

УДК 504.06:622.33(571.17)

DOI: 10.15372/KhUR20180302

## Экологические проблемы Кузнецкого угольного бассейна. Научные подходы и технологии для снижения загрязнений окружающей среды

З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>, Н. В. ЖУРАВЛЕВА<sup>3</sup>, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ<sup>1</sup>, С. А. ЯШНИК<sup>1</sup>, Е. В. МАТУС<sup>1</sup>, О. Ю. ПОДЪЯЧЕВА<sup>1</sup>,  
С. Р. ХАЙРУЛИН<sup>1</sup>, Н. В. ШИКИНА<sup>1</sup>, И. З. ИСМАГИЛОВ<sup>1</sup>, А. П. КОЗЛОВ<sup>2</sup>, В. Г. СМИРНОВ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

<sup>2</sup>Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
Кемерово (Россия)

<sup>3</sup>АО Западно-Сибирский испытательный центр,  
Новокузнецк (Россия)

<sup>4</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,  
Кемерово (Россия)

(Поступила 15.05.18; после доработки 20.05.18)

### Аннотация

Обсуждаются два основных комплекса экологических проблем Кузнецкого угольного бассейна и пути их решения: 1) оценка текущего уровня загрязнений окружающей среды и его мониторинг; 2) разработка технологий для снижения загрязнений.

Приведены обоснование и разработка методов, подходов и инструментов, обеспечивающих комплексное и системное определение загрязняющих веществ, оказывающих негативное влияние на окружающую природную среду при добыче и переработке углей. Детально изучено присутствие 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в объектах окружающей среды. Современными аналитическими методами определено содержание полициклических ароматических углеводородов в углях широкого ряда метаморфизма. Изучен состав твердых отходов добычи и переработки углей, распределение в них валовых, подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов и органических веществ. Рассмотрена проблема токсичных тонкодисперсных угольных материалов, образующихся при добыче, транспортировке, обогащении и переработке углей. Исследован состав загрязняющих газообразных веществ, поступающих в атмосферный воздух из угольных пластов. Для снижения загрязнений предложен ряд каталитических процессов. Например, сжигание топлив, в том числе низкосортных углей, в кипящем слое катализатора, в каталитических генераторах тепла для снижения выбросов токсичных оксидов азота и продуктов недожога; использование блочных катализаторов для нейтрализации выбросов оксидов азота из дымовых газов действующих топочных устройств. Приведены основные результаты исследований по широкому ряду химических реакций переработки метана угольных пластов в высокоценную товарную продукцию (дегидроароматизация, окислительная конденсация, автотермический риформинг, получение углеродных нановолокон и водорода). Кратко изложены механизм образования гидратов метана в угольных пластах и подходы к их утилизации. Представлен обзор работ по созданию и исследованию углеродных сорбентов непосредственно из углей Кузбасса для решения экологических проблем региона.

**Ключевые слова:** экология, мониторинг, уголь, токсичность, отходы, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), каталитическое сжигание, блочные катализаторы, оксиды азота, гидраты метана, метан угольных пластов, ароматизация метана, углеродные нановолокна, углеродные сорбенты

© Исмагилов З. Р., Журавлева Н. В., Керженцев М. А., Яшник С. А., Матус Е. В., Подъячева О. Ю., Хайрулин С. Р., Шикина Н. В., Исмагилов И. З., Козлов А. П., Смирнов В. Г., 2018

## Оглавление

Введение .....	242
Комплексное и системное определение загрязняющих веществ .....	242
Токсичные нитросодержащие соединения .....	243
Полиароматические углеводороды .....	244
Токсичные элементы и органические вещества в твердых отходах добычи и переработки углей .....	245
Загрязняющие газообразные вещества, поступающие в атмосферный воздух из угольных пластов .....	249
Разработка и внедрение технологий для снижения загрязнений окружающей среды .....	250
Сжигание топлив в кипящем слое катализатора .....	250
Блочные катализаторы .....	251
Каталитические технологии для удаления оксидов азота из дымовых газов ..	252
Создание научно-технической базы по химической переработке метана угольных пластов .....	253
Природа гидрата метана в угольных пластах .....	255
Углеродные сорбенты для решения экологических проблем Кузбасса .....	255
Заключение .....	256

## ВВЕДЕНИЕ

Особенности экологической обстановки в Кузбассе обусловлены высокой техногенной нагрузкой на территорию предприятий горного, горно-перерабатывающего и теплоэнергетического комплексов. Влияние их в рамках всего региона трудно дифференцировать. По оценкам Минприроды России, Кемеровская область входит в список наиболее проблемных субъектов Российской Федерации в части суммарного нанесенного экологического ущерба. Наибольшую нагрузку оказывают угледобывающие и углеперерабатывающие предприятия.

К числу основных экологических проблем региона относятся: загрязнение атмосферного воздуха; загрязнение и истощение водных объектов; несовершенство системы обращения с отходами производства и потребления; загрязнение и деградация почвенно-земельных ресурсов. При этом, согласно сценарию долгосрочного социально-экономического развития Кемеровской области, техногенная нагрузка на все компоненты природной среды в дальнейшем будет только возрастать.

Для обеспечения экологической безопасности и эффективного проведения природоохранных мероприятий, с одной стороны, необходимо обоснование и разработка методов, подходов и инструментов, обеспечивающих комп-

лексное и системное определение веществ, загрязняющих окружающую природную среду при добыче и переработке углей Кузнецкого угольного бассейна. С другой стороны, необходимо развивать научные подходы и внедрять конкретные технологии для снижения загрязнений атмосферного воздуха, воды и почвы.

Представлен краткий обзор исследований, выполненных в разные годы в Институте катализа СО РАН (Новосибирск), в Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово) и в ЗСИЦентр (Новокузнецк).

## КОМПЛЕКСНОЕ И СИСТЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В рамках обоснования и разработки методов, подходов и инструментов, обеспечивающих комплексное и системное определение загрязняющих веществ, которые оказывают негативное влияние на окружающую природную среду при добыче и переработке углей Кузнецкого угольного бассейна, нами решаются следующие задачи:

– научное обоснование перечня загрязняющих веществ, образующихся при добыче, переработке углей, для целей совершенствования мониторинга окружающей среды, обеспечения

экологической безопасности и эффективного осуществления природоохранных мероприятий;

– анализ и выбор наиболее эффективных методов оценки концентраций токсичных неорганических и органических загрязняющих веществ в углях и объектах окружающей среды в зоне действия предприятий по добыче и переработке углей;

– комплексная оценка токсичности промышленных отходов угледобывающей и углеперерабатывающей промышленности, включающая определение валового содержания элементов, их подвижных и водорастворимых форм, токсичных органических соединений, биотестирование отходов;

– установление взаимосвязей между валовым содержанием токсичных элементов и их подвижными формами, определение ряда активности водорастворимых форм токсичных элементов в отходах добычи и переработки углей;

– разработка методики определения 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) и его метаболитов в объектах окружающей среды и оценка уровней их концентраций в зоне влияния горнодобывающих предприятий;

– изучение распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды в зоне влияния предприятий отрасли и обоснование подходов к оценке техногенной нагрузки на окружающую среду;

– установление границ применимости методики определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных материалов лазерной дифракцией для целей экологического мониторинга и технологического контроля;

– изучение экологически значимых характеристик (содержание тяжелых углеводородов, серосодержащих соединений) газа, добываемого из угольных пластов;

Для решения этих задач использованы современные химические и физико-химические методы исследований: 1) атомно-эмиссионная спектрометрия (с индуктивно связанной плазмой, с испарением пробы из канала угольного электрода, с электротермической атомизацией, “холодного пара”); 2) хромато-масс-спектрометрия; 3) высокоэффективная жидкостная хроматография; 4) газовая и газожидкостная хроматография; 5) лазерная дифракция; 6) ИК-спектрометрия; 7) сканирующая электронная

микроскопия; 8) рентгенофазовый анализ; 9) метод низкотемпературной адсорбции азота; 10) энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; 11) потенциометрия; 12) фотокolorиметрия. Реализация указанных методов осуществлялась с применением как стандартизованных, так и разработанных в ходе исследований методик выполнения измерений.

### *Токсичные нитросодержащие соединения*

Токсичные нитросодержащие соединения, в том числе ТНТ, относятся к приоритетным органическим загрязняющим веществам, подлежащим контролю в зоне действия предприятий угледобывающей и углеперерабатывающей отрасли.

Разрушение пород с помощью энергии взрыва – универсальный и практически единственный высокоэффективный способ подготовки скальных горных пород к выемке. В горнодобывающей промышленности все чаще применяются крупные заряды взрывчатых веществ – до 1000 т на открытых работах и до 100 т – на подземных. В Кузбассе ежегодно используется 600 тыс. т взрывчатых веществ, и до 2–3 % их рассеивается в районе горных работ. Как следствие, угледобывающие предприятия являются одними из основных источников поступления нитросоединений в окружающую среду. Наиболее важное бризантное взрывчатое вещество – ТНТ с выраженными токсическими свойствами 2-го класса опасности, для которого установлена предельно допустимая концентрация (ПДК) в водных объектах хозяйственно-питьевого назначения (0,01 мг/дм<sup>3</sup>).

За период 2006–2010 гг. проанализировано 25 проб поверхностных и сточных вод, 12 проб отходов, отобранных с территории Ольжерасского угольного месторождения. Данные о распределении ТНТ и его метаболитов (2-амино-4,6-динитротолуол, 2АДНТ) и 2,4-динитротолуол (ДНТ) в сточных водах угольного разреза приведены в табл. 1. Видно, что сточные воды характеризуются высоким содержанием ТНТ, а применяемые способы очистки не всегда способствуют их уменьшению. В сточных водах также идентифицированы 2АДНТ и ДНТ, более токсичные, чем ТНТ [1].

ТАБЛИЦА 1

Распределение ТНТ и его метаболитов в сточных водах предприятия Ольжерасского угольного месторождения по открытой добыче угля

Место отбора проб воды	Содержание ТНТ, мг/дм <sup>3</sup>	Идентифицированные азотсодержащие соединения
Участок 1:		
до фильтрующего массива	0.0091	–
после фильтрующего массива	0.0124	–
Участок 2:		
до фильтрующего массива	0.0690	2АДНТ, ДНТ
после фильтрующего массива	<0.0016	–

Примечание. Прочерк – не определено.

