

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
2. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т.63. № 9. С. 793.
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Бунеева Е.И., Непомнящих Ю.В., Носачёва И.М. // Вестн. КузГТУ. 2003 № 5. С. 92.
4. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 2. С. 346.
5. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г., Волосатова Н.И., Бундина И.В. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 2. С. 341.
6. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Воронина С.Г., Гинтер С.В., Фокин А.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 11. С. 2560.
7. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Шимко Е.И., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1991. Т.64. № 3. С. 592.
8. Перкель А.Л., Богомольный Г.М., Воронина С.Г. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 7. С. 1411.
9. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 4. С. 343.
10. Перкель А.Л., Богомольный Г.М. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 5. С. 1100.
11. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 612.
12. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г. // Журн. орг. химии. 1988. Т.24. № 6. С. 1270.
13. Романцевич А.М. Автореф. дис. ...к-та хим. наук. ИФОХиУ АН УССР. Донецк, 1986. 18с.
14. Хурсан С.Л., Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1031.
15. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 272 с.
16. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г.// Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С.230.
17. Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 2. С. 266.
18. Перкель А.Л., Воронина С.Г.// Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 9. С. 1409.
19. Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл.химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2079.
20. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл.химии. 1981. Т. 54. № 6. С. 1376.
21. Überreiter K., Rabel W. // Macromolec. Chem. 1963. В. 68. No 1. S. 12.
22. Марч Дж. Органическая химия. Т.3. М.: Мир, 1987. С. 326.
23. Перкель А.Л. // Журн. прикл.химии. 1991. Т. 64. № 7. С. 1533.
24. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Крутский Д.Л. , Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 290.
25. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 287.

□ Авторы статьи:

Ревков

Олег Анатольевич
- инженер каф. технологии ос-
новного органического синтеза

Воронина

Светлана Геннадьевна
- канд. хим. наук, доцент каф. тех-
нологии основного органического
синтеза

Перкель

Александр Львович
-докт. хим. наук, проф., зав. каф. тех-
нологии основного органического
синтеза

УДК 662.75:552.57

Ю.Ф. Патраков

МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Проблема получения жидких углеводородов из углей мировым сообществом не снимается с повестки дня. К настоящему времени накоплен и обобщен большой объем теоретических и экспериментальных исследований состава и структуры углей [1-4], разработаны и апробированы в опытно-

промышленных условиях различные технологии ожигания углей [5-7].

Перспективы создания новых и интенсификации существующих процессов переработки твердых горючих ископаемых связывают с разработкой эффективных методов предварительной активации исходного

сырья, что позволит снизить энергозатраты основного производства или получать новую более ценную продукцию. Наряду с развитием традиционных методов модификации с применением катализаторов, специфических реагентов и растворителей все большее распространение получают методы, осно-

ванные на принципах химии экстремальных воздействий (радиолиз, плазмохимия, механоактивация, суперкритическая экстракция) [8-11]. Наибольший практический интерес могут представлять уже апробированные в других отраслях промышленности технологии, обеспеченные серийно выпускаемым оборудованием и позволяющие осуществлять многотоннажную переработку сырья, например, озонирование, высокointенсивная механическая обработка, облучение в мощных ускорителях и использование растворителей в суперкритическом состоянии.

В качестве исходных предпосылок механоактивационной обработки углей в высокогенапряженных аппаратах является использование так называемого «квазиавтоклавного» режима, возникающего в микробластях, где импульс давления совмещен с температурным импульсом. Обязательным условием данного эффекта является затруднение в отводе жидкости из области механического

воздействия вследствие присутствия частиц твердой фазы. Другой теоретической предпосылкой перспективности эффекта механоактивации является возможность реализации в условиях повышенного давления и температуры сверхкритических условий для жидкой фазы. Использование сверхкритических жидкостей и ускоренных процессов диффузии в этом состоянии в последние десятилетия находит все большее технологическое применение, в частности, для проведения различных процессов экстракции.

Наличие в составе органического вещества углей алкил-, нафено- и полиароматических структурных фрагментов и существенное различие констант скоростей окисления озоном разных классов углеводородов позволяют предположить возможность двух направлений процессов окисления: электрофильтное присоединение к конденсированным ароматическим фрагментам с последующим раскрытием циклов или окисление ароматических и насыщен-

ных структур органической массы углей по радикальному механизму. Происходящая при этом мягкая окислительная деструкция высокомолекулярных фрагментов должна способствовать увеличению выхода низкомолекулярных продуктов и повышению растворимости углей.

