

# Углекислотное сырьё

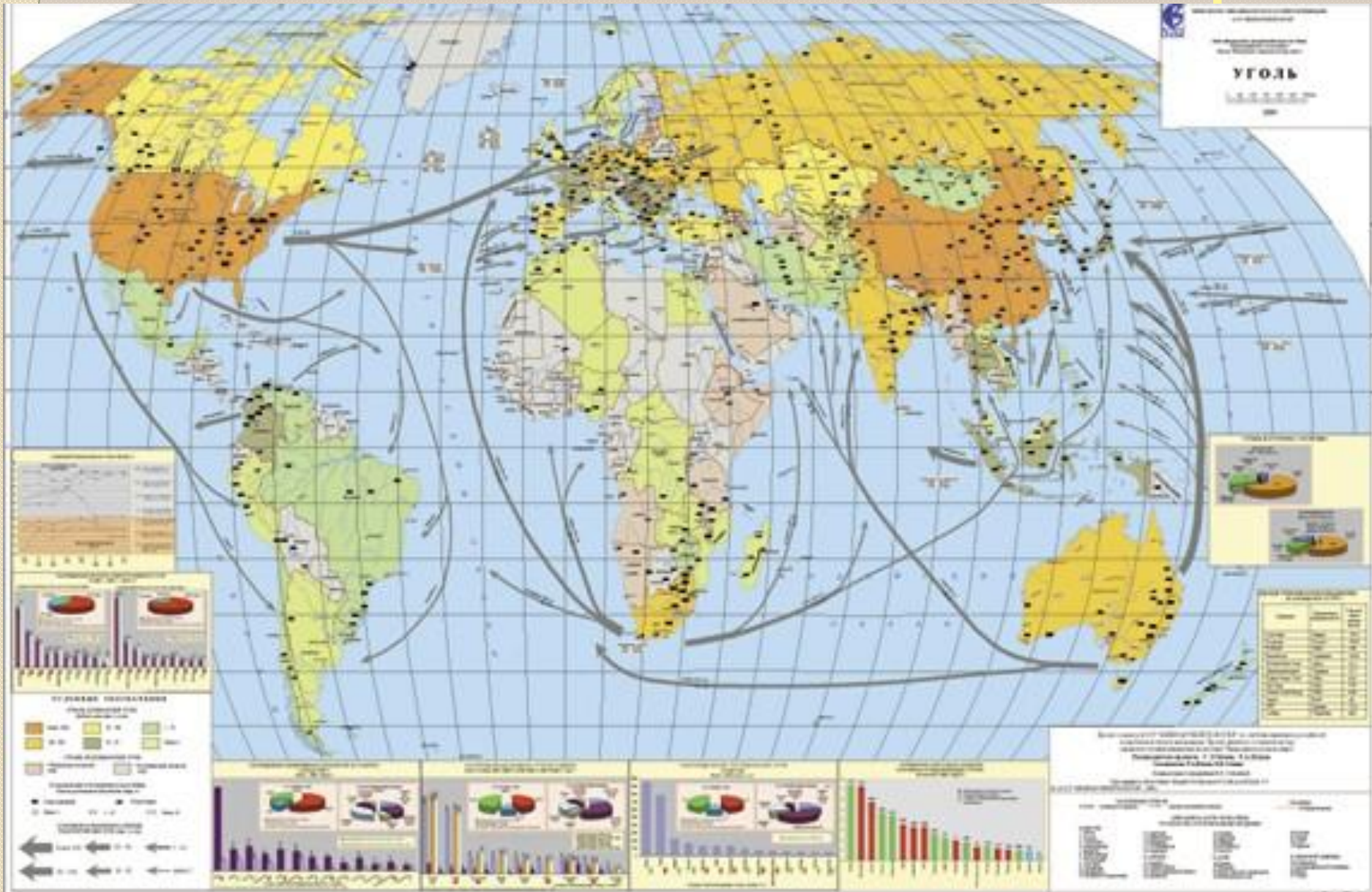
К нему относят: торф, бурые  
угли, антрацит, горючие  
сланцы – ископаемые твердые  
топлива.

# Экономическая справка

---

- По данным угледобывающих и перерабатывающих предприятий в I полугодии 2006 года в Российской Федерации добыто 152 636,5 тыс. т угля. В сравнении с соответствующим периодом 2005 года добыча возросла на 8 229,3 тыс. т (рост 5,7%), при одновременном росте добычи угля как открытым, так и подземным способом (4,5% и 8,0% соответственно).

# Уголь мира



# УГОЛЬ

---

- это остатки растений, погибших многие миллионы лет назад, гниение которых было прервано в результате прекращения доступа воздуха.
- торф,
- бурые и каменные угли,
- антрацит,
- горючие сланцы.



