

В ПРЕЗИДИУМЕ СО РАН

# Состояние и проблемы углехимии

На заседании Президиума СО РАН 13 октября с научным докладом «Состояние и проблемы углехимии» выступил директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН доктор химических наук, профессор Зинфер Ришатович Исмагилов. Сегодня мы знакомим читателей «НВС» с основными положениями его выступления.



В СССР углехимия была сосредоточена главным образом в отраслевых научно-исследовательских институтах таких мощных ведомств как Минуглепром и Минчермет. Но в последние 15—20 лет в новых политических и экономических условиях многие из них были ликвидированы, как, например, знаменитый Институт горючих ископаемых в Москве, или практически свернули свою деятельность по углехимии, как, например, ВУХИН в Екатеринбурге. В небольших объёмах исследования по углехимии проводились в Институте органического синтеза УрО РАН, Институте химии твёрдого тела и механохимии, Институте катализа, Институте химии и химической технологии СО РАН.

В последние годы по велению времени встал вопрос о необходимости возрождения этой науки, и 9 марта прошлого года постановлением Президиума РАН на базе химической подразделения ИУУ СО РАН и Кемеровского филиала ИХТТМ СО РАН был образован Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, основными научными направлениями которого являются глубокая переработка угля, углехимия и химия углеродных материалов, композитов и наноструктур. Задачей института на данном этапе является сбор и приумножение оставшихся элементов богатого опыта предыдущих лет и выход на новый уровень фундаментальных исследований в углехимии, необходимых для создания базовых технологий.

Значение угля в мировом топливно-энергетическом балансе возрастает, и особо характерным является пример Китая, где за последние 10 лет годовая добыча увеличилась с одного до трех миллиардов тонн, и при этом резко возросла доля глубокой переработки. Добыча угля в России остается на уровне 300—320 млн. тонн в год. При этом Кузбасс производит более 50 % российского угля, значительная часть которого экспортируется, например, на Кипр.

Все процессы переработки ископаемых углей можно разделить по температуре переработки, начиная с обогащения. Затем идут экстракция и низкотемпературный процесс при 200—250°C, потом гидрогенизация, полукочкование, высокотемпературная газификация, производство металлургического кокса, а дальше — сжигание. Каждый из этих процессов с последовательными стадиями превращения имеет и особенности проведения, и свой набор продуктов. Более подробно остановимся на тех, которыми мы занимаемся или которые считаем важными для российской науки и для выхода в будущем на рынок знаний и технологий.

Важными характеристиками ископаемых углей являются зольность, влажность, содержание серы и ртути, выход летучих веществ, спекающая способность и теплотворная способность. По стандартной технологической классификации угли делятся на

следующие марки: бурые, длиннопламенные, газовые, жирные, коксовые, отошённо-спекающиеся, слабоспекающиеся тощие и антрацит. В состав углей, кроме основного элемента углерода, входят водород, кислород, азот, сера, а также минеральные компоненты, причем атомное соотношение водорода к углероду имеет принципиальное значение. Для бурых углей это соотношение составляет 1,1—1,2, для каменного — 0,65—0,75, а для антрацита — 0,25.

Начнём с бурых углей — это богатая химическая структура со многими функциональными группами. Сегодня очень важно изучать бурые угли, потому что их запасы только в Кузбассе составляют до 70 млрд тонн в дополнение к огромным запасам Канско-Ачинского бассейна. Они непригодны для производства металлургического кокса, однако с этими углями мы можем успешно работать по другим схемам: полукочкование, экстракция, газификация, получение синтез-газа, жидких топлив и т.д., и относиться к ним нужно с большим вниманием.

Химия бурых углей очень богата и разнообразна. В продуктах экстракции можно найти такие уникальные молекулы как бетулин и ситостерины — это уже лекарственные вещества, биологически активные молекулы. Бетулин повышает иммунитет растений, бетулиновая кислота обладает противоопухолевой активностью, а бета-ситостерин обладает противовоспалительным действием. Кроме того, из бурых углей можно экстрагировать горный воск, который применяется в точном литье по выплавляемым моделям в металлургии, в полирующих и защитных композициях, в бумажной, текстильной, кожевенной промышленности, в косметике, бытовой химии и медицине. Стоимостью одной тонны сырого горного воска составляет две тысячи евро, а цена продуктов после очистки и этерификации увеличивается на порядок. В настоящее время мы разрабатываем научные основы экстракционных процессов.