Использование ионизирующего излучения, в частности, облучение ускоренными электронами рассматривается как перспективный безреагентный способ стимулирования нефте- и углехимических процессов, теоретической основой которого является возможность инициирования в облучаемой среде radicalных и ион-радикальных реакций.

Перспективы использования высокотемпературных экстракционных методов, например, экстракция суперкритическими растворителями, обусловлены уникальными особенностями жидкостей в суперкритическом состоянии – высокой плотности и низкой, как у газов, вязкости, что позволяет разделять тонкодисперсное органическое веще-

Характеристика объектов исследования

Марка угля	Место отбора (месторождение и др.)	R ₀ , %	Технический анализ, %			Элементный состав, % daf				
			W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	O	N	S
Б	Бородинское (р-з Бородинский)	0,34	16,4	4,9	68,8	71,1	5,3	22,1	1,3	0,2
Б	Барадатское (р-з Кайчакский)	0,37	14,4	7,2	45,6	70,5	5,1	22,4	1,3	0,7
Б	Кангаласское (Ленский бассейн)	0,41	18,2	13,0	46,6	71,5	5,5	21,8	0,8	0,4
БД	Ерунаковское (р-з Задубровский)	0,44	7,5	3,2	42,5	76,7	5,3	15,3	2,5	0,2
Д	Егозово-Красноярское (ш. Грамотеинская)	0,63	5,6	2,2	41,6	77,2	5,4	14,6	2,6	0,2
Г	Ленинское (ш. Полясаевская)	0,73	2,9	1,9	40,8	79,5	5,5	11,8	3,0	0,2
Ж	Байдаевское (ш. Абашевская)	0,98	1,3	2,5	34,6	86,2	5,7	4,3	3,3	0,5
К	Томское (р-з Томусинский)	1,25	0,8	1,8	24,4	88,1	5,1	4,1	2,5	0,2
ОС	Томское (р-з Томусинский)	1,45	0,7	1,3	20,7	88,7	4,6	3,7	2,6	0,4
Т	Сибиргинское (р-з Красногорский)	1,84	0,5	2,3	12,4	90,3	3,9	2,9	2,5	0,4

Таблица

ство и минеральные компоненты.

Цель данного исследования – обосновать наиболее эффективные методы активации углей, которые могут стать основой для разработки новых технологий их переработки с получением продукции топливного и нетопливного назначения.

Для устранения влияния петрографической неоднородности в качестве объектов исследования использовали витринитовые концентраты, выделенные из бурых углей Канско-Ачинского бассейна и Ленского бассейна Якутии, каменных углей Кузнецкого угольного бассейна. Концентраты выделяли последовательно ручной выборкой блестящих компонентов, последующего расслаивания по плотности в смеси четыреххлористый углерод – бензол с отделением наиболее легкой фракции. Характеристика витринитовых концентратов представлена в таблице.

Озонирование осуществляли [12] во взвешенном слое угольных частиц (фракция 0,1–0,2 мм) в токе озона-кислородной смеси (2,0–2,5 % об. озона) при 20–25°C в течение 1 часа. Образующиеся озониды разрушали нагреванием при 140°C.

Ультратонкое измельчение образцов проводили в течение 10 мин в мельнице-активаторе АГО-2 центробежно-планетарного типа в среде тетралина. Выбор тетралина в качестве пастообразователя обусловлен широким использова-

нием его в качестве модельного Н-донорного растворителя нефтяного или угольного происхождения. Содержание твердой фазы в смеси 50 масс %. В качестве воздействующих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм, центробежное ускорение – 60 g . Применили барабан объемом 100 см³, в который на 1/3 объема загружали шары, на 1/3 – исследуемый объект; оставшаяся часть объема приходилась на свободное пространство. Такая загрузка соответствует ударно-стирающему режиму работы и обеспечивает максимальное воздействие мелющих тел на исследуемый объект. Во время работы барабаны охлаждали водой для исключения разогрева обрабатываемого материала. После механообработки угольные образцы подвергали исчерпывающей экстракции бензолом, сушили, затем смешивали со свежей порцией тетралина и подвергали термическому растворению.

Радиационную обработку углей осуществляли на электронном ускорителе ЭЛВ-8 Института ядерной физики СО РАН в контейнере с окном из титановой фольги. Ускоритель генерировал электроны с энергией 1МэВ, мощность дозы варьировали от 0,19 до 0,33 Мрад/с, общую дозу поглощения от 10 до 200 Мрад. Облучение проводили в инертной атмосфере как в периодическом режиме путем многократного прохождения контейнера с углем под пучком электронов, так

и при непрерывном пропускании электронного пучка через уголь. Температуру слоя угля толщиной 7 мм контролировали с помощью термопары и поддерживали в интервалах 60–70°C или 250–260°C.