# Искусственными топливами являются

---

- каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученные пирогазетической переработкой различных видов природного топлива,
- брикеты и угольная пыль – продукты механической переработки твердого топлива.



# Все ископаемые твердые топлива по материалу, из которого они образовались, делятся на

---

- ◎ **гумолиты** (возникли в результате окислительного разложения остатков высших растений):
  - Гумиты;
  - Липтобиолиты.
- ◎ **сапропелиты** (возникли в результате восстановительного разложения остатков сапропеля – илистых отложений, образовавшихся на дне водных бассейнов из планктона и низших растений)
- ◎ **сапрогумолиты.**

# Степень углефикации

- среднее содержание углерода в топливе (в масс. % или долях)

Степень углефикации некоторых ископаемых твердых топлив

Топливо	Торф	Бурые угли	Каменные угли	Антрацит
Степень углефикации, % масс.	58–62	67–75	76–92	93–96

# Превращение древесины в уголь протекает в следующем порядке:

---

- **дерево → торф → бурый уголь → каменный уголь → антрацит**
  - **Метаморфизм углей – это необратимый процесс постепенного изменения химического состава, физических и технологических свойств органического вещества на стадии превращения от бурых углей до антрацитов**

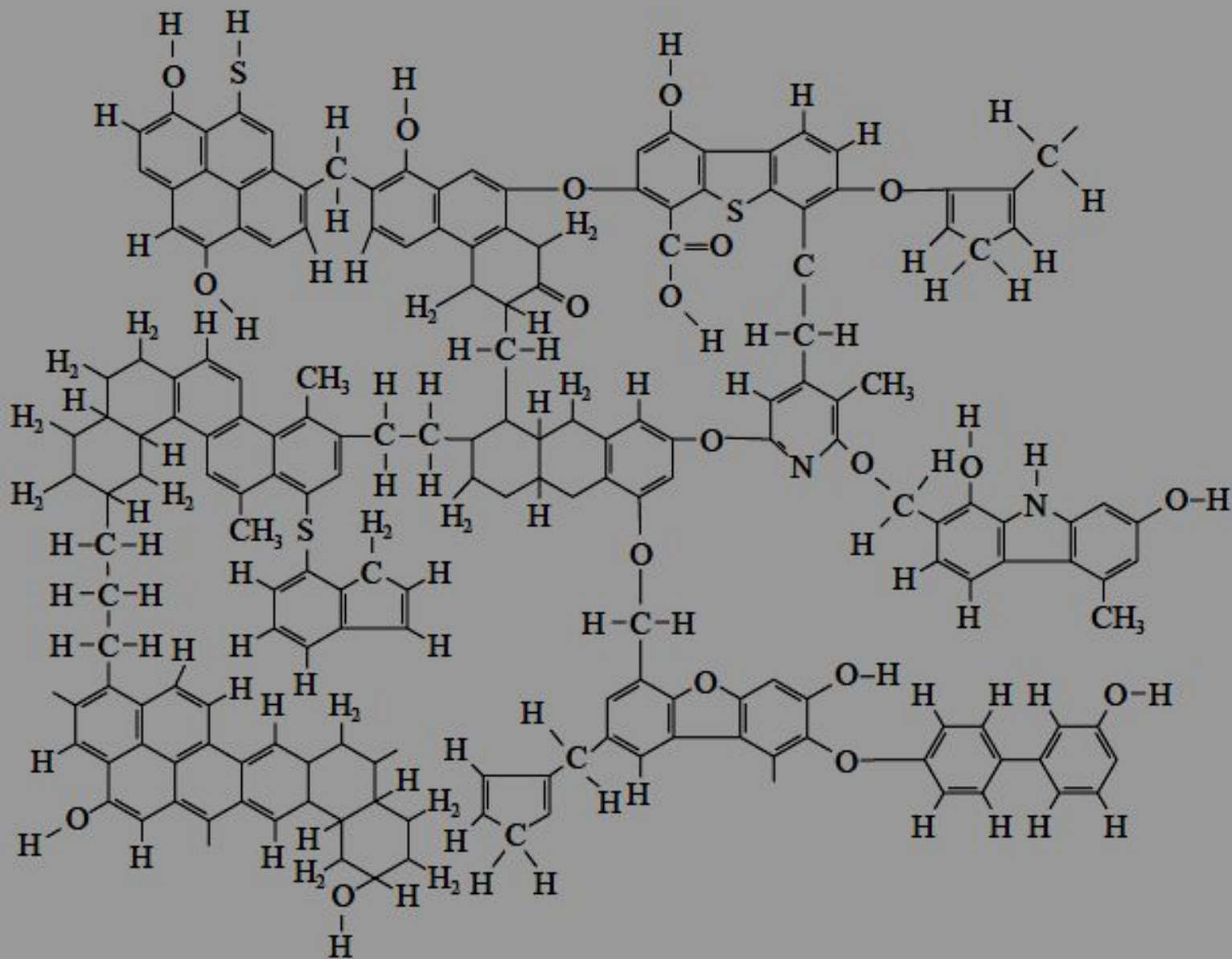


## Состав органической массы некоторых видов топлива

Вид топлива	С, %	O+N, %	H, %
дерево	50	44	6
торф	55–64	39–35	5–7
