

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химической технологии твердого топлива

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

**Методические указания к лабораторным занятиям
и самостоятельной работе аспирантов**

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки 18.06.01 *«Химическая технология»*
специальности: 05.17.07 *«Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»*,
05.17.04 *«Технология органических веществ»*,
в качестве учебного электронного издания
для использования в учебном процессе

Кемерово 2014

Рецензенты:

Папин А. В. – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива.

Черкасова Т. Г. – председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 18.06.01 «Химическая технология»

Неведров Александр Викторович

Теоретические основы технологии твердого топлива [Электронный ресурс]: методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе аспирантов направления подготовки 18.06.01 «Химическая технология» всех форм обучения / А. В. Неведров. – Кемерово: КузГТУ, 2014. – Систем. требования: Pentium IV, Windows XP/Vista/7. – Загл. с экрана.

Содержит основные теоретические положения дисциплины, основные методы аналитического контроля качества твердого топлива, основные процессы переработки твердых горючих ископаемых. Предназначено для закрепления теоретических знаний, полученных на лекционных занятиях, развития и закрепления практических навыков анализа качества твердого топлива, а также выработке навыков самостоятельной работы, в том числе со специальной литературой.

© КузГТУ, 2014

© Неведров А. В., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1	
ПОЛУКОКСОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ	5
1. Цель работы.....	5
2. Теоретические положения	5
3. Порядок работы	10
4. Обработка результатов.....	13
5. Правила техники безопасности	14
6. Требования к отчету	15
7. Контрольные вопросы.....	15
Список рекомендуемой литературы	16
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2	
КОКСОВАНИЕ УГЛЕЙ.....	17
1. Цель работы.....	17
2. Теоретические положения	17
3. Описание установки	27
4. Реактивы, оборудование и материалы	28
5. Подготовка к испытанию	29
6. Проведение испытания	32
7. Обработка результатов.....	33
8. Правила техники безопасности	39
9. Требования к отчету.....	40
10. Контрольные вопросы.....	40
Список рекомендуемой литературы.....	41
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3	
ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ.....	41
1. Цель работы.....	41
2. Теоретические положения	41
3. Оборудование и материалы.....	45
4. Порядок работы	45
5. Правила техники безопасности	47
6. Требования к отчету	48
7. Контрольные вопросы.....	48
Список рекомендуемой литературы.....	49
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ.....	50
ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ	50

ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ.....	51
Отчет по лабораторной работе.....	51
Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ.....	51
ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ.....	52
СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	53
Основная литература	53
Дополнительная литература	54

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ПОЛУКОКСОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление студентов с основами процессов термического разложения различных твердых горючих ископаемых при нагревании их без доступа воздуха. Определить выход основных продуктов полукоксования – полукокса, газа, смолы и пирогенетической воды. Составить материальный баланс процесса полукоксования.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Твердые горючие ископаемые (ТГИ) характеризуются наличием в их составе различных кислородосодержащих групп, которые называются функциональными. К этим группам относятся: карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, эфирные и метоксильные. К кислородосодержащим функциональным группам также относятся различного рода гетероциклические и хиноидные структуры.

На стадиях перехода от торфа к бурым углям (диагенез) и от бурых углей к каменным (метаморфизм) наблюдается закономерное уменьшение содержания кислорода в элементном составе твердых горючих ископаемых.

Уголь – полимер нерегулярного химического строения. Элементарные структурные единицы имеют в своем составе функциональные группы и связаны между собой посредством кислородных мостиков и неспаренных электронов водорода.

Полукоксованием называется процесс термического разложения твердого топлива без доступа воздуха при температуре 500–600 °С.

Термическое разложение угольного вещества является сложным физико-химическим процессом, при котором протекает

ряд последовательных и параллельных реакций с различными энергиями активации.

Воздействие температуры на органическое вещество углей характеризуется разложением наименее стойких в термическом отношении карбоксильных и гидроксильных групп с выделением пирогенетической воды и CO_2 . Эти процессы называются первичными и начинаются в интервале 200-250 °С в зависимости от вида топлива. Дальнейший нагрев приводит к разложению карбоксильных групп и эфирных связей с образованием в продуктах разложения CO , метана и первичной смолы. Эти продукты начинают выделяться при 300–350 °С и продолжаются до 500–550 °С.

Газовыделение происходит как с поверхности, так и с внутренней части твердых частиц топлива и сопровождается образованием трещин и новых поверхностей. Результатом этих процессов является значительное увеличение пористости и удельной поверхности по сравнению с исходным углем.

На процесс термической переработки твердых топлив оказывают влияние следующие факторы:

- 1) природа топлива;
- 2) температура процесса;
- 3) скорость нагрева частиц топлива;
- 4) размер частиц топлива;
- 5) давление.

Влияние природы топлива на процесс полукоксования. Природа топлива оказывает влияние на выход и качество продуктов полукоксования. Топлива, содержащие в своем составе больше кислорода, образуют при полукоксовании больше газа. Чем больше в топливе водорода, тем выше выход смолы при полукоксовании. Чем моложе топливо, чем больше в нем кислорода, тем легче идет процесс термического распада, тем ниже температура, при которой начинается выделение газа и смолы, и тем ниже лежит так называемая активная точка термического разложения топлива. Активной точкой термического разложения твердого топлива называется начало интервала температур, в котором органическая масса угля претерпевает бурный распад.

Влияние температуры на динамику разложения твердого топлива. С увеличением температуры полукоксования наблюдается больший выход парогазовых продуктов полукоксования. По мере повышения температуры нагрева топлива увеличивается степень его термического разложения. С ростом температуры процесса полукоксования изменяется состав газа полукоксования и увеличивается его выход в результате пиролиза части жидких продуктов. В газе уменьшается содержание углеводородной части и увеличивается суммарное содержание H_2 , CO , CO_2 .

Влияние скорости нагрева частиц топлива на выход и качество продуктов полукоксования. Скорость нагрева частиц твердого топлива оказывает существенное влияние на процесс физико-химического изменения органической части топлива. При медленном нагревании частиц топлива до определенной температуры количественный выход продуктов термического разложения топлива будет всегда больше, чем при быстром нагревании. Быстрый нагрев частиц топлива способствует протеканию вторичных реакций, т. е. разложению первичных продуктов полукоксования с образованием более ценных жидких и газообразных продуктов.

Влияние размера частиц топлива на процесс полукоксования. При переработке мелкозернистого топлива время полукоксования сокращается в 10–20 раз по сравнению с полукоксованием крупного куска топлива. Размер кусков твердого топлива оказывает существенное влияние на выход продуктов полукоксования и их качество. При полукоксовании мелкозернистого топлива наблюдается увеличение выхода смолы и уменьшение выхода твердого остатка – полукокса. Чем больше высота слоя и чем меньше размер частиц топлива, тем глубже идет процесс вторичных превращений, так как с увеличением слоя топлива увеличивается время контакта парогазовых продуктов с реакционной поверхностью кусков топлива.

Влияние давления на процесс полукоксования твердого топлива. Давление не оказывает влияния на основной распад органического вещества. Изменение давления оказывает влияние на вторичные реакции, протекающие в газовом объеме. Повышение давления стимулирует реакции синтеза и тормозит

реакции, связанные с распадом первичных продуктов. При повышении давления выход продуктов не изменяется, но изменяется их качество. Содержание в газе и смоле непредельных соединений уменьшается, в смоле уменьшается количество легких фракций, а количество карбоидов и асфальтенов увеличивается.

При полукоксовании получают следующие продукты: полукокс, смола, полукоксовый газ и подсмольная вода.

Полукокс. Полукокс – твердый остаток, из которого можно получить большое количество летучих (до 15 %). Благодаря развитой поверхности полукокс обладает большой реакционной способностью. Основным недостатком полукокса является его слабая механическая прочность. Выход полукокса зависит от вида топлива: 40–50 % для торфа, 50–60 % для бурых углей и от 60 до 75 % для каменноугольных углей низкой и средней стадий метаморфизма. Основные направления использования полукокса:

- гранулирование с получением сорбентов для очистки воды;
- бездымное топливо для бытовых нужд;
- энергетическое топливо для производственных топок и печей;
- газификация с получением технологических газов;
- топливо для обжига и агломерации руд;
- отощающая добавка в шихту для коксования.

Полукоксовая смола. Полукоксовая смола – это темно-бурая жидкость, содержащая главным образом парафины, олефины, нафтены, фенолы и др. Выход смолы зависит от технологии полукоксования (размер частиц топлива, скорость нагрева, давления и др.) и может колебаться от 6 % (медленный нагрев кускового топлива) до 15–18 % (скоростной нагрев пылевидного топлива).

Из полукоксовой смолы при соответствующей обработке можно получать большое количество ценных продуктов: моторное топливо, фенолы, парафин и другие продукты. Фенол, крезолы и ксиленолы могут быть использованы в промышленности пластических масс, в производстве искусственного волокна, для синтеза гербицидов и др. Парафины могут использоваться для производства моющих средств.

Остаток после вакуумной дистилляции смолы – пек – может быть использован для производства электродного кокса, а также в качестве битума для дорожных покрытий и т. д.

Подсмольная вода. Подсмольная вода – вода, образовавшаяся в результате сушки топлива, и пирогенетическая вода (результат разложения кислородосодержащих соединений). Имеет кислую или нейтральную реакцию. Удельный вес ее немногим больше единицы. Вода имеет резко выраженный запах сероводорода. Из подсмольной воды могут быть выделены ценные химические вещества, такие как фенолы и другие.

Газ полукоксования. Полукоксовый газ обладает высокой теплотой сгорания (7000–8000 ккал/м³). Плотность газа составляет 1–1,2 кг/м³; выход газа – 10–12 %. Полукоксовый газ содержит большое количество метана и его гомологов, непредельные углеводороды, СО, незначительное количество водорода. После очистки от смолы и СО полукоксовый газ может использоваться как сырьё для синтез-газа или как высокоэнергетическое топливо.

Методы полукоксования твердого топлива в зависимости от способа передачи тепла от теплоносителя к топливу подразделяются на два вида: 1) метод полукоксования с внешним обогревом; 2) метод полукоксования с внутренним обогревом. При полукоксовании с внешним обогревом передача тепла топливу от теплоносителя осуществляется через стенку печи. При полукоксовании с внутренним обогревом передача тепла топливу осуществляется при непосредственном его соприкосновении с газом-теплоносителем, который проходит через слой топлива.

