

**17. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ
ДОБЫЧИ И ГЛУБОКОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ИСКОПАЕМОГО, ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ СИБИРИ.
ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ.
ХИМИЯ И ФИЗИКОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
(Координатор член-корреспондент РАН Н. З. Ляхов)**

Программа 17.1. Физико-химические основы обогащения и гидрометаллургической переработки минерального сырья, вторичного и техногенного сырья, включая отходы атомной промышленности

В Институте химии и химической технологии методами сканирующей зондовой микроскопии и туннельной спектроскопии на частицах золота размерами 20—50 нм, осажденных на природном арсенопирите (FeAsS), найден эффект кулоновской блокады, представляющий собой торможение переноса электронов между частицей и зондом электростатическим полем заряжающейся наночастицы

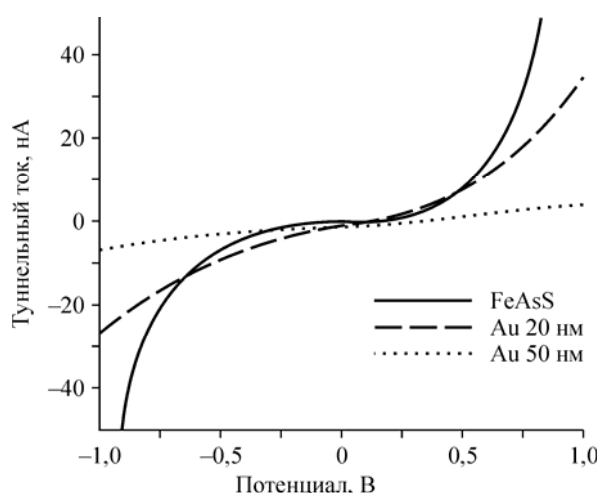


Рис. 1. Туннельные спектры полученной сколом поверхности арсенопирита и частиц золота разной крупности, осажденных на арсенопирите из раствора 10^{-4} М HAuCl_4 + 0,07 М HCl .

Fig. 1. Tunneling spectra of a fractured arsenopyrite (FeAsS) surface and of various size particles of Au deposited on the arsenopyrite surfaces exposed to a 10^{-4} М HAuCl_4 + 0.07 М HCl solution.

(рис. 1). Как известно, эффект наблюдается, если существует потенциальный барьер между наночастицей и подложкой; в данном случае он связан, видимо, с образованием при окислении арсенопирита металлодефицитного поверхностного слоя сульфидной фазы. Для минеральных систем кулоновская блокада обнаружена впервые; она может быть причиной низкой скорости выщелачивания так называемого невидимого золота, а также играть важную роль в геохимических процессах образования золоторудных месторождений.

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева в связи с проблемой извлечения осколочного родия как продукта деления из отработанного ядерного топлива АЭС изучена экстракция инертных разнозарядных форм родия из кислых нитратно-нитритных растворов. Установлена оптимальная форма — *цис*-триаквотринитрородия, при координационной экстракции которой смесями экстрагентов обнаружены сильные кинетические эффекты. Обоснован механизм экстракции смесями экстрагентов, обусловленный образованием промежуточного продукта мицеллярной природы между одним компонентом смеси и *цис*-триаквотринитрородием и его координационным взаимодействием со вторым компонентом, обладающим достаточной активностью в кислой среде. На рис. 2 показано совместное действие смесей экстрагентов, проявляющих большую активность по сравнению с индивидуальными компонентами.