Бурый уголь	60–75	34–17	4–8
Каменный уголь	78–90	19–4	4–6
Антрацит	94–98	3–1	1–3
Графит	100	—	—

# Фрагмент гипотетической структуры

Я



Четыре типа макроингредиента,  
различающихся по блеску, внешнему виду и  
составу:

---

- ◎ блестящий (витрен),
- ◎ полублестящий (кларен),
- ◎ матовый (дюрен),
- ◎ волнистый (фюзен).

# Важнейшие характеристики каменных углей

---

- ◎ зольность (3 ÷ 30 %)
- ◎ влажность (не более 7 %)
- ◎ сернистость (0,4 ÷ 8 %)
- ◎ выход летучих веществ (для торфа –70 %, для бурых углей – 65 ÷ 45 %, для каменных – 45 ÷ 10 %, для антрацита менее 10%)
- ◎ механические свойства
- ◎ спекаемость и коксуемость

# Технологическая классификация углей

Марка угля		Индекс марки	Стадия метаморфизма	Основные параметры		
				Глубина погружения (м)	Температура (°C)	Давление (атм.)
Бурые	1-я группа	1Б	О1	100-200	50	500
	2-я группа	2Б	О2	500	50	750
	3-я группа	3Б	О3	1500	50	3300
Каменные	Длиннопламенные	Д	I	2500	90	6500
	Газовые	Г	II	3500	120	8750
	Жирные	Ж	III	4500	150	12000
	Коксовые	К	IV	5500	170	13000
	Отощенно-спекающиеся	ОС	V	5500	180	14000
	Тощие	Т	VI	6600	220	17000
Антрациты		А	VII-X	6600	220	20000

# Технологическая классификация каменных углей

Марка угля		Выход летучих веществ, %	Толщина пластического слоя, мм
Наименование	Обозначение		
Длиннопламенный	Д	42	—
Газовый	Г	35	6–15
Жирный	Ж	35–27	13–20
Коксовый	К	27–18	14–20
Отощенный спекающ.	ОС	22–14	6–13
Тощий	Т	17–19	—
Антрацит	А	9	—