Очень важные компоненты бурых и окисленных каменных углей — гуминовые вещества. Путем щелочной обработки их можно превратить в гуматы натрия, калия, которые являются биологически активными веществами и могут использоваться в виде удобрений, добавок к удобрениям, в том числе, способствующих рекультивации и восстановления нарушенных земель. При использовании гуматов в сельском хозяйстве повышается всхожесть семян и их прорастание, улучшается приживаемость рассады, увеличивается сопротивляемость растений болезням, заморозкам и засухе. Сотрудники лаборатории химии бурых углей в текущем году уже наработали различные гуматы и начали совместные эксперименты с КемНИИСХ, Институтом почвоведения и агрохимии СО РАН и Институтом экологии человека СО РАН.

Весной было засеяно множество делянок, и, по предварительным расчетам, урожай зерновых культур повышается на 20—47 %. Окончательные результаты обработки данных будут доложены в ноябре. Особенно актуально для Кузбасса применение гуматов для восстановления нарушенных земель, потому что здесь, если внимательно посмотреть, каждый год в результате вскрышных работ добавляется тысяча гектаров таких земель, и там уже ничего не растёт. А гуминовые кислоты могут оказаться очень полезными — и это входит в наши планы.

Гуминовые вещества и гуматы также имеют огромный спектр применения и в промышленности, используются как абсорбенты и пеногасители, могут применяться в системах водоподготовки, производстве аккумуляторов, керамическом производстве, литейном производстве для сырых формовочных смесей, при изготовлении резины, бумаги, картона, а также косметических и лекарственных средств. Твёрдый остаток угля после извлечения гуматов широко используется для получения синтез-газа, фенолов и других химических веществ.

Несколько слов о химических и физико-химических методах воздействия на угли с целью регулирования их реакционной способности и получения полезных веществ. К числу таких методов относятся озонирование, обработка химическими реагентами, механохимическая активация, высокочастотное и термическое воздействие. В ча-

стности, посредством озонлиза компонентов бурых углей и окисленных каменных углей можно получить сырьё для химических синтезов, полиэфирные смолы и другие полезные продукты. Очень перспективным является также производство адсорбентов путем обработки щёлочью окисленных углей, карбонизации и отмывки. Можно регулировать удельную поверхность, пористую структуру и морфологию адсорбентов из углей с целью применения для удаления органических загрязнителей и селективного извлечения тяжёлых металлов, в том числе, для решения актуальной для Кузбасса проблемы очистки шахтных вод. Эта проблема остро стоит и на Украине, поэтому мы сотрудничаем с институтами НАН Украины, готовим интеграционный проект по исследованию шахтных вод и разработке методов очистки.

Жидкое топливо в углехимии можно получить, прежде всего, методом прямого, то есть каталитического гидрирования углей. Это многостадийные процессы, включающие стадии деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля, гидрирования образовавшихся алкенов, деструкции высших алканов, гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и образованием изоалканов. В последние годы эти методы стали мало популярными из-за высокой доступности нефти и газа. Второй путь — через газификацию угля с получением синтез-газа и последующим синтезом по методу Фишера-Тропша или через метанол, диметиловый эфир и другие промежуточные продукты. Первой ключевой стадией всего процесса является газификация угля, и за рубежом имеется больше десяти промышленных технологий газификации, различающихся по технологичности применения для углей различных месторождений, методу шлакоудаления и экономичности для типоразмерного ряда мощностей.

Многие технологии газификации реализованы такими известными фирмами как Lurgi, Siemens, Uhde и др. в Европе, Северной Америке и особенно в больших масштабах в Китае и в странах Юго-Восточной Азии. В Китае введен завод мощностью 1 млн тонн в год моторного топлива по технологии, много лет успешно работавшей в фирме Sasol в Южной Африке. Необходимо отметить что бурное развитие углехимии в Китае вышло на уровень проектирования и строительства десятков заводов по производству метанола, диметилового эфира, олефинов, гликолей, бензола, каждый мощностью от 200 тыс. тонн в год до 3—4 млн тонн продукта в год.

