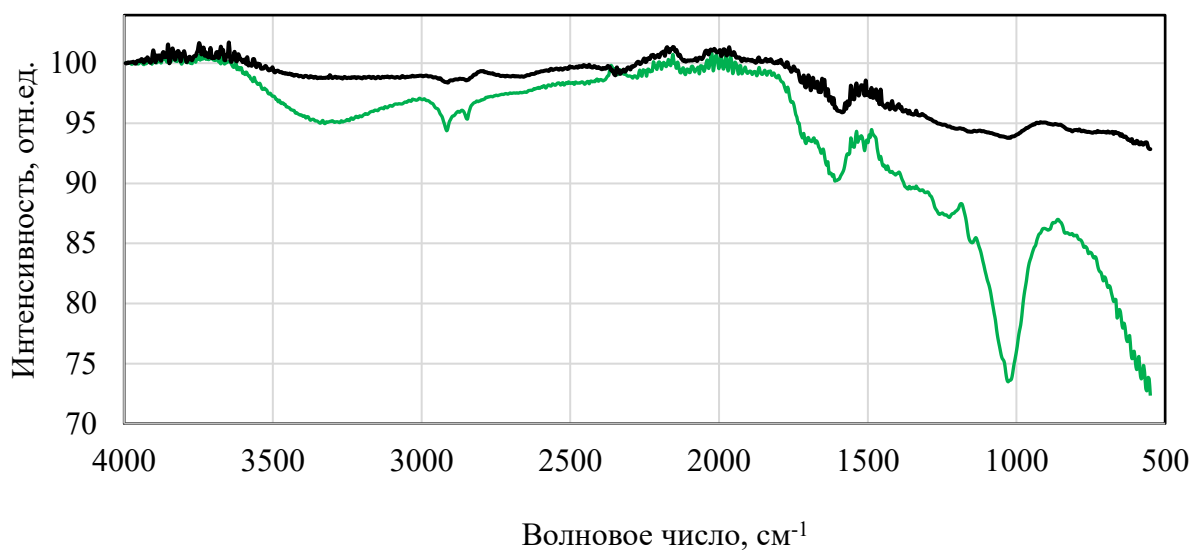


Рис.6. ИК-спектр пропускания торфа (зелёным) и УО (черным).

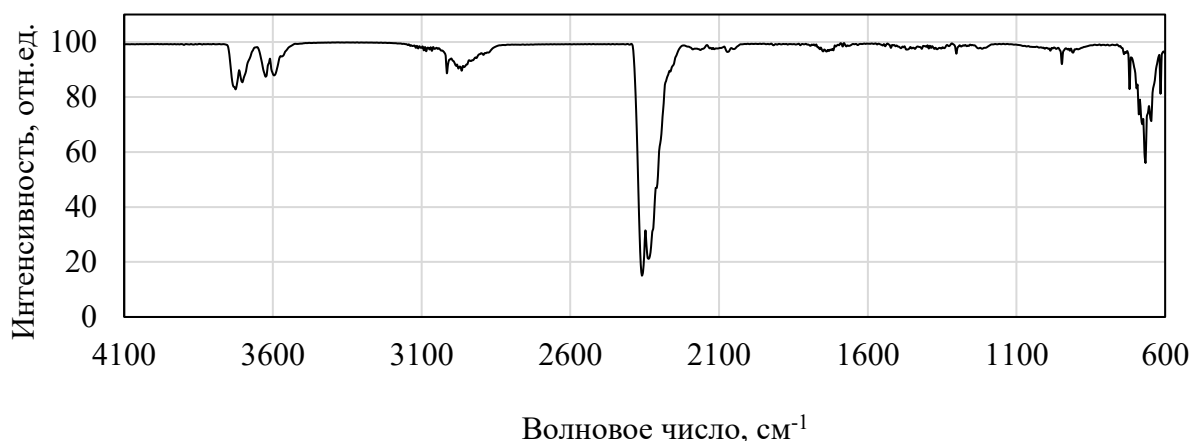


Рис.7. ИК-спектр пропускания газообразного продукта полученного после МВ воздействия на торф.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными результатами, посвященными исследованию ИК-спектров исходного торфа и продуктов его пиролиза при нагреве теплопередачей. В Табл. 2 показаны результаты элементного анализа пиролиза торфа при его нагревании воздействием МВ излучения или от стенок колбы (КН).

Содержание углерода в верховом торфе соответствует диапазону, установленному Д.С. Орловым для торфяного сырья (46–62%). После проведения термолиза содержание углерода повысилось на 28%, что говорит о том, что в процессе происходит с меньшей вероятностью отрыв углеродсодержащих групп с последующим удалением углеродсодержащего продукта (CO_2) из реактора. Содержание водорода при этом снижается в 1,7 раза.

Полученные результаты позволили предложить следующую гипотезу: одной из первых стадий пиролиза торфа под действием МВ излучения является отрыв Н• или НО•, но не разрыв С - С связей. Для проверки выдвинутой гипотезы предприняты КХ расчеты, результаты которых изложены в следующей главе диссертации.