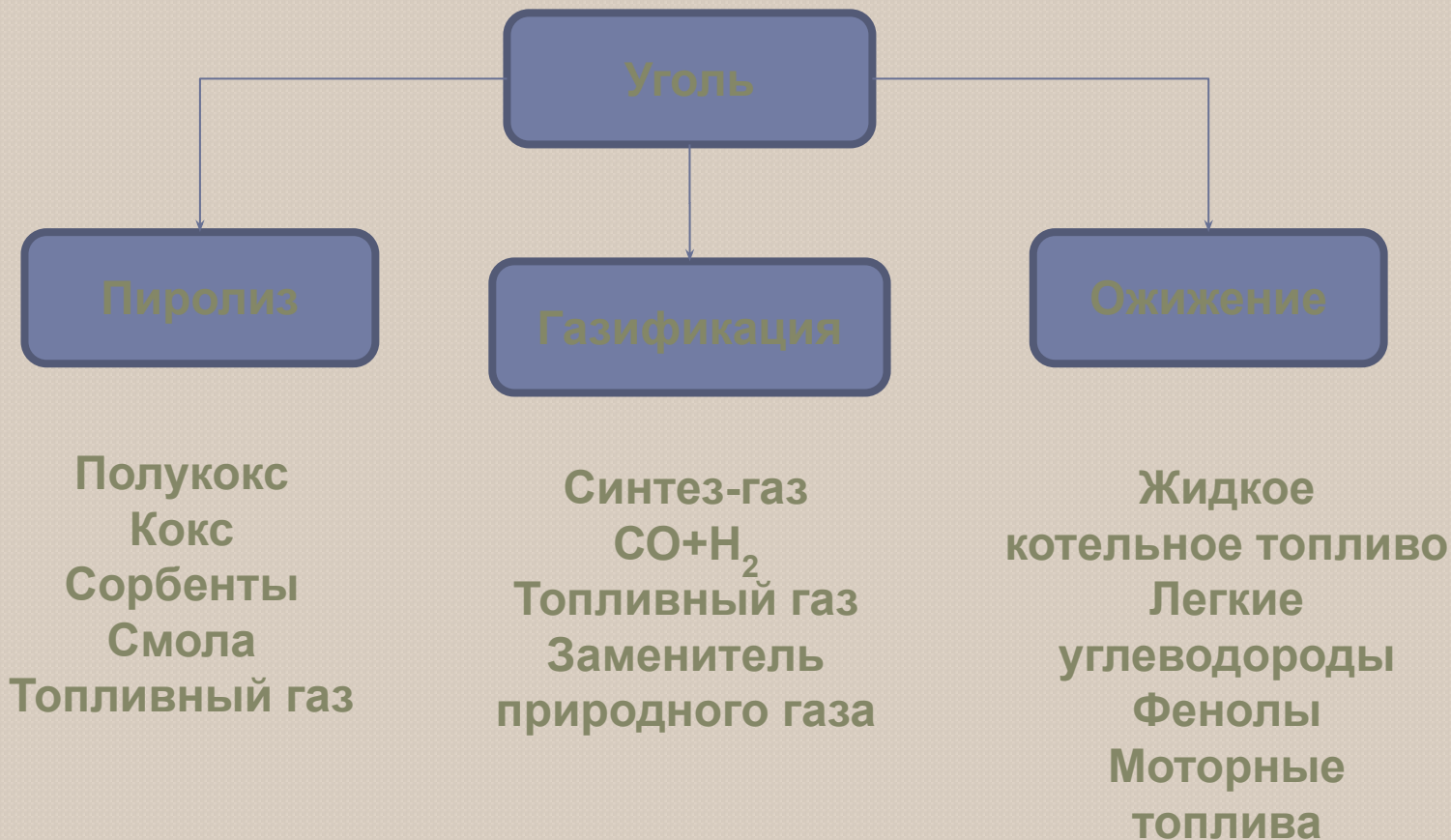


# Добыча угля

---

- Добыча угля ведется двумя способами: *открытым* (карьерным) (при глубине залегания угля не более 100 м) и *подземным* (шахтным).

# Каталитические процессы химической переработки угля:



# Пиролиз угля

---

- Пиролизом или сухой перегонкой называется процесс нагревания углехимического сырья без доступа воздуха с целью получения твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения.

# Полукоксование

---

- 500–580 °С
- Сырьем для полукоксования служит низкосортные каменные угли с высоким содержанием золы, бурые угли и горючие сланцы.

# Продуктами полукоксования являются:

---

- ◎ *горючий газ*, используемый в качестве топлива с высокой теплотой сгорания и сырья для органического синтеза;
- ◎ *смола*, служащая источником получения моторных топлив, растворителей и мономеров;
- ◎ *полукокс*, используемый как местное топливо и добавка к шихте для коксования.