С экономической и технической точек зрения процесс полукоксования с внутренним обогревом имеет следующие преимущества перед методом полукоксования с внешним обогревом:

1. Значительно уменьшается расход тепла на процесс, так как тепло передается непосредственно от теплоносителя к топливу. В связи с этим уменьшаются потери тепла в окружающую среду.

2. Ускоряется процесс полукоксования, так как повышение температуры происходит одновременно во всем объеме слоя топлива.

3. Предотвращается возможность чрезмерного перегрева отдельных частиц топлива, так как температура нагрева не может быть выше температуры газа-теплоносителя. В печах с внешним обогревом слой топлива нагревается неравномерно. У стенок печи топливо нагревается до более высоких температур, чем в центре загрузки.

4. В связи с разбавлением газообразных продуктов полукоксования газом-теплоносителем и тем самым уменьшением их парциального давления ускоряется процесс удаления парогазовой смеси из области высоких температур. Быстрое удаление парогазовых продуктов из зоны высоких температур предохраняет их от вторичного разложения. Поэтому в печах с внутренним обогревом, как правило, выход смолы больше, чем в печах с внешним обогревом.

5. Из-за отсутствия обогревательных каналов упрощается конструкция печи. В связи с этим уменьшаются капиталовложения на установку полукоксования.

Печи с внутренним обогревом имеют и недостатки. Смешение парогазовой смеси с газом-теплоносителем приводит к значительному увеличению объема охлаждаемого в конденсационной системе газа, что приводит к увеличению необходимого объема конденсационной аппаратуры.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3.1. Описание установки полукоксования

Схема установки полукоксования представлена на рис. 1. Реторта 1 обогревается электропечью 2. Регулировка подаваемого на печь напряжения осуществляется лабораторным автотрансформатором. Контроль температуры проводится с помощью термопары 3 и милливольтметра 4. Парогазовая смесь из реторты поступает в приёмник конденсата 5, где конденсируется смола и вода. Охлаждение приёмника осуществляется в холодильнике 6. Газ пиролиза поступает в

газометр 12 за счет разрежения в системе при открытых кранах 8 и 10. Разрежение в системе контролируется манометром 7.

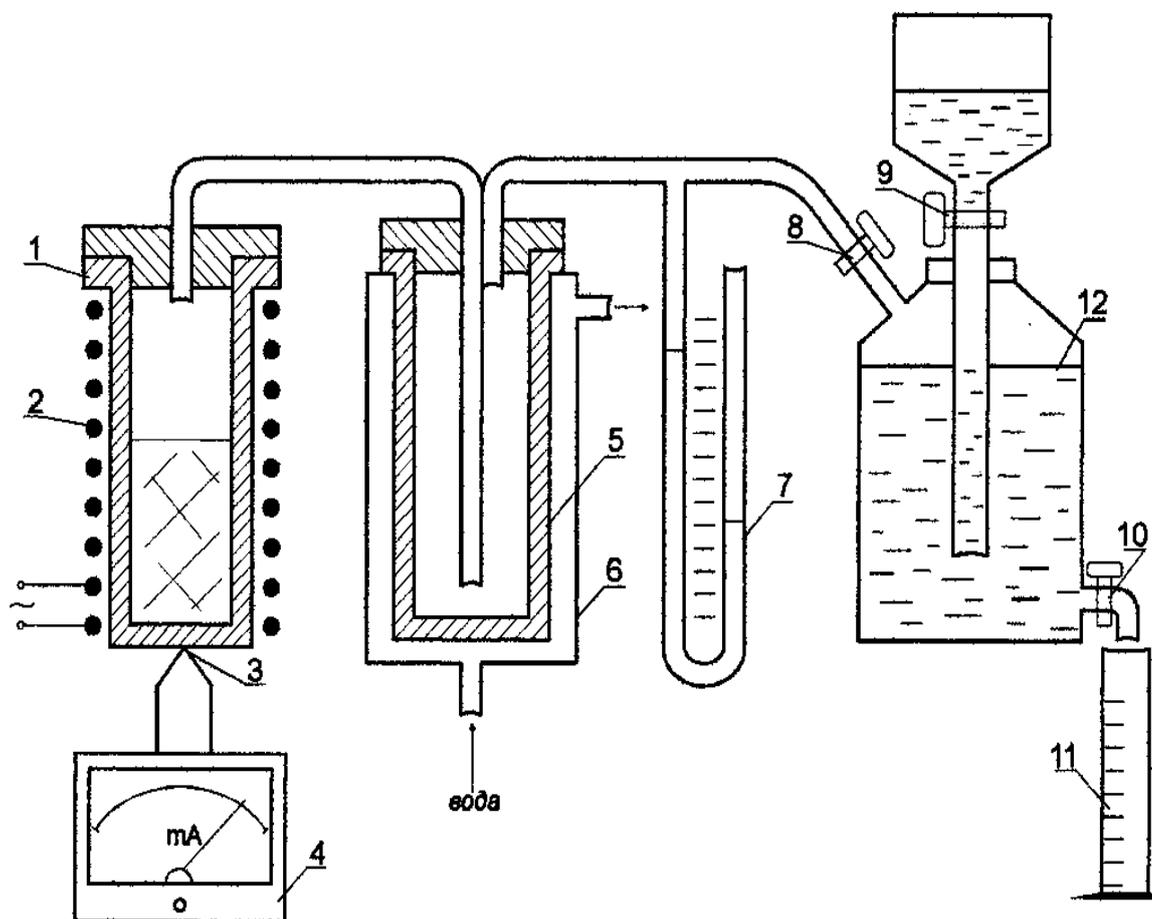


Рис. 1. Схема установки полукоксования: 1 – реторта; 2 – печь; 3 – термопара; 4 – милливольтметр; 5 – приемник-конденсатор для смолы и воды; 6 – водяная рубашка; 7 – манометр; 8 – трехходовой кран; 9, 10 – краны на газометре; 11 – мерный цилиндр; 12 – газометр

3.2. Порядок сборки установки полукоксования

Реторта 1 в разборном виде взвешивается на аналитических весах. Результаты заносятся в табл. 1. Точно взвешенная навеска угля около 5 г помещается в реторту, после чего взвешивается реторта с углем. Влажность угля, взятого для анализа,

определяется ускоренным методом по методике технического анализа. Полученные результаты заносятся в табл. 1.

Таблица 1

Наименование элемента	Масса до опыта, г	Масса после опыта, г	Разность масс до и после опыта, г
Реторта пустая			
Реторта с углем			
Приёмник конденсата			

Приёмник конденсата 5 в разобранном виде (без водяной рубашки 6) также взвешивается и результаты заносятся в табл. 1.

Собирается реторта: крышка реторты присоединяется к корпусу через медную прокладку. При сборке используются гаечные ключи, чтобы достичь необходимой герметичности. Присоединяется трубка приемника конденсата к реактору.

Собирается на корпусе приёмника 5 водяная рубашка 6. Герметичность соединений обеспечивается резиновыми кольцами.

Реторта помещается в трубчатую печь. К водяной рубашке с помощью резиновых шлангов подводятся охлаждение и слив.

Приёмник конденсата присоединяется резиновым шлангом к газометру, и установка проверяется на герметичность. Проверка состоит в следующем. Трехходовой кран 9 закрывается, кран 10 открывается. Вода из газометра стекает в цилиндр 11, манометр 7 показывает разрежение, которое постепенно выравнивается с высотой столба жидкости в газометре, при этом прекращается вытекание жидкости из газометра.

3.3. Проведение испытаний

Перед началом опыта трехходовой кран 8 должен быть открыт на газометр и на атмосферу, кран 10 закрыт. Открывается

кран 9 и уровень жидкости в газометре доводится до нулевой отметки, после чего кран 9 закрывается.

Включается печь и при начальном напряжении (обозначено на ЛАТРе) реторта нагревается до 250 °С для вытеснения воздуха при нагревании реторты и выделения адсорбированной воды.

При достижении температуры 250 °С открывается кран 8 на газометр и кран 10. Манометр показывает разрежение, и газ пиролиза поступает в газометр 12.

Режим подъёма температуры в реторте после 250 °С обеспечивается автоматически со скоростью около 5 градусов в минуту до 600 °С, после чего установка выключается и выдерживается до момента, пока на манометре 7 давление не достигнет атмосферного.

Краны 8 и 10 перекрываются. Реторта вынимается из печи, охлаждается до комнатной температуры. Отключается охлаждающая вода от приёмника конденсата. Отсоединяется шланг от приёмника конденсата к газометру.

Реторта отсоединяется от приёмника. Раскручивается крышка реторты, после чего реторта взвешивается, результат заносится в табл. 1.

Разбирается приёмник конденсата, высушивается от воды салфеткой и взвешивается. Результат заносится в табл. 2.

В приёмнике конденсата содержится смесь смолы и воды. Для определения количества воды и составления материального баланса пользуются методом определения воды по Дину и Старку [3].

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход полукокса определяется по разности масс реторты с полукоксом и пустой реторты.

Свободная влага определяется по влажности исходного топлива, определенной предварительно косвенным методом.

Масса пирогенетической воды определяется по разности между влагой конденсата, найденной по методу Дина и Старка, и свободной влагой.

Количество выделившейся смолы определяется по разности между привесом приёмника (смола + вода) и водой, определяемой по Дину и Старку.

Масса газа – разница между навеской и привесом приёмника конденсата.

Результаты заносятся в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс полукоксования

Приход		Расход	
Масса, г	%	Масса, г	%
Уголь	100	Полукокс Свободная влага Пирогенетическая вода Смола Газ	
	100		

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Настоящая лабораторная работа выполняется в вытяжном шкафу с соблюдением общих правил техники безопасности, принятых в химической лаборатории.

Необходимость работы под тягой обусловлена тем, что некоторые продукты полукоксования (фенолы, нафталин и др. углеводороды), а также СО являются токсичными веществами.

После окончания процесса полукоксования реторту с полукоксом следует сначала охладить, а потом уже открывать ее и выгружать полукокс.