Табл. 2. Результаты элементного анализа образцов.

Параметр	Исходный торф	МВ нагрев (500 Вт)	КН (500 Вт)
С, % масс	50±5	78±7	64±6
Н, % масс	5,9±0,6	3,4±0,5	4,7±0,5
Н, % масс	1,2±0,1	1,8±0,2	1,3±0,1
С, % масс	<0,3	<0,3	<0,3
О, % масс	39,5±1,3	12,2±1,2	27,8±1,3

В главе 4 описаны результаты расчета энергетических характеристик и параметров деструкции компонентов торфа (ФК и ГК, а также ЦЛ) КХ методом в сочетании с релаксационным сканированием периферийных связей в молекулах.

Раздел 4.1 посвящен верификации методов расчета на примере целлюлозы. Молекула ЦЛ имеет спиралевидную структуру. Оптимизация геометрии показала, что она возникает за счет формирования водородных связей между атомами О в пиранозном кольце и атомами Н при ОН группе, присоединенной к следующему пиранозному кольцу (Рис. 8).

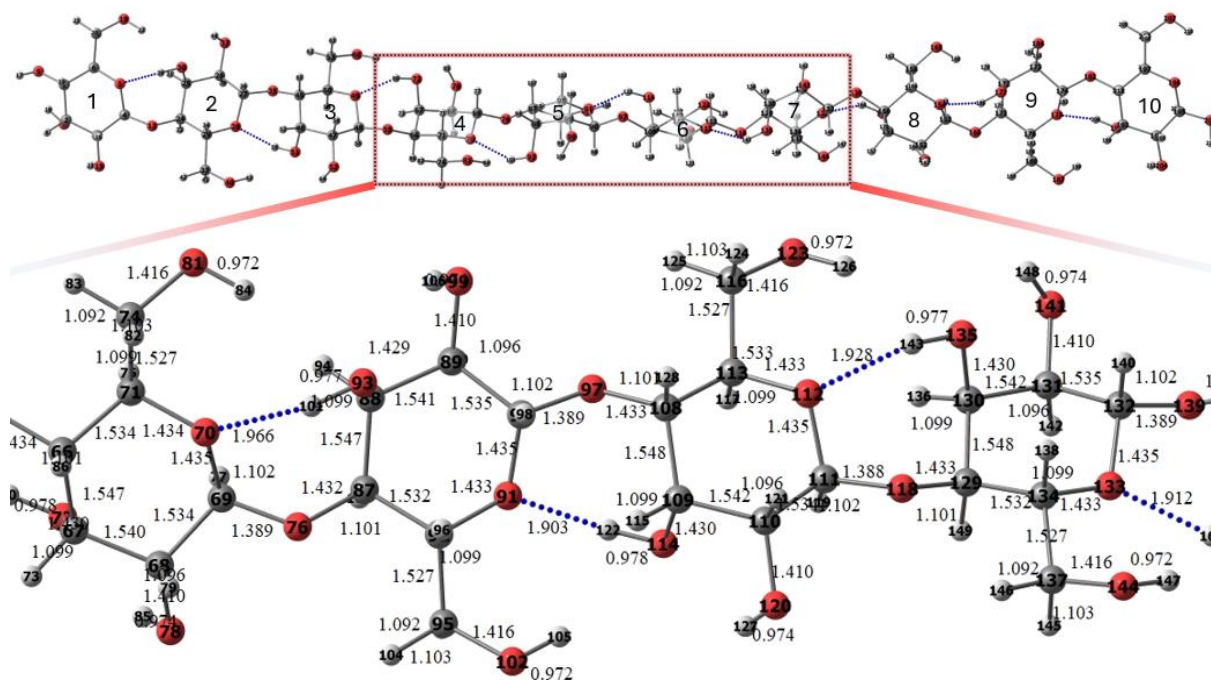


Рис. 8. Фрагмент из пяти связанных звеньев целлюбиозы после расчета методом V3LYP/6 - 31g* с иллюстрацией отдельного участка из четырех пиранозных циклов. Числами показаны длины соответствующих химических связей (Å).

Среднеквадратичное отклонение рассчитанных по методу B3LYP/def2-SVP длин связей от экспериментальных составило 0,009 Å и от рассчитанного методом B3LYP/6 - 31g* (Табл. 3) равно 0,12 Å. Подобная разница объясняется тем, что в указанной работе приведены геометрические параметры оптимизации лишь одного кольца ЦЛ, т. е. глюкозы.

Табл. 3. Результаты КХ расчетов характеристик целлюлозы при 298,15К.

Метод	BP86 / def2-SVP def2/J	B3LYP-D3 / def2-SVP	B3LYP / def2-SVP
Полная электронная энергия, МДж/моль	-16224,5877	-16216,8276	-16215,5919
Дипольный момент, Д	36,56	37,33	37,09
Количество процессоров	8	8	8
Время, мин	445,2	2692	2562

В отличие от оптимизированного фрагмента ЦЛ, составленного из 10 колец глюкозы, целлобиоза (Рис.9) имеет большие межатомные расстояния, что доказывает влияние звеньев на конфигурацию молекулы.