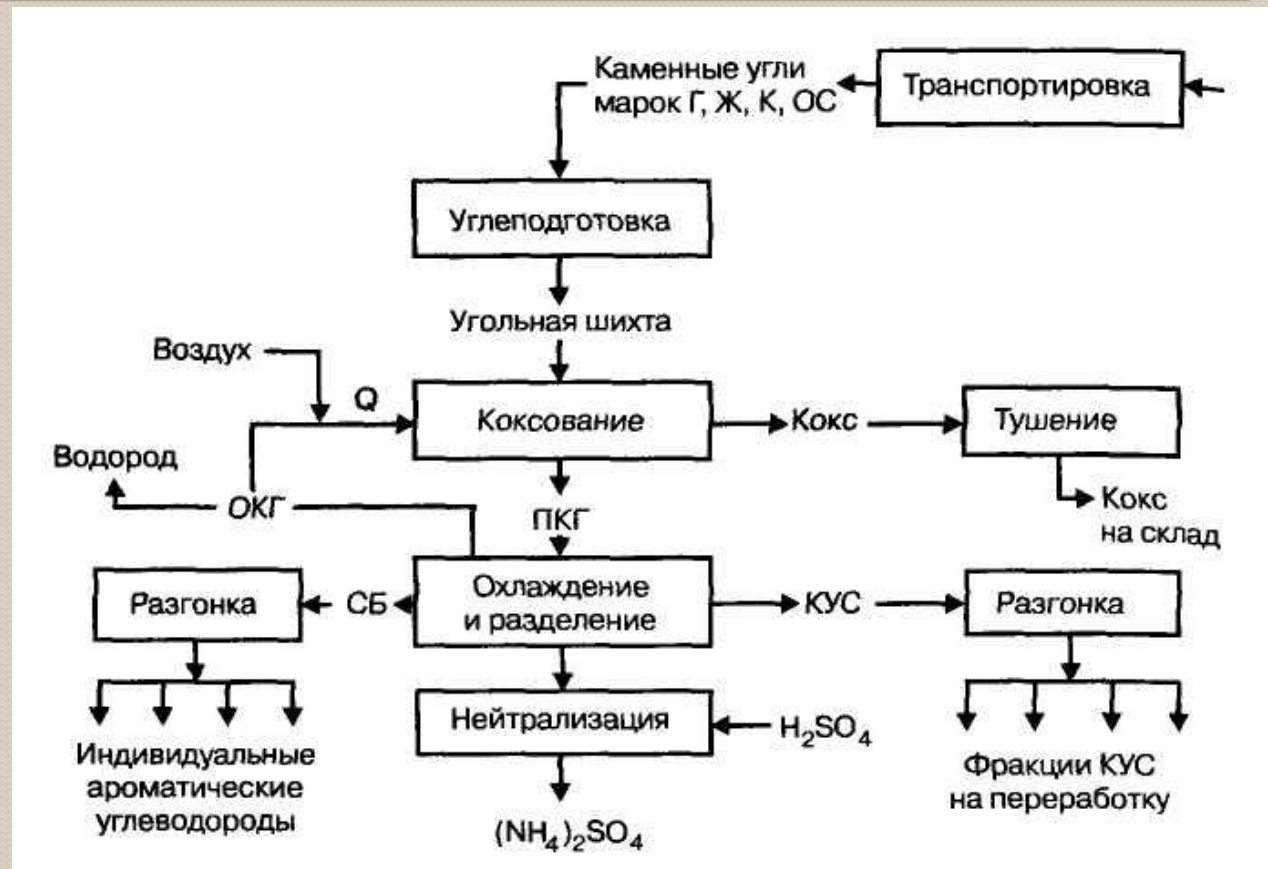
# Коксование угля

---

- Коксованием называется разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900–1200 °С с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

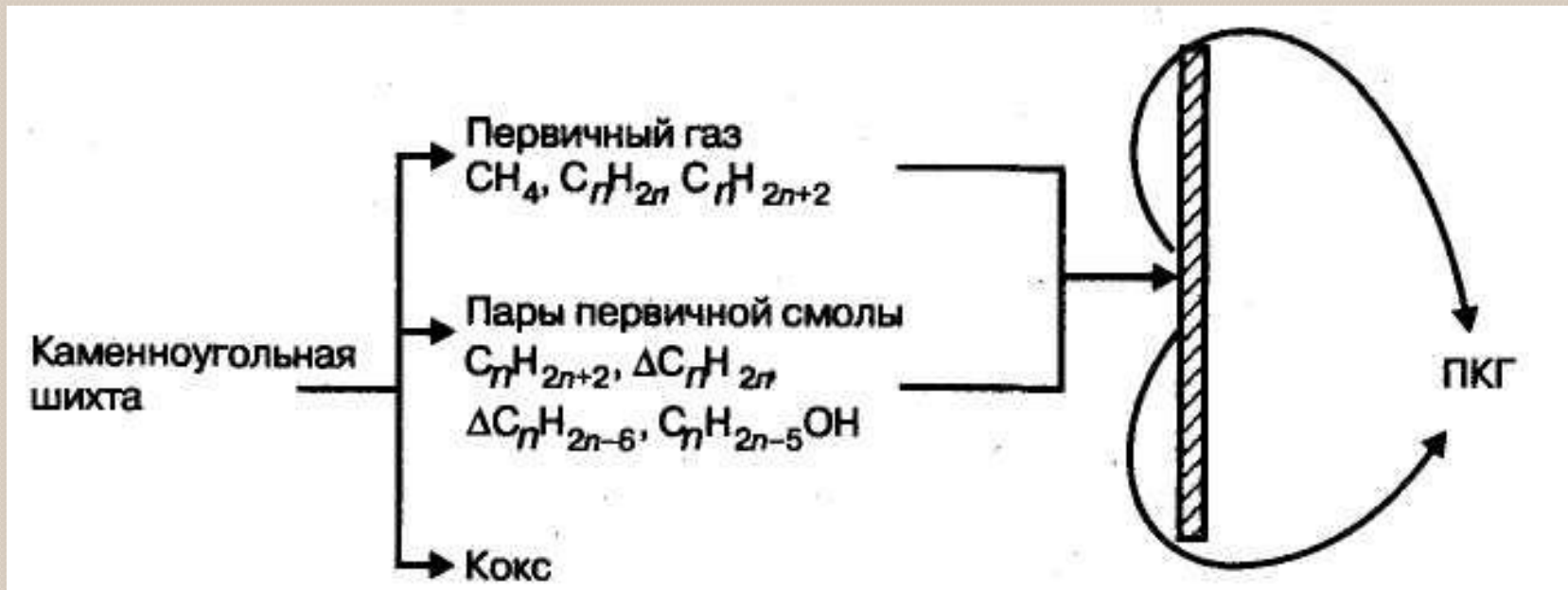


# Общая схема коксохимического производства



- Целевое назначение этого процесса состоит в производстве металлургического кокса.