Термическое растворение исходных и модифицированных углей проводили в микроавтоклавах объемом 10 мл с использованием неизотермической методики [13]: интервал температур 300–450°C, загрузка угля 2 г, соотношение уголь:тетралин – 1:2, в среде инертного газа, скорость нагрева – 2,5 град/мин. При достижении заданной температуры процесс прерывали резким охлаждением микроавтоклава холодной водой. Анализируемые параметры: степень конверсии ОМУ, определяемая по зольности исходного образца и твердого остатка после ожигания, и выход асфальтенов в жидким продукте [14]. Расхождение между однотипными определениями не превышало 3%.

Высокотемпературную проточную экстракцию исследуемых образцов проводили в температурно-программируемых условиях в среде бензола, скорость нагрева 5 град/мин, интервал температур 25–450°C, давление 15,0 МПа, скорость подачи бензола 6–7 мл/мин. Поскольку температура и давление превышали критические параметры бензола (T_{kp} 288,9°C, P_{kp} 4,83 МПа), то в одном эксперименте последовательно осуществлялись низкотемпературная экстракция битумоидов углей и сверхкритическая экстракция

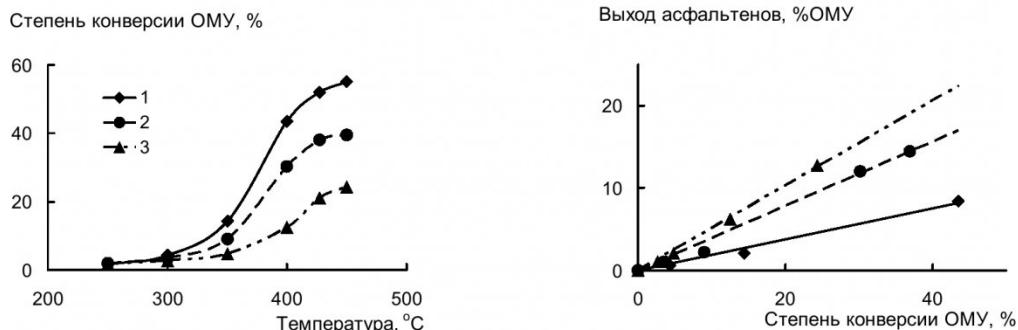


Рис. 1. Зависимость степени конверсии (а) и выхода асфальтенов (б) при термическом растворении углей марок Б (1), Ж (2) и ОС (3)

образующихся при термолизе ОМУ продуктов.

Предварительный кинетический анализ включал преобразование экспериментальных интегральных зависимостей «степень конверсии (α) – температура (T)» в дифференциальную форму «скорость процесса ($d\alpha/dT$) - T » и расчет эффективной энергии активации процесса ($E_{\text{эфф}}$) из аррениусской зависимости

$\ln [(d\alpha/dT) / (\alpha_\infty - \alpha)] - 1$, где α_∞ – потенциально достижимая степень конверсии ОМУ, $\alpha_\infty - \alpha$ – кинетическая функция псевдопервого порядка. Точность определения значений $E_{\text{эфф}}$ составляла ± 10 кДж/моль.

Скорость процесса термического растворения углей в случае линейного повышения температуры реакционной смеси может быть описана дифференциальным уравнением первого порядка [15]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{K_{\text{OMU}}}{q} (\alpha_\infty - \alpha),$$

здесь

$K_{\text{OMU}} = K_0 \text{ ому} \exp(E_{\text{эфф}}/RT)$ – эффективная константа скорости процесса; α – степень конверсии, выраженная в массовых процентах от исходной ОМУ; q – скорость нагрева, град/мин. Эффективную энергию активации процесса термического растворения определяли методом наименьших квадратов из аррениусской зависимости:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{1}{(\alpha_\infty - \alpha)} \right) = \\ = \ln \frac{K_0 \text{ ому}}{q} - \frac{E_{\text{эфф}}}{RT}.$$

Термическое растворение углей разной степени углефикации преследовало цель получения сравнительных характеристик их реакционной способности и состава образующихся жидких продуктов для последующей оценки изменения свойств углей при их озонировании, механоактивации и облучении потоком ускоренных

электронов.