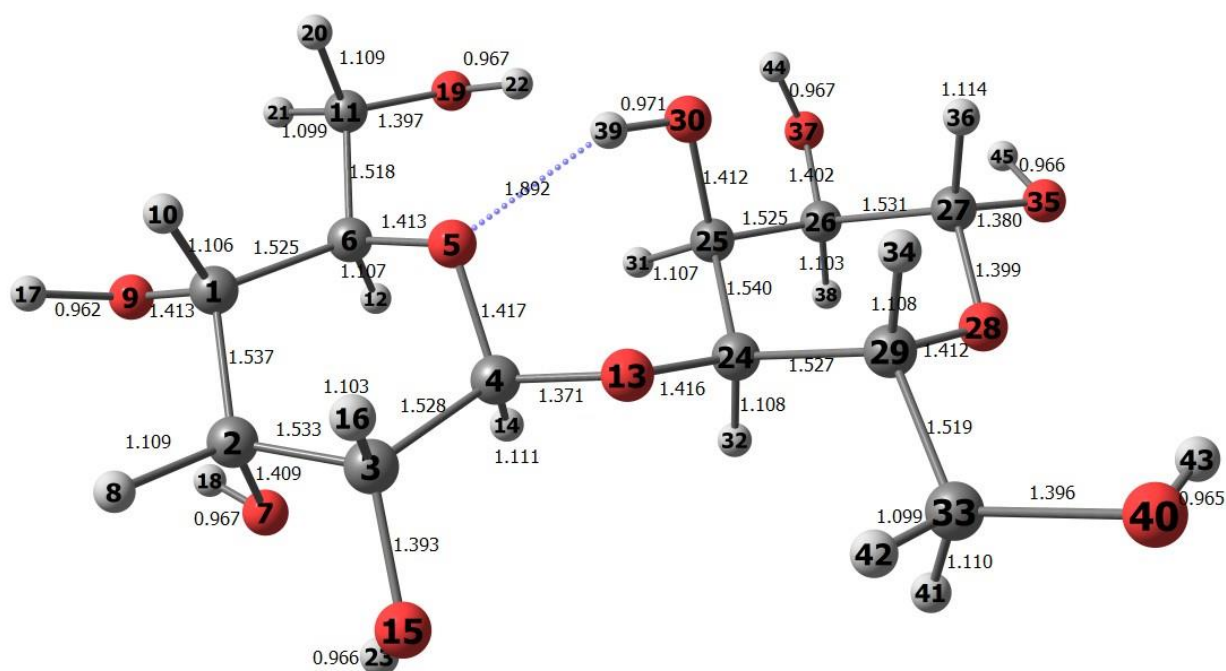


Рис. 9. Фрагмент целлобиозы после расчета методом ω B97X-D3 / def2-SVP с иллюстрацией длин связей и нумерацией атомов. Красными шарами обозначен кислород, светло-серыми водород, темно-серыми углерод.

В рассчитанных ИК-спектрах целлобиозы заметно смещение ИК поглощения при 3250 - 4000 см^{-1} . Данные пики говорят о наличии Н-связей и НО - групп, поскольку они смещаются при использовании дисперсионных поправок Гримме (методы B3LYP - D3 и ω B97X - D3).

Полученные при аппроксимации кривой Морзе результаты релаксированного сканирования разрыва связей были систематизированы и сведены в таблицу, которая содержит классификацию связей по атомам и их окружению (Табл. 4).

Табл. 4. Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при деструкции различных связей целлобиозы.

Тип связи	Среднее значение		
	R_e , Å	a	D_e , кДж/моль
О-Н	0,942	2,625	337,97
С-ОС	1,415	1,895	345,85
С _{цикл} - С _{цикл}	1,548	1,688	398,89
С _{цикл} - С	1,531	1,742	402,94
С _{цикл} -ОН	1,410	1,856	421,51
С-Н	1,085	1,835	426,23
С _{цикл} -Н	1,102	1,793	433,03

Расчёты показали, что средняя энергия диссоциации в молекуле целлобиозы увеличивается в следующем порядке: О - Н < С - ОС < С_{цикл} – С_{цикл} < С_{цикл} – С < С_{цикл} –ОН < С-Н (в заместителе) < С_{цикл} –Н < С-ОН.

В разделе 4.2 описаны результаты расчета ФК (Табл.5). Пространственная структура и нумерация атомов изображена на рис. 10. Рассчитанная структура фульвой кислоты имеет неплоское строение даже в остоле. Заметное искажение происходит за счет наличия в основном атомов в sp^3 -гибридизации (С14, С3, С4) и атома кислорода в составе цикла (О21).

