

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 пирогаенетической 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:

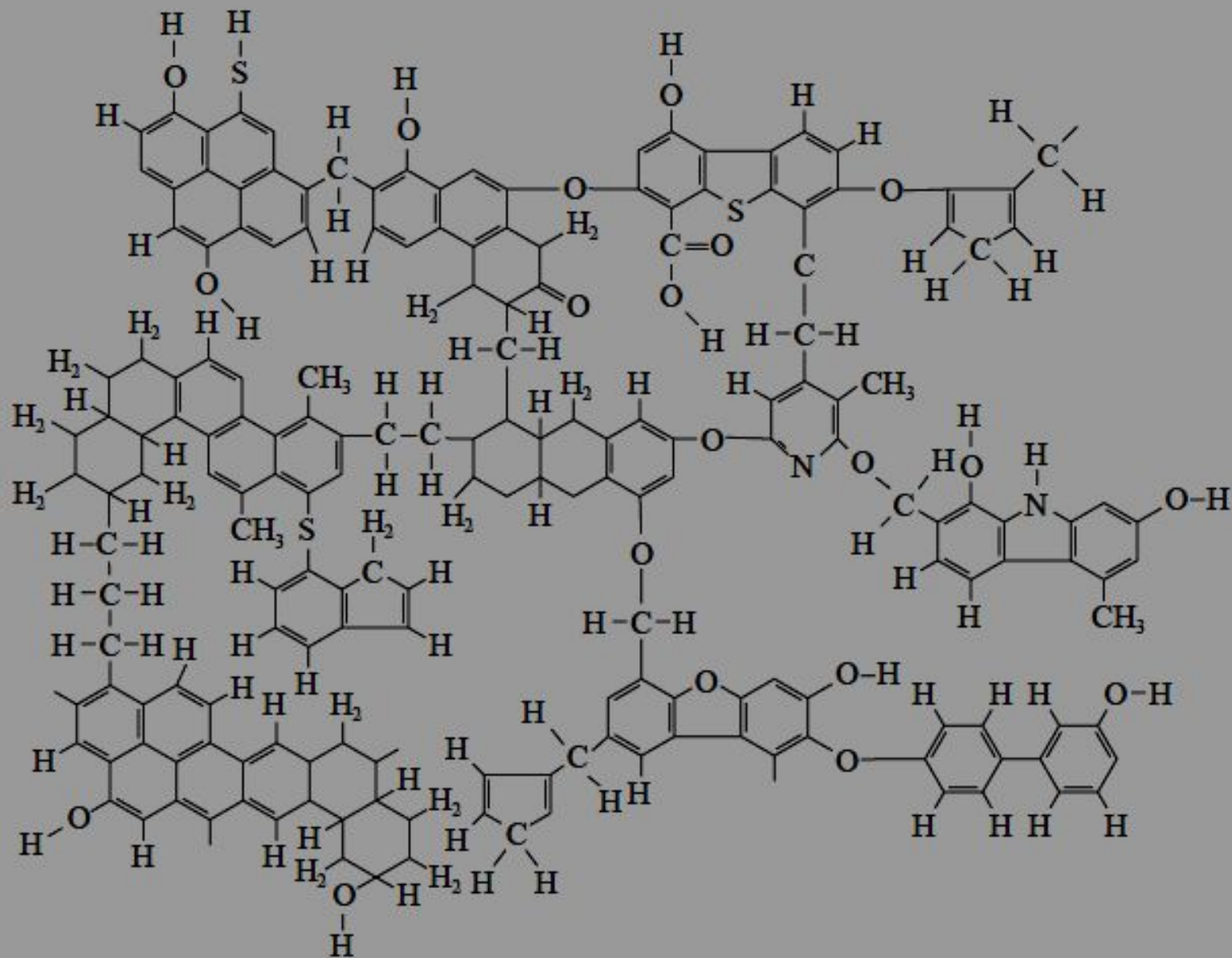
- дерево → торф → бурый уголь → каменный уголь → антрацит
 - Метаморфизм углей – это необратимый процесс постепенного изменения химического состава, физических и технологических свойств органического вещества на стадии превращения от бурых углей до антрацитов

