

**СТЕПЕНЬ МЕТАМОРФИЗМА
МОЖНО ЛИ УСКОРИТЬ ПРОЦЕСС
УГЛЕФИКАЦИИ?**

© 2009 Старовойт А.Г., д.т.н. (ИМетАНУ)

*«Если в моей работе кое-что и было верно, то это было не ново, ну, а то новое, что было в ней, было неверно»
Пири (биолог)*

В статье поставлены вопросы необходимости ускоренного проведения фундаментальных исследований по расширению и углублению познаний природы углей в их предпластичном состоянии с целью расширения угольной сырьевой базы. Акцентирована постановка вопроса допечной обработки углей на генетическом уровне.

In the article the questions of necessity of the speed-up conducting of fundamental researches are put on expansion and deepening of cognitions of nature of coals in their pre-plastic state with the purpose of extending of coal source of raw materials. The statement of a question of precoking treatment of coals is accented at genetic level.

Ключевые слова: уголь, генетика, гидрогенизация, водород, кислород, температура, катализатор.

.....
Современная переработка каменного угля для металлургической промышленности зиждется на основополагающей теории метаморфизма.

Уже более двух столетий известен процесс термической деструкции каменного угля с целью получения твердого топлива для выплавки металла. В начале для производства кокса использовались мономарки углей, а это, как правило, угли средней степени метаморфизма. В последующие периоды, когда начал проявляться дефицит таких углей, а также возросли затраты на их добычу, был сделан шаг в сторону смещения углей (шихтование).

Долгие годы, и до настоящего времени, мы задумывались о взаимном влиянии углей друг на друга только с позиции их физико-химических превращений под воздействием температуры. Главной задачей всегда являлась максимальная синхронизация всех физико-химических превращений в заданном температурном и временном интервалах. Да и, собственно, весь процесс образования кокса мы рассматриваем как ускоренный процесс метаморфизма, иногда применяя понятие «кинетика по степени метаморфизма» [1]. Таким образом, естественный процесс углефикации и переход от более низкой степени метаморфизма к более высокой происходит в «бесконечно» большом временном отрезке, который требуется для протекания геофизических процессов в земной коре.

Аристотель отмечал, что одни тела во времени превращаются в другие, а те в свою очередь, распадаясь, претерпевают новые превращения, и таким образом, развитие и распад уравнивают друг друга. В данном процессе наблюдается непрерывность, следовательно, сохраняется наследственность основных признаков. И это подтверждал Лукреций, когда отмечал, что наследственность начинается на атомном уровне.

Эволюционные процессы без воздействия других глобальных факторов могут продолжаться бесконечно долго, так как всякая существующая жизнь стремится к тому, чтобы уничтожить любые новые проявления жизни.

Необходим «толчок» для ускорения процесса перехода от низшей к высшей степени метаморфизма.

Согласно теории Опарина А.И. [2] «толчок» к действию значительно менее энергетически затрачен по сравнению с затратами внутренней энергии на ответную реакцию. Не осознавая этих положений, на практике углехимики предпринимали попытки изменений свойств углей различными путями: введение мезофазы, предварительная термическая обработка газовых углей, введение неорганических катализаторов в пластическую массу и т.д. Все это концептуально подтверждает правильность выбранного направления.

Различные изменения в ходе эволюции, такие, например, как образование отложений каменного угля, пермско-каменноугольное оледенение и вымирание рептилий в конце мезозойской эры, обусловлены не столько ходом самой биологической эволюции, сколько влиянием концентрации кислорода и углекислого газа в атмосфере.

Современная биологическая наука дает ответы на многие вопросы эволюции живой природы. Сегодня мы знаем о синтезе белка (основы всего живого), о клонировании растений и животных. Те биологические процессы, которые эволюционно происходили на протяжении миллионов лет, сегодня воспроизводятся практически мгновенно. Биологи, имея представление о молекуле ДНК как о двойной спирали, пришли к заключению, что точное воспроизведение обеспечивается спариванием оснований различных типов.