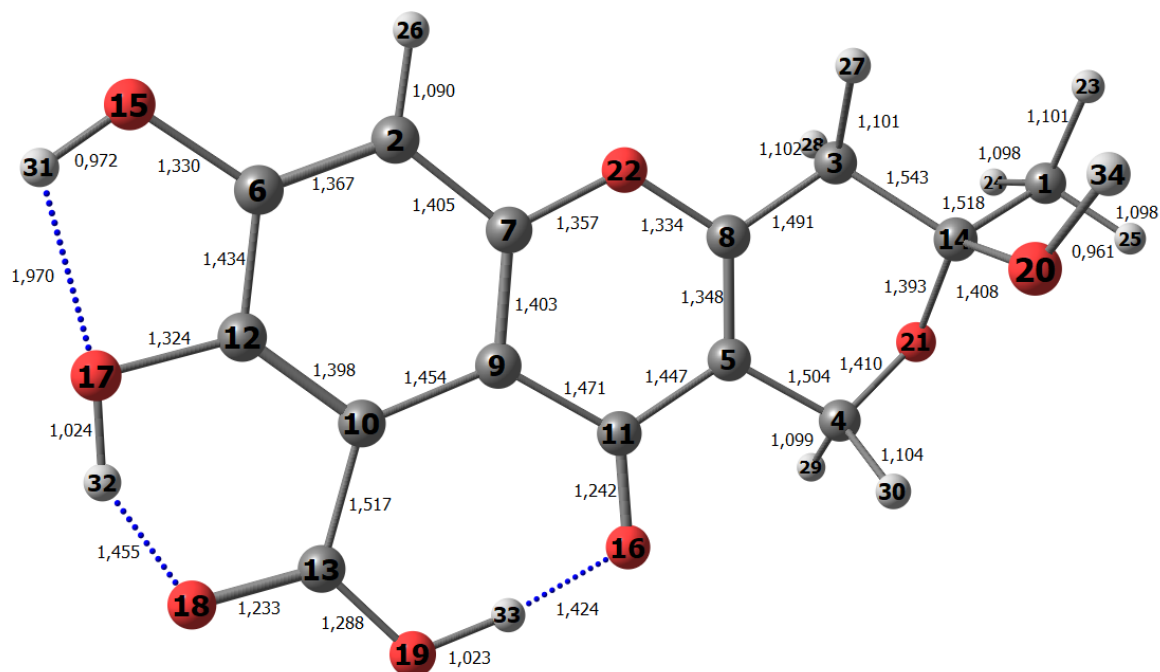


Рис. 10. Структура ФК, исходя из расчетов методом ω B97X-D3/def2-SVP. Числами показаны длины соответствующих химических связей (Å).

Табл. 5. Результаты КХ расчетов характеристик ФК при 298,15 К.

Метод	Полная электронная энергия, МДж/моль	Магнитуда дипольного момента, Д	Количество процессоров
B3LYP/def2-SVP def2/J	-2995,335	11,567	4
B3LYP / 6 - 31g*	-2997,409	11,573	4
B3LYP D3 / def2-SVP def2/J	-2995,519	11,546	4
wB97X / def2-SVP def2/J	-2996,228	10,202	4
wB97X-D3 / def2 - SVP	-2996,149	10,261	4

Результаты расчетов колебательных частот демонстрируют хорошую согласованность в области 1700-1000 см⁻¹ (Рис.11).

Первичные продукты реакции при термоллизе ФК образуются за счет растяжения и последующего разрыва связей. Зеленая линия на рис. 11 показывает релаксированное сканирование связи, которое можно изобразить как:

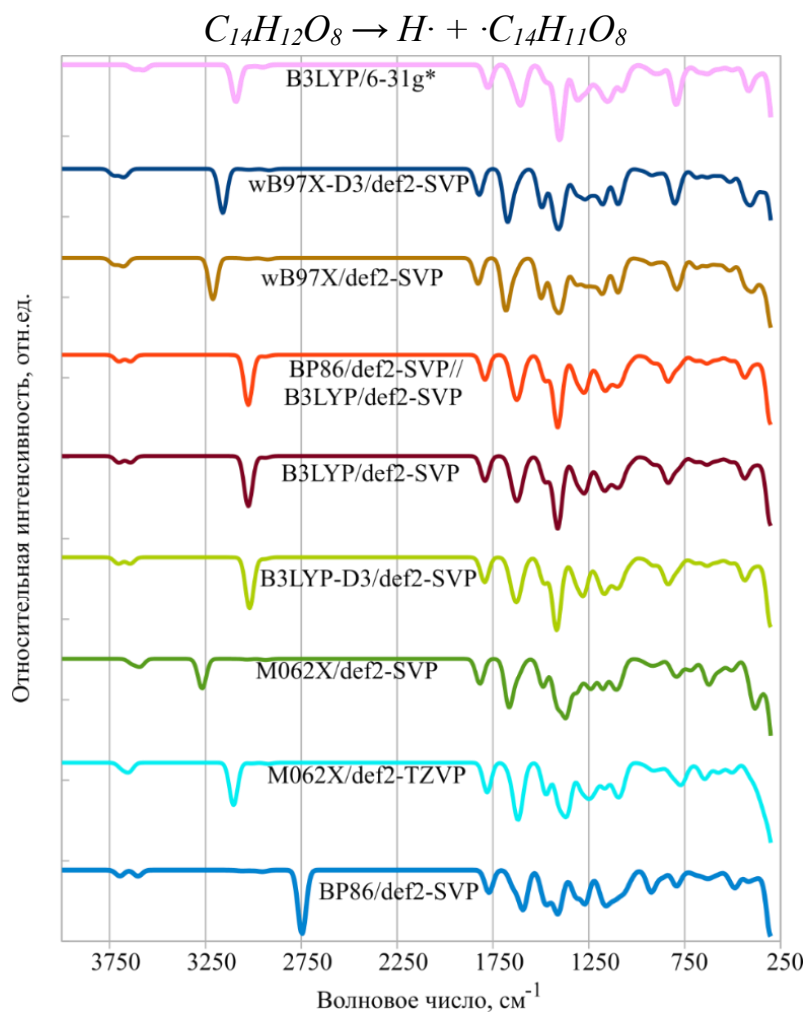


Рис. 11. ИК-спектры фульвой кислоты, полученные разными методами.

На рис.12 показаны кривые релаксационного сканирования для связей С - Н в фульвовой кислоте. Наблюдаются зависимости двух типов: когда после отрыва атома водорода наблюдается отрыв второго атома от соседнего атома углерода (прямоугольники и кресты), и когда такого отрыва не происходит.

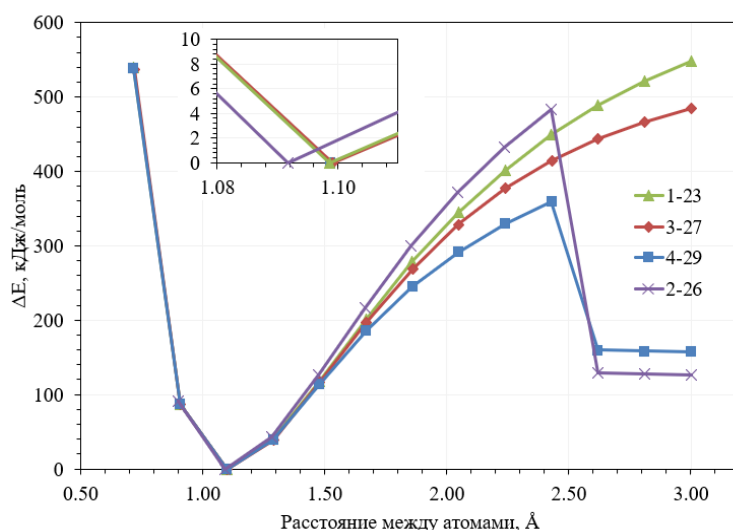


Рис. 12. Результаты релаксационного сканирования вдоль связи С4-Н29 (синие квадраты), С3-Н27 (красные ромбы), С1-Н23 (зелёные треугольники) и С2-Н26 (фиолетовые кресты).

При сканировании связи С4-Н29: в начале происходит отрыв атома Н29 с образованием радикала с высокой спиновой плотностью на С4 (при $R = 1,479 \text{ Å}$), затем диффузия его до $R = 2,43 \text{ Å}$ и образование H_2 при отрыве атома Н28 (при $R = 3 \text{ Å}$).

На рис. 13 показано релаксированное сканирование длин связей С-О в молекуле ФК с отрывом $\text{HO}\cdot$, согласно схеме:

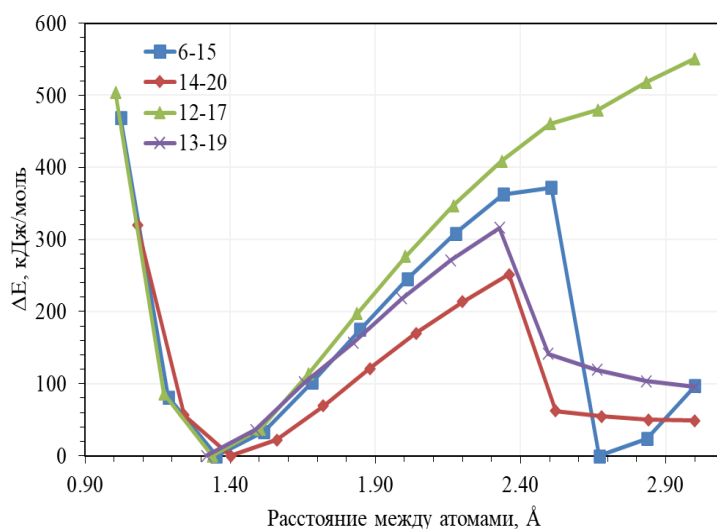


Рис. 13. Результаты релаксированного сканирования вдоль расстояний С6 - О15 (синие квадраты), С14 - О20 (красные ромбы), С12 - О17 (зелёные треугольники) и С13 - О19 (фиолетовые кресты).