Состав органической массы некоторых видов топлива

Вид топлива	C, %	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

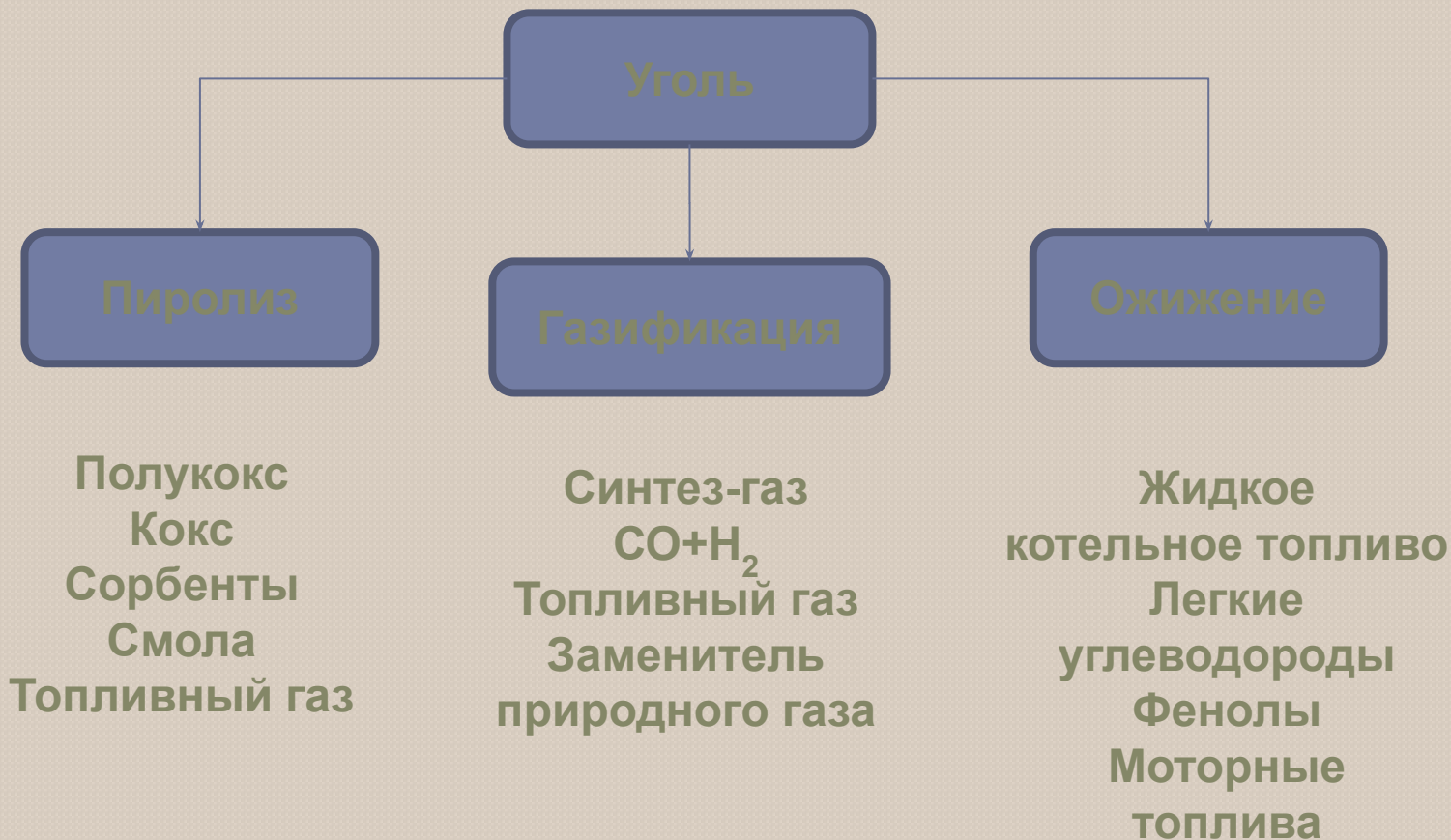
Технологическая классификация каменных углей

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.