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

1. Включать и выключать установку без разрешения преподавателя или лаборанта.
2. Оставлять установку, находящуюся под напряжением, без присмотра.
3. Работать с незаземленным оборудованием.

- При выполнении лабораторной работы студент обязан:
- работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;
 - работать аккуратно, соблюдать чистоту;
 - сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливные емкости;
 - бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
 - выполнить работу в описанной последовательности.

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

- Отчет должен содержать:
- краткое изложение теоретических основ применяемых методов исследования;
 - этапы работы и условия их выполнения;
 - перечень применяемого в работе оборудования, посуды, реактивов и их особенности;
 - запись результатов промежуточных и конечных измерений;
 - относительную ошибку и невязку материального баланса;
 - промежуточные и конечные расчеты.
- Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются отличительные особенности процесса полукоксования от коксования твердых горючих ископаемых?
2. Какие виды твердых горючих ископаемых можно использовать для процесса полукоксования?
3. Какие физико-химические процессы протекают при полукоксовании твердых горючих ископаемых?
4. Какие факторы и какое влияние оказывают на процесс полукоксования?

5. Какие существуют промышленные методы полукоксования? Дайте им сравнительную характеристику.

6. Какие продукты образуются в процессе полукоксования твердых горючих ископаемых и какова область их применения?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.

2. Химическая технология твердых горючих ископаемых: учебник для вузов / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович, Ю. Г. Королев и др. – М.: Химия, 1986. – 496 с.

3. Федосеев, С. Д. Полукоксование и газификация твердого топлива: учебник для вузов / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышов. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 314 с.

4. Скляр, М. Г. Химия твердых горючих ископаемых: лабораторный практикум / М. Г. Скляр, Ю. Б. Тютюнников. – Киев: Вища школа, 1985. – 254 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

КОКСОВАНИЕ УГЛЕЙ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью данной работы является ознакомление с методикой определения выхода химических продуктов (смолы, сырого бензола, аммиака, пирогенетической влаги, кокса и коксового газа) при высокотемпературном коксовании углей и угольных смесей и практическое освоение принятого в технологии углей метода определения выхода химических продуктов коксования.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

2.1. Состав и выход продуктов коксования угля

В процессе высокотемпературного коксования угольных шихт в коксовой камере наряду с коксом образуются летучие химические продукты, представляющие собой сложную неоднородную систему, состоящую из газообразных и парообразных веществ, являющихся продуктом термического разложения каменных углей.

При нагревании угольной шихты в коксовых печах без доступа воздуха под влиянием повышенной температуры происходит ряд физических и химических превращений угольного вещества. Сначала испаряется влага шихты, затем уголь сначала размягчается и плавится, а при более высокой температуре снова затвердевает; при этом происходит разложение вещества угля с выделением из него паров и газов – первичных продуктов разложения. Выделившиеся на этой стадии коксования первичные продукты, подвергаясь действию высоких температур, претерпевают ряд превращений, в результате которых образуются новые вещества – вторичные продукты разложения. Последние являются типичными для процесса коксования, в то время как первые характерны для процесса полукоксования.

Основными летучими продуктами высокотемпературного коксования являются: коксовый газ, пирогенетическая вода, нафталин, аммиак, сероводород (и другие сернистые соединения), цианистые соединения, бензольные углеводороды (сырой бензол), высокотемпературная каменноугольная смола и др.

Смесь паро- и газообразных продуктов коксования, выходящих из коксовых камер в газосборники, образует так называемый прямой коксовый газ. Он содержит следующие химические продукты: пары воды (пирогенетической и влаги шихты), пары смолы, бензольные углеводороды, аммиак, нафталин, сероводород, цианистый водород и др. Кроме того, в состав прямого коксового газа входят сероуглерод (CS_2), сероксид углерода (COS), тиофен (C_4H_4S) и его гомологи, легкие пиридиновые основания ($0,4-0,6 \text{ г/м}^3$), фенолы и др.

При обработке прямого коксового газа в аппаратуре цеха улавливания из него путем охлаждения и обработки различными поглотителями извлекаются основные химические продукты коксования (такие как смола, аммиак, цианистый водород, сероводород, нафталин, сырой бензол и другие) и образуется очищенный коксовый газ. Он называется обратным, потому что часть его подается на обогрев коксовых печей, как бы возвращается обратно. Обратный коксовый газ состоит в основном из неконденсирующихся в обычных условиях компонентов ($H_2 - 58-62 \%$, $CH_4 - 24,5-26,5 \%$, $CO - 5-6,5 \%$, $CO_2 - 1,6-3,0 \%$, $N_2 - 2-3,5 \%$, $O_2 - 0,4-0,8 \%$), а также остатков сероводорода, бензольных углеводородов, углеводородов непредельного ряда, незначительных количеств оксидов азота и др.

Выход отдельных продуктов высокотемпературного коксования из 1 т сухой шихты колеблется в пределах, %: коксовый газ (обратный, сухой) – 14–16, каменноугольная смола – 3–4, пирогенетическая влага – 1,8–3,0, сырой бензол – 0,8–1,2, сероводород – 0,5–2,5, аммиак – 0,26–0,4.

Колебания в составе и количестве коксового газа определяются: 1) различием в качестве и составе шихты; 2) температурным режимом коксования; 3) состоянием кладки печей (плотностью швов) и гидравлическим режимом (распределением давлений в отопительной системе и в камере коксования); 4) полнотой загрузки камер коксования шихтой.

Получаемая на коксохимических заводах смола представляет собой смесь большого числа различных веществ. Большинство компонентов смолы относится к полициклическим и моноциклическим углеводородам с различными боковыми цепями и без них. Кроме того, в смоле имеются кислородсодержащие (фенол, крезолы, ксиленолы) и азотсодержащие соединения (пиридин и его гомологи). Качество смолы характеризуется ее удельным весом и содержанием свободного углерода.

При обработке смолы бензолом, толуолом или ксилолом основная часть ее переходит в раствор. Нерастворившийся остаток условно называют свободным углеродом. Содержание в смоле свободного углерода характеризует степень ее полимеризации. Чем больше содержание свободного углерода и чем больше удельный вес смолы (обычно оба эти показателя изменяются в одном направлении), тем меньше выход масел при ректификации смолы и тем больше выход твердого остатка – пека. Кроме этих показателей, смола дополнительно характеризуется разгонкой на отдельные фракции и содержанием нафталина, антрацена, фенолов и пиридиновых оснований, а также содержанием минеральных частиц, то есть зольностью (из-за уноса из камеры коксования мелких частиц угля с коксовым газом), которая, впоследствии, полностью переходит в пек и является его основной характеристикой при дальнейшем использовании.

Сырой бензол, как и смола, является смесью большого числа соединений. Однако, в противоположность смоле, в сыром бензоле основную массу его составляют всего несколько соединений. Основными компонентами сырого бензола являются: бензол, толуол, ксилолы и триметилбензолы. В сумме эти продукты составляют до 90 % всего сырого бензола. Остальная часть приходится, главным образом, на соединения неопределенного характера и на сернистые соединения. Кроме того, в сыром бензоле содержится незначительное количество фенолов и пиридиновых оснований.

Содержание сернистых соединений в сыром бензоле зависит от сернистости шихты. Содержание остальных компонентов

сырого бензола зависит в значительной степени от условий процесса коксования.

2.2. Улавливание и переработка химических продуктов коксования

Улавливание и переработка химических продуктов коксования включает в себя:

1. Первичное охлаждение коксового газа в газосборниках

Температура газа перед поступлением в газосборник – 600 °С, после выхода из газосборника – 85–90 °С. В газосборник принимается газ из всех коксовых камер одной батареи печей; при этом происходит усреднение его состава. Поступивший в газосборник газ охлаждается путем орошения надсмольной водой и из него выделяются фусы и около 50 % смолы.

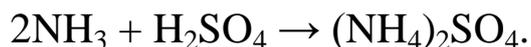
2. Улавливание аммиака из газа

Основное количество аммиака при коксовании углей образуется за счет прямого выделения NH_3 при пиролизе азотсодержащих соединений угля. Количество связываемого в аммиак азота достигает 11–15 % от общего его содержания в угле. При этом могут осуществляться следующие технологические схемы:

а) переработка надсмольной воды (в ней содержится, в основном в виде солей, не менее 30 % ресурсов аммиака, содержащихся в газе из коксовых печей), включающая следующие технологические операции: отгонка из надсмольной воды летучего аммиака в испарительной колонне острым паром при 100–102 °С; обесфеноливание воды паровым методом, разложение солей связанного аммиака в реакторе раствором гашеной извести; отгонка связанного аммиака в приколонке тарельчатого типа;

б) получение концентрированной аммиачной воды (с содержанием аммиака 180–200 г/л или 18–20 %), осуществляемое промывкой холодной водой с последующей отгонкой паров аммиака с некоторой частью воды при 100 °С;

в) производство сульфата аммония. Получение сульфата аммония основано на реакции нейтрализации аммиака серной кислотой:



Наиболее распространены два способа получения сульфата аммония: сатураторный и бессатураторный.

При сатураторном методе сульфат аммония из аммиака коксового газа получают в аппаратах, называемых сатураторами. В сатураторах коксовый газ барботирует сквозь слой серной кислоты. Аммиак при этом вступает в реакцию с кислотой и образует в качестве продукта нейтрализации соль – сульфат аммония.

При сатураторном методе производства сульфата аммония возможно также улавливание из коксового газа легких пиридиновых оснований. Они представляют собой маслянистую жидкость с резким специфическим запахом. По своему химическому составу они являются ароматическими соединениями, содержащими в ядре азот. Пиридиновые основания обладают слабой щелочной реакцией и при взаимодействии с серной кислотой образуют соли. В маточном растворе сатуратора при взаимодействии с кислотой образуется сульфат пиридина. Получение пиридиновых оснований основано на вытеснении их из солей более сильным основанием. Поэтому часть маточного раствора сатуратора, выведенная на переработку, нейтрализуется аммиаком и из нейтрализованного маточного раствора выделяются освободившиеся при этом пиридиновые основания.

