

УДК 536.714+536.764

КОНВЕРСИЯ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

М.Р. ПРЕДТЕЧЕНСКИЙ, М.В. ПУХОВОЙ, А.Н. СМАЛЬ, А.О. УУЕМАА

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

Проведено исследование конверсии углей разной степени метаморфизма в сверхкритической воде (СКВ) в изохорических условиях при температурах 380–800 °С. При конверсии в СКВ добавлялась муравьиная кислота, увеличивающая гидрирующие свойства медиума. Результаты конверсии сравнены с результатами пиролиза при тех же температурах. Установлено, что степень конверсии в СКВ выше, чем при пиролизе, примерно на 10–15 %. Добавка муравьиной кислоты увеличивает степень конверсии. В результате обработки в СКВ практически не выделяется жидких органических веществ. В то же время, в результате растворения органической массы углей в смеси СКВ и муравьиной кислоты наблюдается образование агломератов, прочность которых соизмерима с прочностью кускового угля.

ВВЕДЕНИЕ

Истощение мировых запасов природных энергетических ресурсов стимулирует развитие научно-исследовательских работ по разработке новых нетрадиционных методов их переработки. Нетрадиционные методы переработки угля можно отнести к двум группам. В основу процессов первой группы положены известные классические методы переработки угля, такие как пиролиз и газификация, претерпевшие значительные изменения благодаря применению современных научных знаний и технологических приемов. Ко второй группе процессов отнесены принципиально новые направления, одним из которых является сверхкритическое ожижение.

Суть процесса сверхкритического ожижения основана на эффекте существенного изменения растворимости твердых и жидких веществ в сверхкритических флюидах. Установлено, что температура, давление, плотность, диэлектрическая постоянная и вязкость растворителей в сверхкритическом состоянии оказывают большое влияние на их растворяющую способность [1, 2]. Также нельзя упускать из виду, что вещество в сверхкритическом состоянии не просто хороший растворитель, но и среда для химических реакций, которой можно управлять, задавая ее параметры (давление, температуру, плотность).

Анализ литературных данных показывает, что в процессах сверхкритического растворения угля наиболее эффективными должны быть соединения, которые наряду с высокими экстракционными свойствами одновременно являются донорами водорода. В работе [3] авторы отмечают, что выход продуктов при экстракции в сверхкритических условиях возрастает с ростом отношения Н:С в исходных углях, при добавлении к растворителю доноров водорода или при повышении донорной способности самого растворителя, и, наконец, при повышении температуры

и давления самого процесса. В то же время, авторы считают, что проведение процесса с одновременным пропуском водорода и в присутствии катализаторов заметного эффекта не дает.

Большое внимание в качестве реакционной среды для процессов ожижения угля уделяется воде (критические параметры: $T_c = 647$ К, $P_c = 22,1$ МПа). Физико-химические свойства сверхкритической воды (далее СКВ) обеспечивают эффективность этого процесса (неограниченную растворимость органических соединений, газофазность химических реакций, простоту отделения минеральной части), а низкая температура (<1000 К) препятствует образованию вредных окислов NO_x и SO_x . Кроме того, диссоциирующая в сверхкритическом состоянии вода служит эффективным донором водорода, приводя к гидрированию продуктов [4].

Выше критической точки такие параметры СКВ, как плотность, диэлектрическая проницаемость, константа ионной диссоциации изменяются на порядки при изменении температуры и давления, вызывая изменение механизмов и кинетики реакций в СКВ. Резкое уменьшение в сверхкритической воде константы ионной диссоциации приводит к смене ионного механизма реакций на свободно-радикальный [5, 6]. При этом основными продуктами конверсии углеводородов в СКВ становятся слабо- и неполярные вещества: метан, этан, бензол, водород и оксиды углерода [7, 8].