Для всех образцов зависимость степени конверсии от температуры имеет характерную для неизотермического метода форму, асимптотически приближаясь к предельному значению α_∞ . Зависимости выходов асфальтенов, смол и масел от степени конверсии имеют прямолинейный характер (рис. 1).

Результаты термического растворения углей показали (рис. 2), что с ростом степени их метаморфизма максимальная степень конверсии ОМУ и выход газов уменьшаются, доля асфальтенов в жидким продуктах увеличивается, соотношение смол и масел изменяется незначительно, эффективная энергия активации процесса возрастает в интервале 100–150 кДж/моль.

Анализ изменения группового состава продуктов термического растворения свидетельствует, что прирост степени конверсии бурых углей в значительной мере обусловлен процессами газообразования. В связи с чем с практической точки зрения достаточно эффективным может быть термическое растворение переходных марок бурых и низкометаморфизованных каменных углей (БД, Д, ДГ) – при этом некоторое снижение общей конверсии этих углей

компенсируется меньшим выходом газов. Для получения высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых фракций, типа каменноугольного пека, перспективны также угли средней стадии метаморфизма (ГЖ, Ж). Использование более метаморфизованных углей (К, ОС и т.д.) не рационально из-за сравнительно низких степеней конверсии их в жидкие продукты.

Полученные результаты принципиально отражают общие тенденции углеобразательного процесса, а также свидетельствуют о том, что процессы углефикации сопровождаются дифференциацией структуры ОМУ, когда часть высокомолекулярных фрагментов образует высококонденсированные кластеры, нерастворимые в органических растворителях и являющиеся при оживлении зародышами углеродного остатка, а фрагменты с меньшей молекулярной массой представляют «потенциально растворимую» часть – источник образования жидких продуктов. При этом структура и состав фрагментов «потенциально растворимой» части ОМУ также претерпевают закономерные изменения в ряду метаморфизма, обусловленные отрывом боковых заместителей, циклизацией и увеличением степени

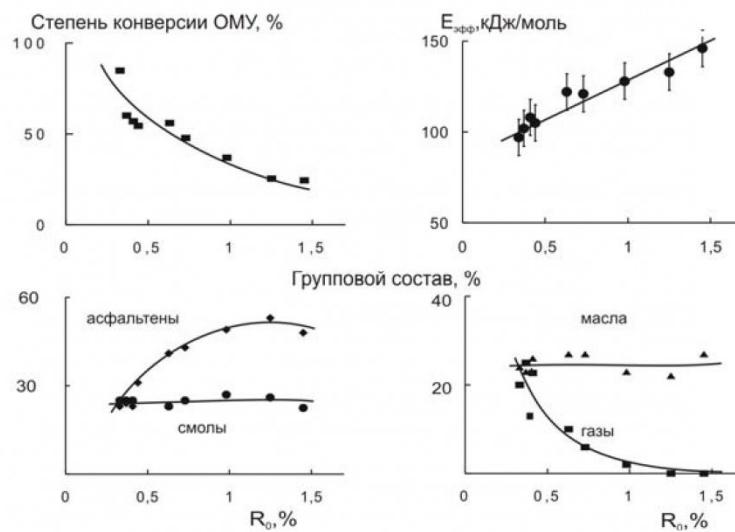


Рис. 2. Изменение максимальной степени конверсии, эффективной энергии активации и группового состава продуктов термического растворения углей разной степени метаморфизма в тетралине

ароматичности.

Озонирование углей. Окислительные процессы приводят к изменению количества кислородсодержащих групп, оказывая влияние на свойства углей, в том числе и на процесс их термического растворения. Анализ графических зависимостей (рис. 3) скорости термического растворения озонированных углей от температуры показывает наличие двух независимых последовательных этапов процесса: сначала происходит термическое растворение активированного озоном органического вещества, затем – части угля, не подвергшейся воздействию. Данные результаты подтверждают гетерогенный характер процесса озонирования углей, т.е. действию озона подвергается только внешняя поверхность макромолекулярных ассоциатов органического вещества без затрагивания внутреннего объема.

Доля озонированной части ОМУ уменьшается в ряду метаморфизма с ~15 до 5%, при аномально высоком значении для угля Ж (~20%). Величина эффективной энергии активации процесса термического растворения озонированной части ОМУ уменьшается в среднем на 20–50 кДж/моль, причем для всех образцов каменных углей остается примерно одинаковой (рис. 4). Это свидетельствует о том, что в структуре этих углей, несмотря на различия их химического состава, в результате озонирования образуются одинаковые типы связей ОМУ. В жидкких продуктах термического растворения озонированных углей марок Б, Д, Г и ОС уменьшается количество асфальтенов (рис. 4) и мало изменяется у среднеметаморфизованных (Ж, К).