Синяя кривая иллюстрирует релаксированный скан вдоль связи C6-O15. В начале наблюдается увеличение межатомного расстояния и двугранного угла H31-O15-C6-C2, тогда, как время и другие геометрические параметры не изменяются. При сканировании от 1,846 до 2,341 Å связь C6-O15 диссоциирует, приводя к образованию •O15-H31 и радикала остова. Одновременно возникает водородная связь между O15 и H32. Затем атом H32 мигрирует к атому O15 с образованием молекулы воды, и происходит реконфигурация порядков связей внутри остова.

Кривые разрыва связей C14 - O20 и C13 - O19 похожи на кривую C6 - O15, но соответствуют различным по величине энергетическим барьерам: в случае НО - групп, присоединенных к бензольному кольцу, энергия разрушения такой связи С-О значительно больше, чем присоединенных к предельным структурам. В результате термоллиза образование гидроксильных радикалов при разрыве связей С-О в ароматических субстратах будет меньше.

Из анализа приведенных данных можно сделать вывод о том, что в случае ФК могут протекать процессы с образованием трёх основных продуктов: молекулярного водорода, воды и углекислого газа. Энергии диссоциации связей в ФК располагаются в порядке $C_{ал}-C_{ал}$ (между алифатическими) < $C_{ар}-COOH$ (между ароматическим остовом и карбоксильной группой) < $C_{ал}-OH$ (между алициклическим углеродом и гидроксильной группой) < $C_{ал}-O_{цикл}$ (с алициклическим углеродом) < $O-H$ < $C_{цикл}-C_{ал}$ (между алициклическим углеродом и алифатическим) < $C_{ал}-H$ (с алифатическим углеродом) < $C_{ал}-C_{ар}$ (между остовом и периферией) < $C_{ар}-O_{цикл}$ (между ароматическим углеродом и кислородом в цикле) < $C_{ар}-OH$ (между ароматическим углеродом и гидроксильной группой) < $C_{ар}-H$ (с ароматическим углеродом) < $C_{ар}-C_{ар}$ (в остове) < $C_{ар}=O$ (между ароматическим углеродом и кислородом по двойной связи).

Аналогично ЦЛ и ФК были рассчитаны параметры для гуминовых кислот, согласно представлениям Д.С. Орлова и И.Д. Комиссарова. Структурные особенности гуминовой кислоты по Д.С. Орлову (Рис. 3), основываются на наличии водородной связи между азотом (66) и водородом (40), под её влиянием происходят искажения длин соседних связей (C37–O39, N66–H67, C68–H73). Согласно результатам расчетов энергия диссоциации в молекуле ГК (согласно представлениям Д.С. Орлова) в среднем уменьшается в ряду: $C=O > C=C > C_{ар}-C_{ар} > C-C$ (между алкенильными группами) > $C-H$ (остов) > $C-H$ (алкенильный радикал) > $C-H$ (метильный радикал) > $C-OH > C-H$ (метоксильный) > $C-N > C-H$ (алкильный радикал) > $C-C$ (между алкильными структурами) > $C-OS > O-H >$

N-H (Табл.6). Таким образом, наиболее лабильные связи в молекуле ГК между углеродом, атомами кислорода и азота первого порядка.

Табл. 6. Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при удлинении различных связей ГК по Д.С. Орлову.

Тип связи	Среднее значение		
	$R_e, \text{\AA}$	a	$D_e, \text{кДж/моль}$
N-H	1,033	3,440	280,80
O-H	0,972	3,880	317,05
>C-C<	1,513	1,433	432,22
C-OC	1,377	1,838	464,24
-C-H	1,097	1,716	543,21
-O-CH ₃	1,088	1,606	540,11
C-OH	0,912	1,061	581,40
C-N	1,400	1,598	613,83
≥C-H	1,086	1,507	650,63
Сар-Н	1,084	1,494	662,85
-CH ₃	1,075	1,412	599,14
Сар-Сар	1,402	1,570	729,28
C=C	1,437	1,572	652,85
C=O	1,196	1,926	1048,67

Структура гуминовой кислоты по И.Д. Комиссарову (Рис. 4) в отличие от ГК по Д.С. Орлову имеет более сопряженный характер. Остов представлен полиароматической системой, составленной из шести колец. Как и в случае с ГК по Д.С. Орлову водородная связь между азотом (27) и водородом (62) влияет на окружение и способствует увеличению длин соседних связей. Также связи кислорода с ароматическим остовом увеличиваются в среднем на 5–10% от среднего значения по справочным данным.