### Полиароматические углеводороды

Полиароматические углеводороды относятся к стойким экотоксикантам и входят в состав органической массы углей. Содержание ПАУ в углях может достигать до сотен, а в некоторых случаях до тысяч миллиграмм на килограмм. Эмиссия ПАУ в окружающую среду возможна на этапах добычи, складирования и транспортировки, а также в процессах высокотемпературной переработки угля. Среди ПАУ сильным канцерогенным действием обладает бенз(а)пирен. Наиболее распространенные и устойчивые углеводороды данного ряда – фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, превалирующие в выбросах систем, связанных с пиролизом органического вещества. Таким образом, они служат удобными трассерами для оценки загрязнения атмосферы, поверхностных вод, почв [2]. Последние выполняют функцию своеобразного накопителя, куда

ПАУ попадают в результате глобального переноса выбросов из антропогенных источников и природных поступлений в атмосферу. По этой причине почвы служат наиболее представительными объектами для исследования накопления ПАУ [3].

Кузнецкий угольный бассейн располагает большими запасами каменных углей всех марок – от длиннопламенных до тощих. Для исследования выбраны пробы разных марок угля (Д, ДГ, ГЖО, Ж, К, КС, ОС), представляющие в совокупности практически полный ряд метаморфического превращения. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определено содержание ПАУ в углях (табл. 2).

Максимальное суммарное содержание ПАУ определено для углей марок К, КС (363.4–432.0 мкг/кг). В пробах обнаружен бенз(а)пирен (3.6–47.6 мкг/кг). В максимальных концентрациях присутствует фенантрен – до 50 % от суммы идентифицированных ПАУ. Как при-

ТАБЛИЦА 2

Содержание ПАУ в пробах угля Кузнецкого угольного бассейна разной степени метаморфизма

Соединения	Содержание, мкг/кг								
	Марка угля								
	Д	ДГ	ГЖО	ГЖО	Ж	К	КС	КС	ОС
Фенантрен	80.8	14.3	86.2	50.6	33.0	204.2	199.6	103.2	124.9
Пирен	36.9	1.2	14.0	12.6	19.6	69.2	66.2	6.7	32.1
Бенз(а)антрацен	32.0	9.7	21.6	5.2	7.8	16.4	34.2	4.3	3.1
Хризен	<3.0	<3.0	<3.0	17.9	11.9	62.6	59.6	32.4	28.0
Бенз(б)флуорантен	<6.0	6.2	13.0	26.0	18.8	11.0	24.8	7.6	5.6
Бенз(а)пирен	<1.0	3.6	10.6	6.6	4.4	<1.0	47.6	24.3	21.4
ΣПАУ	149.7	35.0	145.4	118.9	95.5	363.4	432.0	178.5	215.1

оритетный ПАУ для углей различных марок, фенантрен можно использовать для оценки влияния процессов добычи и переработки углей на окружающую среду [4, 5].

Для проведения сравнительной оценки уровня загрязнения территории ПАУ необходимо оценить их фоновое содержание. Так, при обследовании 23 проб почв на территории Таштагольского района установлено, что содержание флуорантена составляет менее 0.002 мг/кг, пирена – менее 0.002 мг/кг, хризена – менее 0.001 мг/кг во всех пробах. Фенантрен обнаружен в 10 пробах в диапазоне 0.001–0.005 мг/кг при его фоновой концентрации в почвах данной территории (0.0019±0.0013) мг/кг. В работе [6] проведена оценка распределения ПАУ в пробах почв Кемеровской области, систематизированы результаты исследования более чем 300 образцов почв. При изучении распределения ПАУ в почвах на границах санитарно-защитных зон предприятий по добыче угля открытым и закрытым способом показано, что содержание фенантрена варьирует в пределах 0.0012–0.0031 мг/кг, бенз(а)пирен в почвах не обнаружен. Иное распределение ПАУ в почвах наблюдается в зоне влияния предприятия по обогащению угля: содержание фенантрена изменяется от 0.0015 до 0.0432 мг/кг, бенз(а)пирена – от <0.001 до 0.0390 мг/кг (2ПДК). Таким образом, предприятия по обогащению угля являются источниками поступления ПАУ в окружающую среду, в том числе канцерогенного бенз(а)пирена.

Однако наибольшее воздействие на загрязнение окружающей среды соединениями класса ПАУ оказывают процессы высокотемпературной переработки углей [7–10]. В табл. 3 представлены данные по уровню загрязнения фенантrenom почв различных функциональных зон Центрального района Новокузнецка.

В почвах, прилегающих к полигону жидких отходов коксохимического производства, его содержание составляет 66 000 мг/кг. Данные почвы служат источником вторичного загрязнения окружающей среды соединениями класса ПАУ. Так, содержание фенантрена на территории промышленной площадки предприятия, технологический цикл которого связан с эмиссией ПАУ (коксохимическое производство Кузнецкого металлургического комбината), в 465 раз превышает фоновое значение (см. табл. 3).

Распределение ПАУ по глубине и оценка категории загрязнения почв на территории промышленной площадки предприятия по высокотемпературной переработке углей приведены в табл. 4.

#### *Токсичные элементы и органические вещества в твердых отходах добычи и переработки углей*

**Исследование вскрышных и вмещающих пород.** Отходы добычи полезных ископаемых создают серьезные экологические проблемы на территории Кемеровской области. В 2013 г. на этой территории образовалось 2661.281 млн т отходов производства и потребления, из них 2593.780 млн т (97.46 %) связаны с добычей

ТАБЛИЦА 3

Оценка уровня загрязнения фенантrenom почв различных функциональных зон Центрального района Новокузнецка

Функциональные зоны	Содержание, мг/кг	Кратность превышения фонового значения, раз
Рекреационная зона района. Пляж “Водная”	0.008	4
Санитарно-защитная зона предприятия. Кузнецкий металлургический комбинат	0.035	17.5
Территория, примыкающая к автомагистрали. Автомагистраль пр. Октябрьский – ул. Транспортная	0.155	77.5
Территория промышленной площадки Кузнецкого металлургического комбината	0.930	465
Территория полигона жидких отходов коксохимического производства Кузнецкого металлургического комбината	66 000.0	33 · 10 <sup>6</sup>

ТАБЛИЦА 4

Распределение ПАУ по глубине и оценка категории загрязнения почв на территории промышленной площадки Кузнецкого металлургического комбината по высокотемпературной переработке углей

Соединение	Содержание ПАУ, мкг/кг				
	Глубина отбора, м				
	0.0–0.2	0.2–0.5	0.5–1.0	1.0–2.0	2.0–3.0
Фенантрен	336.22	100.16	23.63	66.72	11.15
Антрацен	78.92	20.03	3.42	4.66	2.68
Флуорантен	1028.34	342.66	68.62	70.00	40.86
Пирен	1037.42	345.80	67.32	62.40	42.77
Бенз(а)антрацен	796.97	266.60	51.30	43.92	30.67
Хризен	664.7	221.30	44.71	43.01	29.88
Бенз(а)пирен	540.97	180.45	36.62	38.31	26.25
Дибензо(а,h)антрацен	190.63	50.22	<0.02	<0.02	<0.02
Бенз(b)флуорантен	428.24	142.26	29.50	33.74	22.10
Бенз(k)флуорантен	381.32	120.15	27.48	9.45	15.44
Бенз(g,h,i)перилен	227.06	70.40	38.17	16.94	7.99
Индено(1,2,3-с,d)пирен	299.63	98.50	45.02	23.82	14.03
ΣПАУ	6010.42	1958.53	435.79	412.97	243.82
Категория загрязнения почвы	Чрезвычайно опасная	Чрезвычайно опасная	Опасная	Опасная	Допустимая

угля. Для оценки токсичности и определения перечня приоритетных элементов, подлежащих экологическому мониторингу на территориях складирования, целесообразно установить состав углеотходов [11–13]. Исследованы вскрышные (60 проб) и вмещающие породы (52 пробы), образованные при добыче угля на территории Кемеровской области. Диапазоны содержания валовых форм токсичных

элементов во вскрышных и вмещающих породах указаны в [14].

В табл. 5 приведены данные о содержании подвижных форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах. Максимальное превышение ПДК подвижных форм элементов во вскрышных породах наблюдается для Cu (5.7ПДК), Ni (3.4ПДК), Zn (3.6ПДК) и Pb (8.5ПДК). Максимальные концентрации подвижных форм

ТАБЛИЦА 5

Диапазоны содержания подвижных форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах угольных предприятий Кузбасса

Элемент	Содержание, мг/кг		ПДК для почвы с учетом фона, мг/кг
	Породы		
	Вскрышные (n = 60)	Вмещающие (n = 52)	
Медь	3.0–17.2	3.0–23.8	3.0
Никель	5.0–13.6	7.3–21.0	4.0
Цинк	19.0–82.4	6.1–49.9	23.0
Свинец	10.0–51.7	2.0–22.6	6.0
Марганец	31.0–539.0	26.0–510.8	60–140
Хром	<2.0–4.5	<2.0–5.4	6.0
Молибден	0.2–1.2	<0.05–1.8	–
Кобальт	0.08–0.1	0.08–0.12	5.0

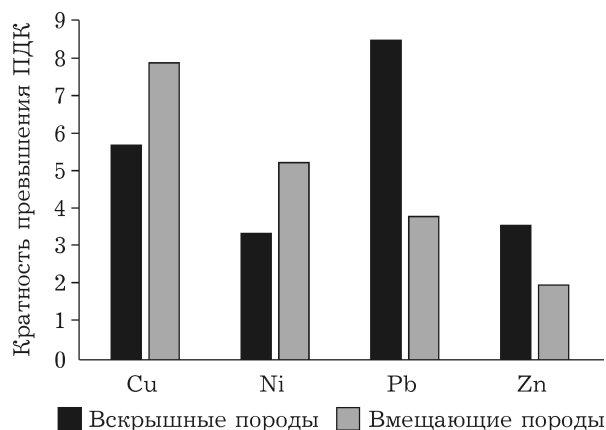


Рис. 1. Максимальное превышение ПДК подвижных форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах.

тяжелых металлов во вмещающих породах превышают ПДК для Cu (7.9ПДК), Ni (5.3ПДК), Zn (2ПДК) и Pb (3.8ПДК) (рис. 1).