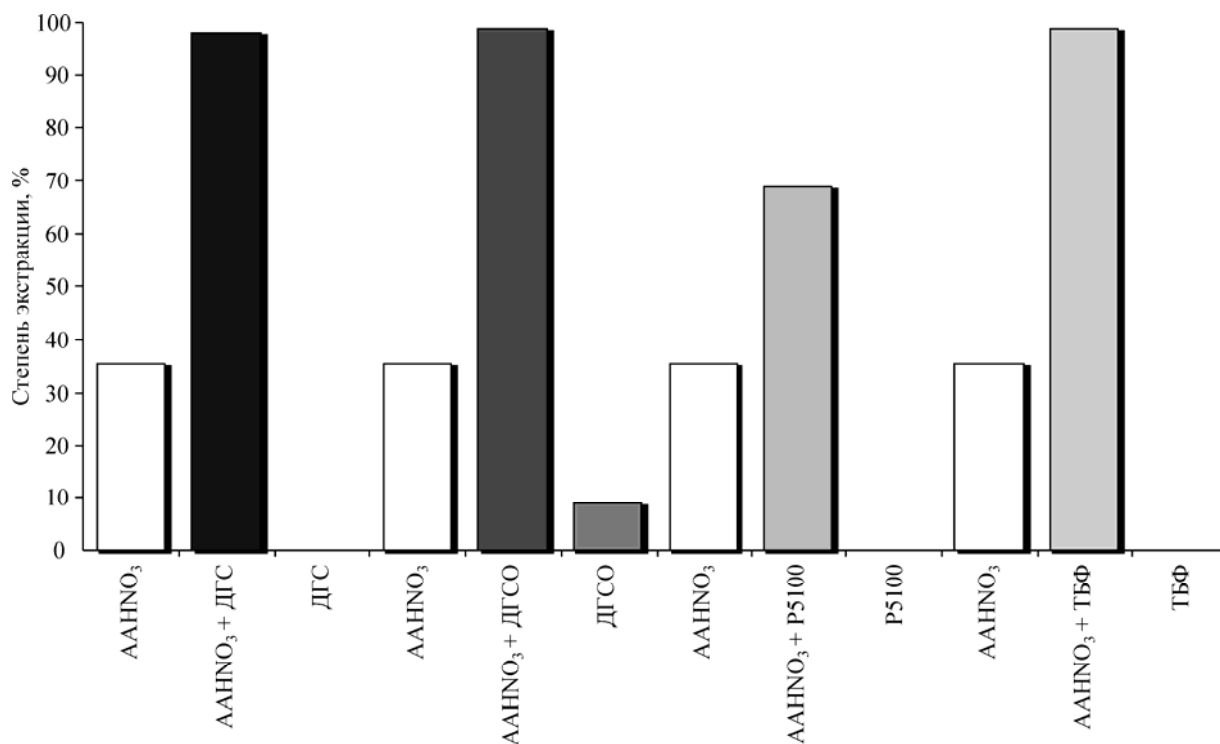


Рис. 2. Кинетический эффект смесей экстрагентов на извлечение *цис*-триаквотринитрородия из кислых нитратно-нитритных растворов: $C_{\text{HNO}_3} = 0,06$ моль/л.

Fig. 2. Kinetic effect of extragent mixtures on extraction of triaquanitrorhodium from acidic nitrate-nitrite solutions: $C_{\text{HNO}_3} = 0,06$ mole/l.

Программа 17.2. Комплексные физико-химические методы увеличения нефтеотдачи, переработка нефти и газового конденсата, природных и сопутствующих газов

Существующие модели по оценке ресурсов газовых гидратов и уровня глобального потепления в результате возможного их разложения предполагают, что термодинамические свойства газовых гидратов во вмещающих породах и отложениях те же самые, что и в объемной фазе. С целью установить количественные закономерности влияния дисперсности частиц на температуру разложения гидратов в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева изучено разложение гидрата метана в тонкопористых силикатных матрицах. В соответствии с ожидаемым из известных закономерностей (например, уравнения Гиббса—Томсона) температура разложения гидрата понижается с уменьшением размера ограничивающих пор (рис. 3), однако показано, что форма образующихся в порах частиц гидрата существенно влияет на температуру их разло-

жения и экспериментальные данные для разных образцов с одинаковым характерным размером пор могут отличаться. Для крупнопористых силикагелей КСК-1 и КСК-2 экспериментальные точки ложатся ближе к расчетной кривой для квазицилиндрической формы частиц гидрата, тогда как для силикагелей КСС-3 и КСС-4 основная масса точек ложится на линию, рассчитанную для квазисферических частиц. Предложена методика расчета, позволяющая удовлетворительно предсказывать температуры разложения гидрата с частицами известного размера.

Результаты важны для разработки основ технологий извлечения метана из широко распространенного нетрадиционного источника углеводородного сырья — газовых гидратов, а также представляют интерес для физики и химии нанобъектов.