В работах [9, 10] предлагается в качестве среды для реакций использовать смеси фенол + СКВ и $\text{HCOOH} + \text{СКВ}$ соответственно. Авторами были проведены эксперименты по ожижению угля при постоянном давлении 35 МПа и температурах 380 и 400 °С с вариацией плотности в пределах $0,1 \div 0,5$ г/см³. Было отмечено, что экстракционная способность улучшается с ростом плотности СКВ, а также сильно зависит от массового соотношения компонентов смеси. Были определены оптимальные соотношения компонентов реакционной среды — вода/фенол = 1/9, вода / HCOOH = 10/1.

Ископаемые угли представляют собой природные полимеры, состав и структура которых меняется от возраста угля. Угли отличаются большим разнообразием в химическом составе. Органическая масса угля (ОМУ) содержит от 50 до 98 % углерода, от 1,5 до 6 % водорода и от 0 до 25 % кислорода [11]. Кроме этих основных элементов в органической массе содержатся также небольшие количества азота и серы. Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, а так же различных функциональных групп, и сильно зависит от степени метаморфизма угля.

Анализ результатов конверсии угля в СКВ необходимо проводить в сравнении с уже существующими методами обработки угля, такими как пиролиз или газификация. Эти процессы основаны на нагревании углей без доступа воздуха с целью их термической деструкции. При этом протекают две основные группы химических реакций: деполимеризации органической массы угля с образованием органических молекул с меньшей молекулярной массой и реакции вторичных превращений образующихся продуктов (конденсации, полимеризации, ароматизации и другие). Обе группы реакций протекают последовательно и параллельно.

подавляющее большинство статей по ожижению угля в СКВ используют изобарические условия при проведении реакций. В статьях не уделяется внимание метаморфозам твердой части угольного остатка и сравнению с результатами пиролиза. Целью настоящей работы является сравнительное исследование конверсии угля в сверхкритической воде при изохорических условиях, пиролиза при различных температурах и анализ получившихся продуктов (стабильных жидких и газообразных продуктов и твердого остатка).

Таблица 1

Состав углей

Уголь	Содержание золы, %	Содержание, % от органической массы		
		С	Н	О
А	4,2	96,3	2,6	1,1
Ж + К	7,6	88,5	5,6	4,4
ОЖ	15,0	76,8	5,2	12,3
ДСШ	3,2	73,7	5,0	12,1

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовался уголь разной степени метаморфизма. А именно: антрацит — А, коксующаяся шихта — Ж + К, окисленный жирный — ОЖ, и длиннопламенный — ДСШ. Угли расположены в порядке уменьшения степени метаморфизма. Состав углей представлен в табл. 1.

Схема установки, в которой угли подвергались обработке в СКВ и пиролизу, изображена на рис. 1. Пиролиз угля 1 осуществлялся без доступа воздуха в закрытом бюксе 2, соединенном с конденсатором 4. Температура конденсатора поддерживалась равной 18° С. Обработка в СКВ осуществлялась в бюксе 2 из нержавеющей стали объемом 70 см³, герметизируемом медным уплотнением.

Бюкс и при обработке в СКВ и при пиролизе помещался в термостабилизируемую печь 3. Рабочий диапазон температур, обеспечиваемый печью, — 100–1000 °С. Точность поддержания установленной температуры не хуже ± 2 °С.

Уголь перед экспериментом сушился при температуре 105 °С и измельчался до фракции менее 80 мкм, взвешивался на лабораторных весах с точностью до 0,2 мг и помещался в бюкс. Во всех экспериментах время реакции составляло 60 мин, а рабочая температура достигалась за 30 мин.

При обработке в СКВ в бюкс заливалась вода и массовое отношение уголь/вода было 1/10. Масса угля и воды выбирались так, чтобы плотность медиума в бюксе составляла 0,3±0,4 г/см³. Кроме того, в реактор добавлялась муравьиная кислота (НСООН) класса Ч с массовым содержанием 0, 5, 10 или 20 % от массы воды.