По результатам расчетов было показано, что энергия диссоциации в молекуле ГК по И. Д. Комиссарову в среднем увеличивается в ряду: $C_{ар}-C_{ар}$ (в остове) < $C=O$ < $C_{ал}-C_{ал}$ (между алифатическими) < $C_{сопр}-C_{сопр}$ (между сопряженными в периферии) < $C-N$ < $C_{ар}-O$ (между остовом и периферией) < $C_{сопр}-C_{ал}$ (между сопряженным и несопряженным углеродом) > $C-H$ > $C_{ар}-C$ (между остовом и периферией) > $C_{сопр}-O$ (с сопряженным углеродом) > $N-H$ > $C_{ал}-O$ (с алифатическим углеродом) > $O-H$ (Табл. 7). Таким образом, наиболее лабильные связи в молекуле ГК между водородом с кислородом.

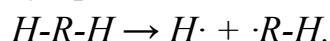
Таким образом, описаны результаты определения энергетических барьеров диссоциации периферийных связей в молекулах компонентов торфа при помощи экстраполяции потенциальных кривых для начальных точек релаксационного сканирования разрушаемых связей на большие длины указанных связей с использованием потенциалов Морзе. И проведено сравнение рассчитанных

энергетических барьеров для различных периферийных связей изученных компонентов торфа. Кроме того, описаны результаты изучения возможности интерпретации полученных результатов в рамках двухстадийной модели, на первой стадии которой происходит разрушение периферийных связей в молекулах компонентов торфа с выделением низкомолекулярных радикалов, таких как Н•, НО• или •СООН, а на второй стадии - отрыв этими радикалами атомов Н от периферийных связей молекул, соответственно.

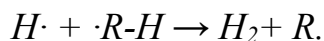
Табл. 7. Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при удлинении различных связей ГК по И. Д. Комиссарову.

Тип связи	Среднее значение		
	$R_e, \text{\AA}$	a	$D_e, \text{кДж/моль}$
О-Н	1,010	2,666	238,22
С _{ал} -О	1,451	2,334	251,44
Н-Н	0,905	2,272	328,46
С _{сопр} -О	1,374	2,017	341,27
С _{ар} -С	1,533	2,074	346,07
С-Н	1,522	1,846	380,18
С _{сопр} -С _{ал}	1,109	1,842	403,87
С _{ар} -О	1,383	2,096	422,40
С-N	1,364	1,891	464,22
С _{сопр} -С _{сопр}	1,434	1,863	495,27
С _{ал} -С _{ал}	1,438	1,504	569,01
С=О	1,442	1,596	643,83
С _{ар} -С _{ар}	1,221	2,032	789,33

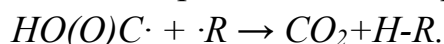
Из полученных данных можно сделать предположение о двухстадийности начала процесса деструкции компонентов торфа. На первой стадии происходит отрыв атома с образованием двух радикалов:



Затем происходит образование низкомолекулярных продуктов за счет отрыва радикалов соседним атомом:



В зависимости от окружения в результате могут образовываться молекулы воды или водорода. А также может происходить декарбоксилирование:



Иными словами на первой стадии происходит гомолитический разрыв периферийных связей (О - Н, С - Н, С - С, С - О) с образованием первичных радикалов Н•, НО• и •СООН, на второй стадии — взаимодействие образовавшихся радикалов с исходными молекулами, приводящее к формированию стабильных продуктов Н₂, Н₂О и СО₂.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено влияние мощности МВ-излучения на фракционный состав продуктов пиролиза торфа. Определено, что мощность 500 Вт является оптимальной для лабораторной экспериментальной установки. Было выявлено, что высокая скорость переработки оказывает существенное воздействие на распределение и миграцию продуктов реакции, что имеет важное значение для оптимизации технологических процессов и повышения эффективности химических превращений.

2. Впервые проведена верификация комбинированного квантово-химического подхода для описания структур и начальных стадий термоллиза высокомолекулярных компонентов торфа. Методом релаксированного сканирования построено более 300 профилей потенциальной энергии для разрыва связей в фульвовой кислоте, гуминовых кислотах и целлюлозе.

3. Созданы и зарегистрированы программы для обработки результатов квантово-химических расчетов для выходных текстовых файлов, полученных в результате работы программы ORCA.

4. С использованием аппроксимации потенциалом Морзе по начальным точкам релаксационного сканирования впервые рассчитаны энергии диссоциации для различных типов связей. Установлены ряды лабильности: для гуминовых кислот слабыми являются связи С-О, О-Н, N-H; для фульвовых кислот — связи между ароматическим и неароматическим углеродом и С-О; для целлюлозы — связи, ответственные за деполимеризацию и дегидратацию.

5. Впервые предположен двухстадийный характер начальных стадий термоллиза этих соединений. Показано, что первичный гомолитический разрыв связей (О-Н, С-Н, С-С, С-О) может привести к образованию радикалов ($\text{H}\cdot$, $\text{HO}\cdot$, $\cdot\text{COOH}$). Вторичные реакции этих радикалов с исходными молекулами ведут к образованию стабильных продуктов H_2 , H_2O и CO_2 , что подтверждается характерным спадом на потенциальных кривых.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах (ВАК, Scopus, Web of Science):

1. Алыева А.Б., **Ананичева С.А.**, Глявин М.Ю., Денисенко А.Н., Зеленцов С.В., Крапивницкая Т.О., Песков Н.Ю., Сачкова А.А. Получение низкомолекулярных органических компонентов методом микроволнового пиролиза торфа // Химия высоких энергий. - 2023. - Т. 57. - №4. - С. 341-346.