Таким образом, стимулирующее действие озонирования на процесс термического растворения гумусовых углей может быть объяснено несколькими факторами, приводящими к формированию менее прочной

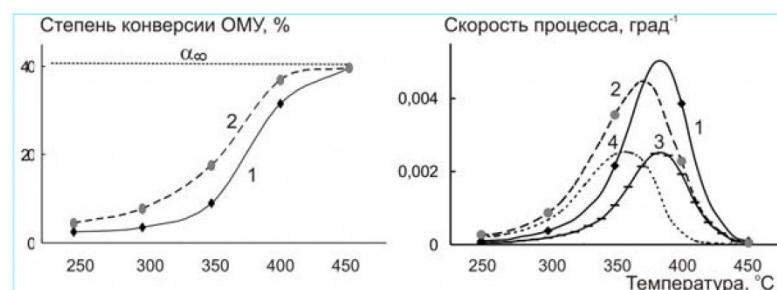


Рис. 3. Зависимость степени конверсии и скорости процесса термического растворения исходного (1) и озонированного (2) угля марки Ж от температуры (6): сумма (2) скоростей термического растворения активированного озоном (4) и исходного органического вещества (3)

структуры озонированной части ОМУ.

Во-первых, озонолитической деструкцией валентных связей внутри крупных макромолекулярных фрагментов, что проявляется в уменьшении выхода асфальтенов, снижении их молекулярной массы и увеличении количества низкомолекулярных экстрагируемых веществ.

Во-вторых, преобразованием в составе ОМУ низко- и среднеметаморфизованных углей под действием озона активных функциональных О-групп в неактивные и, соответственно, снижением энергии ЭДА взаимодействий.

В структуре более метаморфизованных (ОС) углей, определяемой в большей степени

ни энергией дисперсионных взаимодействий, озонолитические преобразования, помимо отрыва периферийных фрагментов, сопровождающего увеличением выхода экстрагируемых продуктов, могут быть обусловлены уменьшением областей полисопряжения при разрушении крупных полиароматических блоков за счет реакций электрофильного присоединения озона с разрывом π -связей «торцевых» колец. Образующиеся при этом кислородсодержащие группы могут неоднозначно влиять на прочность структуры ОМУ, с одной стороны, из-за стерических факторов должны снижать эффективность π - π -взаимодействий между плоскими ароматическими кластерами, с другой, увеличи-

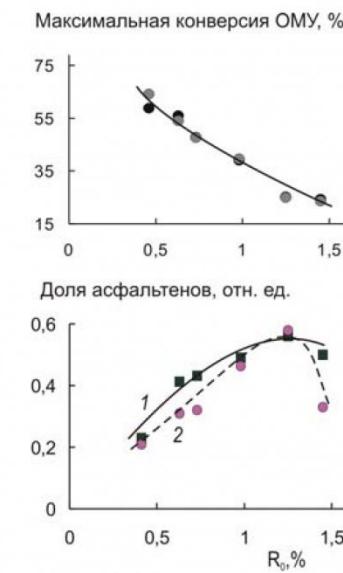
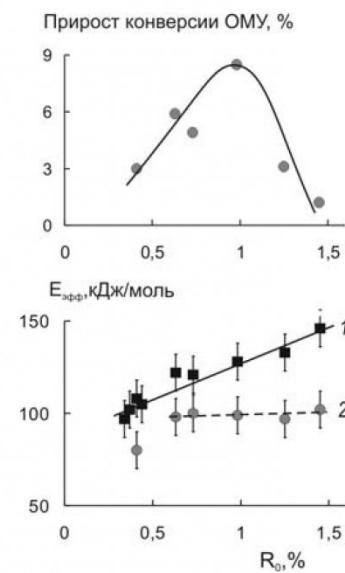


Рис. 4. Максимальная конверсия ОМУ, прирост конверсии при 350°C, доля асфальтенов в жидкких продуктах и эффективная энергия активации; исходные (1) и озонированные (2) образцы