# Схема химических превращений при коксовании



- Коксование сопровождается глубокими химическими превращениями органической массы углей, при которых образуются кокс, жидкие продукты коксования и газ.

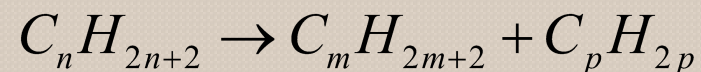
К первичным реакциям, протекающим в шихте при ее нагревании, относятся:

---

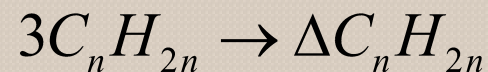
- реакции деструкции сложных молекул,
- реакции фенолизации,
- реакции карбонизации органической части угля,
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной  $\text{OCH}_3$  групп.

К вторичным реакциям, которые протекают при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи, относятся:

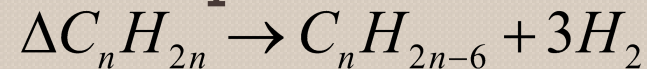
- — реакции крекинга алканов:



- — реакции полимеризации алкенов:



- — реакции дегидрогенизации нафтенов:



- — реакции конденсации ароматических углеводородов, например:



- — реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукоксы и коксы.

## Последовательность процессов, протекающих в шихте при повышении температуры :

- 250 °С – отщепление  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$
- 300 °С – начало выделения КУС, выделение пирогенетической воды
- 350–500 °С – пластификация угольной шихты.
- 500–550 °С – разложение органической части угля с выделением первичного газа и паров первичной смолы, спекание твердого остатка с образованием полукокка.
- 600–700 °С – разложение полукокка и полное выделение летучих веществ
- 700 °С – упрочнение твердой массы и образование кокса.

Каменноугольная  
шихта

Прямой коксовый газ (ПКГ)  
(15 % от массы коксуемой шихты)

Сырой бензол

Состав СБ

Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, триметилбензол) – фракция БТК (80-95 % мас.)

Непредельные соединения (стирол, циклопентен, циклогексен, инден, кумарон)

Сернистые соединения ( $H_2S$ ,  $C_2S$ , тиофен, метил тиофен, диметилтиофен)

Алканы и циклоалканы (циклопентан, метилциклопентан, циклогесан, гексан, гептан)

Пары воды  
Пары КУС  
Ароматические углеводороды  
 $NH_3$   
Нафталин  
 $H_2S$   
 $HCN$   
 $CS_2$ ,  $COS$ ,  $C_4H_4S$  (тиофен),  $C_5H_5N$  (пиридин и пиридиновые основания)

Каменноугольная  
смола (КУС)

Обратный коксовый  
газ (ОКГ)

Содержит  
водород, метан, другие низшие  
алканы,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  и  $O_2$

Фракции КУС (температура,  $^{\circ}C$ )

Легкая (170) – добавка к СБ

Фенольная (170-210) – фенол, крезолы, ксиленолы

Нафталиновая (210-230) – технический нафталин

Поглотительная (230-270) – поглотительное масло, метилнафталин, хинолиновые основания, индол, флуорен, фенолы, аценафтен

Антраценовая (270-360) – антрацен, карбазол, флуоратен, пирен, дифенилоксид, шпалопропиточное масло

Пек (360) – угольные электроды и анодные массы.

Кокс



# Основные компоненты ПКГ

Вещество	Содержание, г/м <sup>3</sup>
Пары воды	250-450
Каменноугольная смола (пары)	80-150
Ароматические углеводороды	30-40
Аммиак	8-13
Нафталин	До 10
Сероводород	6-40
Цианистый водород	0,5-2,5
CS <sub>2</sub> , COS, C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S(тиофен), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (пиридин и пиридиновые основания)	

# Обратный коксовый газ (ОКГ)

---

- ⦿ Водород, метан и другие низшие алканы,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$

# Сырой бензол (СБ)

---

- смесь ароматических углеводородов с температурой кипения до 180 °С, извлекается из ПКГ абсорбцией растворителями с температурой кипения более высокой, чем температура кипения СБ с последующей отгонкой последнего.
- Цель дальнейшей переработки сырого бензола – получение индивидуальных ароматических углеводородов путем разделения смеси составляющих СБ веществ на отдельные компоненты.