По истечении времени выдержки система плавно приводилась к температуре 18 °С. Продукты реакции извлекались из бюкса и конденсатора, твердая часть отделялась от жидкой. Обе части взвешивались. На этом этапе определялась степень конверсии угля, т. е. какая часть его органической массы перешла в жидкую и газообразную фазу. Погрешность определения степени конверсии угля не превышала 0,4 %.

Анализ жидкой части на наличие летучих органических веществ выполнялся на кварцевой капиллярной колонке, соединенной с хромато-масс-спектрометром. Заключение о природе компонентов анализируемой пробы делались путем сравнения полученных масс-спектров с имеющейся библиотекой, содержащей более 40 000 органических веществ.

Остаток угля после эксперимента анализировался на прочность при одноосном сжатии. Для этого

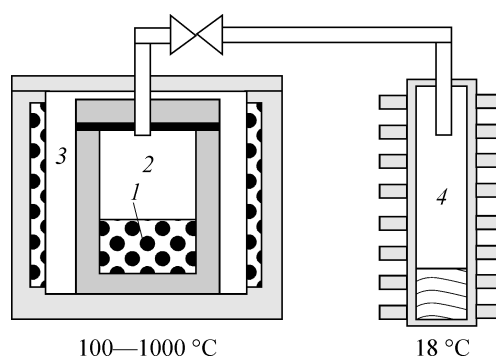


Рис. 1. Схема установки.

выбирались спекшиеся агломераты с характерными размерами от 1 до 30 мм. Агломераты шлифовались для образования двух параллельных поверхностей, далее подготовленный агломерат помещался под пресс. Пресс постепенно нагружался до разрушения агломерата. По усилию разрушения и известной площади образца определялась его прочность, как отношение приложенной силы к площади образца. Точность определения составляла $\pm 2 \text{ кг/см}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При пиролизе типичными представителями продуктов конверсии углей являются полукокс, вода, газ, содержащий углекислоту, окиси серы и азота, метан и этан, ароматические соединения, фенольные фракции, непредельные и предельные углеводороды.

В начале представим результаты по спеканию остатков угля в СКВ в сравнении с пиролизом при той же температуре. После обработки в СКВ наблюдалось спекание твердого остатка всех углей кроме антрацита. Следует заметить, что при пиролизе без доступа воздуха спекается только коксующаяся шихта Ж+К при температурах выше 750°C . Прочность спекшихся остатков была измерена при одноосном сжатии. На рис. 2–4 представлены графики измеренных прочностей спекшихся остатков в зависимости от температуры обработки в СКВ и добавки муравьиной кислоты.

Из рис. 2 видно, что прочность спекшихся остатков угля ДСШ при добавке 10 % муравьиной кислоты в СКВ максимальна и достигает величины 32 кг/см^2 , что лишь на 20 % меньше величины прочности кускового угля ДСШ. Максимум прочности наблюдается при температуре обработки около 450°C , а спекание начинается при температуре выше 400°C . При температуре выше 650°C спекания не наблюдается. Уголь ДСШ без добавки муравьиной кислоты не спекается.

Не спекаемый в принципе уголь ОЖ в присутствии муравьиной кислоты в СКВ при температурах около 600°C образует прочные агломераты. В отсутствие муравьиной кислоты при тех же условиях прочность угольных остатков существенно меньше $5\text{--}10 \text{ кг/см}^2$. Из рис. 3 видно, что в случае угля ОЖ муравьиная кислота позволяет достигать прочности в 45 кг/см^2 при добавке 10 % муравьиной кислоты в СКВ. Максимум прочности и размера остатков наблюдается при температуре 600°C . В этом случае прочность спекшихся остатков соизмерима с прочностью кускового угля ОЖ.

Из рис. 4 видно, что прочность спекшихся остатков коксующейся шихты растет с ростом температуры и имеет характерный максимум для случаев добавки муравьиной кислоты. Видно, что в отсутствие муравьиной кислоты спекание произошло только при максимальной температуре в экспериментах, а именно при 800°C .