При бессатураторном методе производства сульфата аммония требуется меньше затрат энергии, чем при сатураторном из-за отсутствия необходимости проталкивания газа через сатуратор и ловушку. В данном методе коксовый газ подается в скруббер, выложенный кислотоупорной (керамической) насадкой, которая орошается раствором сульфата аммония, содержащим 5–6 % свободной серной кислоты. При этом происходит полное улавливание аммиака из газа и переход его в раствор в виде кислой и средней солей.

г) улавливание аммиака круговым фосфатным способом. Среди всех способов обработки коксового газа с целью извлечения аммиака наиболее перспективными в мире считаются технологические процессы улавливания аммиака водой с

термическим или каталитическим разложением аммиака и улавливания аммиака растворами ортофосфатов аммония в круговом процессе с выделением технического аммиака или его термическим разложением.

Основой очистки газа от аммиака растворами ортофосфатов аммония является абсорбционно-десорбционный круговой процесс, в котором протекает следующая реакция:



При температуре около 40–45 °С раствором моноаммонийфосфата (МАФ) из коксового газа в абсорбере селективно абсорбируется аммиак с образованием диаммонийфосфата (ДАФ). При температуре раствора выше 140 °С в регенераторе ДАФ гидролизуются, выделяя аммиак, который отгоняется в пароаммиачную смесь посредством водяного пара. Аммиак, десорбируемый из раствора в регенераторе, сжигается в реакторе циклонного типа. Тепло продуктов сжигания утилизируется в котле-утилизаторе с получением пара среднего давления.[5]

3. Получение сырого бензола

Сырой бензол является сложной смесью химических (ароматических) соединений. Основные компоненты сырого бензола – это бензол и его гомологи: толуол, ксилолы и триметилбензолы. В виде примесей в незначительном количестве содержатся различные непредельные соединения, например, диклопентадиен, стирол, кумарон, инден и др. В еще меньшем количестве содержатся сернистые соединения, главными представителями которых являются сероуглерод и тиофен. В совсем незначительном количестве содержатся фенолы и пиридиновые основания. Если улавливание бензола производится при помощи поглотительного масла, то в сыром бензоле содержится еще некоторое количество легкокипящих погонцов поглотительного масла.

Компоненты сырого бензола находятся в коксовом газе в виде паров. Извлечение их из газа может быть произведено с помощью твердых или жидких поглотителей, а также путем вымораживания при повышенном давлении.

Наибольшее распространение в промышленности получил метод улавливания бензола жидкими поглотителями – так называемыми поглотительными маслами. В качестве поглотителей применяют каменноугольное масло, получаемое на коксохимических заводах при ректификации смолы и соляровое масло, являющееся продуктом перегонки нефти.

При улавливании сырого бензола из газа поглотительным маслом последнее растворяет в себе пары бензола. При выделении сырого бензола из масла, которое производится продувкой острым паром предварительно подогретого масла, выделяются, кроме компонентов сырого бензола, наиболее легкокипящие компоненты поглотительного масла, а также нафталин, улавливаемый одновременно со всеми компонентами сырого бензола.

Сырой бензол сам по себе не имеет практического применения, его передают в цех ректификации для переработки и выделения из него отдельных компонентов. Качество сырого бензола оценивается по содержанию отдельных компонентов – в первую очередь толуола – и отгону до 180 °С, определяемым лабораторной разгонкой. Выше 180 °С отгоняются компоненты поглотительного масла и нафталин, которые являются балластом при последующей переработке сырого бензола.

Улавливание сырого бензола маслом производится в скрубберах, заполняемых преимущественно деревянной (хордовой) или металлической (спиральной) насадкой. В скрубберах масло и газ движутся по принципу строгого противотока. Насыщенное бензолом масло поступает в дистилляционную аппаратуру бензольного отделения, где из него выделяется поглощенный сырой бензол. Обезбензоленное масло после охлаждения снова поступает на улавливание бензола. Таким образом, поглотительное масло непрерывно находится в кругообороте между бензольными скрубберами и дистилляционной аппаратурой.

Все схемы дистилляции сырого бензола из поглотительного масла в своей основе одинаковы. Насыщенное бензолом масло в каком-либо аппарате подвергается нагреванию до температуры, при которой должна производиться дистилляция, затем в дистилляционной колонне оно продувается острым паром;

выделяющиеся при этом пары бензола подвергаются охлаждению и конденсации а обезбензоленов масло – охлаждению.

4. Очистка коксового газа от нафталина

Содержание нафталина в газе при выходе из печей колеблется обычно в пределах 5–9 г/м³. Выход нафталина зависит главным образом от температуры коксования и особенно от температуры подсводового пространства. Основная часть нафталина выделяется из газа одновременно со смолой в первичных газовых холодильниках. Смола, конденсируясь, растворяет в себе нафталин. Чем ниже температура охлаждения газа, тем больше нафталина растворяется в смоле и тем меньше остается его в газе. В бензольных скрубберах часть нафталина переходит в поглотительное масло.

Очистка газа от нафталина производится в специальных скрубберах путем промывки его маслами, являющимися хорошими растворителями нафталина. В качестве растворителей наибольшее распространение нашли соляровое масло и газойль.

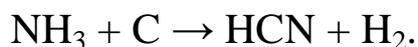
Другим методом борьбы с отложениями нафталина в газопроводах является не удаление нафталина из газа, а ввод в газ веществ, которые растворяют уже выпавший нафталин. С этой целью в газопровод вводится растворитель в количестве, достаточном для насыщения газа при данной температуре. По мере охлаждения газа растворитель будет конденсироваться и растворять в себе выпавший в кристаллическом виде нафталин. Образующийся конденсат выводится из газопровода через специальные конденсатоотводчики с гидравлическим затвором.

Для выделения нафталина насыщенный растворитель охлаждается и отстаивается от выпавшего кристаллического нафталина. Недостатком, ограничивающим применение этого простого и удобного метода, является потеря с газом растворителя вследствие значительной летучести последнего.

5. Очистка коксового газа от цианистого водорода

Содержание цианистого водорода в газе зависит от содержания азота в угле, температуры коксования, влажности шихты и колеблется в пределах 0,5–1,5 г/м³. Образование цианистого водорода в процессе коксования связано с

протеканием вторичной реакции – взаимодействием аммиака с углеродом раскаленного кокса:



Очистка газа от цианистого водорода особенно необходима при применении газа для коммунально-бытовых нужд, так как при сгорании HCN образуются ядовитые оксиды азота.

По характеру применяемого поглотителя различают методы сухой и мокрой очистки коксового газа от цианистого водорода.

Сухая очистка газа от цианистого водорода болотной рудой – наиболее простой метод и осуществляется попутно с поглощением сероводорода. Степень извлечения цианистого водорода болотной рудой достаточно высока (85–95 %). В результате некоторых реакций цианистый водород оказывается связанным в болотной руде в виде $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и главным образом в виде $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$, однако эти соединения не выделяются из поглотительной массы и полностью теряются.

Из мокрых способов очистки получили применение: а) полисульфидная очистка (полусульфидом натрия) с получением двухводной соли роданистого натрия высокой степени чистоты для производства химического волокна нитрон; б) полисульфидная очистка с получением роданистого аммония (поглотитель полисульфид аммония).

6. Очистка коксового газа от сероводорода

При коксовании угольных шихт сероводород (H_2S) образуется в результате высокотемпературных превращении сернистых соединений и их взаимодействия с другими продуктами пирогенетического разложения угля. Примерно до 30–40 % серы, содержащейся в угле переходит в газовую серу, главным образом в сероводород.

Очистка коксового газа от сероводорода обуславливается целесообразностью его использования для получения элементарной и коллоидной серы, серной кислоты и спецификой применения коксового газа (как дутье в металлургии, при химической переработке газа и др.).

Сухая очистка коксового газа от сероводорода основана на применении твердых поглотителей – гидроксида железа (III)

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (болотной руды) и активированного угля. Этот метод обеспечивает глубокую (тонкую) очистку и служит вспомогательным при мокрой очистке. Он может использоваться для доочистки газа, который передается на дальнейшее расстояние.

В коксохимической промышленности широкое применение получили мокрые методы очистки. В зависимости от химических процессов, лежащих в основе мокрых способов очистки коксового газа от сероводорода их делят на три группы:

1) Методы, основанные на получении концентрированного газообразного сероводорода с последующим окислением его в серу или серную кислоту. В основе этих методов лежат обратимые круговые сорбционные процессы поглощения сероводорода из газа циркулирующим в круговом потоке поглотителем и выделения этого сероводорода из поглотителя при изменении условий. Освобожденный от сероводорода поглотитель вновь идет на промывку газа.

Поглотителями сероводорода являются растворы слабых оснований или солей сильных оснований и слабых кислот. К этим методам относятся: аммиачный, вакуум-карбонатный (содовый или поташный); метод органических оснований – этаноламиновый, фенолятный, фосфатный, аминокислотный и др.

2) Методы, основанные на непосредственном окислении сероводорода, содержащегося в коксовом газе, в элементарную серу. Поглотителями сероводорода являются щелочные растворы, содержащие вещества, вступающие с сероводородом в необратимые реакции.

3) Методы, основанные на одновременном улавливании аммиака и сероводорода. В этих методах используются реакции между аммиаком и сероводородом, присутствующими в газе, и политионатами металлов или аммония, сульфатно-бисульфатными растворами и др.

Большая экономичность мокрых методов очистки газа от сероводорода обусловлена непрерывностью этих процессов, компактностью установок, малым сопротивлением улавливающей аппаратуры прохождению газа, легкостью утилизации регенерированной серы и одновременной очисткой газа от цианистого водорода.