# Состав СБ

---

Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, этил бензол, триметилбензол) – фракция БТК (80-95 % масс.)

Непредельные соединения (стирол, циклопентен, циклогексен, инден, кумарон)

Сернистые соединения ( $H_2S$ ,  $C_2S$ , тиофен, метил тиофен, диметилтиофен)

Алканы и циклоалканы ( циклопентан, метилциклопентан, циклогесан, гексан, гептан)

# Каменноугольная смола (КУС)

---

- представляет сложную смесь веществ, в состав которой входит несколько сот органических соединений (идентифицировано около 500 соединений) различных классов.

# Фракции КУС ( $T_{\text{кип}}$ , °C)

---

Легкая (170) – добавка к СБ

Фенольная (170-210) – фенол, крезолы, ксилонолы

Нафталиновая (210-230) – технический нафталин

Поглотительная (230-270) – поглотительное масло, метилнафталин, хинолиновые основания, индол, флуорен, фенолы, аценафтен

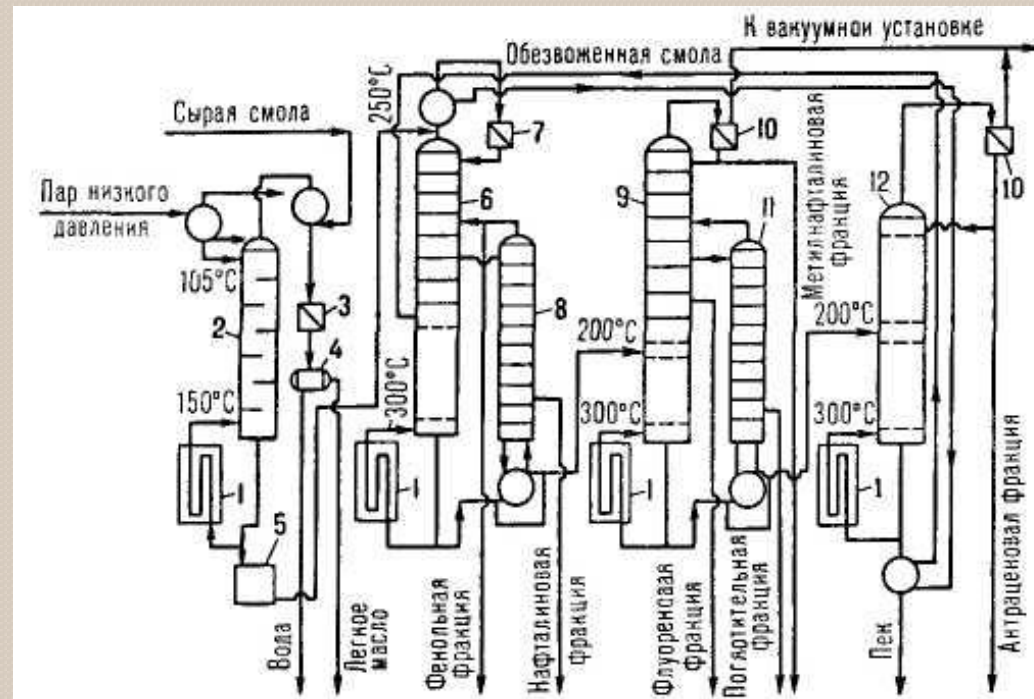
Антраценовая (270-360) – антрацен, карбазол, флуоратен, пирен, дифенилоксид, шпалопиточное масло

Пек (360) – угольные электроды и анодные массы.



# Ректификация КУС

- осуществляется в трубчатых установках с использованием принципов однократного испарения и фракционной конденсации.



# Гидрирование угля

---

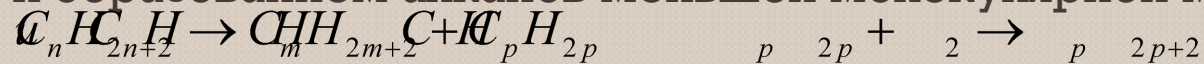
- Гидрированием (гидрогенизацией) называется процесс превращения органической части углехимического сырья в жидкие продукты, обогащенные водородом.
- деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре  $400 \div 560$  °С под давлением водорода 20-70 МПа.