Максимальные концентрации водорастворимых форм токсичных элементов во вскрышных породах, полученные водной вытяжкой, в разы превышают ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов: V – до 85, Cu – до 80, Mo – до 125, As – до 21, Ni – до 3, Zn – до 50, Pb – до 3, Mn – до 20, Cr – до 5. Аналогичное распределение по этим же элементам наблюдается и для вмещающих пород по V (20ПДК), Cu (200ПДК), Mo (325ПДК), Ni (3ПДК) и Zn

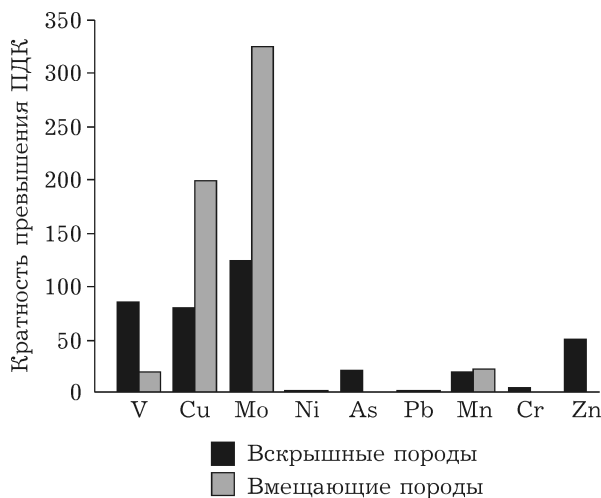


Рис. 2. Максимальное превышение ПДК водорастворимых форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах

(20ПДК), Mn (23ПДК), Cr (3ПДК) (рис. 2). Cd, Co, Sb в водорастворимых формах во вскрышных породах не обнаружены, как и ртуть, а во вмещающих породах ее максимальная концентрация достигает 20ПДК. Таким образом, вскрышные и вмещающие породы угольных месторождений Кузбасса служат источником токсичных элементов и характеризуются активностью их водорастворимых форм, для которых установлен следующий ряд: Mo > Cu > V > Zn > Mn > As > Cr > Ni > Pb.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что загрязнение водных объектов Кемеровской области V, Cu, Mo, Ni, As, Mn, Cr, Zn происходит, в том числе, за счет вымывания при фильтрации природных водных потоков через массы вскрышных и вмещающих пород.

**Исследование золошлаковых отходов.** Предприятия теплоэнергетической отрасли Кузбасса вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды региона. Серьезную проблему угольной электрогенерации представляет образование золошлаковых отходов (ЗШО): из произведенных в 2014 г. 2283.25 тыс. т было использовано только 96.45 тыс. т (4.22 %). Общая накопленная масса ЗШО превышает 88.8 млн тонн. Проблема осложняется ограниченным объемом золоотвалов и необходимостью их расширения за счет отчуждения и загрязнения земельных ресурсов. Данные о химическом составе ЗШО, содержании токсичных элементов и их способности к выщелачиванию служат основой прогноза загрязнения окружающей среды и эффективного и экологически безопасного использования этих отходов в производстве строительных материалов, дорожном строительстве и т. д. [15–19].

В табл. 6 приведены диапазоны валового содержания токсичных элементов, токсичных соединений и оксидов золообразующих элементов в ЗШО от сжигания углей Кузбасса (число проб  $n = 59$ ). Видно, что среди токсичных элементов преобладают сера и марганец – в среднем 53.8 и 37.6 % от общего содержания токсичных элементов соответственно; основные оксиды золообразующих элементов – диоксид кремния (55.2 %), оксид алюминия (22.13 %) и триоксид железа (8.5 %). Остаточное содержание углерода изменяется в ши-

ТАБЛИЦА 6

Валовое содержание токсичных элементов и соединений в золошлаковых отходах от сжигания углей Кузбасса

Элемент, соединение	Содержание, мг/кг	
	Диапазон	Среднее
<b>Элементы</b>		
Кадмий	0.05–0.40	0.32
Свинец	4.07–310.0	94.89
Ванадий	7.13–179.27	57.35
Ртуть	0.1–9.0	0.47
Мышьяк	0.5–44.0	5.07
Хром	5.50–150.68	55.36
Марганец	292.20–6585.15	1361.01
Сурьма	0.17–5.82	1.55
Сера общая	100.0–10 700.0	1675.9
Медь	6.55–66.27	20.87
Цинк	8.0–180.0	29.58
Никель	7.67–44.61	25.92
Олово	1.00–6.00	3.25
Кобальт	2.83–13.54	7.44
Молибден	4.00–7.00	4.50
<b>Соединения</b>		
Бенз(а)пирен	0.001–0.1	0.0036
Нефтепродукты	20.0–5000.0	167.80
Нитраты	1.18–468.0	23.56
Формальдегид	0.05–6.76	1.02
Фенолы	0.01–0.05	0.011
СПАВ	0.20–10.47	0.87

роких пределах и в среднем составляет 33.41 %; средняя концентрация нефтепродуктов в ЗШО равна 167.8 мг/кг; нитраты харак-

теризуются широким диапазоном концентраций – от 1.18 до 468.0 мг/кг.

В ходе исследования взаимосвязи между содержанием отдельных элементов в ЗШО выявлена обратная корреляционная связь между углеродом и диоксидом кремния и корреляционная связь между диоксидом кремния и оксидом калия ( $r = 0.72$ ). Дополнительно определено содержание подвижных форм токсичных элементов и обнаружена связь между содержанием кобальта и никеля ( $r = 0.85$ ), фтора и цинка ( $r = 0.59$ ). Кроме того, существует корреляционная связь валового содержания и подвижных форм марганца и свинца (рис. 3), в то время как для меди и цинка она слабая.

Показано, что при контакте с водой ЗШО становятся источником токсичных элементов (ванадия, молибдена, мышьяка, никеля, цинка, марганца и хрома) в грунтовых водах на территории золошлаковых отвалов и вблизи расположенных природных водоисточников. Содержание этих элементов в наблюдательных скважинах существенно превышает ПДК в воде.

В этой связи золошлаки от сжигания углей Кузбасса следует рассматривать как источник поступления токсичных элементов (Mn, S, As, Cr, Cu, Zn, Ni и др.) в окружающую среду. Актуальное значение имеет также мониторинг нитратов в объектах окружающей среды на территориях складирования ЗШО.

**Проблема тонкодисперсных угольных материалов.** Исследование гранулометрического состава угольных материалов необходимо при проведении технологического, экологического и санитарно-гигиенического контроля.

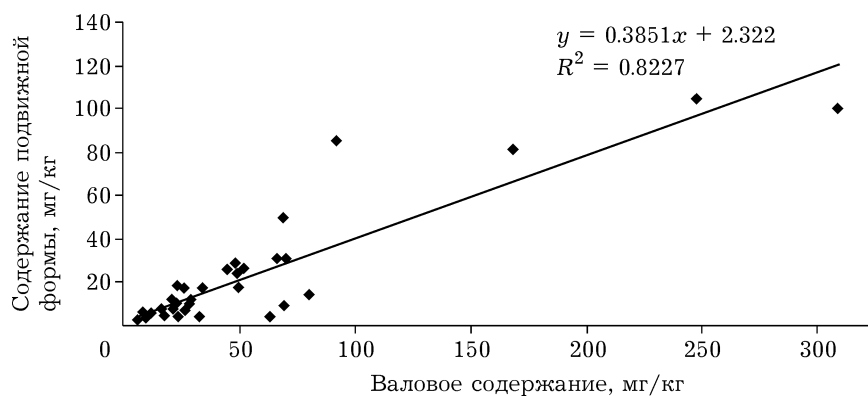


Рис. 3. Корреляционная связь содержания свинца в валовой и подвижной формах в пробах золошлаковых отходов.



Так, для утилизации отходов угольной промышленности путем создания стабильного во времени водоугольного топлива необходим контроль гранулометрического состава угольных шламов. При совершенствовании систем очистки выбросов обогатительных фабрик, теплоэнергетических установок, пунктов погрузки-разгрузки угля обязательна информация о размере частиц в промышленной пыли. Поиск оптимальных инженерных решений по очистке сточных вод угольных предприятий от взвешенных веществ, повышение эффективности работы шламоотстойников также требуют данных о гранулометрическом составе частиц и расчете кривых осаждения. Поскольку угольные предприятия являются источником поступления взвешенных веществ в воздух рабочей зоны и атмосферный воздух, при экологическом и санитарно-гигиеническом контроле и надзоре вопросы определения размера частиц имеют первостепенное значение. Кроме того, необходима инвентаризация промышленных источников выбросов в атмосферу взвешенных частиц с размерами менее 10 (PM10) и менее 2.5 мкм (PM2.5).

Изучение распределения частиц по размерам и определение доли наиболее опасных классов стали возможным с появлением лазерной дифракции – наиболее информативно и достоверного метода.

В качестве объектов исследований выбраны стандартные образцы углей марок ГЖО, ОС и Г, измельченные до класса крупности 0–0.2 мм. Кроме того, определен гранулометрический состав образцов угольных шламов, выбросов пыли обогатительных фабрик [20, 21].

Исследование однородности гранулометрического состава стандартных образцов угля проводили для классов крупности –0.074...0 мм, –0.1...–0.074 мм, –0.2...0.1 мм на 20 пробах каждого образца. Для определения гранулометрического состава порошков углей использовали два метода: ситовый анализ (ГОСТ 2093–82) и лазерную дифракцию. Измерения методом лазерной дифракции проводили с использованием анализатора крупности частиц Analysette 22 MicroTec plus (FRITSCH, Германия).

Полученные результаты показывают, что в выбросах обогатительных фабрик более 50 % составляет доля частиц с размерами до 10 мкм – наиболее опасных для дыхательной системы (рис. 4).

#### *Загрязняющие газообразные вещества, поступающих в атмосферный воздух из угольных пластов*

Доля метана и CO<sub>2</sub> из угольных пластов в составе тепличных газов существенна [22]. За период с 2011 по 2013 г. определено содержа-

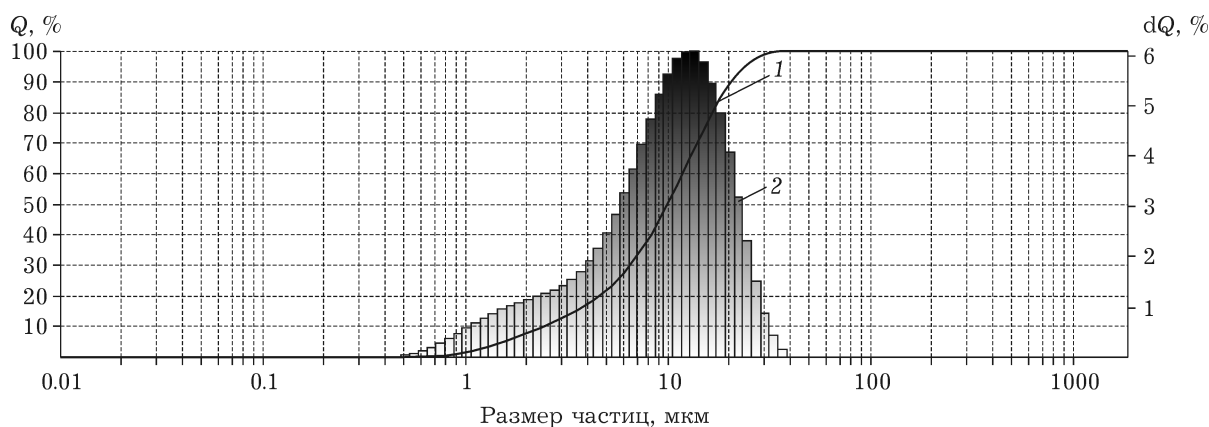


Рис. 4. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения частиц по размерам угольной пыли в промышленных выбросах в атмосферу обогатительных фабрик ( $Q$  – объемная доля частиц, размер которых меньше текущего,  $dQ$  – доля частиц данного размера). Параметры распределения:  $D_{10}$  – размер, менее которого находятся 10 % частиц (2.4 мкм),  $D_{50}$  – 50 % (9.9 мкм),  $D_{90}$  – 90 % (20.3 мкм),  $D_{99}$  – 99 % (30.0 мкм).