Следует отметить, что для производства одной тонны жидкого продукта требуется до 4-х тонн угля и 10-ти тонн воды. Дефицитом воды в некоторых районах добычи угля в Китае обусловлено развитие технологии производства метана из угля для последующей транспортировки как «искусственного природного газа». К сожалению, в области глубокой переработки углей в химические продукты Россия сейчас отстаёт от мирового уровня. Раньше строилась большая установка прямого ожигения в г. Шарыпово Красноярского края, был опытный завод в Тульской области, однако они перестали работать. Промышленные производства полуккокса, несравненно меньшей мощности, чем в Китае, действуют в Красноярске (по технологии словесной газификации угля с обращённым дутьём) и в городе Ленинск-Кузнецкий.

Последний раздел доклада посвящён производству кокса и коксохимии, которым мы придаём важное значение. В Российской Федерации производится около 30 млн тонн кокса, который нужен для выплавки чугуна — основы черной металлургии. Решающее значение имеют два необходимых параметра: низкая реакционная способность и высокая механическая прочность кокса. К 50-м годам прошлого столетия были достигнуты значительные успехи на основании эмпирических подходов, так для оптимизации процесса учитывались более чем 60 прямых и косвенных параметров: зольность, выход летучих, нелетучий остаток, общая сера, сульфидная и пиритная сера, показатель отражения витринита, температура плавкости золы, минеральный состав золы, индекс основности и др.

За эти годы появились возможности более глубокого изучения физико-химичес-

ких основ получения кокса из разных углей с использованием принципиально новых возможностей инструментальных методов: дифференциального термического анализа (ДТА), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), Фурье инфракрасной и комбинационного рассеяния (рамановской) спектроскопии, синхротронного излучения (СИ) и др.

Есть возможность детально изучать химию поверхности углей, каталитическое действие минеральных компонентов на топочные химические реакции и на реакции газ-углерод, соотношение изотропность-анизотропность материалов, а также привлекать подходы математического моделирования структуры кокса для прогнозирования «горячей» прочности. Примерно два года назад в Сибирском отделении была создана рабочая группа по разработке рациональных технологий получения кокса из углей новых месторождений. Были подготовлены аналитический обзор и основательный проект, но, к сожалению, пока эта работа не финансируется олигархами — владельцами коксохимических заводов.

Мы считаем необходимым возродить исследования побочных, но весьма ценных продуктов производства кокса: коксового газа и каменноугольной смолы. Коксовый газ содержит пары каменноугольной смолы, ароматические углеводороды, аммиак, нафталин, сероводород, цианистый водород и др. А каменноугольная смола содержит настоящую кладь ценных химических соединений (флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, пиридин, пиколины и др.), распределённых по следующим фракциям: лёгкая, фенольная, нафталиновая, поглощательная, антраценовая и пек. Каждое из этих соединений обладает уникальными свойствами и имеет перспективу в создании новых материалов будущего. Например, скромный флуорен уже используется для изготовления компонентов для микроэлектроники и оптоэлектроники: элементы памяти на основе плёнок содержащих флуорен, сополимер в составе полистирола для суперконденсаторов, фоточувствительный сополимер для оптических эмиттеров и др.

Большой интерес представляет получение углеродного волокна и композитов из пека каменноугольной смолы. Это очень перспективные материалы, потому что только одно направление использования такого волокна — в качестве керна для приготовления волокна из карбида кремния — имеет принципиальное значение для создания нового поколения авиационной и космической техники. К сожалению, владельцы многих коксовых производств, которые сегодня существуют в России, считая переработку коксового газа и каменноугольной смолы непродуктивными, продают свою сырую продукцию, а именно каменноугольную смолу, на Запад. В результате подрывается сырьевая база многих отечественных предприятий тонкого органического синтеза, электронной, фармацевтической, косметической и других отраслей промышленности. Только один пример: коксохимии России перестали производить бета-пиколин, являющийся исходным сырьём для производства никотиновой кислоты, витамина В3. К углехимии сейчас можно в определенной степени отнести и переработку шахтного метана методом каталитического разложения учитывая достижения по получению углеродных нановолокон, нанотрубок и чистого водорода.

В заключение нужно отметить, что «Энергетическая стратегия России на период до 2030» года содержит пункты по глубокой переработке угля (до 5 % от объёма добычи) и направлена на организацию производства высококачественной конечной продукции (синтетическое жидкое топливо, этанол и другие продукты углехимии с высокой добавленной стоимостью), комплексное использование угля и сопутствующих ресурсов, включая добычу шахтного метана и реализацию пилотных проектов на базе российских технологий глубокой переработки угля.

Подготовила Ю. Александрова, «НВС»  
Фото В. Новикова