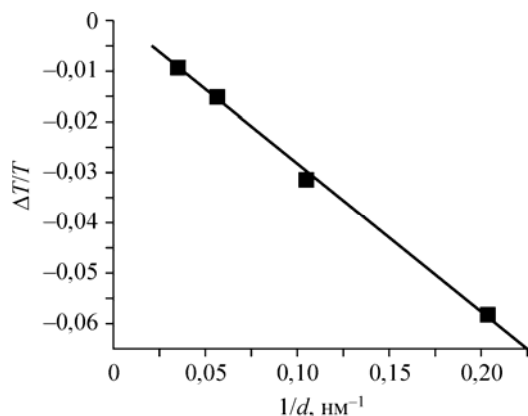


Рис. 3. Зависимость понижения температуры разложения газового гидрата метана в пористых матрицах по отношению к температуре разложения объемного гидрата при давлении 50 МПа в зависимости от обратного размера.

Fig. 3. Plots of decomposition temperatures of methane hydrate dispersed in porous matrixes relative decomposition temperatures of the bulk methane hydrate at 50 MPa vs reciprocal size.

В Институте химии нефти разработана технология увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей с применением чередующегося паротеплового и физико-химического воздействия на пласт нефтевытесняющими композициями. При пароциклической обработке скважин, как правило, в последующих циклах наблюдается снижение добычи нефти. При чередующейся же фильтрации пара и

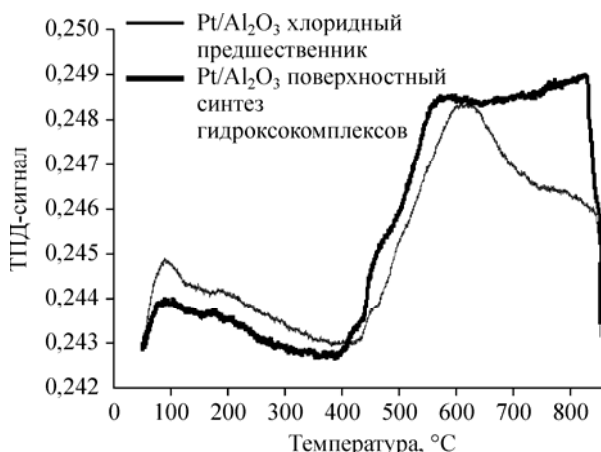


Рис. 5. ТПД-спектры восстановленных образцов 2 % Pt/Al₂O₃, полученных традиционным методом и с использованием поверхностного синтеза гидроксокомплексов платины.

Fig. 5. TPD spectra of reduced samples of 2 % Pt/Al₂O₃ produced by a routing method and surface synthesis of platinum hydroxocomplexes.

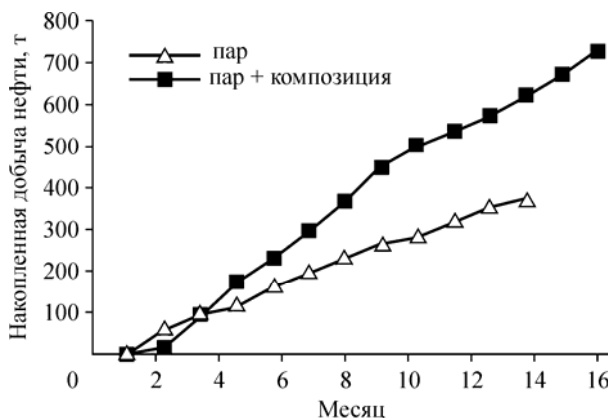


Рис. 4. Увеличение добычи нефти в результате применения чередующегося паротеплового и физико-химического воздействия на месторождении Ляохэ, Китай.

Fig. 4. The enhancement of oil production as a result of alternating of thermal-steam formation and physico-chemical treatment at Liaohe oilfield, China.

композиции, генерирующей CO₂ и щелочную буферную систему, получено увеличение добычи нефти на 72—94 % по сравнению с паром, увеличилась также продолжительность периода добычи нефти. Вязкость добываемой нефти снизилась в 3 раза, температуры застывания — с +6 ÷ +10 °С до -4 ÷ -16 °С. В качестве примера на рис. 4 приведены результаты на скважине № 3-2, месторождение Ляохэ, Китай.

В Институте проблем переработки углеводородов предложен новый подход к получению нанесенных платиновых катализаторов, позволяющий увеличить селективность формирования «ионного» состояния металла через поверхностный синтез предшественника активного компонента — гидроксокомплексов платины как продукта лигандного обмена хлоридных лигандов комплексов Pt(IV) с поверхностными ОН-группами носителя оксида алюминия. Методами градиентного элюирования, термопрограммированного восстановления адсорбированных комплексов, ТПД водорода установлено более прочное закрепление металла на носителе. Использование в качестве предшественника активного компонента гидроксокомплексов платины привело к изменению адсорбционных свойств нанесенного металла в восстановленных платиновых катализаторах, выраженному в увеличении доли прочно адсорбированного водорода (рис. 5). Метод важен для создания катализаторов переработки углеводородов.