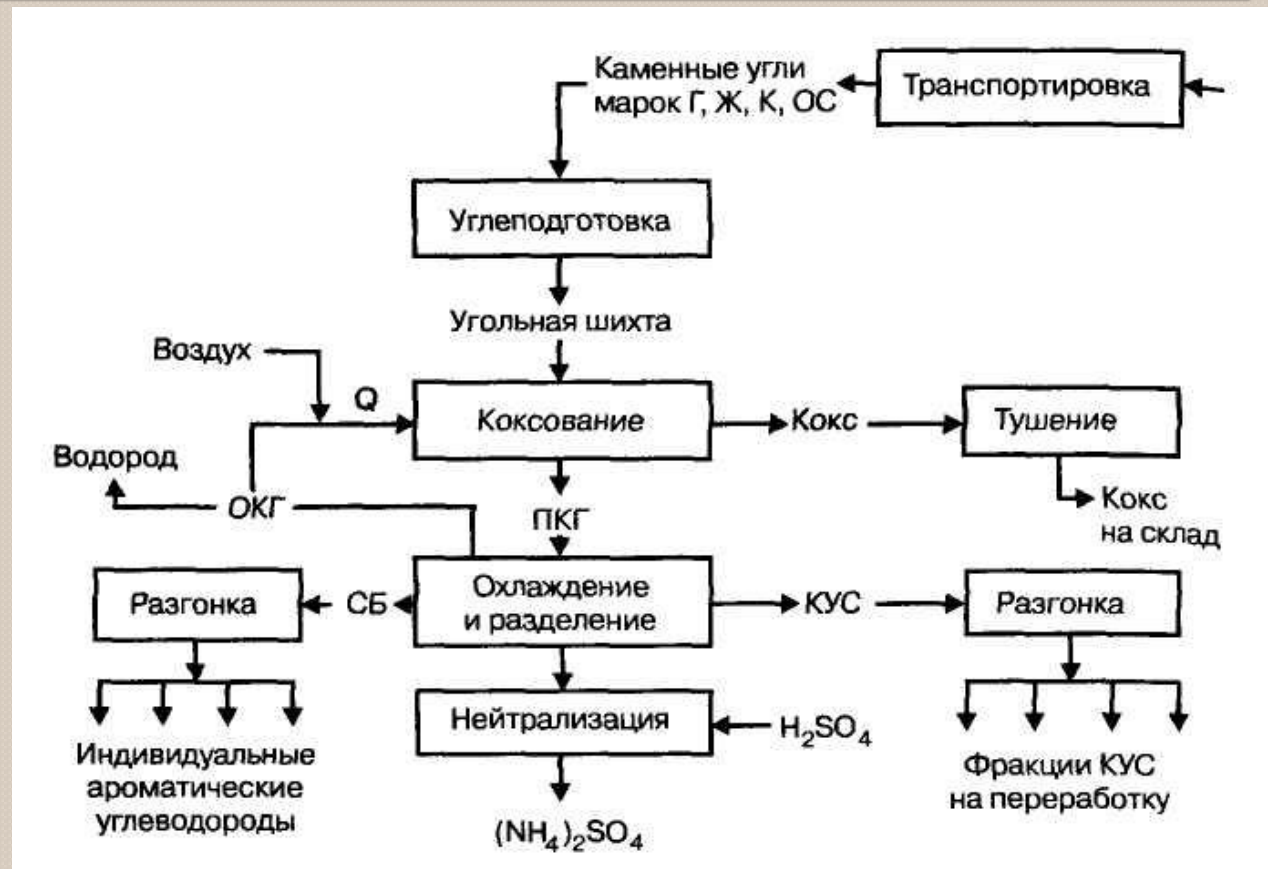
Продуктами полукоксования являются:

- ⦿ *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

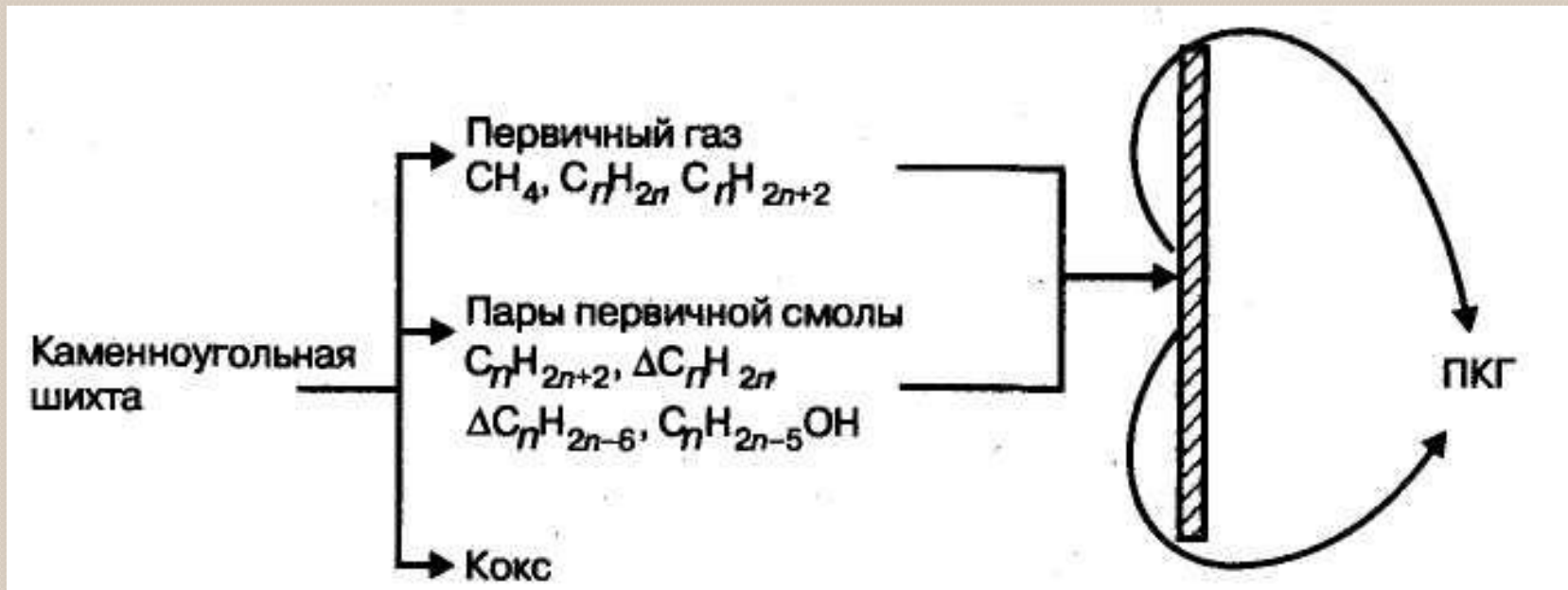
- Коксованием называется разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900–1200 °С с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

Общая схема коксохимического производства



- Целевое назначение этого процесса состоит в производстве металлургического кокса.

Схема химических превращений при коксовании



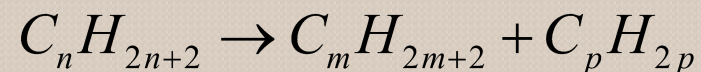
- Коксование сопровождается глубокими химическими превращениями органической массы углей, при которых образуются кокс, жидкие продукты коксования и газ.

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 OCH_3 групп.

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

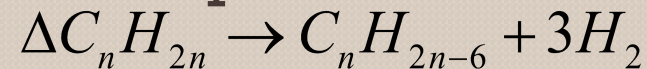
- — реакции крекинга алканов:



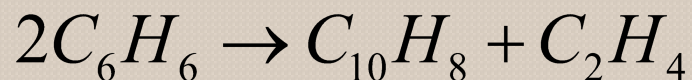
- — реакции полимеризации алкенов:



- — 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 H_2O , CO , CO_2 , 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 полукокса.
- 600–700 °С – разложение полукокса 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)

Кокс

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, шпалопиточное масло

Пек (360) – угольные электроды и анодные массы.

ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

ПКГ

Вещество	Содержание, г/м ³
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 ₂ , COS, C ₄ H ₄ S(тиофен), C ₅ H ₅ N (пиридин и пиридиновые основания)	

Обратный коксовый газ (ОКГ)

- ⦿ Водород, метан и другие низшие алканы, CO , CO_2 , N_2 и 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

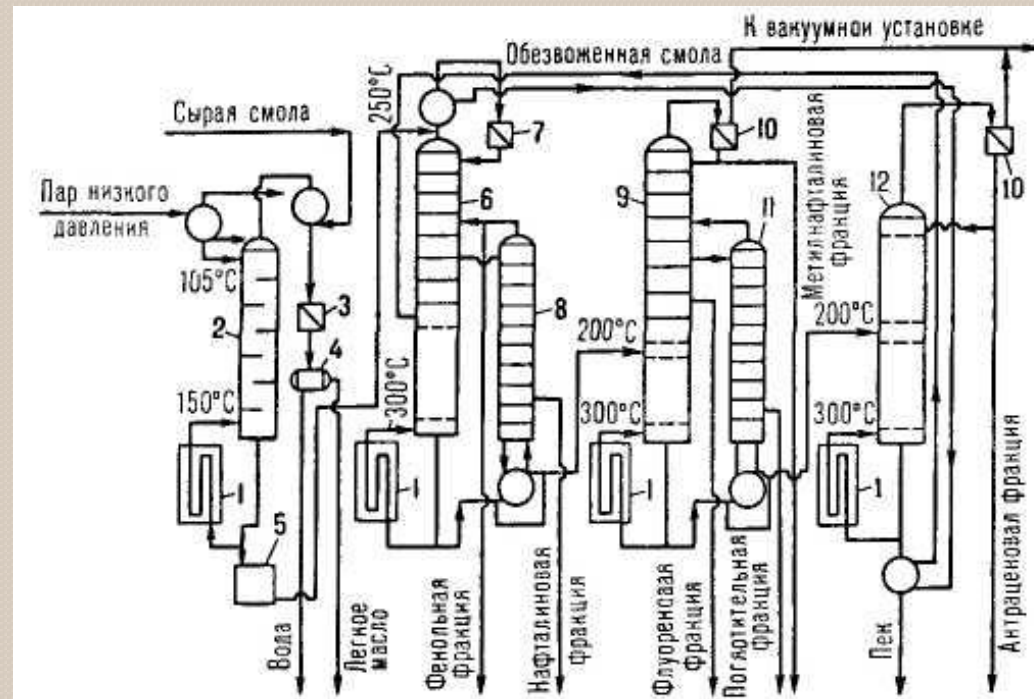
Поглотительная (230-270) – поглотительное масло, метилнафталин, хинолиновые основания, индол, флуорен, фенолы, аценафтен

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

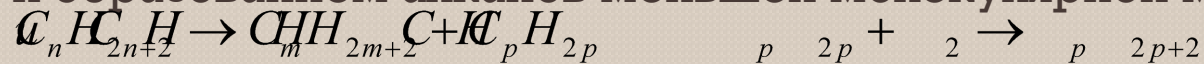
- Гидрированием (гидрогенизацией) называется процесс превращения органической части углехимического сырья в жидкие продукты, обогащенные водородом.
- деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре $400 \div 560$ °С под давлением водорода 20-70 МПа.