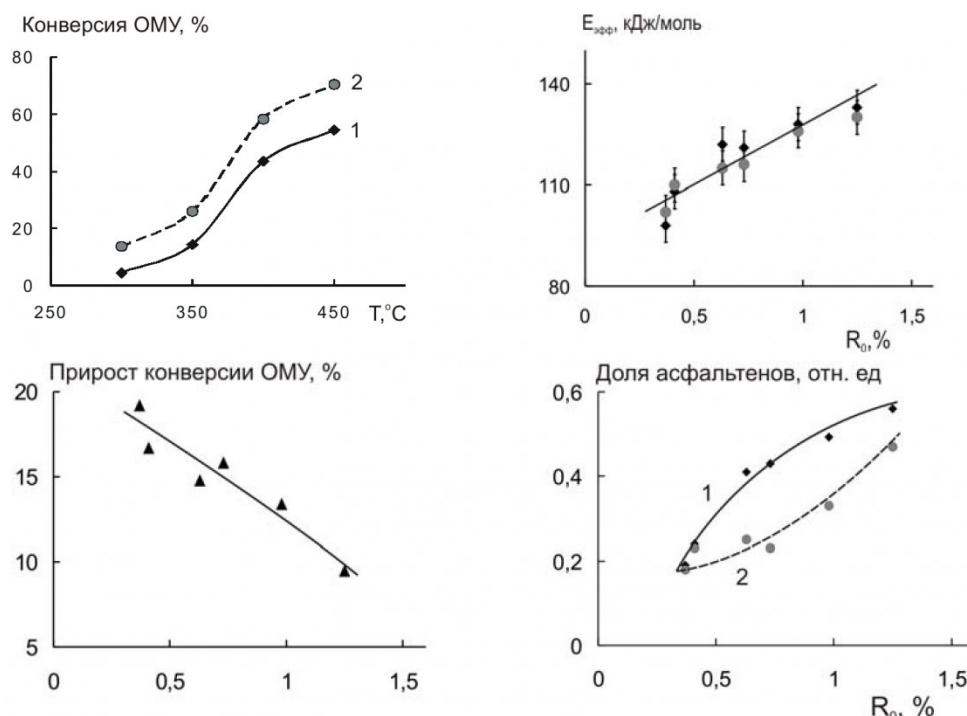


Рис. 5. Степень конверсии бурого угля ($R_0=0.41\%$), прирост конверсии, содержание асфальтенов в жидким продуктах и эффективная энергия активации процесса термического растворения исходных (1) и механоактивированных (2) гумусовых углей

вать вклад ЭДА взаимодействий за счет большего числа водородных связей.

Таким образом, озонирование углей способствует снижению температуры основного разложения органического вещества вследствие насыщения

его кислородом и позволяет реализовать процесс оживления в более мягких условиях.

Механоактивационная обработка углей в среде Н-донорного растворителя. В сравнении с результатами термического растворения исход-

ных углей степень конверсии механоактивированных образцов повышается в среднем на 10-20% во всем температурном интервале. Максимальный прирост степени конверсии наблюдается для углей марок Б, Д и Г, с ростом стадии метаморфизма

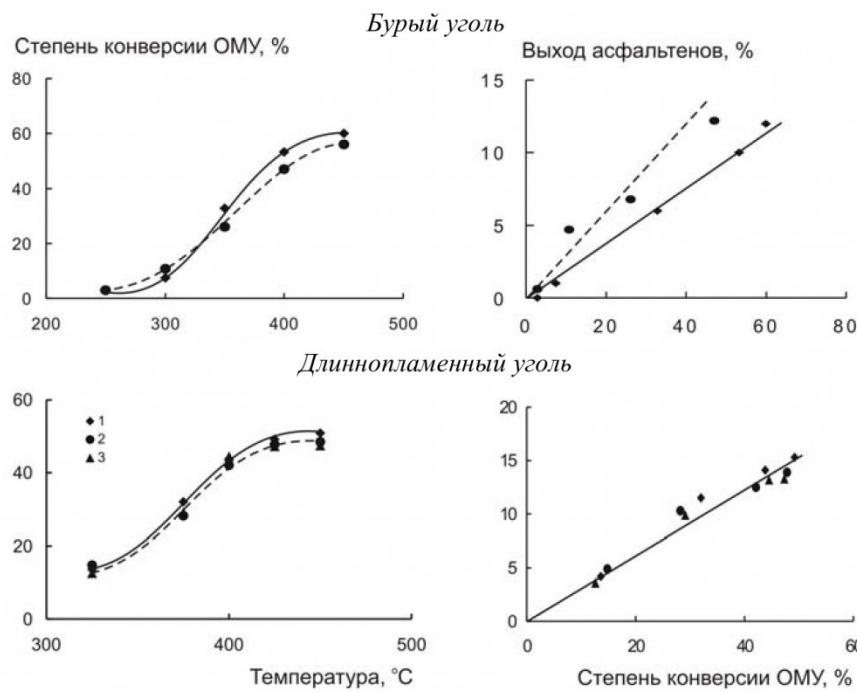


Рис. 6. Степени конверсии и выход асфальтенов исходных (1) и облученных дозой 50 Мрад (2) и 200 (3) Мрад бурого и длиннопламенного углей