Нас интересует, прежде всего, каков тот минимум сложности, который служит условием для протекания подобного рода процессов, и как происходит переход от низшей к высшей степени углефикации.

В современной биологии для ускорения процесса воспроизводства белка используется теория образования комплекса фермент-субстрат. Время, затрачиваемое на образование комплекса фермент-субстрат значи-

тельно меньше, чем в случае образования комплекса неорганического катализатора с субстратом (неорганической катализатор прикрепляется к субстрату значительно прочнее). Благодаря этому фермент захватывает и обрабатывает гораздо большее количество молекул субстрата в единицу времени. Вот чем в значительной степени обусловлена высокая эффективность ферментов. Они обладают ответственностью за создание и разрушение связей углерод-углерод и углерод-азот в соединениях, относящихся к довольно ограниченному числу молекулярных типов.

Что же может быть «ферментом» для угля, и особенно в предпластичном состоянии, а что для угля есть «субстрат»? Каковы их природа, химический состав, агрегатное состояние и множество других свойств?

При получении ответов на данные вопросы у нас появится механизм воздействия как на степень углефикации, так и на обратный процесс «омоложения» угля.

Насколько актуальна такая постановка вопроса? В практическом плане вопрос расширения угольной сырьевой базы коксования стоит сегодня особенно остро. Дефицит хорошо спекающихся марок углей непрерывно возрастает одновременно с повышением требований к качеству кокса. Дальнейший рост объемов производства металла лимитируется количеством и качеством кокса. Следовательно, все усилия должны быть направлены на поиск новых способов подготовки углей к коксованию, так как только процесс нагрева угля до 1000 °С не решает вопрос ускоренного генетического перехода угля в структуру кокса. Необходимы принципиально новые воздействия на угли до коксования. Действенными могут быть только те, которые влияют на строение углей на генетическом уровне.

Еще в середине прошлого столетия Кухаренко Т.А. [3], изучая строение углей и способы изменения их природы, установила, что, подвергая каменные угли действию водорода без катализаторов под давлением при температурах, лежащих ниже

температуры их интенсивного разложения, можно значительно увеличить спекаемость углей при сохранении их внешнего вида. Подвергая действию водорода угли одного и того же генетического ряда – от молодых до более зрелых (т.е. типичные образцы марок Д, Г, К, Ж, ОС и Т), можно при незначительном его расходе, сравнительно невысоких температурах и давлении привести угли к состоянию, близкому по пластическим свойствам к жирному углю. Таким образом, слабой гидрогенизацией молодые угли можно по спекаемости «передвинуть» на более высокую ступень метаморфизма, а зрелые, наоборот, «вернуть» на более раннюю ступень.

Изложенное в [3] подтверждают и современные исследователи. Особенно следует отметить работу [4], в которой Школлер М.Б. акцентировал внимание на том, что для превращения угля в жидкие стабильные продукты большое значение имеет быстрое разрушение электронно-донорных взаимодействий в органической массе угля (ОМУ) с целью получения большого количества реакционных центров. Однако необходима не менее интенсивная стабилизация – блокирование таких центров. Особенно это относится к углям низкой степени метаморфизма, образующих при деструкции большое число весьма реакционно-способных групп. Эффективность их стабилизации (блокирования) может быть существенно повышена при наличии развитой реакционной поверхности и активации процесса переноса к ней водородсодержащих продуктов деструкции.

Повышение концентрации водорода в жидкой фазе пластической массы способствует зарождению в ней жидкокристаллических структур (мезофазы), являющихся основой формирования прочной анизотропной структуры твердого остатка коксования.

Автор предложил как метод интенсификации процесса углефикации добавку к углям отошающих присадок, которые обладают хорошо организованной

пористой структурой. Последняя может стать оптимизирующим фактором. Предварительная модификация поверхности этой добавки веществами, способствующими активации переноса водородсодержащих фрагментов из газовой фазы, должна привести к усилению процесса стабилизации радикалов, повышению концентрации водорода в пластической массе, развитию анизотропных структур в формирующемся коксе. Ввод в шихты отошающей добавки с развитой пористой структурой будет способствовать развитию поверхности гетерогенных реакций на различных стадиях процесса коксования.