2. Krapivnitckaia, T.; **Ananicheva, S.**; Alyeva, A.; Denisenko, A.; Glyavin, M.; Peskov, N.; Vikharev, A.; Sachkova, A.; Zelentsov, S.; Shulaev, N. Theoretical and Experimental Demonstration of Advantages of Microwave Peat Processing in Comparison with Thermal Exposure during Pyrolysis. Processes 2024, 12, 92.

3. Исследование продуктов термодеструкции верхового торфа микроволновым излучением / Т. О. Крапивницкая, **С. А. Ананичева**, А. Б. Алыева [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2024. – Т. 14, № 2(49). – С. 265-274.
4. Микроволновая деструкция верхового торфа. Моделирование и экспериментальные исследования в кварцевом реакторе / **С. А. Ананичева**, Т. О. Крапивницкая, А. Б. Алыева [и др.] // Химия Твердого Топлива, 2025, № 3, с. 3–10.
5. Структура и реакционная способность целлюлозы при микроволновом воздействии / **С. А. Ананичева**, А. Б. Алыева, Т. О. Крапивницкая [и др.] // Химия Высоких Энергий, 2025, № 6, с. 303-308.
6. Механизм распада фульвой кислоты под воздействием СВЧ излучения: результаты квантово-химических расчетов/ **С. А. Ананичева**, Э. В. Герасимова, С. В. Зеленцов [и др.] // Химия Высоких Энергий, 2025, № 5.

Патенты РФ:

7. Свидетельство о регистрации программы RU 2024616769 Российская Федерация, «Программа UNNEVOD V1» **Ананичева С.А.** и др., 2024.
8. Свидетельство о регистрации программы RU 2025666987 Российская Федерация. «Morse v1» **Ананичева С. А.**, Зеленцов С. В., Алыева А. Б. [и др.]; 2025.
9. Патент № 2842709 С1 Российская Федерация, МПК H05B 6/64. Способ переработки твердых органических материалов с использованием микроволнового излучения: заявл. 26.12.2024 : опубл. 01.07.2025 / Т. О. Крапивницкая, **С. А. Ананичева**, А. Б. Алыева [и др.].

Тезисы докладов и материалы конференций:

10. Laboratory Setup for Thermal Processing of Organic Materials with the Microwave Radiation // Vkharev A.A., Krapivnitckaia T.O., **Ananicheva S.A.** [et al]. 2024 Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS). IEEE, – 2024. P. 1–4.
11. Герасимова, Э. В. Моделирование деструкции фульвой кислоты / Э. В. Герасимова, **С. А. Ананичева**, С. В. Зеленцов // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : тезисы докладов, Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 года. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2023. – С. 356.
12. Исследование термодинамических характеристик гуминовой кислоты при помощи методов квантовой химии / Э. В. Герасимова, **С. А. Ананичева**, Т. О.

Крапивницкая [и др.] // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : тезисы докладов, Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 года. – Нижний Новгород: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", 2024. – С. 455.

13. Получение низкомолекулярных органических компонентов методом микроволнового пиролиза торфа / Буланова С.А., Зеленцов С.В., Крапивницкая Т.О. [и др.] // В сборнике: Химия нефти и газа. Материалы XII Международной конференции. Томск, 2022. С. 303-304.

14. Исследование эффективности СВЧ-воздействия при пиролизе органического сырья природного происхождения / С. А. Буланова, С. В. Зеленцов, Н. Ю. Песков [и др.] // XXV Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, гуманитарные науки) : материалы тезисов и докладов, Нижний Новгород, 10–13 ноября 2020 года. – Нижний Новгород: Государственное бюджетное учреждение дополнительного профессионального образования "Нижегородский научно-информационный центр", 2020. – С. 158-160.

15. Исследование возможности переработки каустобиолитов СВЧ-излучением / С. А. Буланова, Т. О. Крапивницкая, Н. Ю. Песков [и др.] // XXVII Нижегородская сессия молодых ученых: технические, естественные, математические науки : Материалы сессии, Нижний Новгород, 24–27 мая 2022 года. Том 27. – Нижний Новгород: Издательство "Перо", 2022. – С. 269-273.

16. Ананичева, С. А. Применение потенциала Морзе в расчетах энергии диссоциации связей гуминовой кислоты / С. А. Ананичева, С. В. Зеленцов, Э.В. Герасимова [и др.] // XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» : Сборник материалов конференции, Иваново, 11–15 ноября 2024 года. – г. Иваново, ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", 2024. – С. 5.

17. Ананичева, С. А. Структура и реакционная способность молекул целлодекстринов / С. А. Ананичева, С. В. Зеленцов // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : тезисы докладов, Нижний Новгород, 15–17 апреля 2025 года. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2025. – С. 439.