Программа 17.3. Переработка ископаемых углей и возобновляемого растительного сырья

В Институте химии и химической технологии установлено, что поведение бурых углей при взаимодействии с растворителями зависит от содержания в них щелочных, щелочноземельных и редких элементов, для которых характерна катионо-обменная форма нахождения в составе углей карбоновых кислот и фенолятов. В углях отдельных месторождений обнаруживаются повышенные концентрации редкоземельных элементов (подобно рудам известного Чуктуконского месторождения, рис. 6). Установлено, что указанные ценные элементы легко извлекаются разбавленным раствором кислоты. Декатионированный таким способом уголь отличается сравнительно лабильной структурой и способностью к эффективному взаимодействию с углеводородными растворителями при небольшом повышении температуры. Предложена комбинированная принципиальная технологическая схема, включающая предварительное извлечение из рядового угля соединений редкоземельных элементов в водный раствор и последующее гидрогенизационное оживление с получением жидких углеводородных продуктов и горючих газов.

В Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского совместно с Институтом цитологии и генетики на основе экстрактивных веществ из древесины лиственницы разработан и прошел государственную регистрацию препарат «Лариксин», содержащий дигидрокверцетин (около 70 %) и смолистые вещества. «Лариксин» обладает свойствами биологического регуля-

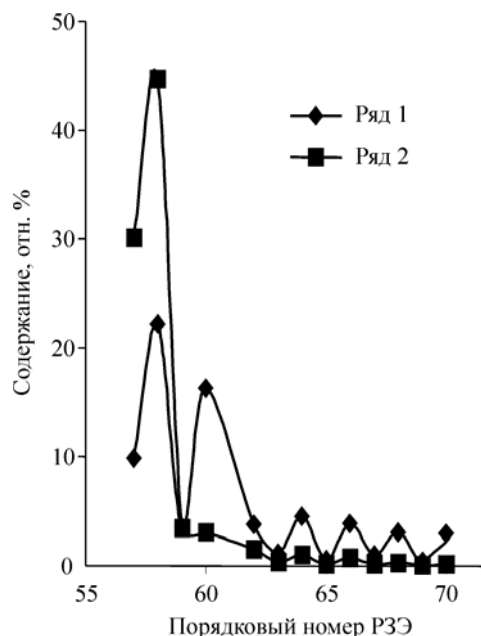


Рис. 6. Относительное содержание редкоземельных элементов в бурых углях (ряд 1) по сравнению с рудными месторождениями (ряд 2).

Fig. 6. Abundance of rare earth elements in lignite (line 1) in comparison with the same in ore deposit (line 2).

тора роста растений, является индуктором иммунитета к грибковым заболеваниям, ускоряет развитие вегетативных органов. Установлено, что «Лариксин» оказывает комплексное положительное воздействие на растения с увеличением урожайности на 9—25 % с другими высокими характеристиками.

Программа 17.4. Защита атмосферы, природных вод и почв

В Институте катализа им. Г. К. Борескова проведен термодинамический анализ эффективности сжигания низкокалорийных газов в газотурбинных установках, позволивший разработать оптимальные схемы проведения процесса утилизации выбросных газов, используя или обеспечивая преимущество каталитического сжигания газоздушных смесей (низкие выбросы NO_x , высокая полнота сжигания), а

также мягкие условия для работы катализатора — низкие температуры и малый диапазон температур между входом и выходом в каталитический слой. Проведенные работы важны для создания технологических циклов использования шахтного метана. В связи с этим исследовано влияние давления на кинетику гетерогенной реакции глубокого окисления метана в изотермических условиях в проточном реак-