Реакции:

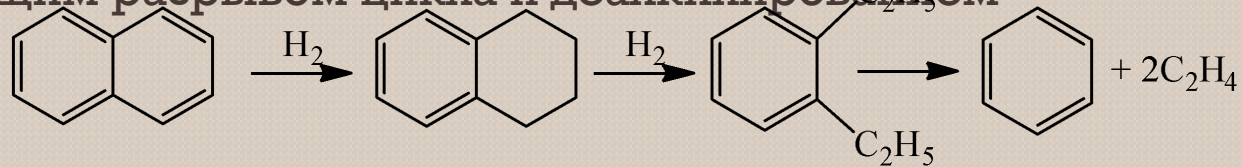
• деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля



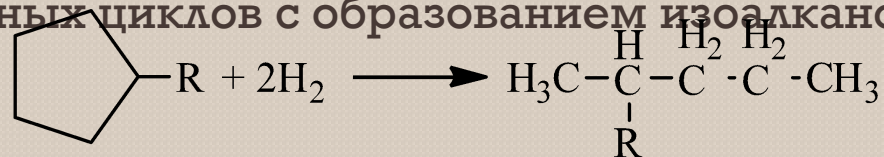
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы



- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием



- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов



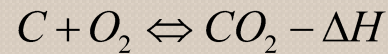
- и другие.

Газификация угля

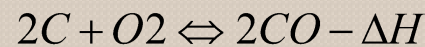
- Газификацией твердого топлива ГТТ называется процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него окислителей.
- Процесс газификации представляет собой негетерогенный некаталитический процесс.
- В качестве окислителей при ГТТ используются воздух (воздушное дутье),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

Реакции в зависимости от типа окислителя:

Кислородное дутье

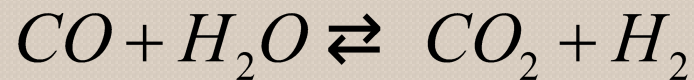


$$\Delta H = 395 \text{ кДж}$$



$$\Delta H = 218 \text{ кДж}$$

Паровое дутье

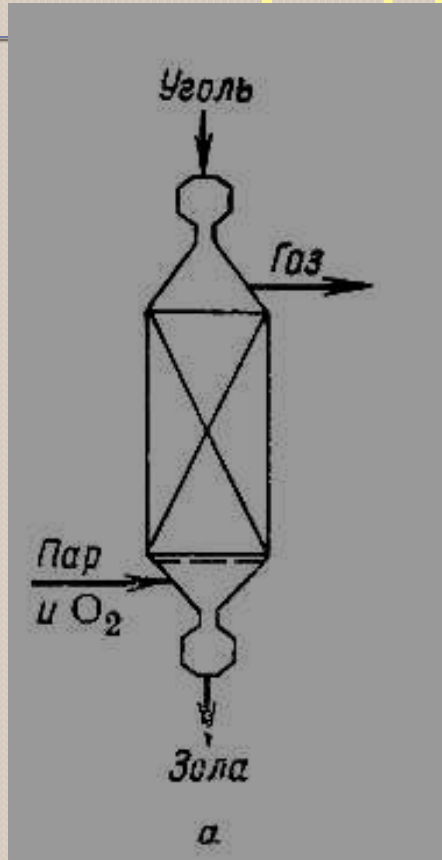


Парокислородное дутье

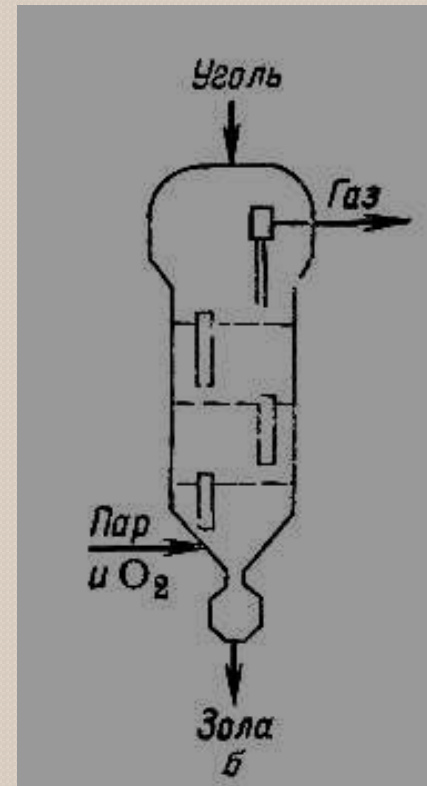
(-28,4 ккал / моль)



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.