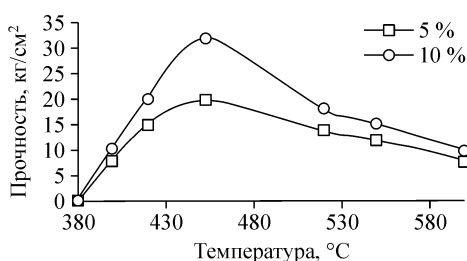


Рис. 2. Зависимость прочности спекшегося остатка угля ДСШ от температуры обработки.

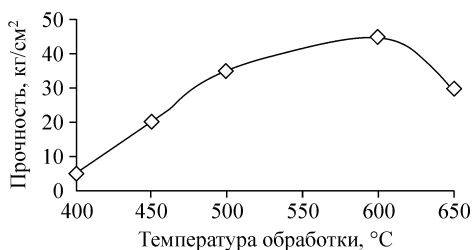
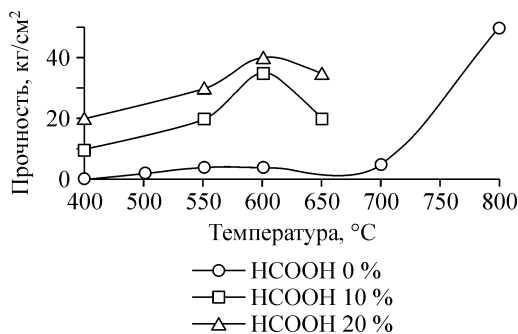


Рис. 3. Зависимость прочности спекшихся остатков угля ОЖ при добавке 10 % муравьиной кислоты в СКВ от температуры обработки.

Рис. 4. Зависимость прочности спекшихся остатков коксующейся шихты (Ж+К) от температуры обработки в СКВ.



При добавлении муравьиной кислоты спекание начинается уже при 450–500°C. Прочность остатков становится выше 15 кг/см². Прочность максимальна при 600°C и достигает величин 35 и 40 кг/см² соответственно при добавлении 10 и 20 % муравьиной кислоты. Далее она уменьшается.

Из представленных данных следует сделать вывод, что муравьиная кислота может вызывать растворение углей в СКВ и его спекание при температурах ниже 600°C. При температурах же выше 650°C муравьиная кислота очень быстро разрушается и растворения угля не происходит. В то же время антрацит практически не растворяется в СКВ даже в присутствии муравьиной кислоты.

Далее представлены выходы продуктов конверсии исследованных углей. Для сравнения в табл. 2 на примере угля ДСШ зольностью 3,0 %, подвергнутого пиролизу при 550 °C, представлены типичные выходы продуктов пиролиза. В табл. 3 представлен состав продуктов жидкой органической части пиролиза этого угля.

При конверсии в СКВ наблюдается как изменение степени конверсии углей, так и состава продуктов конверсии. На рис. 5 приведены графики конверсии угля ДСШ (в процентах от органической массы) в зависимости от температуры обработки. На графике представлены величины конверсии угля в СКВ при 0 и 10 % добавки муравьиной кислоты в СКВ. Кружочками на графике обозначены результаты конверсии при пиролизе.

На графиках видно, что с ростом температуры степень конверсии угля растет. Графики показывают, что потеря органической массы меньше при пиролизе, а при добавлении муравьиной кислоты в СКВ величина конверсии максимальна и достигает величины 56 % от исходной органической массы угля при 600 °C. Следует отметить, что относительная прибавка величины конверсии в СКВ при добавлении муравьиной кислоты наибольшая при температурах около 450 °C. По-видимому, это связано, с гидрированием угля за счет муравьиной кислоты. Однако при температурах, больших 450 °C, кислота начинает разлагаться в СКВ, и ее гидрирующие свойства уменьшаются.