его величина снижается (рис. 5). Одновременно с увеличением конечной степени конверсии углей при их термическом растворении после механообработки наблюдается изменение группового состава жидких продуктов – уменьшается доля асфальтенов (рис. 5), что свидетельствует о глубоких деструктивных процессах происходящих в угольных макромолекулах при интенсивном механическом воздействии. В составе асфальтенов возрастает содержание водорода. Эффективная энергия активации механизированных образцов в жидкие продукты изменяется незначительно (в пределах точности определения) по сравнению с исходными углями. Это свидетельствует о том, что, несмотря на преобразование структуры органического вещества углей, термолиз в процессе термического растворения подвергаются близкие по прочности типы связей.

Таким образом, при механоактивации гумусовых углей в среде Н-донорного растворителя одновременно с разрушением пористой и надмолекулярной структуры и образованием дополнительного количества растворимых низкомолекулярных продуктов формируется более обогащенная водородом структура ОМУ, обеспечивающая снижение вклада процессов коксообразования при термическом растворении. Эффективность механохимической активации снижается с ростом степени метаморфизма углей.

Результаты термического растворения модифицированных углей демонстрируют, что рассчитываемая из неизотермических данных эффективная энергия активации процесса, несмотря на свою эмпирическую природу, обусловленную сложностью химической структуры ОМУ, является весьма чувствительной характеристикой изменения их реакционной способности, а озонирование и механохимическая активация гумусовых углей, формируя более реакционную структуру ОМУ, значительно стимулируют термохимические превращения и могут быть использованы в качестве дополнительных технологических стадий для интенсификации процесса термического растворения.

Облучение углей ускоренными электронами. Полученные результаты свидетельствуют, что эффекты ионизирующего воздействия ускоренных электронов определяются условиями облучения и стадией метаморфизма угля. Средне- и высокометаморфизованные угли относительно устойчивы к облучению: их состав, способность к набуханию и выход экстрактов мало изменяются при облучении дозами до 200 Мрад. Это может быть связано с тем, что основу органической массы этих углей составляют преимущественно поликонденсированные ароматические структуры, которые, обладая высоким сродством к электрону, способствуют затуханию радикальных и ион-радикальных реакций.

Низкометаморфизованные угли с большим количеством функциональных групп и алифатических цепей легко подвергаются радиационно-химическим превращениям. При дозах 200 Мрад и температурах 200-250°C выход газообразных продуктов из углей Б и Д достигал 5-15%, в составе УВ преобладали налканы. При дозах 10-50 Мрад и температурах 60-70°C образование летучих продуктов было незначительно, и представлены они неуглеводородными компонентами.

Происходящие радиационно-химические превращения исследованных углей не оказали положительного влияния на их способность к термическому растворению. Степень конверсии бурого и длиннопламенного углей при дозах 10-50 Мрад уменьшается по сравнению с исходными, в составе жидких продуктов увеличивается доля асфальтенов (рис. 6).

По-видимому, радиолитическая деструкция ОМУ и удаление функциональных О-содержащих групп и алифатических мостиков в виде летучих продуктов одновременно сопровождаются укрупнением и упрочнением самих структурных фрагментов макромолекул ОМУ за счет меж- и внутримолекулярной рекомбинации образующихся радикалов, что приводит к снижению количества «потенциально растворимой» части ОМУ, проявляющееся в уменьшении степени конверсии облученных углей при их термическом растворе-