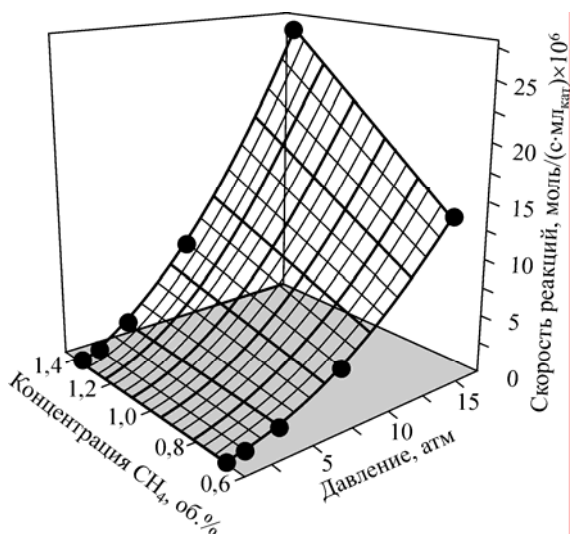


Рис. 7. Зависимость наблюдаемой скорости реакции полного окисления метана от давления и концентрации метана при 400 °С.

Fig. 7. Plot of measured reaction rate of complete oxidation of methane vs pressure and concentration of methane at 400 °С.

торе с неподвижным слоем катализатора в температурном интервале 300—500 °С (рис. 7). Найдено, что при повышении давления от 1 до 16 атм сохраняется кинетический режим реак-

ции и скорость реакции растет с повышением давления, причем динамика роста скорости выше, чем при увеличении концентрации метана в газовой смеси.

В Институте химической кинетики и горения развита физико-химическая модель, найдены уравнения и решена задача о транспорте метана, образующегося в торфяных слоях болот, в донных отложениях озер и почвах рисовых полей, учитывающая влияние растений и описывающая величины диффузионных и пузрырьковых потоков. Развита модель позволяет оптимизировать экспериментальные методики, сокращая количество измерений, а также согласовывать данные по источникам и стокам метана при проведении мониторинга. Модель применима в атмосферной химии для оценки эмиссии важнейшего парникового газа (рис. 8).

В этом же Институте выполнен анализ изменчивости ионного состава атмосферного аэрозоля в двух пунктах наблюдений на юге Западной Сибири (Ключи и Карасук) за 1996—2003 гг. Установлена цикличность концентрации ионов сульфата, аммония и нитрата, имеющих предшественниками малые газы составляющие атмосферы. В обоих пунктах наблюдаются максимумы в зимний период и минимумы летом (рис. 9). Для этих ионов на-

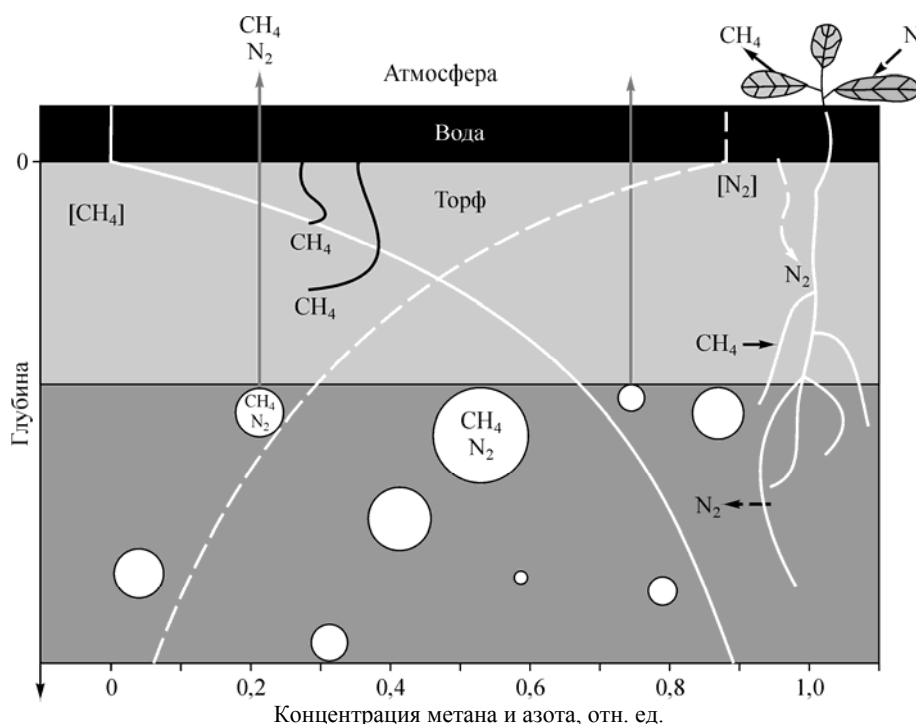


Рис. 8. Модель транспорта метана и атмосферных газов в осадочных слоях болот, озер, почв рисовых полей.