ТАБЛИЦА 7

Типичный компонентный состав газа угольных пластов Талдинского метаноугольного месторождения для ряда скважин (УМ-5.4, УМ-5.5, УМ-5.6, УМ-5.7, УМ-5.8, УМ-5.9, УМ-5.10), об. %

Компонент	Номер скважины						
	УМ-5.4	УМ-5.5	УМ-5.6	УМ-5.7	УМ-5.8	УМ-5.9	УМ-5.10
CO <sub>2</sub>	0.199	0.922	0.464	0.736	0.455	1.182	1.836
O <sub>2</sub>	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
N <sub>2</sub>	0.861	0.232	0.728	0.395	0.333	0.866	0.846
CH <sub>4</sub>	98.17	96.36	97.66	98.26	98.17	97.20	97.11
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.007	0.861	0.006	0.017	0.009	0.008	0.046
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<0.001	0.157	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.011
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<0.001	0.011	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002
<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
H <sub>2</sub>	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
He	0.003	0.008	0.004	0.006	0.006	0.002	0.001

ние этих газов в атмосферном воздухе на границах санитарно-защитных зон (СЗЗ) передвижных дегазационных установок (ПДУ) угледобывающих предприятий, на границе СЗЗ полигона ТБО и в атмосферном воздухе населенных мест; всего проанализировано более 500 проб атмосферного воздуха. Диапазоны содержания метана в атмосферном воздухе составляют 0.31–143.61 мг/м<sup>3</sup> (на границах СЗЗ ПДУ), 1.08–3.89 мг/м<sup>3</sup> (на границе СЗЗ полигона ТБО), 0.94–2.28 мг/м<sup>3</sup> (на территории населенных пунктов). Концентрации CO<sub>2</sub> находятся в пределах 0.043–0.065 % (на границах СЗЗ ПДУ), 0.038–0.049 % (на границе СЗЗ полигона ТБО).

Изучение компонентного состава газа в семи скважинах Талдинского угольного месторождения (табл. 7) и 30 скважинах Нарыкско-Осташкинской площади показало, что содержание метана варьирует в пределах 91.95–98.26 %, этана – от 0.007 до 2.109 %, пропана – от <0.001 до 0.401 %. Содержание бутанов, пентанов, гексанов в газе незначительно или не проявляется [23–26].

Концентрация сероводорода в газе угольных пластов Нарыкско-Осташкинской площади составляет 0.00015–0.0054 мг/м<sup>3</sup>.

#### РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

##### Сжигание топлив в кипящем слое катализатора

Для экологически чистого и эффективного сжигания топлив в Институте катализа СО РАН разработаны каталитические генераторы тепла (КГТ) [27]. Окисление топлива в них происходит на поверхности гранул специальных оксидных катализаторов, поддерживаемых в псевдооживленном состоянии в потоке топлива, воздуха и продуктов горения. Отвод тепла из слоя производится через теплообменные поверхности, находящиеся в слое, или путем прямого контакта катализатора с рабочим телом [27–30].

Проведенный цикл исследований по сжиганию различных топлив в КГТ показал, что его использование позволяет исключить образование продуктов недожога (сажи и канцерогенных углеводородов) и значительно снизить выбросы CO и NO<sub>x</sub>. Сравнение концентраций NO<sub>x</sub> при факельном сжигании и сжигании в псевдооживленном слое катализатора показало, что в случае КГТ резко снижается образование как термических, так и топливных NO<sub>x</sub> [28–30].

Фундаментальные исследования по синтезу катализаторов и изучение реакций полного каталитического окисления позволили рекомендовать аппараты КГТ для осуществления различных технологических процессов, которые в настоящее время внедряются в промышленность.

Применение КГТ наиболее эффективно в следующих процессах [31–33]:

- нагрев и испарение жидкостей, тепло-снабжение;
- сушка порошковых материалов, в том числе угля;
- адсорбционно-контактная сушка термолабильных продуктов химических производств с регенерацией адсорбента в КГТ;
- каталитическое обезвреживание высококонцентрированных газовых выбросов и органических отходов с утилизацией тепла;
- каталитическое обезвреживание запыленных газовых выбросов установок сухого тушения кокса, содержащих СО и водород;
- сжигание низкокалорийных ископаемых топлив, непригодных для факельного сжигания;
- переработка канско-ачинских бурых углей с одновременным получением полукокса и синтез-газа.

На основе КГТ разработаны эффективные и экологически чистые котельные, работающие на жидком [34, 35] и твердом топливе [35, 36].

Оригинальные разработки в области каталитического сжигания в псевдооживленном слое направлены на уничтожение опасных органических отходов, таких как крайне токсичное жидкое ракетное топливо 1,1-диметилгидразин [37] и смешанные органические отходы, содержащие радионуклиды [12, 13]. Процесс обезвреживания 1,1-диметилгидразина разработан совместно с Государственным ракетным центром КБ им. академика В. П. Макеева (г. Миасс), создана пилотная установка. Институт катализа СО РАН совместно с рядом предприятий Минатома РФ разработал процесс и опытно-промышленную установку каталитического обезвреживания смешанных органических отходов с утилизацией тепла. Установка изготовлена на ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» [38, 39].

Технология КГТ показала высокую эффективность при очистке газов от сероводорода методом прямого окисления до элементной

серы [40–44]. Очевидные преимущества данной технологии: непрерывность процесса, позволяющего одновременно сочетать очистку газов и получение товарной серы; “мягкие” условия реализации благодаря использованию специально разработанных высокоактивных катализаторов ( $T = 220\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); простота и гибкость управления процессом. Возможность эффективного отвода тепла из слоя позволяет снять ограничения по концентрации сероводорода в перерабатываемых газах и эффективно утилизировать теплоту реакции.

### *Блочные катализаторы*

Блочные катализаторы сотовой структуры (ячеистое строение с параллельными каналами определенной геометрии и с тонкими разделяющими стенками между ними) обладают рядом уникальных свойств: значительная однородность геометрической структуры, максимальное соотношение поверхности к объему, низкое гидравлическое сопротивление, а также высокая механическая прочность и термостабильность. Наиболее оправданно применение блочных катализаторов в процессах с высокими экзотермическими эффектами при малых временах контакта и высоких объемных скоростях реакционных систем. Блочные катализаторы широко используются в практике газовой очистки в западных странах. Известные фирмы Corning, Engelhard (США), Siemens, Degussa, BASF (Германия), NGK (Япония), Haldor Topsoe (Дания) и другие производят блочные сотовые носители и катализаторы [45].

Основные перспективные направления исследований Института катализа СО РАН по разработке блочных катализаторов в целях охраны окружающей среды перечислены в [46]. В соответствии с ними предложены эффективные разработки для следующих процессов:

- прямое одностадийное окисление сероводорода в элементную серу [47] и разложение  $\text{H}_2\text{S}$ , в том числе в присутствии аммиака [48–50];
- селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком [38, 51];
- селективное каталитическое восстановление оксидов азота углеводородами [52–24];
- окислительная димеризация метана [55];

– экологически чистое каталитическое сжигание топлив [56–60];

– очистка выхлопных газов дизельных двигателей [61–64];

– очистка отходящих газов предприятий от углеводородов и СО методом каталитического дожигания [59, 55–67].

В работе [68] проанализированы и сопоставлены токсичные примеси, содержащиеся в неочищенном коксовом газе зарубежных и российских предприятий коксохимии. Ранее описанные процессы очистки коксового газа разделены и классифицированы с точки зрения физико-химических основ и получаемых продуктов. Показано, что коксохимическая отрасль нуждается в создании современных установок сероочистки, и для решения этой проблемы эффективным методом стал разработанный в ИК СО РАН процесс прямого окисления сероводорода на блочных катализаторах.

Важную экологическую проблему представляет сжигание сбросных газов, в том числе высокого давления, в процессе добычи и переработки природного газа и нефти. Для этого используют преимущественно факельные установки, факельные горелки и другие устройства для факельного сжигания. Количество вредных веществ: монооксида углерода, продуктов неполного окисления (бенз- $\alpha$ -пирена, альдегидов), оксидов азота, сажи – при факельном сжигании составляет 25–50 кг на 1 т выбросов. При залповых выбросах, осуществляемых при плановой или аварийной остановке реакторов, их объем достигает 100 кг на 1 т топлива. Для рассеивания вредных продуктов сжигания в атмосфере в штатном режиме и, особенно, при залповых выбросах необходимы высокие (до 100 м) факельные сооружения, что затрудняет их обслуживание и оперативный ремонт.

Эта проблема может быть эффективно решена путем создания установки, содержащей два каталитических элемента разных диаметров на основе блочных катализаторов, с возможностью подключения одного или обоих элементов, в зависимости от дебета газа [69].

Оригинальной областью применения блочных катализаторов является технология двухстадийного каталитического сжигания углеводородных топлив. На первой стадии производится сжигание топлива в пламени горелки в

условиях небольшого дефицита кислорода для подавления образования токсичных оксидов азота. На второй стадии продукты сгорания разбавляются воздухом, и горячий газ подается на каталитическую кассету из керамических блоков сотовой структуры, где происходит дожигание возможных продуктов неполного сгорания и нейтрализация микропримесей оксидов азота до санитарных норм. Наряду с экологической чистотой, такие каталитические нагреватели имеют важное преимущество – КПИ топлива близок к 100 %. Применение таких устройств наиболее эффективно при отоплении теплиц, так как попутно с обогревом осуществляется подкормка растений углекислым газом [59].

#### *Каталитические технологии для удаления оксидов азота из дымовых газов*

Теплоэнергетика – один из главных источников техногенных выбросов в атмосферу вредных веществ: оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ), оксидов серы ( $\text{SO}_x$ ) и твердых частиц [28, 29, 70]. Оксиды азота вносят большой вклад в образование фотохимического смога, кислотных дождей, разрушение озонового слоя, парниковый эффект, поэтому снижение их выбросов имеет актуальное значение.