Наиболее проработанными представляются способы повышения спекаемости посредством добавления нефтяных или каменноугольных пеков – мезогенных добавок. Их роль заключается главным образом в следующем: они поставляют недостающие количества термоустойчивых жидких нелетучих продуктов, необходимых для спекания угольных зерен, а также конденсированные ароматические структуры, способствующие образованию анизотропной жидкокристаллической фазы – мезофазы [5].

Данные, полученные при изучении влияния межмолекулярного взаимодействия на пластическое состояние, показывают, что существует возможность улучшения спекаемости малометаморфизованных углей посредством разрушения водородных связей и удаления кислорода, например нагреванием в восстановительной среде, чтобы предотвратить реакции конденсации. Эксперименты с длиннопламенными и газовыми углями подтвердили подобное предположение: удалось на 2-3 % уменьшить содержание кислорода, разрушить часть прочных водородных связей и вследствие этого улучшить термопластичные свойства углей.

Возможность решения проблемы в настоящее время лежит в поиске крупнотоннажных, активных реагентов и катализаторов, а также способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических и капитальных затратах.

Проблемой привлечения слабоспекающихся углей для коксования занимаются также зарубежные исследователи [6]. Авторы доклада – сотрудники Института исследования угля Макса Планка (Мюльхайма-Руре, Германия) на примере «тошего» угля и антрацита установили, что частичное гидрирование в присутствии специально подобранного катализатора, находящегося в газовой фазе в условиях обработки твердых частиц угля водородом, приводит к эффективному снижению ранга исходного угля. Это позволяет рассматривать продукт обработки в качестве сырья для ожижения или коксования.

Автору настоящей статьи представляется, что эффект неаддитивности получаемых результатов коксования при составлении угольных шихт может быть устранен при правильной последовательности их допечной обработки.

Классическим примером неправильного воздействия на угли до коксования является термическая подготовка шихты. Необходимо концептуально изменить подход к порядку такой обработки углей. Правильным представляется следующий порядок: термоподготовка углей марки Г, а затем смешение его с остальной шихтой. В противном случае, термически воздействуя на всю шихту до коксования, мы сохраняем те же различия в свойствах углей разной степени метаморфизма, которые сказываются на формировании структуры кокса.

Автор статьи отдает предпочтение процессу легкой гидрогенизации углей. С внедрением установок сухого тушения кокса появилась возможность легкой гидрогенизации углей водяным паром с температурой 420 °С и избыточным давлением 3,9 МПа в автоклавах. Есть и другие методы, которые не требуют новых технических разработок.

Таким образом, вопрос, поставленный в названии статьи (можно ли ускорить процесс углефикации?) интересует все больше исследователей разных стран. Ответ – вопрос времени, экономической целесообразности и финансовых затрат.

Библиографический список

1. Власов Г.О. Наукові основи і технологія отримання хімічних продуктів термодеструкції вугілля: автореф. Дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів» – Львів, 2005.
2. Orpin A.I. *Life. Its nature, origin and development.* Edinburgh. – London: Oliver and Boyd, 1961. – 207 p.
3. Кухаренко Т.А. Начальная гидрогенизация каменных углей как метод познания и изменения их природы // Сб. Химия и генезис твердых горючих ископаемых, – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 62-68.
4. Школлер М.Б. Катализ спекаемости углей // Кокс и химия. – 2007. – № 6. – С. 2-9.
5. Жеребцов С.И., Заостровский В.Н. Повышение спекаемости газового угля // Кокс и химия. – 2008. – № 6. – С. 25-28.
6. Реферативная информация. Гидрогенизация и гидрогенолиз каменных углей высокого ранга в твердом состоянии с использованием газового катализатора. Новые перспективы для ожигения угля и производства кокса // Кокс и химия. – 2008. – № 5. – С. 44-46.

Рукопись поступила в редакцию 10.02.2009