# Реакции:

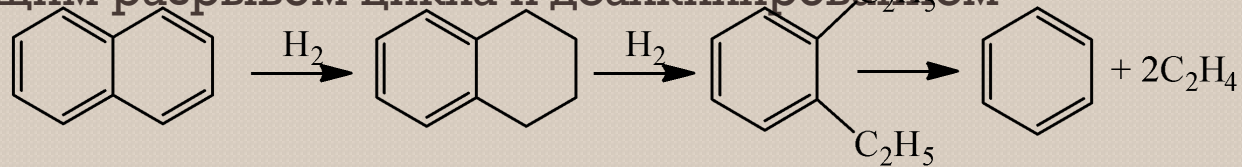
## деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля



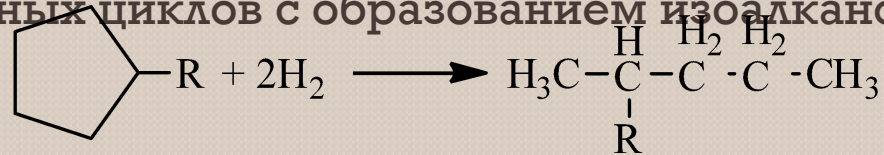
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы



- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием



- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов



- и другие.



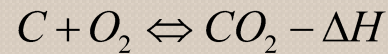
# Газификация угля

---

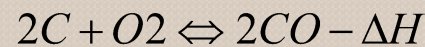
- Газификацией твердого топлива ГТТ называется процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него окислителей.
- Процесс газификации представляет собой негетерогенный некаталитический процесс.
- В качестве окислителей при ГТТ используются воздух (воздушное дутье), кислород (кислородное дутье), водяной пар (паровое дутье), а также их смеси.

# Реакции в зависимости от типа окислителя:

## Кислородное дутье

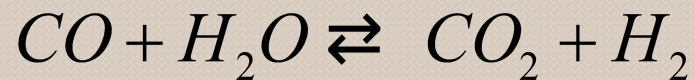


$$\Delta H = 395 \text{ кДж}$$



$$\Delta H = 218 \text{ кДж}$$

## Паровое дутье

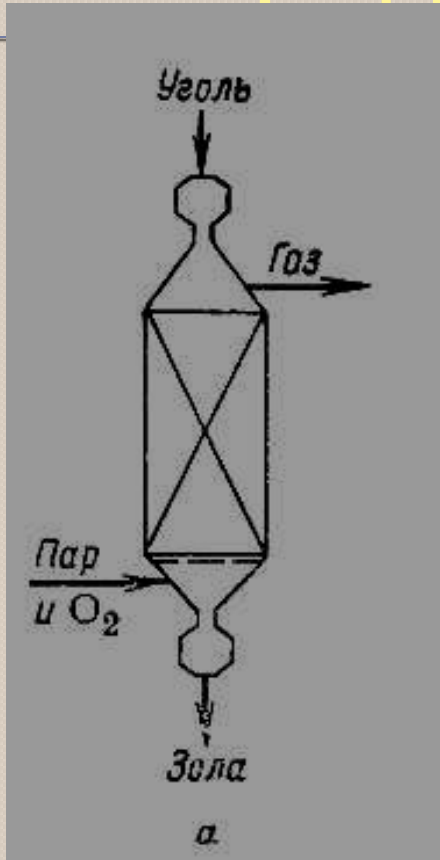


## Парокислородное дутье

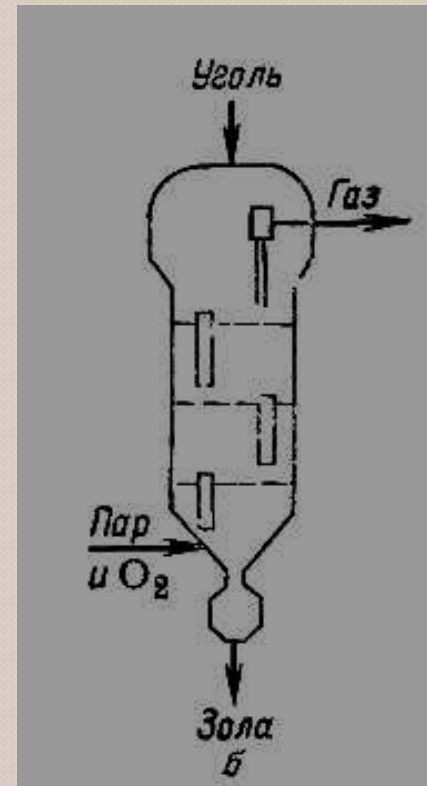
(-28,4 ккал / моль)



# Газогенераторы для парокислородной конверсии угля



а – газогенератор со сплошным слоем мелкокускового угля



б – секционированный газогенератор с псевдооживленным слоем угля

# Д. И. Менделеев:

---

*"... настанет, вероятно, со временем даже такая эпоха, что угля из земли вынимать не будут, а там в земле его сумеют превращать в горючие газы..."*  
(1888)

- Как Вы полагаете, имеет ли данное выражение в настоящее время техническое применение? Обоснуйте ответ.