Наиболее эффективным методом переработки загрязняющих веществ до уровня ПДК с технологической и экономической точек зрения считаются каталитические процессы [71–73], в частности селективное каталитическое восстановление (СКВ) оксидов азота. Основными продуктами реакций являются безвредные азот и пары воды. Процессы СКВ проводят в присутствии восстановителей – СО,  $\text{H}_2$ , аммиака или углеводородов, из которых наиболее востребован аммиак. К достоинствам СКВ можно отнести относительно низкую стоимость и высокую эффективность. Степень превращения  $\text{NO}_x$  может достигать 95 %. Этот метод используется для очистки газов стационарных источников, таких как предприятия энергетического цикла.

В настоящее время в промышленных процессах СКВ с аммиаком чаще всего используется нанесенный на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , промотированный  $\text{WO}_3$  или  $\text{MoO}_3$  [74, 75]. Рабочая температура катализаторов 300–400 °С. На прак-

тике для удаления оксидов азота из дымовых газов применяют блочные катализаторы сотовой структуры. Используемые в процессе  $\text{NH}_3$ -СКВ блочные катализаторы обладают уникальными функциональными характеристиками, такими как высокая прочность, низкое гидродинамическое сопротивление, устойчивость к осаждению углерода, пыли, металлов в процессе сгорания, удобство в эксплуатации. В качестве коммерческого СКВ блочного катализатора тепловых станций обычно используют гомогенную смесь оксида титана, оксида вольфрама или молибдена и оксида ванадия (V), которую формируют в блоки сотовой структуры [76]. Блоки собирают в стандартные модули и помещают внутрь реактора для организации каталитических слоев.

Способы приготовления блочных катализаторов, содержащих активный компонент V-Ti-O, Cu-Ti-O, Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5 во вторичном покрытии на поверхности блочных керамических и оксидных носителей сотовой структуры рассмотрены в [51]. Показано, что при определенных условиях формирования активного компонента исследованные образцы могут быть сопоставимы по активности с массивными блочными катализаторами, получаемыми экструзией.

Испытания блочных оксидных катализаторов ИК-44, ИК-45, ИК-46, ИК-47, разработанных в Институте катализа СО РАН, в процессе очистки отходящих газов печи плазменного сжигания отходов (г. Бьютт, Монтана, США) показали, что по активности они не уступают западному коммерческому катализатору СКВ, обеспечивая степень очистки на уровне 90–95 % [39], и при этом более экологичны в утилизации. Тест на выщелачивание входящих в их состав металлов показал, что их уровень существенно ниже по сравнению с таковым для коммерческого катализатора.

Применение в качестве восстановителей углеводородов вместо аммиака имеет следующие очевидные преимущества:

- отпадает необходимость сооружения склада опасного реагента (аммиака);
- упрощается конструкция каталитического реактора в связи со снижением требований к проскоку непрореагировавшего аммиака;
- используется более дешевый восстановитель.

В качестве катализаторов процесса СКВ углеводородами используют металлозамещенные цеолиты, в частности CuZSM-5. Оптимальное содержание и наиболее активные состояния катионов детально изучены в Институте катализа СО РАН на базе массивных катализаторов путем систематического варьирования условий их приготовления [76–81]. Эффективность очистки в присутствии блочных Cu-ZSM-5-содержащих катализаторов может достигать 70–80 % при температуре 300–600 °С и объемной скорости до 30 000–45 000 ч<sup>-1</sup> [52–54]. Недостатком цеолитных катализаторов является дезактивация в присутствии паров воды и оксидов серы. Разработанные в Институте катализа СО РАН нанесенные Cu-ZSM-5, модифицированные оксидами церия и титана, проявляют высокую устойчивость к отравлению этими сернистыми соединениями и парами воды и могут быть рекомендованы к практическому использованию для очистки реальных дымовых газов [82, 83]. Кроме того, показано, что катализаторы Cu-ZSM-5 проявляют активность в окислении сажи в смеси NO/O<sub>2</sub> [83].

#### *Создание научно-технической базы по химической переработке метана угольных пластов*

Процессы добычи угля приводят к высвобождению угольного газа, который содержится в угольном пласте и окружающих породах. Ежегодно шахты Кузбасса выбрасывают в атмосферу ~1 млрд м<sup>3</sup> метана [84], однако лишь незначительная часть (менее 3 %) метана угольных пластов (МУП) используется для местного газоснабжения. Выбросы метана в атмосферу способствуют разрушению озонового слоя Земли, а парниковый эффект от CH<sub>4</sub> почти в 25 раз сильнее по сравнению с углекислым газом. Помимо загрязняющего воздействия на окружающую среду, выделение метана в горные выработки серьезно сдерживает увеличение добычи угля.

Общие ресурсы метана в угольных пластах основных угленосных бассейнов России оценены в 83.7 трлн м<sup>3</sup>, а Кузнецкий угленосный бассейн (ресурсы метана 13 трлн м<sup>3</sup>) отнесен к высокоперспективным угольным бассейнам, максимально удовлетворяющим требованиям для широкомасштабной добычи

МУП [85]. Содержащийся в угольных пластах газ по качественным показателям значительно отличается от традиционного природного газа и содержит до 97–99 % метана. Метан угольных пластов может быть использован в двух основных направлениях: энергетическом (получение тепловой и электрической энергии) и химическом (получение базовых продуктов и полупродуктов химической промышленности). В России добыча метана из угольных пластов в промышленных масштабах и технологии его дальнейшей переработки находятся на начальном этапе своего развития.

С целью создания научно-технической базы по химической переработке МУП в высокоценную товарную продукцию разработаны катализаторы для процессов получения из шахтного метана следующих продуктов:

- бензола и водорода методом дегидроароматизации метана [87–97];
- этилена методом окислительной конденсации метана [98–102];
- водородсодержащего газа (синтез-газа) методами автотермического [103–16] и углекислотного [117–123] риформинга метана.

При разработке высокоактивных и стабильных катализаторов конверсии шахтного метана в высоколиквидные продукты химической промышленности проведены систематические исследования по закономерностям формирования материалов и влиянию различных параметров синтеза и условий реакции на выход целевых продуктов [87–116]. Оптимизированы способ приготовления, состав носителя, формулы активного компонента, тип и содержание модифицирующей добавки, режим термообработки и активации, а также условия проведения каталитических процессов.

Дегидроароматизация метана на металлцеолитных катализаторах открывает возможность прямого получения из МУП дорогостоящей высоколиквидной продукции – бензола и водорода [87–97]. Неокислительные условия проведения процесса обеспечивают высокую селективность образования целевых продуктов (не менее 70 %). Кроме того, при конверсии метана образуется водород – ценное сырье для водородной энергетики и основного реагента нефтехимических производств (гидроочистка нефтяных фракций, гидрориформинг). Экспериментальный образец состава

$2\text{Mo}0.5\text{Co}/80\text{ZSM-5}/20\text{CaM}$  рекомендован в качестве оптимального сформованного в гранулы наноструктурированного катализатора для одностадийного процесса каталитической конверсии метана в бензол и водород [97].

Окислительная конденсация метана (ОКМ) – прямой способ конверсии метана в  $\text{C}_2$ -углеводороды – этан и этилен. Этилен – базовый полупродукт химической промышленности, широко востребованный для получения полимерных материалов, производства ацетальдегида и синтетического этилового спирта. Активный рост мощностей производства этого полупродукта определяет целесообразность расширения его сырьевой базы за счет привлечения основного компонента угольного газа – метана. В результате систематического исследования влияния различных параметров на показатели процесса ОКМ разработан состав катализатора  $2\text{Mn}1.6\text{Na}3.1\text{W-2La}/\text{SiO}_2$ , обеспечивающий выход  $\text{C}_2$ -углеводородов в 22 % при степени конверсии метана 54 % [98–102].

Автотермический риформинг метана (АТР) – энергоэффективный процесс получения водородсодержащего газа из МУП. По результатам исследования закономерностей формирования катализаторов и их эволюции в ходе каталитического процесса разработан высокоэффективный и стабильный катализатор процесса АТР  $\text{CH}_4$  состава  $10\text{Ni}0.005\text{Pd}/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , который обеспечивает выход  $\text{H}_2$  ~70 % при степени конверсии  $\text{CH}_4$  ~100 % [103–116].

Углекислотный риформинг метана может рассматриваться как экологически безопасная реакция, поскольку в качестве основного сырья для производства водородсодержащего газа используются парниковые газы – углекислый газ и метан [117–123].

Перспективным методом утилизации метана считается его разложение на твердых катализаторах с получением экологически чистого топлива (водорода) и продуктов с высокой добавленной стоимостью – углеродных нановолокон и нанотрубок, нашедших широкое применение в получении упрочненных материалов и композитов с уникальными свойствами, электродов топливных элементов и суперконденсаторов, в различных областях электроники, медицины, химии и катализа [124–143].

Таким образом, в рамках решения проблем глубокой переработки природных ресурсов и экологической безопасности создана научно-техническая база по переработке шахтного метана в бензол, этилен и водородсодержащий газ с применением наноразмерных катализаторов на основе оксидных носителей.

#### *Природа гидрата метана в угольных пластах*

С МУП связано множество экологических проблем: с одной стороны, это источник тепличного газа, с другой – прямая угроза жизни людей при возгорании и взрывах. Для совершенствования способов прогнозирования и предотвращения опасных газодинамических явлений в угольных шахтах, экологически безопасных технологий добычи метана из угольных пластов и его дальнейшей рациональной утилизации необходимо исследовать природу связи метана с твердым угольным веществом [144–148]. Гидрат метана – одна из форм нахождения  $\text{CH}_4$  в угольных пластах, которая образуется в присутствии воды при давлении гидратообразующего газа 2–7 МПа и более, температуре 10 °С и ниже. При уменьшении давления газов ниже равновесной кривой происходит разложение газовых гидратов, сопровождающееся аномально высоким газовыделением и тепловым эффектом.

В [144–146] экспериментально измерены термобарические точки разложения газового гидрата в природном угле. Все они близки к равновесной кривой объемного гидрата, что указывает на отсутствие эффекта смещения точек разложения, наблюдаемого в других пористых средах [147]. Для образцов угля в ряду метаморфизма измерено количество воды и газа, вовлекаемое в образование гидрата [144, 145, 148]. Установлено, что для каждого образца природного угля существует порог влажности, с превышением которого образуется гидрат метана. Измеренные свойства гидратов, формирующихся в природном угле, сопоставлены с возможным влиянием разложения газовых гидратов на возникновение опасных газодинамических явлений в угольных пластах.