Органическая масса угля превращается в СКВ преимущественно в газ и воду. Однако кроме полукокса, газа и воды в продуктах конверсии угля в СКВ обнаружены стабильные предельные углеводороды, которые были идентифицированы

Таблица 2

Выходы продуктов пиролиза угля ДСШ при температуре 550 °C

Продукт полукоксования	Выход, %
Полукок	69,0
Вода	5,5
Горючий газ	8,0
Ароматические и полиароматические соединения	1,6
Фенольные фракции	5,0
Непредельные углеводороды с двойной связью	3,8
Предельные углеводороды	7,1

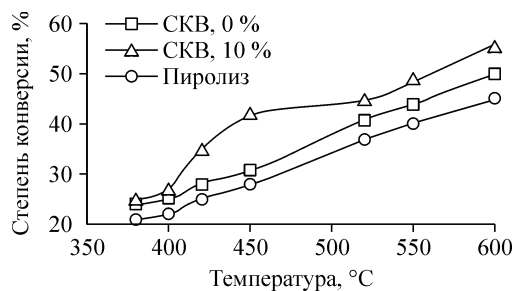
Таблица 3

Состав жидких органических продуктов пиролиза угля ДСШ при температуре 550 °С

№	Название соединения	Химическая формула	Весовое содержание в жидкой части, %
1	Толуол	C_7H_8	1,16
2	Ксилолы	C_8H_{10}	0,84
3	Фенол	C_6H_6O	14,97
4	Метилфенолы	C_7H_8O	18,45
5	Диметилфенолы	$C_8H_{10}O$	7,75
6	Триметилфенолы	$C_9H_{12}O$	2,64
7	Тридецен	$C_{13}H_{26}$	1,42
8	Тридекан	$C_{13}H_{28}$	1,37
9	Тетрадецен	$C_{14}H_{28}$	1,16
10	Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	1,37
11	Пентадецен	$C_{15}H_{30}$	1,05
12	Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	1,58
13	Гексадецен	$C_{16}H_{32}$	1,27
14	Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	4,01
15	Гептадецен	$C_{17}H_{34}$	1,37
16	Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	2,32
17	Октадецен	$C_{18}H_{36}$	1,48
18	Октадекан	$C_{18}H_{38}$	2,74
19	Нонадецен	$C_{19}H_{38}$	1,69
20	Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	3,43
21	Эйкозен	$C_{20}H_{40}$	1,58
22	Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	3,95
23	Генейкозен	$C_{21}H_{42}$	1,90
24	Генейкозан	$C_{21}H_{44}$	4,38
25	Докозен	$C_{22}H_{44}$	1,79
26	Докозан	$C_{22}H_{46}$	3,48
27	Трикозен	$C_{23}H_{46}$	1,58
28	Трикозан	$C_{23}H_{48}$	4,90
29	Тетракозен	$C_{24}H_{50}$	0,74
30	Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	1,69
31	Пентакозен	$C_{25}H_{50}$	0,47
32	Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	1,48

с помощью хромато-масс-спектрометрии. На рис. 6 приведены зависимости выхода экстрагированных в СКВ из угля ДСШ предельных углеводородов в зависимости от температуры.

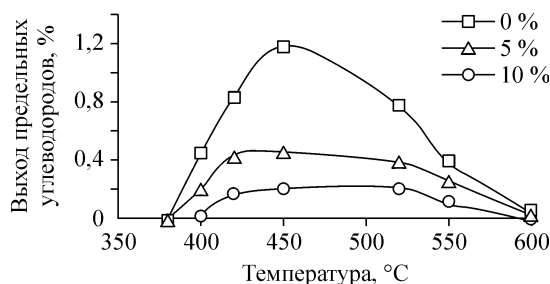
На графике видно, что выход предельных углеводородов выше в экспериментах, проводимых без добавления муравьиной кислоты. Выход углеводородов начинается при температуре выше 380°С и прекращается при температурах, выше 600°С. В табл. 4 приведены названия идентифицированных веществ, экстрагированных из органической массы угля ДСШ с указанием химической формулы и их молярной массы.



Следует отметить, что при пиролизе тенденция выхода жидких органических веществ иная. Начиная с 380°С их выход неуклонно

Рис. 5. Величина конверсии угля ДСШ в зависимости от температуры обработки.