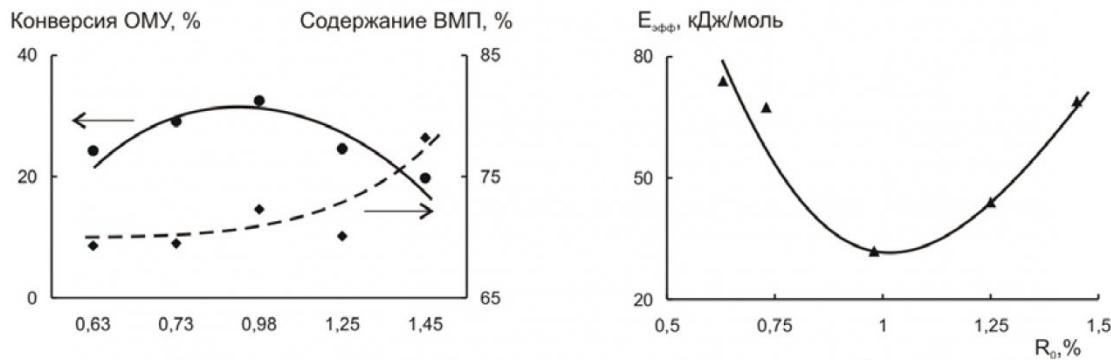


Рис. 7. Степень конверсии ОМУ, содержание преасфальтенов и асфальтенов (ВМП) в жидких продуктах, эффективная энергия активации процесса высокотемпературной проточной экстракции бензолом

ний.

Таким образом, данный способ модификации, приводящий к появлению дополнительных сшивок между макромолекулярными фрагментами ОМУ, может быть рекомендован для стимулирования процессов получения из низкометаморфизованных углей углеродистых материалов (восстановителей, адсорбентов и т.д.).

Высокотемпературная проточная экстракция. Экстракция растворителями, находящимися в суперкритических условиях, с одной стороны,ходит широкое применение в геохимии для изучения химического состава органического вещества осадочных пород и оценки его нефтегенерационного потенциала, с другой, разви-

вается как первая стадия новых технологий ожигания углей.

Максимальная степень конверсии в условиях высокотемпературной проточной экстракции углей наблюдается на средней стадии метаморфизма и практически не отличается от термического растворения. У низкометаморфизованных углей выход жидких продуктов значительно ниже вследствие большего вклада процессов газо- и коксообразования. Особенностью высокотемпературной экстракции бензолом углей является извлечение в растворенном виде преасфальтенов, которые при обычных условиях в бензole нерастворимы. Содержание в жидких продуктах асфальтенов и преасфальтенов (ВМП) составляет 70-80% и незначитель-

но увеличивается с ростом степени метаморфизма. Значения $E_{\text{эфф}}$ процесса изменяются в пределах 30-80 кДж/моль с минимумом на средней стадии метаморфизма углей (рис. 7), отражая экстремальный характер многих свойств этих углей.

Преобладание в продуктах высокотемпературной проточной экстракции углей преасфальтенов и асфальтенов позволяет рассматривать данный процесс как основу новых технологий получения из углей средней стадии метаморфизма высокомолекулярного, беззолевого экстракта (аналога каменноугольного пека) – сырья для производства углеграфитовых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Krevelen B.D. Coal. Typology-Chemistry-Physics-Constitution* – Amsterdam: Elsevier, 1981. 302 p.
2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Г.Г. Теоретические основы химии угля – М.: Изд-во МГГУ, 2003. 556 с.
3. Щадов М.И., Артемьев В.Б., Щадов В.М., Гагарин С.Г., Еремин И.В., Климов С.А., Лисуренко А.В., Нецевтаев А.Г. Природный потенциал ископаемых углей. Рациональное использование их органического вещества – М.: Недра коммюникешнс, 2000. 839 с.
4. Русьнянова Н.Д. Углехимия. – М.: Наука, 2003. 316 с.
5. Химические вещества из угля / Под ред. Фальбе Ю. – М.: Химия, 1980. 616 с.
6. Химия и переработка угля / Под ред. Липовича В.Г. – М.: Химия, 1988. 336 с.
7. Уайтхерст Д.Д., Митчел Т.О., Фаркаши М. Ожигание угля – М.: Химия, 1986. 256 с.
8. Шейндин А.Е., Калечиц И.В., Липович В.Г. // Химия твердого топлива. 1986. №2. С. 3-13.
9. Смуткина З.С., Секриеру В.И., Кричко И.Б., Скрипченко Г.Б. // Химия твердого топлива. 1983. №1. С.37-41.
- 10.Хренкова Т.М., Голденко Н.Л., Зимиша Е.С. // Химия твердого топлива. 1986. №1. С.82-84.
- 11.Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Камьянов В.Ф. // Химия твердого топлива. 2002. №1. С.32-39.
- 12.Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федяева О.Н., Кухаренко О.А. // Химия твердого топлива. 2002. №6. С.11-18.
- 13.Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федорова Н.И. // Химия твердого топлива. 2005. №2. С.32-38.
- 14.Современные методы исследования нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 15.Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел – М.: Мир, 1983. 360 с.

□ Автор статьи:

Патраков
Юрий Федорович
-канд. техн.наук, доц., зав. лаб. химии
и химической технологии углей Ин-
ститута угля и углехимии СО РАН