#### *Углеродные сорбенты для решения экологических проблем Кузбасса*

Наиболее неблагоприятное экологическое положение складывается в Кемеровской области, как и в подавляющем большинстве крупных промышленных регионов, где на малой территории сосредоточено большое количество промышленных предприятий. Поверхностные воды региона испытывают большую антропогенную нагрузку, загрязняются сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства. Сброс загрязненных промышленных вод на территории Кемеровской области ежегодно составляет 680–760 млн м<sup>3</sup>, из них 400–450 млн м<sup>3</sup> сбрасывается в водоемы без очистки.

Особую опасность для водоемов представляют высокотоксичные стоки предприятий химической, коксохимической, химико-фармацевтической промышленности, поскольку содержат преимущественно растворенные вещества. По данным ФГУЗ “Центр гигиены и эпидемиологии в Кемеровской области”, вещества I и II классов опасности, в том числе фенолы, хлорорганические соединения, формальдегид и ряд других, обнаруживаются как в воде реки Томи, так и в питьевой воде [149–151].

Другой жизненно важной проблемой является качество питьевой воды системы централизованного питьевого водоснабжения. Потребление воды, не соответствующей гигиеническим нормативам качества, определяет неблагоприятное санитарно-эпидемиологическое состояние многих сельских населенных пунктов России: 29.5 млн проживающих в них человек пользуются водой не питьевого качества, из них 9.0 млн человек получают воду из децентрализованных источников и 20.5 млн человек – из централизованных систем водоснабжения.

В целом по стране доля проб воды из источников питьевого водоснабжения, не отвечающей гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, составляет 28.4 % (в том числе поверхностных 27 %); по микробиологическим показателям – 9.1 (21.6 %).

Для решения этих проблем и обеспечения населения России чистой водой необходимо

повсеместное внедрение эффективных систем очистки воды и оснащение их современными углеродными сорбентами.

В настоящее время мировое производство сорбентов составляет 1.9 млн т (или 5 млрд долл. США) в год с перспективой роста к 2024 г. до 5.1 млн т/год. Потребление сорбентов в России достигает 20–25 тыс. т/год. Таким образом, при неустойчивой экономической обстановке порядка 70 % потребляемых сорбентов импортируется. Удельное производство сорбентов в России в настоящее время составляет 20 г/чел. в год, что в 25 раз ниже мирового уровня. Учитывая мировой уровень, в России нужно производить не менее 70 тыс. т активных углей в год для устойчивого развития экономики и обеспечения высокого качества жизни населения.

В Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН проведен комплекс исследований, направленных на интенсификацию термохимических превращений углей с использованием методов озонирования, механохимической и химической активации. Разработаны химические и термокаталитические методы модифицирования и получения высокопористых наноструктурированных углеродных материалов из широкого спектра углеродсодержащего сырья.

Создана технология получения высокопористых углеродных сорбентов на основе естественно окисленных углей путем их карбонизации в присутствии щелочи. В качестве исходного сырья для получения углеродных сорбентов с развитой удельной поверхностью могут служить угли разных стадий углефикации. Комплексно исследованы физико-химические свойства пористой структуры (текстуры) углеродных сорбентов и установлена зависимость от природы угля-предшественника [152, 153].

Показано [154, 155], что механоактивационное воздействие на углещелочную смесь и последующая карбонизация позволяют получить углеродные сорбенты с высокой удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  до 1400 м<sup>2</sup>/г) и суммарным объемом пор до 1.1 см<sup>3</sup>/г. Изучен процесс сорбции фенола и других вредных органических веществ из водных растворов углеродными сорбентами. Установлено, что полученные сорбенты эффективны для очистки

питьевых и сточных промышленных вод от органических загрязнителей.

В настоящее время ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН выполняет проект “Разработка технологии получения эффективных сорбентов, создание опытно-промышленных станций производства сорбентов в России и в Республике Казахстан для очистки воды и повышения качества жизни”, реализуемого в рамках соглашения с Минобрнауки РФ (RFMEFI61317X0079) по Федеральной целевой программе “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”. Целью проекта является разработка научных основ технологий получения эффективных сорбентов непосредственно из ископаемых углей Кузбасса для решения экологических проблем самого региона в очистке воды от различного рода загрязнений, включая тяжелые металлы, органические вещества, углеводороды и нефтепродукты.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате интенсивной добычи и обогащения угля, развития черной металлургии, производства ферросплавов и алюминия, а также наличия многотоннажных химических производств и угольной энергетики в Кузбассе сложилась крайне неблагоприятная экологическая ситуация. В обзоре приведены результаты ряда исследований текущего уровня загрязнений и мониторинга воздушного бассейна, воды и почвы в Кузбассе. Особую тревогу вызывает загрязнение канцерогенными полиароматическими углеводородами, угольной пылью, продуктами коксохимии и металлургии, а также совершенно новыми и характерными только для этого региона веществами – 2,4,6-тринитротолуолом и его метаболитами. Для снижения и предотвращения выбросов загрязняющих веществ и очистки объектов окружающей среды предложен ряд технологий, разработанных в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) и в Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

В работе использованы результаты, полученные в рамках соглашения с Минобрнауки РФ



(RFMEFI61317X0079) по Федеральной целевой программе “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhuravlyova N. V., Potokina R. R., Ismagilov Z. R. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2013. Vol. 15, No. 4. P. 307–311.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Хабибулина Е. Р. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 5. С. 445–454.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Хабибулина Е. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 117–123.
- Журавлева Н. В., Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р., Потокина Р. Р., Созинов С. А. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 355–361.
- Журавлева Н. В., Сенкус В. В. // *Вестн. КемГУ.* 2005. № 3. С. 29–36.
- Журавлева Н. В. // *Вестн. Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности.* 2016. № 4. С. 102–112.
- Журавлева Н. В. // *Кокс и химия.* 2007. № 6. С. 35–38.
- Павлович Л. Б., Журавлева Н. В., Бальцер Д. В. // *Кокс и химия.* 2010. № 10. С. 36–41.
- Павлович Л. Б., Бальцер Д. В., Лупенко В. Г., Булис Т. А., Алексеева Н. М., Журавлева Н. В. // *Кокс и химия.* 2010. № 12. С. 31–36.
- Павлович Л. Б., Журавлева Н. В., Бальцер Д. В., Булис Т. А. // *Кокс и химия.* 2011. № 7. С. 37–42.
- Журавлева Н. В., Воропаева Т. Н., Иваныкина О. В. // *Вестн. КузГТУ.* 2006. № 6.2. С. 86–89.
- Журавлева Н. В., Исмагилов З. Р., Иваныкина О. В. // *Горн. информ.-анал. бюлл.* 2014. № 7. С. 352–361.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Нагайцева Н. В. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 6. С. 761–767.
- Журавлева Н. В., Иваныкина О. В., Исмагилов З. Р., Потокина Р. Р. // *Горный информационно-аналитический бюллетень.* 2015. № 3. С. 187–197.
- Журавлева Н. В., Мурко В. И., Федяев В. И., Дзюба Д. А., Сенчурова Ю. А., Заостровский А. Н. // *Экология и промышленность России.* 2009. № 1. С. 6–9.
- Журавлева Н. В., Иваныкина О. В., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 4. С. 479–486.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Болдырев Г. В. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 3. С. 257–265.
- Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Рудина Н. А., Ушаков В. А., Теряева Т. Н. // *Химия тв. топлива.* 2015. № 4. С. 49–57.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Нагайцева Н. В. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 347–353.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р. // *Химия тв. топлива.* 2016. № 5. С. 56–62.
- Zhuravleva N. V., Khabibulina E. R., Ismagilov Z. R., Efimova O. S., Osokina A. A., Potokina R. R. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 4. С. 509–519.
- Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Теряева Т. Н., Керженцев М. А. // *Химия тв. топлива.* 2014. № 4. С. 3–11.
- Потокина Р. Р., Журавлева Н. В., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 5. С. 519–523.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Сурин Е. В. // *Вестн. КузГТУ.* 2013. № 5. С. 48–53.
- Потокина Р. Р., Журавлева Н. В., Исмагилов З. Р. // *Вестн. КузГТУ.* 2013. № 5. С. 80–83.
- Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Кудин Е. В. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 1. С. 3–9.
- Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. // *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.* 1984. Т. 29, № 3. С. 379–385.
- Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. // *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.* 1990. Т. 35, № 1. С. 43–54.
- Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1990. Vol. 32, No. 1–2. P. 51–103.
- Parmon V. N., Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *Perspectives in Catalysis / J. M. Thomas, K. I. Zamaraev (Eds.). Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1992. P. 337–357.*
- Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Barannik G. B., Kerzhentsev M. A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1995. Vol. 55, No. 2. P. 489–499.
- Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. // *Хим. пром-сть.* 1996. Т. 73, № 3. С. 53–59.
- Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *Catal. Today.* 1999. Vol. 47, No. 1–4. P. 339–346.
- Пармон В. Н., Исмагилов З. Р., Кириллов В. А., Симонов А. Д. // *Катализ в пром-сти.* 2002. № 3. С. 20–28.
- Симонов А. Д., Языков Н. А., Афлятунов А. С., Федоров И. А., Яковлев В. А., Пармон В. Н. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2014. № 19. С. 70–85.
- Симонов А. Д., Федоров И. А., Дубинин Ю. В., Языков Н. А., Яковлев В. А., Пармон В. Н. // *Катализ в пром-сти.* 2012. № 3. С. 50–57.
- Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Ismagilov I. Z., Sazonov V. A., Parmon V. N., Elizarova G. L., Pestunova O. P., Shandakov S. D., Zuev Y. L., Eryomin V. N., Pestereva N. V., Garin F., Veringa H. J. // *Catal. Today.* 2002. Vol. 75, No. 1–4. P. 277–285.
- Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Островский Ю. В., Лунюшкин Б. И., Афанасьев В. Л., Костин А. Л. // *Вопр. материаловедения.* 1997. № 5. С. 34–39.
- Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Shkrabina R. A., Tsikoza L. T., Lunyushkin B. I., Ostrovskii Y. V., Kostin A. L., Abros'kin I. E., Malyi E. N., Matyukha V. A., Adamson M., Heywood A., Zundeleovich Y., Ismagilov I. Z., Babko-Malyi S., Battleson D. // *Catal. Today.* 2000. Vol. 55, No. 1–2. P. 23–43.
- Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Kerzhentsev M. A., Mazgarov A. M., Vildanov A. F. // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 1999. Vol. 1, No. 1. P. 49–56.
- Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 4. С. 375–396.
- Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Керженцев М. А., Голованов А. Н., Голованов А. А., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф., Тахаутдинов Ш. Ф., Закиев Ф. А. // *Катализ в пром-сти.* 2004. № 5. С. 50–54.
- Хайрулин С. Р., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н., Садыков А. Ф., Голованов А. А., Яруллин Р. С., Гибадуков М. М., Мазгаров А. М., Тахаутдинов Ш. Ф., Закиев Ф. А., Гарифуллин Р. Г. // *Газохимия.* 2011. № 3–4. С. 57–60.
- Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Филиппов А. Г., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 589–597.
- Исмагилов З. Р. // *Хим. пром-сть.* 1996. № 4. С. 283–285.