Рис. 6. Выход предельных углеводородов при обработке угля ДСШ в СКВ в зависимости от температуры.



растет. Например, выход предельных углеводородов составляет: при температуре 450°C — 3,8 %, при 553°C — 7,2 %, при 600°C — 8,6 %, что в разы больше, чем при конверсии в СКВ.

Таким образом, в отличие от пиролиза, степень конверсии в СКВ выше, при этом практически не образуется жидких органических веществ. Исключение составляет выделение предельных углеводородов с содержанием углерода больше 16 атомов при температуре ниже 600°C. Присутствие муравьиной кислоты увеличивает величину конверсии в СКВ, но при этом уменьшается выход жидких углеводородов. Этот эффект наиболее заметен при 450 °C с добавлением 10 % муравьиной кислоты.

В табл. 5 представлены результаты экспериментов по конверсии окисленного угля ОЖ зольностью 15,0 %. В столбцах указаны температуры обработки, плотности СКВ в соответствующих экспериментах, добавка муравьиной кислоты в СКВ в процентах от массы воды и две колонки, характеризующие степени конверсии угля. В первой из них представлена степень конверсии в СКВ, во второй — степень конверсии при пиролизе.

Таблица 4
Состав соединений, обнаруженных в жидкой летучей части продуктов конверсии угля ДСШ

Название соединения	Химическая формула	Молекулярный вес
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	240
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	254
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	268
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	282
Генейкозан	$C_{21}H_{44}$	296
Докозан	$C_{22}H_{46}$	310
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	324
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	338
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	352
Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	366

Таблица 5
Уголь ОЖ, зольность 15,0 %

Температура, °C	Плотность, г/см ³	Присутствие HCO-ОН в СКВ, %	Степень конверсии в СКВ, %	Степень конверсии при пиролизе, %
450	0,38	0	25	23
450	0,38	10	27	
500	0,34	0	26	24
500	0,34	10	28	
600	0,34	0	28	26
600	0,34	10	31	
650	0,3	0	31	28
650	0,3	10	34	

Из таблицы становится понятно, что степень конверсии угля ОЖ при пиролизе примерно на 10 % меньше, чем при конверсии в СКВ. При добавке муравьиной кислоты в СКВ степень конверсии органической массы угля ОЖ увеличивается примерно на 10 %. Следует отметить, что, в отличие от пиролиза, при конверсии в СКВ совсем не выделяется жидких органических веществ.

В табл. 6 представлены результаты экспериментов по конверсии коксующейся шихты Ж+К зольностью 7,6 %. Таблица построена аналогично предыдущей. Были проведены эксперименты при добавлении 0, 10 и 20 % муравьиной кислоты в СКВ от массы воды. При добавлении муравьиной кислоты наблюдается увеличение конверсии угля примерно на 10 % на каждые 10 процентов муравьиной кислоты. В то же время конверсия при пиролизе примерно на 10–15 % меньше, чем в СКВ. По-видимому, увеличение степени конверсии при обработке в СКВ связано с гидрогенизацией, а за счет разложения муравьиной кислоты в СКВ гидрогенизация возрастает, степень конверсии увеличивается.

Летучих органических веществ в жидкой части продуктов конверсии в СКВ обнаружено не было. Таким образом, органическая часть угля конверсировалась в газ.

В табл. 7 представлены данные по экспериментам с антрацитом. Из таблицы видно, что с антрацитом при данных условиях практически ничего не происходит. Только при температуре 750°C в СКВ от 2,1 до 2,4 % органической массы угля превращается в газ. Конверсия угля больше при добавке муравьиной кислоты. В то же время при пиролизе при этой же температуре степень конверсии составляет 1,8 %. Следует отметить, что при обработке в СКВ все продукты конверсии представляют собой газ.