Fig. 8. The model of methane and air transport in sedimentary layers of bogs, lakes, and soil of rice fields.

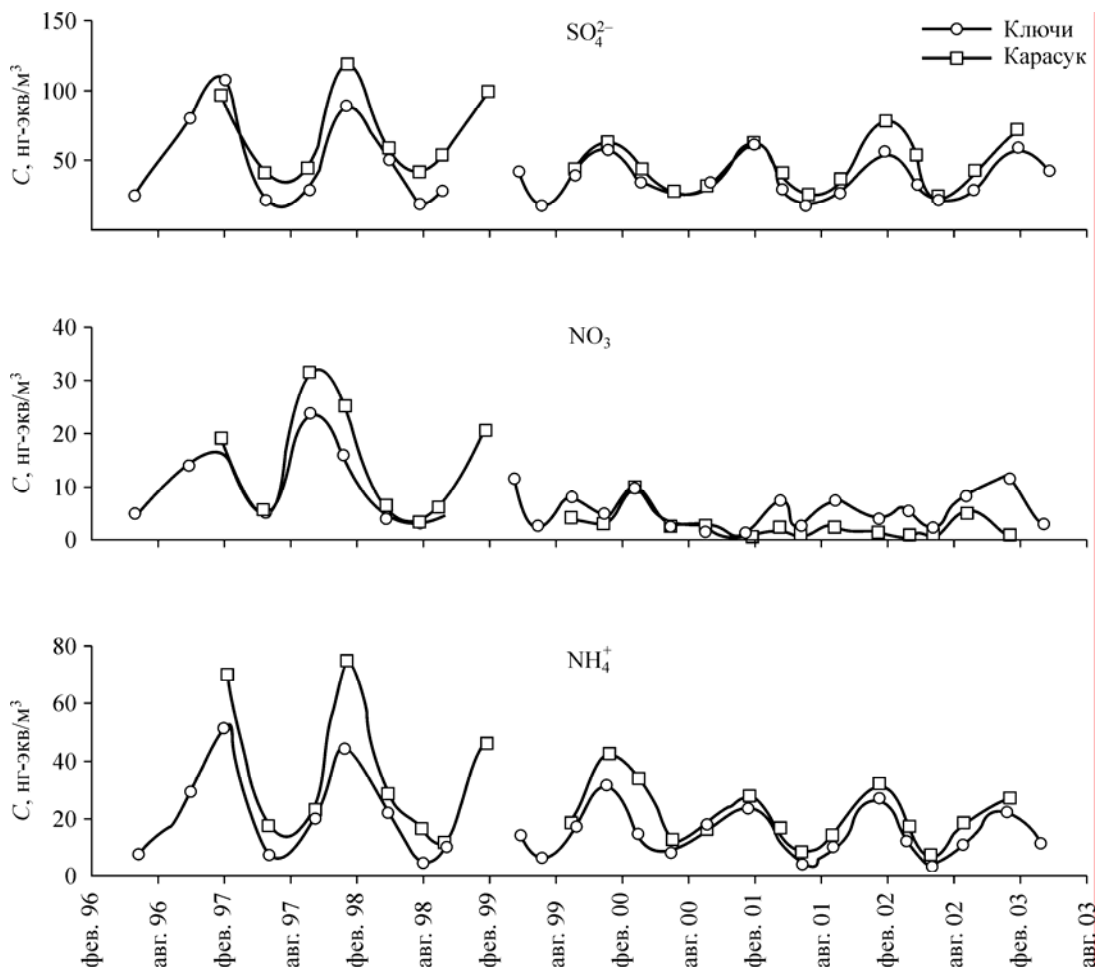


Рис. 9. Сопоставление динамики концентраций ионов сульфата, нитрата и аммония в Ключах и Карасуке в 1996—2003 гг.

Fig. 9. Comparison of dynamics of sulfuric, nitro and ammonium ions at Klyuchi and Karasuk regions during the 1996—2003 years.

блюдается снижение концентраций и их амплитуд колебаний (главным образом за счет зимних максимумов) с 1996 по 2003 г. Цикличность объяснена сезонными вариациями высоты приповерхностного слоя и величин

скоростей источников и стоков. Симбатный характер такой цикличности (коэффициент корреляции 0,91, 0,93 и 0,88 для SO_4^{2-} , NH_4^+ и NO_3^- соответственно) свидетельствует об общности протекающих процессов.