3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка для определения выхода химических продуктов коксования (рис. 1) состоит из: трубчатых электрических пятисекционной или односекционной печи коксования 1; трубчатой электрической печи пиролиза 2; насадки 3 длиной 120-130 мм, состоящей из четырех рядов фарфоровых бусинок диаметром 6–7 мм и длиной 10–12 мм, нанизанных на нихромовую проволоку диаметром 1–1,5 мм; одноточечных и пятиточечных хромель-алюмелевых термопреобразователей 4; трубчатой электрической печи для ватного фильтра с терморегулятором 5, обеспечивающей постоянную температуру нагрева (105 ± 5) °С; термометра 6; водяных манометров 7; хлоркальциевых трубок 8; поглотительной склянки для двуокиси углерода и сероводорода 9; поглотительной склянки для непредельных углеводородов 10; трубок с активированным углем 11; газометра 12 вместимостью 10-20 дм³; мерного цилиндра 13; поглотительной склянки для аммиака 14; фильтра для улавливания смолы 15; кварцевой вставки 16 длиной 70 мм, внешним диаметром, обеспечивающим соединение на шлифе, длиной 40-45 мм с реакционной трубкой. Один конец вставки оттянут для соединения с поглотительной аппаратурой; реакционной кварцевой трубкой 17 длиной 570 мм для пятисекционной или 500 мм для односекционной печи и внутренним диаметром 20 мм. Один конец трубки запаян, на другом конце имеется шлиф для соединения с кварцевой вставкой.

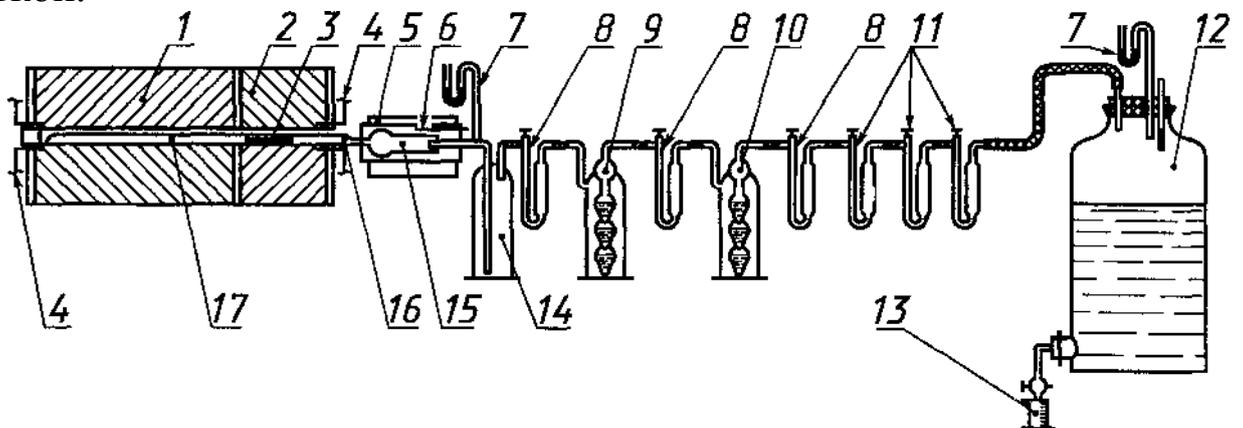


Рис. 1. Установка для определения выхода химических продуктов коксования

4. РЕАКТИВЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Оборудование и материалы: печь трубчатая электрическая, обеспечивающая нагрев до (790 ± 10) °С, предназначенная для прокаливания реакционной трубки после опыта; шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева (105 ± 5) °С; эксикаторы; весы лабораторные с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г и 0,1 г; асбест листовой толщиной 1 и 5 мм; вата медицинская гигроскопическая.

Реактивы: кислота, раствор молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм³ и разбавленная 1:3 и 1:9; кислота соляная, разбавленная 1:1; гидроксид натрия, растворы молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм³ и 300 г/дм³; натрий углекислый безводный; калий йодистый, свежеприготовленный раствор концентрации 100 г/дм³; калий двуххромовокислый, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³; натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия), раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³; йод, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³; метиловый оранжевый; крахмал растворимый 1 %-ный свежеприготовленный раствор; уголь активированный; кальций хлористый плавленный; натрий хлористый, насыщенный раствор; вода дистиллированная; эфир петролейный, фракция, кипящая до 50 °С.

5. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

5.1. Подготовка поглотительной аппаратуры

Поглотительная аппаратура состоит из кварцевой трубки – фильтра 1 или 2; U-образных стеклянных трубок 3; поглотительных склянок 4 и 5 (рис. 2).

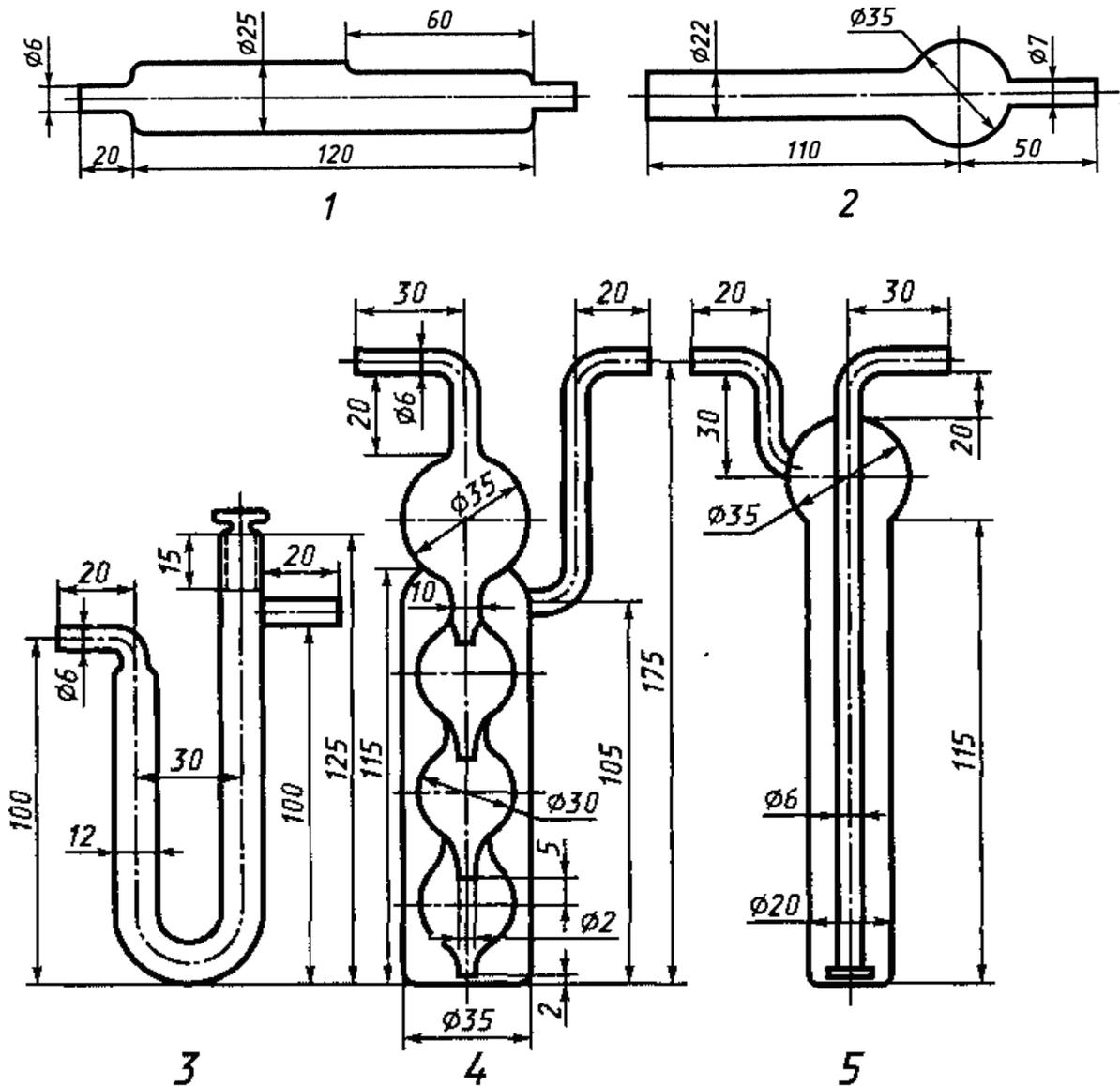


Рис. 2. Поглощительная аппаратура

Фильтр для улавливания смолы заполняют гигроскопической ватой массой 3 г. Перед взвешиванием вата должна быть высушена в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Для улавливания аммиака в поглощительную склянку из бюретки наливают 10 см^3 раствора серной кислоты концентрации эквивалента 1 моль/дм^3 , подкрашенного метиловым оранжевым.

Для улавливания диоксида углерода и сероводорода в поглощительную склянку из бюретки наливают 15 см^3 раствора гидроксида натрия.

Для улавливания бензола в три последовательно установленные U-образные трубки засыпают одинаковое количество активированного угля, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре $(105+5)$ °С в течение 8 ч. В концы трубок помещают тампоны из ваты. Две первые по ходу газа трубки используют от предыдущего опыта, а третью заполняют свежим активированным углем. Перед сборкой установки все трубки просушивают в течение 1 ч в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С.

Улавливание паров влаги производят после каждой поглотительной склянки в U-образных трубках, заполненных свежeproкаленным хлористым кальцием, измельченным до 3-5 мм.

Трубки с хлористым кальцием и трубки с активированным углем в период между опытами должны храниться закрытыми в эксикаторах с осушающим веществом.

Поглотительные склянки с растворами должны быть также закрыты.

Газ собирают в стеклянный газометр вместимостью 10–20 дм³, предварительно заполненный насыщенным раствором хлористого натрия.

Перед сборкой установки всю поглотительную аппаратуру открывают и взвешивают на лабораторных весах со случайной погрешностью взвешивания не более 0,0002 г.

5.2. Загрузка кварцевой трубки при проведении испытания

Из аналитической пробы отбирают навеску угля массой 20 г, взвешенную со случайной погрешностью взвешивания не более 0,0002 г. Одновременно из той же пробы берут навеску для определения влаги.

Навеску угля количественно переносят в вертикально поставленную реакционную трубку, затем на расстоянии 320 мм от запаянного конца трубки помещают кружок из прокаленного асбеста, плотно прилегающий к трубке по диаметру. За асбестом кружком помещают насадку из фарфоровых бус, второй кружок из прокаленного асбеста, плотно придвигая его к насадке, и на расстоянии 50 мм от открытого конца трубки диафрагму из прокаленного асбеста с отверстием в центре диаметром 3 мм.