Таблица 6

Коксующаяся шихта Ж+К, зольность 7,6 %

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Присутствие НСО-ОН в СКВ, %	Степень конверсии в СКВ, %	Степень конверсии при пиролизе, %
450	0,32	0	24	21
450	0,32	10	26	
500	0,34	0	25	22
550	0,3	0	26	23
550	0,3	10	29	
550	0,3	20	31	
600	0,3	0	28	25
600	0,3	10	31	
600	0,32	20	34	
650	0,32	0	30	27
650	0,32	10	34	
800	0,09	0	36	32

Таблица 7

Конверсия антрацита

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Присутствие НСО-ОН в СКВ, %	Степень конверсии в СКВ, %	Степень конверсии при пиролизе, %
450	0,38	10	0	0
450	0,38	0		
500	0,34	10		
500	0,34	0		
600	0,34	10		
600	0,34	0		
750	0,09	0	2,1 %	1,8
750	0,09	10	2,4 %	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что конверсия ОМУ в СКВ растет с уменьшением степени метаморфизма угля в направлении от антрацита к углю ДСШ. Объясняется это тем, что содержание водорода и гетероатомов минимально в антраците и максимально в ДСШ. Эта тенденция аналогична тенденции при обычном пиролизе в температурном диапазоне от 400 до 1100°C. Степень конверсии в СКВ увеличивается с ростом температуры. Именно наличие этих атомов и обеспечивает газификацию и образование летучих органических соединений (с температурой кипения ниже 400°C) в данном температурном интервале.

Однако степень конверсии в СКВ выше при той же самой температуре обработки для всех исследованных углей. Данный факт говорит о том, что в сверхкритической воде возможны процессы гидрирования и окисления, приводящие к относительно небольшому увеличению конверсии углей в основном в газообразные продукты.

Существенное различие с продуктами пиролиза наблюдается в плане выделения летучих органических соединений. Так например, при пиролизе угля ДСШ в температурном интервале от 400 до 750°C примерно 60 % продуктов конверсии составляют фенолы, непредельные углеводороды, циклические соединения и предельные углеводороды; примерно 15–20 % газы, остальное вода.

При обработке угля ДСШ в СКВ подавляющую часть продуктов реакции составляют газы. И только около 1 % составляют предельные углеводороды. Таким образом, в результате растворения угля в СКВ и его гидрирования и окисления, разрушение слабых связей приводит к образованию стабильных в СКВ газов, а вторичного образования жидких углеводородов практически не происходит. Поэтому выход предельных углеводородов выше без добавления в СКВ муравьиной кислоты. По-видимому, кислота способствует преобразованию угольной массы в газ, минуя стадию образования тяжелых стабильных предельных углеводородов, обнаруженных в экспериментах. Известно, что они образуются при деструкции слабых связей и стабилизации осколков термодеструкции.

Однако при добавке муравьиной кислоты в СКВ степень конверсии всех углей растет. Особенно это заметно на угле ДСШ, где она выросла в 1,5–2 раза по сравнению с обработкой в СКВ без добавки муравьиной кислоты. Это может быть объяснено активным процессом гидрирования (НСООН — донор водорода), который способствует деструкции угля, разрывая двойные и тройные связи.

Коксующаяся шихта Ж+К, спекающаяся только при температурах выше 750°C, спекалась в прочный кусок при температуре 600°C до прочности кускового угля при добавке 20 % муравьиной кислоты и до чуть меньшей прочности при добавке 10 % той же кислоты. При повышении температуры прочность спекшихся остатков падала.

Новым результатом следует считать обнаружение спекания углей ОЖ и ДСШ, так как эти угли не образуют подвижной жидкой фазы, обеспечивающей спекаемость, в любом температурном диапазоне при обычных условиях. Спекаемость ОМУ обеспечивалась добавкой муравьиной кислоты в СКВ. При этом наблюдался оптимум температуры, при котором угольный остаток спекался в единый агломерат, обладающий прочностью, соизмеримой с прочностью соответствующих кусковых углей.