- 46 Ismagilov Z. R. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997. Vol. 60, No. 2. P. 215–218.
- 47 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Kerzhentsev M. A., Mazgarov A. M., Vildanov A. F. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 1999. Vol. 1. P. 49–56.
- 48 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Shkrabina R. A., Yashnik S. A., Ushakov V. A., Moulijn J. A., van Langeveld A. // *Catal. Today.* 2001. Vol. 69. P. 253–257.
- 49 Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Yashnik S. A., Shikina N. V., Andrievskaya I. P., Khairulin S. R., Ushakov V. A., Moulijn J., Babich I. V. // *Catal. Today.* 2001. Vol. 69. P. 351–356.
- 50 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Shikina N. V., Andrievskaya I. P., Khairulin S. R., Ushakov V. A., Ovsyannikova I. A., Moulijn J., Babich I. V. // *Chem. Sust. Dev.* 2003. Vol. 11, No. 1. P. 75–87.
- 51 Цикоза Л. Т., Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Сазонов В. А., Шикина Н. В. // *Кинетика и катализ.* 1998. Т. 39, № 5. С. 653–656.
- 52 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Цикоза Л. Т., Яшник С. А., Сазонов В. А., Кузнецов В. В., Лузгин М. В., Калинин А. В., Veringa H. J. // *Кинетика и катализ.* 2001. Т. 42, № 6. С. 928–934.
- 53 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Цикоза Л. Т., Яшник С. А., Шикина Н. В., Сазонов В. А., Veringa H. J. // *Кинетика и катализ.* 2001. Т. 42, № 6. С. 935–937.
- 54 Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Tsykoza L. T., Sazonov V. A., Yashnik S. A., Kuznetsov V. V., Shikina N. V., Veringa H. J. // *Topics in Catal.* 2001. Vol. 16/17. P. 307–310.
- 55 Ismagilov Z. R., Parmaliana A., Frusteri F., Miceli D., Kirchanov A. A. // *Catal. Today.* 1995. Vol. 24. P. 281–284.
- 56 Prokudina N. A., Sazonov V. A., Ismagilov Z. R., Boldyreva N. N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997. Vol. 60, No. 2. P. 251–258.
- 57 Sazonov V. A., Ismagilov Z. R., Prokudina N. A. // *Catal. Today.* 1999. Vol. 47. P. 149–153.
- 58 Yashnik S. A., Shikina N. V., Ismagilov Z. R., Zagoruiko A. N., Kerzhentsev M. A., Parmon V. N., Zakharov V. M., Braynin B. I., Favoriski O. N., Gumerov A. M. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 147. P. S237–S243.
- 59 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Яшник С. А., Шикина Н. В. // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4, № 11–12. С. 32–34.
- 60 Yashnik S. A., Ushakov V. V., Leonov N. I., Ismagilov Z. R. // *Euras. Chem.-Techn. J.* 2015. Vol. 17, No. 2. P. 145–158.
- 61 Yashnik S. A., Kuznetsov V. V., Ismagilov Z. R., Ushakov V. V., Danchenko N. M., Denisov S. P. // *Topics in Catal.* 2004. Vol. 30/31. P. 293–298.
- 62 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R., Porsin A. V., Denisov S. P., Danchenko N. M. // *Topics in Catal.* 2007. Vol. 42–43, No. 1. P. 465–469.
- 63 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Startsev A. N., Boronin A. I., Stadnichenko A. I., Kriventsov V. V., Kasztelan S., Guillaume D., Makkee M., Moulijn J. A. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 144. P. 235–250.
- 64 Yashnik S. A., Denisov S. P., Danchenko N. M., Ismagilov Z. R. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. Vol. 185. P. 322–336.
- 65 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Арендарский Д. А., Шикина Н. В. // *Кинетика и катализ.* 1998. Т. 39, № 5. С. 653–656.
- 66 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Керженцев М. А., Ушаков В. А., Шикина Н. В., Арендарский Д. А., Овсянникова И. А., Рудина Н. А., Островский Ю. В., Заборцев Г. М. // *Кинетика и катализ.* 1998. Т. 39, № 5. С. 665–669.
- 67 Шикина Н. В., Гаврилова А. А., Ушаков В. А., Исмагилов З. Р. // *Вестн. КузГТУ.* 2013. № 5. С. 31–39.
- 68 Трясунов Б. Г., Теряева Т. Н., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф., Голованов А. А., Гараев А. М., Берсенев А. И. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2014. № 19. С. 86–106.
- 69 Пат. 2266469 РФ, 2005.
- 70 Кузьмина Р. И., Севостьянов В. П. // *Рос. хим. журн.* 2000. Т. 44, № 1. С. 71–75.
- 71 Gomez-Garcia M. A., Pitchon V., Kiennemann A. // *Environ. Int.* 2005. Vol. 31. P. 445–467.
- 72 Skalska K., Miller S., Ledakowicz S. // *Science Total Env.* 2010. Vol. 408. P. 3976–3989.
- 73 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л. // *Усп. химии.* 1990. Т. 59, № 10. С. 1676–1699.
- 74 Dumesic J. A., Topsøe N.-Y., Topsøe H., Slabiak T. // *J. Catal.* 1996. Vol. 163. P. 409–417.
- 75 Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F. // *Appl. Catal. B: Environ.* 1998. Vol. 18. P. 1–36.
- 76 Cooper C. D., Alley F. C. *Air Pollution Control. A Design Approach.* 3rd ed., Illinois: Waveland Press, Inc., Long Grove, 1994. P. 512.
- 77 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Anufrienko V. F., Larina T. V., Vasenin N. T., Bulgakov N. N., Vosel' S. V., Tsykoza L. T. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 226, No. 1–3. P. 88–93.
- 78 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R., Anufrienko V. F. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 110. P. 310–322.
- 79 Yashnik S. A., Anufrienko V. F., Zaikovskii V. I., Rogov V. A., Ruzankin S. P., Ismagilov Z. R. // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2008. Vol. 174, Part A. P. 177–180.
- 80 Yashnik S. A., Salnikov A. V., Vasenin N. T., Anufrienko V. F., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today.* 2012. Vol. 197. P. 214–227.
- 81 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. Vol. 170–171. P. 241–254.
- 82 Yashnik S. A., Tsikoza L. T., Ismagilov Z. R., Sazonov V. A., Shikina N. V., Kuznetsov V. V., Ovsyannikova I. A., Danchenko N. M., Denisov S. P., Veringa H. J. // *Chem. Sust. Dev.* 2003. Vol. 11, No. 3. P. 309–319.
- 83 Яшник С. А., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 4. С. 529–543.
- 84 Научно-обоснованные предложения по разработке и методам внедрения инновационных технологий утилизации выбросов, содержащих метан. ЗАО “УГЛЕ-МЕТАН СЕРВИС”, Кемерово, 2015. URL: [http://dpr44.ru/filearhiv/pub/Otchet\\_uglemetan.pdf](http://dpr44.ru/filearhiv/pub/Otchet_uglemetan.pdf). (дата обращения 06.05.2018)
- 85 Сторонский Н. М., Хрюкин В. Т., Митронов Д. В., Швачко Е. В. // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52, № 6. С. 63–72.
- 86 Широков Д. А. // *Экономические стратегии.* 2010. Т. 10. С. 34–39.
- 87 Matus E. V., Tsykoza L. T., Ismagilov Z. R., Kuznetsov V. V. // *Chem. Sust. Dev.* 2003. Vol. 11, No. 1. P. 167–171.
- 88 Ismagilov Z. R., Tsikoza L. T., Matus E. V., Litvak G. S., Ismagilov I. Z., Sukhova O. B. // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2005. Vol. 7, No. 2. P. 115–122.
- 89 Vasenin N. T., Anufrienko V. F., Ismagilov I. Z., Larina T. V., Paukshtis E. A., Matus E. V., Tsikoza L. T., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. // *Topics in Catalysis.* 2005. Vol. 32, No. 1–2. P. 61–70.
- 90 Зайковский В. И., Восьмериков А. В., Ануфриенко В. Ф., Коробицына (Кузнецова) Л. Л., Коденев Е. Г.,