Перед загрузкой угля реакционную трубку, асбестовые кружки, диафрагму и насадку взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Затем в трубку помещают кварцевую вставку так, чтобы ее широкая часть находилась на расстоянии 50 мм от открытого конца кварцевой трубки и плотно прилегала к диафрагме, находящейся в трубке. К кварцевой вставке присоединяют фильтр для улавливания смолы.

Уголь в реакционной трубке распределяют ровным слоем длиной 320 мм от запаянного конца осторожным поворачиванием трубки в горизонтальном положении вокруг оси до тех пор, пока проба не займет требуемого положения.

5.3 Сборка установки и проверка ее на герметичность

Установку собирают по схеме, приведенной на черт. 1. Всю аппаратуру соединяют встык при помощи эластичных резиновых шлангов диаметром 5 мм.

После сборки установки ее испытывают на герметичность, для чего всю систему подсоединяют к газометру и открывают винтовой зажим на шланге, отводящем воду из газометра (при закрытом манометре). При наличии герметичности вытекание воды быстро прекращается. Если же вода продолжает вытекать, необходимо найти место неплотного соединения и устранить негерметичность.

Затем газометр отсоединяют от поглотительной аппаратуры, полностью вытесняют из него воздух, заполняя насыщенным раствором хлористого натрия, после чего снова присоединяют к последней по ходу газа U-образной трубке с активированным углем. Затем отсоединяют реакционную трубку с вставкой и фильтром. Поглотительную склянку для аммиака со стороны входа газа закрывают пробкой. При этом зажимы на трубке, отводящей воду из газометра, и на манометре должны быть закрыты, а зажим на трубке, подводящей газ к газометру, должен быть открыт.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

В холодную печь коксования через печь для ватного фильтра и печь пиролиза, предварительно нагретых соответственно до (105 ± 5) °С и (790 ± 10) °С, вводят реакционную трубку с кварцевой вставкой и присоединенным к ней фильтром для улавливания смолы.

Реакционную трубку в печи устанавливают так, чтобы ее конец выступал из печи пиролиза на 40 мм, после чего тотчас же соединяют фильтр с поглотительной аппаратурой, немедленно открывают зажим на шланге, отводящем воду из газометра, а затем на манометре. В течение всего опыта поддерживают разрежение в газометре 98–196 Па.

Температуру в печи пиролиза и печи для ватного фильтра доводят до первоначальной и включают командное устройство, подающее напряжение на секции печи коксования, при этом первой включается секция, прилегающая к печи пиролиза. Через 15 мин автоматически включается вторая секция; затем последовательно через каждые 10 мин включается третья, четвертая, пятая секции печи коксования. После включения пятой секции командное устройство автоматически выключается, оставив цепи управления всех секций коксования включенными.

После нагрева последней пятой секции печи коксования до (890 ± 10) °С во всех секциях выдерживают температуру (890 ± 10) °С, а в печи пиролиза (790 ± 10) °С в течение 20 мин, после чего опыт заканчивают и выключают обогрев печей.

Температура секций печи коксования (890 ± 10) °С и печи пиролиза (790 ± 10) °С поддерживается автоматически при помощи регулирующих милливольтметров и контактного реле с ртутными переключателями.

В течение опыта в рабочей тетради каждые 5 мин записывают температуру секций печей коксования и пиролиза, количество и температуру газа в газометре.

К концу опыта в газометре уравнивают давление с атмосферным, что достигается регулированием оттока воды из газометра, после чего закрывают зажимы на шланге, отводящем воду из газометра, манометре и шланге, соединяющем поглотительную систему с газометром, определяют объем

выделившегося газа по объему раствора, вытекшего из газометра, и записывают барометрическое давление.

После окончания опыта отсоединяют фильтр для улавливания смолы от остальной поглотительной аппаратуры и вынимают термометр из печи с ватным фильтром. Реакционную трубку вместе со вставкой и фильтром вынимают из печей и, положив на лист толстого асбеста, отсоединяют кварцевую вставку и фильтр. Реакционную трубку плотно закрывают резиновой пробкой во избежание выгорания кокса и охлаждают до комнатной температуры, затем выдерживают в течение 20 мин в открытом состоянии и взвешивают на технических весах.

Кварцевую вставку и фильтр охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Всю поглотительную аппаратуру разъединяют и оставляют открытой на 20 мин на воздухе, кроме U-образных трубок с хлористым кальцием и активированным углем, которые выдерживают в открытом состоянии в эксикаторе. Затем кварцевую вставку, фильтр, поглотительные склянки, U-образные трубки с хлористым кальцием и трубки с активированным углем взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Из кварцевой трубки извлекают насадку и коксовый остаток. Трубку и насадку помещают в трубчатую печь, нагретую до 700–800 °С, для выжигания графита и мелких кусочков кокса, вставку и фильтр, освобожденный от ваты, прокаливают в той же печи.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Выход кокса

Выход кокса определяют по массе коксового остатка в кварцевой трубке.

Выход кокса (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m},$$

где m_2 – масса кварцевой трубки с коксовым остатком после опыта, г; m_1 – масса кварцевой трубки до загрузки пробы, г; m – масса навески угля, г.

2. Выход смолы

Выход смолы определяют по изменению массы вставки, фильтра и массе легких смоляных погонцов, извлеченных эфиром из поглотительного раствора для аммиака.

Выход легких смоляных погонцов определяют следующим образом: поглотительный раствор для аммиака из поглотительной склянки переводят в делительную воронку вместимостью 25 см³, а поглотительную склянку тщательно промывают небольшими порциями (по 1,5–2 см³) петролейного эфира. Промывание производят 2-3 раза до полного растворения смоляных продуктов, переводят эфир в ту же делительную воронку и перемешивают взбалтыванием с поглотительным раствором. Поглотительный раствор из делительной воронки осторожно декантируют в коническую колбу вместимостью 250 см³ и сохраняют для дальнейшего определения аммиака. Поглотительную склянку промывают до нейтральной реакции небольшими порциями дистиллированной воды, промывая этой же водой и эфирные вытяжки в делительной воронке.

Промывные воды переводят в ту же колбу с поглотительным раствором. Эфирные вытяжки переводят в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 25 см³. Петролейный эфир отгоняют из колбы под вакуумом (водоструйный насос) при охлаждении колбы льдом, пропуская через нее осушенный воздух. Для этой цели служит прибор, изображенный на рис. 3, где 1 - трубка с хлористым кальцием, 2 - колба с эфирной вытяжкой, 3 - водяная баня, 4 - колба Бунзена. После отгонки эфира колбу тщательно вытирают снаружи и взвешивают.

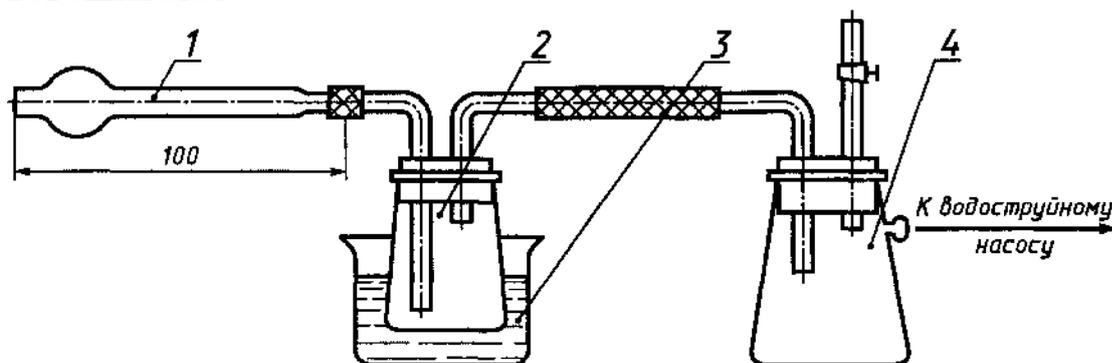


Рис. 3. Прибор для отгонки петролейного эфира.

Выход смолы (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 – масса смолы в фильтре и вставке, г; m_2 – масса смолы, извлеченная эфиром, г; m – масса навески угля, г.

3. Выход аммиака

Выход аммиака определяют по объему раствора едкого натра концентрации эквивалента 1 моль/дм³, израсходованного на титрование поглотительного раствора после извлечения из него легких смоляных погонов.

Выход аммиака (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V – объем раствора серной кислоты концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, взятый для опыта, см³; V_1 – объем раствора щелочи концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование избытка серной кислоты, не вступившей в реакцию, см³; T – титр раствора серной кислоты концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, выраженный по аммиаку, г/см³; m – масса навески угля, г.

4. Выход общей влаги

Выход общей влаги определяют по разности между увеличением массы поглотителя для аммиака и трубки с хлористым кальцием, помещаемой за ним во время опыта, и массой аммиака и смоляных погонов, извлеченных эфиром.

Выход общей влаги (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{[m_3 - (m_2 + m_1)] \cdot 100}{m},$$

где m_3 – увеличение массы поглотителя для аммиака и трубки с хлористым кальцием, г; m_2 – масса смолы, извлеченная эфиром, г; m_1 – масса аммиака, г; m – масса навески угля, г.

5. Выход пирогенетической воды

Выход пирогенетической воды определяют по разности между выходом общей влаги и содержанием влаги в анализируемой пробе угля.

Выход пирогенетической воды (X_4) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_4 = X_3 - W^a,$$

где X_3 – выход общей влаги, %; W^a – содержание влаги в аналитической пробе угля, %.

6. Выход сероводорода

Выход сероводорода определяют следующим образом. Щелочной раствор из поглотительной склянки переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, а поглотительную склянку промывают два раза дистиллированной водой. Промывные воды сливают в ту же мерную колбу, доводят уровень раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем в коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 50 см³ дистиллированной воды, 25 см³ испытуемого раствора и вводят для подкисления раствора разбавленную 1:1 соляную кислоту, количество которой устанавливают заранее (в отдельную порцию – 25 см³ испытуемого раствора добавляют 50 см³ дистиллированной воды, вводят метиловый оранжевый, титруют до нейтральной реакции, разбавленной 1:1 соляной кислотой и дают в избыток 2-4 капли той же кислоты). Из бюретки приливают 10-30 см³ раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ (в зависимости от содержания серы в угле). Избыток йода, не вступивший в реакцию с сероводородом, титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ в присутствии крахмала, который вводят под конец титрования.