Данный результат следует, по-видимому, связывать с опубликованной в [10] гипотезой, что муравьиная кислота в СКВ создает молекулярную структуру, похожую на структуру угля, что способствует его физическому растворению. При повышении температуры растворимость растет, но вместе с тем ускоряются и процессы гидрирования и деструкции ОМУ, что и объясняет наличие температурного оптимума при спекании углей ОЖ и ДСШ.

ВЫВОДЫ

1. Исследована конверсия органической массы углей (антрацит, коксующаяся шихта Ж+К, окисленный жирный ОЖ, длиннопламенный ДСШ) в сверхкритической воде в температурном диапазоне от 420 до 800°C. Плотность СКВ варьировалась от 0,2 до 0,5 г/см³. Установлено, что степень конверсии углей в СКВ на 15–20 % выше, чем при той же температуре пиролиза.

2. Существенным отличием от результатов пиролиза является то, что ОМУ переходит в основном в газ, а не в жидкие продукты конверсии, как при обычном пиролизе. Только предельные углеводороды при температурах ниже 600°C сохраняются в продуктах конверсии наиболее низко метаморфизированного угля ДСШ в СКВ.

3. Степень конверсии в СКВ растет с повышением температуры и уменьшением степени метаморфизма угля в направлении от антрацита к ДСШ. При добавке муравьиной кислоты степень конверсии и газификации ОМУ растет примерно на 10 % при добавке каждой 10 % кислоты. Это происходит вследствие гидрирования при разложении муравьиной кислоты.

4. Установлено, что при температурах ниже 600°C в СКВ при добавлении муравьиной кислоты наблюдается спекание углей Ж+К, ОЖ и ДСШ. При пиролизе подобного явления не наблюдается. С увеличением доли муравьиной кислоты по отношению к воде прочность спекшихся остатков растет.

5. Для каждого из исследованных углей определен температурный интервал, в котором весь уголь спекается в единый агломерат с прочностью, соизмеримой с прочностью кускового угля. Данный факт следует связывать с гипотезой, что муравьиная кислота обеспечивает растворение органической массы угля в сверхкритической воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Hugh M.A., Krukonis V.J.** Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. — Boston, 1994. — 321 p.
2. **Yesodharan S.** Supercritical water oxidation: an environmentally safe method for the disposal of organic wastes // Current Science, 2002. — Vol. 82, No. 9. — P. 1101–1102.
3. **Snape S.E., Ladner W.R., Bartle K. D.** Co-lignefaction of coal and cellulose in supercritical water // Fuel. — 1985. — Vol. 64, No. 10. — 1394 p.
4. **Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А.** Пиролиз эйкозана в сверхкритической воде // Известия АН. Сер. хим. наук, 2001. — № 8. — С. 1406–1408.
5. **Tester J.W., Holgate H.R., Armellini F.J., Webley P.A., Hong G.T., Barner H.E.** Supercritical Water Oxidation Technology. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III // ACS Symposium Series, 518. — 1993. — P. 35–76.
6. **Tedder D.W., Pohland F.G.** Explosives in Process Water Oxidation // American Chemical Society, Washington, DC. — 1993. — 35 p.
7. **Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А.** Окисление нафталина в сверхкритической воде // Изв. АН Сер. хим. наук. — 2001. — № 8. — С. 1406–1408.
8. **Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А.** Газификация тяжелых нефтяных остатков в сверхкритической воде // Химия нефти и газа, Т. 2. — Томск: STT, 2000. — С. 511–515.
9. **Adschiri T., Sato T., Shibuichi H., et al.** Extraction of Jaiheiyo coal with supercritical water-phenol mixtures // Fuel. — 2000. — Vol. 79. — P. 243–248.
10. **Aida T. M., Sato T., Sekiguchi G., et al.** Extraction of Jaiheiyo coal with supercritical water-HCOOH mixtures // Fuel. — 2002. — Vol. 81. — P. 1453–1461.
11. **Химия и переработка угля** / Под ред. В.Г. Липовича. — М.: Химия, 1988. — 336 с.

Статья поступила в редакцию 4 декабря 2006 г.