- Ечевский Г. В., Васенин Н. Т., Журавков С. П., Матус Е. В., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47, № 3. С. 396–401.
- 91 Matus E. V., Ismagilov I. Z., Sukhova O. B., Zaikovskii V. I., Tsikoza L. T., Ismagilov Z. R., Moulijnc J. A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46, No. 12. P. 4063–4074.
- 92 Ismagilov Z. R., Matus E. V., Tsikoza L. T. // *Energy & Environmental Science*. 2008. Vol. 1, No. 5. P. 526–541.
- 93 Matus E. V., Sukhova O. B., Ismagilov I. Z., Tsikoza L. T., Ismagilov Z. R. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. Vol. 98, No. 1. P. 59–67.
- 94 Ismagilov Z. R., Matus E. V., Ismagilov I. Z., Kerzhentsev M. A., Zailovskii V. I., Dosumov K. D., Mustafin A. G. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2010. Vol. 12, No. 1. P. 9–16.
- 95 Matus E. V., Sukhova O. B., Ismagilov I. Z., Zaikovskii V. I., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R., Dosumov K. D., Mustafin A. G. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2010. Vol. 12, No. 1. P. 1–8.
- 96 Исмагилов З. Р., Матус Е. В., Керженцев М. А., Цико́за Л. Т., Исмагилов И. З., Досумов К. Д., Мустафин А. Г. // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51, № 3. С. 186–198.
- 97 Пат. 2438779 РФ, 2010.
- 98 Исмагилов И. З., Матус Е. В., Васильев С. Д., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56, № 4. С. 459–469.
- 99 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kerzhentsev M. A., Prosvirin I. P., Navarro R. M., Fierro J. L. G., Gerritsen G., Abbenhuis E., Ismagilov Z. R. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2015. Vol. 17, No. 2. P. 105–118.
- 100 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Yashnik S. A., Larina T. V., Prosvirin I. P., Navarro R. M., Fierro G. J., Gerritsen G., Abbenhuis H. C., Ismagilov Z. R. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2016. Vol. 18, No. 2. P. 93–110.
- 101 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Popkova V. S., Kuznetsov V. V., Ushakov V. A., Yashnik S. A., Prosvirin I. P., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. // *Kinetics and Catalysis*. 2017. Vol. 58, No. 5. P. 622–629.
- 102 Shubin A., Zilberberg I., Ismagilov I., Matus E., Kerzhentsev M., Ismagilov Z. // *Molecular Catalysis*. 2018. Vol. 445. P. 307–315.
- 103 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Mota N., Navarro R. M., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R., Fierro J. L. G. // *Catal. Today*. 2013. Vol. 210. P. 10–18.
- 104 Исмагилов И. З., Матус Е. В., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Яшник С. А., Мота Н., Navarro R. M., Fierro G. J., Теряева Т. Н., Исмагилов З. Р. // *Вестник КемГУ*. 2014. № 4. С. 86–92.
- 105 Исмагилов И. З., Матус Е. В., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Яшник С. А., Мота Н., Navarro R. M., Fierro G. J., Теряева Т. Н., Исмагилов З. Р. // *Вестн. КемГУ*. 2014. № 5. С. 91–95.
- 106 Цико́за Л. Т., Матус Е. В., Исмагилов И. З., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014. № 9 (149). С. 22–31.
- 107 Цико́за Л. Т., Матус Е. В., Исмагилов И. З., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. // *Int. Sci. J. Life and Ecology*. 2014. No. 1. P. 57.
- 108 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Mota N., Navarro R. M., Yashnik S. A., Prosvirin I. P., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R., Fierro J. L. G. // *Appl. Catal. A: General*. 2014. Vol. 481. P. 104–115.
- 109 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Yashnik S. A., Prosvirin I. P., Mota N., Navarro R. M., Fierro G. J., Ismagilov Z. R. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 20969–20983.
- 110 Исмагилов И. З., Матус Е. В., Нефедова Д. В., Кузнецов В. В., Яшник С. А., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56, № 3. С. 397–406.
- 111 Mota N., Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R., Navarro R. M., Fierro G. J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, No. 42. P. 19373–19381.
- 112 Исмагилов И. З., Матус Е. В., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Мота Н., Navarro R. M., Fierro G. J., Коеккоек А., Gerritsen G., Abbenhuis H. C., Захаров Ю. А., Исмагилов З. Р. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2016. № 13–14. С. 13–30.
- 113 Керженцев М. А., Матус Е. В., Исмагилов И. З., Ушаков В. А., Стонокс О. А., Ларина Т. В., Козлова Г. С., Bharali P., Исмагилов З. Р. // *Журн. структ. химии*. 2017. Т. 58, № 1. С. 133–141.
- 114 Матус Е. В., Нефедова Д. В., Кузнецов В. В., Ушаков В. А., Стонокс О. А., Исмагилов И. З., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58, № 5. С. 623–633.
- 115 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Yashnik S. A., Kerzhentsev M. A., Gerritsen G., Abbenhuis H. C. L., Ismagilov Z. R. // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2017. Vol. 19, No. 1. P. 3–16.
- 116 Керженцев М. А., Матус Е. В., Рундау И. А., Кузнецов В. В., Исмагилов И. З., Ушаков В. А., Яшник С. А., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58, № 5. С. 614–622.
- 117 Schakela W., Oreggioni G., Singh B., Strumman A., Ramnrez A. // *J. CO<sub>2</sub> Utilization*. 2016. Vol. 16. P. 138–149.
- 118 Kathe M., Empfield A., Sandvik P., Fryer C., Zhang Y., Blair E., Fan L.-S. // *Energy Environ. Sci.* 2017. Vol. 10. P. 1345–1349.
- 119 Pakhare D., Spivey J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 7813–7837.
- 120 Sun N., Wen X., Wang F., Wei W., Sun Y. // *Energy Environ. Sci.* 2010. Vol. 3. P. 366–369.
- 121 Li W., Zhao Z., Ren P., Wang G. // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 100865–100872.
- 122 Oemar U., Kathiraser Y., Mo L., Ho X. K., Kawi S. // *Catal. Sci. & Technol.* 2016. Vol. 6. P. 1173–1186.
- 123 Donphai W., Witoon T., Faungnawakij K., Chareonpanich M. // *J. CO<sub>2</sub> Utilization*. 2016. Vol. 16. P. 245–256.
- 124 Reshetyenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L., Ushakov V. A. // *Appl. Catal. A: General*. 2003. Vol. 247, No. 1. P. 51–63.
- 125 Reshetyenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Pushkarev V. V., Cherepanova S. V., Chuvilin A. L., Likholobov V. A. // *Carbon*. 2003. Vol. 41, No. 8. P. 1605–1615.
- 126 Исмагилов З. Р., Шалагина А. Е., Подъячева О. Ю., Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Квон Р. И., Исмагилов И. З., Керженцев М. А. // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48, № 4. С. 621–628.
- 127 Shalagina A. E., Ismagilov Z. R., Podyacheva O. Y., Kvon R. I., Ushakov V. A. // *Carbon*. 2007. Vol. 45, No. 9. P. 1808–1820.
- 128 Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Y., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Chesalov Y. A., Kochubey D. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N. // *Carbon*. 2009. Vol. 47, No. 8. P. 1922–1929.
- 129 Podyacheva O. Y., Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Ushakov V. A., Shmakov A. N., Tsybulya S. V., Kriventsov V. V., Ischenko A. V. // *Carbon*. 2010. Vol. 48, No. 10. P. 2792–2801.
- 130 Подъячева О. Ю., Шмаков А. Н., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. // *Докл. АН*. 2011. Т. 439, № 1. С. 72–75.

- 131 Podyacheva O. Y., Ismagilov Z. R., Boronin A. I., Kibis L. S., Slavinskaya E. M., Noskov A. S., Shikina N. V., Ushakov V. A., Ischenko A. V. // *Catalysis Today*. 2012. Vol. 186, No. 1. P. 42–47.
- 132 Жаркова Г. М., Стрельцов С., Подъячева О. Ю., Квон Р. И., Исмагилов З. Р. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2013. № 3 (45). С. 53–62.
- 133 Podyacheva O. Y., Shmakov A. N., Ismagilov Z. R. // *Carbon*. 2013. Vol. 52. P. 486–492.
- 134 Podyacheva O. Y., Shmakov A. N., Boronin A. I., Kibis L. S., Koscheev S. V., Gerasimov E. Y., Ismagilov Z. R. // *J. Energy Chemistry*. 2013. Vol. 22, No. 2. P. 270–278.
- 135 Шмаков А. Н., Подъячева О. Ю. // *Журн. структ. химии*. 2014. Т. 55, № 4. С. 826–834.
- 136 Ayusheev A. B., Taran O. P., Seryak I. A., Podyacheva O. Y., Descorme C., Besson M., Kibis L. S., Boronin A. I., Romanenko A. I., Ismagilov Z. R., Parmon V. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. Vol. 146. P. 177–185.
- 137 Подъячева О. Ю., Исмагилов З. Р., Буянов Р. А. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 25, № 1. С. 57–60.
- 138 Simenyuk G. Y., Puzynin A. V., Podyacheva O. Y., Salnikov A. V., Zakharov Y. A., Ismagilov Z. R. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2017. Vol. 19, No. 3. P. 201–208.
- 139 Михайлова Е. С., Хайрулин С. Р., Сальников А. В., Кузнецов В. В., Чичкань А. С., Чесноков В. В., Подъячева О. Ю., Исмагилов З. Р. // *Вестн. КузГТУ*. 2017. № 4(122). С. 135–147.
- 140 Podyacheva O. Y., Lisitsyn A. S., Kibis L. S., Stadnichenko A. I., Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Stonkus O. A., Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today*. 2017. Vol. 301. P. 125–133.
- 141 Субоч А. Н., Кибис Л. С., Стонкус О. А., Свиницкий Д. А., Аюшеев А. Б., Исмагилов З. Р., Подъячева О. Ю. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 1. С. 85–91.
- 142 Svintsitskiy D. A., Kibis L. S., Smirnov D. A., Suboch A. N., Stonkus O. A., Podyacheva O. Y., Boronin A. I., Ismagilov Z. R. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 435. P. 1273–1284.
- 143 Podyacheva O. Y., Suboch A. N., Bokova-Sirosh S. N., Romanenko A. I., Kibis L. S., Obratsova E. D., Kuznetsov V. L. // *Physica Status Solidi (B): Basic Research*. 2018. Vol. 255, No. 1. P. 1700253.
- 144 Smirnov V. G., Manakov A. Yu., Dyrdin V. V., Ismagilov Z. R., Mikhailova E. S., Rodionova T. V., Villevald G. V., Malysheva V. Yu. // *Fuel*. 2018. Vol. 228. P. 123–131.
- 145 Smirnov V. G., Manakov A. Yu., Ukraintseva E. A., Villevald G. V., Karpova T. D., Dyrdin V. V., Lyrshchikov S. Yu., Ismagilov Z. R., Terekhova I. S., Ogienko A. G. // *Fuel*. 2016. Vol. 166. P. 188–195.
- 146 Smirnov V. G., Dyrdin V. V., Manakov A. Yu., Ismagilov Z. R., Adamova T. P. // *Chem. Sust. Dev.* 2016. Т. 24, № 4. С. 499–507.
- 147 Смирнов В. Г., Манаков А. Ю., Шикина Н. В., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 1. С. 61–76.
- 148 Smirnov V. G., Manakov A. Yu., Dyrdin V. V., Khitsova L. M., Mikhaylova E. S., Ismagilov Z. R. // *Coke Chem.* 2017. Vol. 60. P. 375–379.
- 149 Материалы к государственному докладу “О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2014 г.” [Электронный ресурс]: URL: [http://есокем.ру/wp-content/uploads/2015/08/NEW\\_DOKLAD-2014.pdf](http://есокем.ру/wp-content/uploads/2015/08/NEW_DOKLAD-2014.pdf) (дата обращения 06.05.2018)
- 150 Материалы к государственному докладу “О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2015 г.” [Электронный ресурс]: URL: <http://kuzbasseco.ru/wp-content/uploads/2016/06/%D0%94%D0%BE%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D0%B4-2015.pdf> (дата обращения 06.05.2018)
- 151 Материалы к государственному докладу “О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2016 г.” [Электронный ресурс]: URL: <http://kuzbasseco.ru/wp-content/uploads/2017/06/%D0%94%D0%BE%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D0%B4-2016.pdf>. (дата обращения 06.05.2018)
- 152 Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия*. 2013. № 5. С. 25–28.
- 153 Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Козлов А. П., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 621–625.
- 154 Федорова Н. И., Манина Т. С., Исмагилов З. Р. // *Химия тв. топлива*. 2014. № 4. С. 32–37.
- 155 Манина Т. С., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия*. 2015. № 8. С. 27–30.