Выход сероводорода (X_5) в процентах вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25},$$

где V – объем раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, взятый для анализа, см³; V_1 – объем раствора тиосульфата натрия концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование избытка йода, не вступившего в реакцию с сероводородом, см³; T – титр раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, выраженный по сероводороду, г/см³; 250 – общий объем испытуемого раствора, см³; m – масса навески угля, г; 25 – аликвотная часть раствора, см³.

7. Выход диоксида углерода

Выход диоксида углерода определяют по разности между увеличением массы поглотителя для сероводорода и диоксида углерода и трубки с хлористым кальцием, помещаемой за ним во время опыта, и количеством определенного сероводорода.

Выход диоксида углерода (X_6) в процентах вычисляют по формуле

$$X_6 = \frac{m_1 \cdot 100}{m} - X_5,$$

где m_1 – увеличение массы поглотительной склянки с раствором щелочи и трубки с хлористым кальцием, г; m – масса навески угля, г; X_5 – выход сероводорода, %.

8. Выход сырого бензола

Выход сырого бензола определяют по увеличению массы трех U-образных трубок с активированным углем.

Выход сырого бензола (X_8) в процентах вычисляют по формуле

$$X_8 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 – увеличение массы трех трубок с активированным углем, г; m – масса навески угля, г.

9. Выход выделившегося в условиях опыта газа

Выход выделившегося в условиях опыта газа определяют по объему раствора, вытекшего из газометра.

Выход выделившегося газа, приведенного к нормальным условиям, (X_9), м³/т, вычисляют по формуле

$$X_9 = \frac{v \cdot 1000}{m} \cdot \frac{(B - p) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 101324,72},$$

где v – объем выделившегося газа, определенный по объему раствора, вытекшего из газометра, дм³; B – барометрическое давление во время проведения опыта, Па; p – упругость водяных паров при данной температуре газа, Па; m – масса навески угля, г; t – температура газа в газометре, °С.

10. Общий выхода газа

Для вычисления общего выхода газа предварительно производят расчет выхода сероводорода (X_{10}), диоксида углерода (X_{11}) и непредельных углеводородов (X_{12}), м³/т, по следующим формулам:

$$X_{10} = \frac{X_5 \cdot 10}{p_1}; \quad X_{11} = \frac{X_6 \cdot 10}{p_2}; \quad X_{12} = \frac{X_7 \cdot 10}{p_3},$$

где X_5 , X_6 , X_7 – выход соответственно сероводорода (п. 7.6), диоксида углерода (п. 7.7) и непредельных углеводородов (п. 7.8), %; p_1 , p_2 , p_3 – масса 1 м³ соответственно сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, кг/м³.

11. Общий выход газа при нормальных условиях

Общий выход газа при нормальных условиях (X_{13}), м³/т, вычисляют по формуле:

$$X_{13} = X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12},$$

где X_9 – выход выделившегося газа без учета выхода сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов,

$\text{м}^3/\text{т}$; X_{10} , X_{11} , X_{12} – выход соответственно сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, $\text{м}^3/\text{т}$.

12. Пересчет выхода продуктов коксования на сухую массу

Пересчет выхода продуктов коксования на сухую массу (B^c) в процентах производят по формуле:

$$B^c = \frac{B^a \cdot 100}{100 - W^a},$$

где B^a – выход данного продукта на аналитическую пробу, %; W^a – содержание влаги в аналитической пробе, %.

8. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Настоящая лабораторная работа выполняется в вытяжном шкафу с соблюдением общих правил техники безопасности, принятых в химической лаборатории.

Необходимость работы под тягой обусловлена тем, что некоторые продукты коксования (фенолы, нафталин и др. углеводороды), а также СО являются токсичными веществами.

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

1. Включать и выключать установку без разрешения преподавателя или лаборанта.
2. Оставлять установку, находящуюся под напряжением, без присмотра.
3. Работать с незаземленным оборудованием.

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

- работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;
- работать аккуратно, соблюдать чистоту;
- сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливные емкости;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в описанной последовательности.

9. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены и подписаны студентом в рабочем журнале.

Отчет должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ определения выхода химических продуктов коксования (смолы, сырого бензола, аммиака, пирогенетической влаги, кокса и коксового газа);
- этапы работы с четкими записями всех полученных в работе данных;
- выводы по результатам лабораторной работы.

10. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие физические и химические процессы протекают при нагревании углей до высоких температур (в процессе коксования)?
2. Какие факторы оказывают влияние на выход продуктов коксования?
3. Какие продукты образуются в процессе коксования? Какова их область применения?
4. Каков примерный состав прямого коксового газа?
5. Какие существуют методы улавливания аммиака из коксового газа?
6. Какие существуют методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа?
7. Какие существуют методы улавливания сероводорода из коксового газа?
8. Какие существуют сорта кокса?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбович, Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – М.: Металлургия, 1982. – 359 с.

2. Коляндра Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – М.: Metallurgizdat, 1953. – 415 с.

3. Справочник коксохимика в 6 т. Т. III. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / под ред. А. К. Шелкова. – М.: Metallurgiya, 1966. – 391 с.

4. Химические вещества из угля / пер. с нем. под ред. И. В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.

5. ФГУП ВУХИН. Современные технологии в области переработки химических продуктов коксования. – Екатеринбург, 2010. – 47 с.

6. ГОСТ 18635-73. Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является изучение студентами теоретических основ процесса пиролиза древесины и освоение технологии пиролиза древесины в лабораторных условиях.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Древесина – природный органический материал древесных и кустарниковых растений, придающий им прочность и участвующий в их питании. Химический состав древесины зависит от породы и возраста дерева, от части дерева, типа леса и т. п.

Абсолютно сухая древесина имеет следующий элементный состав, % масс.: С – 49–50; О – 43–44; Н – около 6; N – 0,1–0,2; 0,1–1,0 – минеральных веществ. Главные составные части древесины – целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы [1].

Древесина издавна применяется как строительный, конструкционный, поделочный материал и как топливо. Древесина относится к воспроизводимому, возобновляемому

природному ресурсу, имеющему определенное энергохимическое значение.

Пиролиз древесины (сухая перегонка древесины) – разложение древесины при нагревании до 450 °С без доступа воздуха с образованием газообразных, жидких продуктов и твердого остатка – древесного угля.

В основе пиролиза древесины лежат свободнорадикальные реакции термодеструкции гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, протекающие соответственно при 200–260, 240–350 и 250–400 °С. Пиролиз древесины – экзотермический процесс, при котором выделяется большое количество теплоты (1150 кДж/кг).

Сухая перегонка древесины использовалась в России уже с 12 в. при получении сосновой смолы (для пропитки деревянных судов, канатов). С развитием металлургии и открытием пороха сухая перегонка древесины стала использоваться и для получения древесного угля. С 19 в. пиролиз древесины становится основным источником получения метанола и уксусной кислоты.

Основные этапы технологического процесса пиролиза древесины: разделка древесины на куски; сушка разделанной древесины (до влажности 10–15 %); собственно пиролиз в специальных печах-генераторах или ретортах; охлаждение угля и его стабилизация (для предотвращения самовозгорания); конденсация паров летучих продуктов. Наиболее продолжительная и энергоемкая стадия – сушка древесины до влажности 15 %.

Древесный уголь получают из древесины твердолиственных пород, березы или из смеси древесины твердолиственных и мягколиственных пород. Он должен содержать не более 3 % золы, не более 6 % влаги, не более 7 % частиц размером менее 12 мм. Массовая доля нелетучего углерода в древесном угле должна составлять 77–90 %.

Техника пиролиза древесины разнообразна, поэтому отметим наиболее типичные процессы. Весьма эффективным является энергохимическое направление использования древесины, в котором пиролиз древесины сопровождается получением энергии и лесохимических продуктов.

В СССР в послевоенные годы получили распространение топки-генераторы скоростного горения Центрального

котлотурбинного института системы В.И. Померанцева. На этих аппаратах одновременно с тепловой энергией получали продукты пиролиза (газ, смолу и пр.)

Топка-генератор выдавала парогазовую смесь (ПГС), которая направлялась в смолоотделитель. Здесь смоляной туман осаждался из ПГС в электрофильтрах и смолоотделителях. Освобожденная от смолы ПГС поступала в скруббер, где происходило разделение на конденсирующиеся и неконденсирующиеся компоненты.

Конденсирующиеся компоненты образуют конденсат – жидкую фазу (смола, надсмольная вода). При отстаивании происходит разделение жидкой фазы. Отстоянная смола оседает на дно, её плотность равна 1,12-1,4 г/см³. Смолу затем подвергают разгонке, при этом получают масла и пек.

К маслам относятся фракции, выкипающие в интервале 180–295 и 290–335 °С. Фракция с интервалом кипения 180–295 °С составляет около 60 % смолы. Ее состав, % масс.: фенолы – 45–60, нейтральные вещества (например нафталин, антрацен, фенантрен, их гомологи) – 25–30, кислоты C₂-C₇ – 12–15.

Фракция с интервалом кипения 290-335 °С содержит производные фенолов, окисленные вещества C₇-C₁₁ (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры).

Масляные фракции являются хорошими флотореагентами для обогащения окисленных руд многих металлов (Fe, Ti, Zn, Pb, Sn и др.). Для Sn это наиболее эффективный реагент для флотации.

Часть смолы пиролиза древесины растворяется в надсмольной воде. Эта смола называется растворимой смолой. Ее примерный состав, % масс.: левоглюкозан, полисахариды – 30, лактоны и полиэфиры – 25, многоатомные фенолы, главным образом, пирокахетин – 8, этиленгликоль – 8 и др.

Пиролиз древесины в 40-х годах был основным источником пирокахетина – неперменной составной частью ракетного топлива. С 1830 по 1923 г. кислая надсмольная вода пиролиза древесины была основным источником метанола (с 1923 года его стали получать синтезом Фишера-Тропша). Из этой же воды извлекали уксусную кислоту.

В одном из методов уксусную кислоту нейтрализовали известью до ацетата кальция, который затем сухой перегонкой перерабатывали в ацетон:

Наиболее вязкие фракции смолы пиролиза древесины (кубовые остатки) традиционно применяют в качестве гидроизоляционного материала – битума (в различных кровельных материалах).

Пек – представляет собой самопроизвольно образующийся новолак (новолачную смолу). Дело в том, что в продуктах пиролиза древесины есть фенолы и альдегиды, которые в процессе высокотемпературной перегонки взаимодействуют с образованием новолачных смол. Пек является хорошим закрепителем формовочных смесей.

Неконденсирующие компоненты ПГС представляют газообразные продукты пиролиза и имеют состав (% объемных): CO_2 – 45–55, CO – 28–32, H_2 – 2, CH_4 – 8–12, др. углеводов – 1,5–3. Состав неконденсирующихся газов зависит от конечной температуры пиролиза, скорости и способа нагрева. Этот газ используется как топливо. Теплота его сгорания колеблется от 3,05 до 15,2 МДж/м³.

Древесный уголь – макропористый высокоуглеродный твердый остаток пиролиза древесины. Структура и свойства угля определяются температурой пиролиза. Промышленный древесный уголь, получаемый при конечной температуре 450–500 °С, представляет собой аморфный высокомолекулярный продукт, включающий алифатические и ароматические структуры. Состав древесного угля, % масс.: С – 80–92; Н – 4,0–4,8; О – 5–15. Древесный уголь содержит также 1–3 % минеральных примесей (главным образом карбонаты и оксиды К, Na, Ca, Mg, Si, Al, Fe). Кажущаяся плотность елового угля составляет 0,26 г/см³, осинового – 0,29 г/см³, соснового – 0,30 г/см³, березового – 0,38 г/см³. Истинная плотность древесного угля – 1,43 г/см³; пористость – 75–80 %; удельная теплоемкость – 0,69 и 1,21 кДж/(кг·К) соответственно при 24 и 560 °С; теплота сгорания – 31500–34000 кДж/кг.

В 14–18 в. древесный уголь был основным восстановителем металлов (в 18 в. ему на смену пришли каменный уголь и кокс). В настоящее время из древесного угля получают активированный

уголь, адсорбенты, используемые в системах жизнеобеспечения (противогазы, фильтры очистки воздуха, воды и т. д.) [2, 3].

Мелкий древесный уголь может служить подкормкой животным, его используют также для получения бытового топлива – древесноугольных брикетов.

3. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Оборудование: сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, муфельная печь с электрическим обогревом и терморегулятором, аналитические весы, алюминиевые бюксы, эксикатор, фарфоровые тигли с притертыми крышками, щипцы тигельные.

Материалы: образцы измельченной древесины.

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ

4.1. Сушка древесины и определение ее влажности

На аналитических весах взвешивается около 5 г измельченной древесины и помещается в предварительно взвешенный алюминиевый бюкс. Затем бюкс с древесиной (крышка бюкса ставится под дно бюкса) помещается в сушильный шкаф, разогретый до 105 °С. Древесина сушится при данной температуре в течение 1 ч. После этого бюкс с древесиной вынимается из сушильного шкафа, закрывается крышкой бюкса и помещается в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. Охлажденный бюкс с древесиной взвешивается на аналитических весах. Затем определяется содержание влаги (W^a , %) в исходной пробе древесины по формуле

$$W^a = \frac{b}{a} \cdot 100,$$

где b – масса высушенной древесины, г; a – масса древесины до сушки, г.

4.2. Пиролиз древесины

Схема установки для пиролиза древесины представлена на рис. 1.

Высушенный образец древесины (п. 4.1) перемещается в предварительно взвешенный фарфоровый тигель с притертой крышкой. Тигель, с содержащейся в нем древесиной, взвешивается на аналитических весах. Затем тигель плотно закрывается притертой крышкой, устанавливается на металлическую подставку и ставится в муфельную печь, предварительно нагретую до температуры 400 °С. Тигель выдерживается в муфельной печи при данной температуре в течение 40 мин. Затем тигель вынимается из печи, охлаждается сначала на воздухе в течение 5 мин, а потом в эксикаторе до комнатной температуры. После этого тигель взвешивается на аналитических весах.

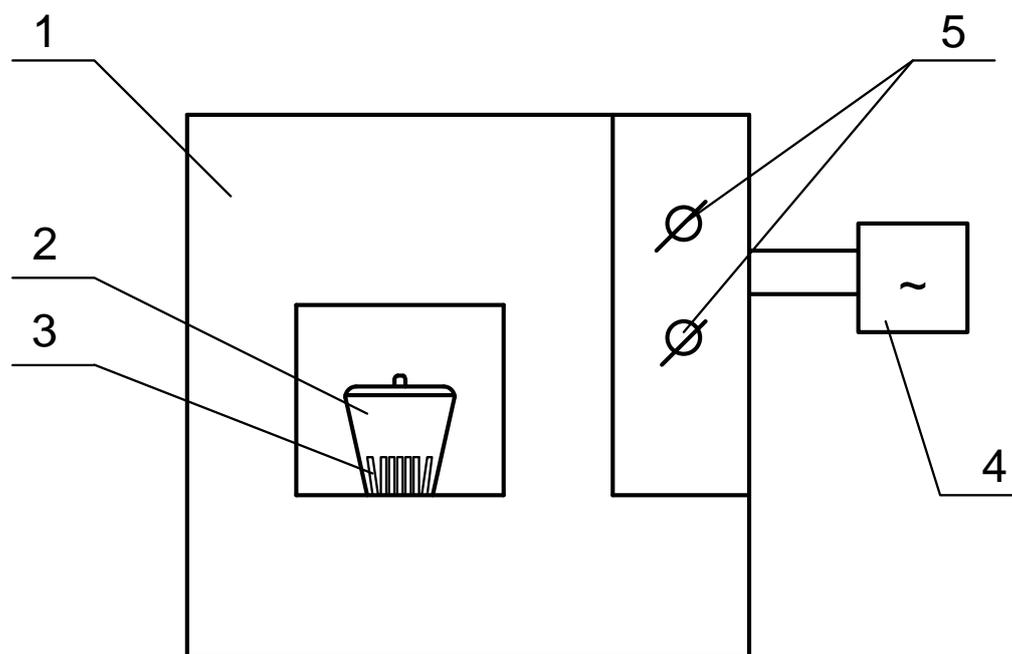


Рис. 1. Установка пиролиза древесины:

1 – корпус муфельной печи; 2 – фарфоровый тигель; 3 – измельченная древесина; 4 – источник переменного тока; 5 – регуляторы температуры и скорости нагрева

Выход твердого остатка пиролиза высушенной пробы древесины (древесного угля) определяется по формуле

$$B = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100,$$

где B – выход древесного угля, %; m_2 – масса твердого остатка, г; m_1 – масса древесины до пиролиза, г.

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

1. Включать и выключать установку без разрешения преподавателя или лаборанта.

2. Оставлять установку, находящуюся под напряжением, без присмотра.

3. Работать с незаземленным оборудованием.

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

– работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;

– работать аккуратно, соблюдать чистоту;

– бережно обращаться с химической посудой и оборудованием;

– выполнять работу в описанной последовательности.

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет должен содержать:

– краткое изложение теоретических основ применяемых методов исследования;

– этапы работы и условия их выполнения;

– перечень применяемого в работе оборудования и материалов;

– запись результатов промежуточных и конечных измерений;

– промежуточные и конечные расчеты.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются особенности древесины как твердого топлива?
2. Какова технологическая схема пиролиза древесины?
3. Какие продукты получаются в результате пиролиза древесины? Какова их область применения?
4. Каков состав газа, образующегося при пиролизе древесины? Где этот газ применяется?
5. Какими физическими и химическими свойствами обладает древесный уголь?
6. Какова область применения древесного угля?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – С. 731, 1204-1207.
2. Коротков, С. Я. Энергохимическое использование древесины. – Л.: Химия, 1958. – 198 с.
3. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

Самостоятельная работа студентов включает в себя выполнение домашних заданий, подготовку к лабораторным работам и оформление отчетов по ним.

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

Подготовка домашнего задания проверяется при проверке отчетов к лабораторным работам.

Д31: Самостоятельное изучение вопросов: физико-химические процессы при термической деструкции углей; факторы, влияющие на процессы газовой выделения из углей; влияние природы топлива на процессы термической деструкции

Д32: Самостоятельное изучение вопросов: продукты полукоксования, методы полукоксования, влияние различных факторов на процесс полукоксования, область применения полукокса и других продуктов полукоксования.

Д33: Самостоятельное изучение вопросов: процесс коксования, сырье для коксования; типы печей для коксования; продукты коксования и область их применения; физико-химические процессы при коксовании углей; факторы, влияющие на выход и качество продуктов коксования.

Д34: Самостоятельное изучение вопросов: физико-химические процессы при гидрогенизации и терморазворении твердых горючих ископаемых; область применения продуктов гидрогенизации и терморазворения.

Д35: Самостоятельное изучение вопросов: газы, используемые в качестве дутья для газификации; технологические условия процесса газификации.

Д36: Самостоятельное изучение вопросов: состав продуктов газификации и область их применения.

Д37: Самостоятельное изучение вопросов: современные конструкции газогенераторов, показатели эффективности работы газогенераторов.

Д38: Самостоятельное изучение вопросов: состав и свойства газа, получаемого при подземной газификации; экономические аспекты подземной газификации.

ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ

Подготовка к лабораторной работе и оформление отчета Л_{зп} производится для проведения текущего контроля знаний ТК по выполненной лабораторной работе. Текущий контроль проводится в виде устной защиты лабораторной работы. Студенты готовятся к устной защите по литературным источникам и лекциям.

Отчет по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе должен содержать наименование, цель, основные теоретические положения, экспериментальные данные, обработку результатов, выводы.

Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ

Лабораторная работа № 1

1. В чем заключаются отличительные особенности процесса полукоксования от коксования твердых горючих ископаемых?
2. Какие виды твердых горючих ископаемых можно использовать для процесса полукоксования?
3. Какие физико-химические процессы протекают при полукоксовании твердых горючих ископаемых?
4. Какие факторы и какое влияние оказывают на процесс полукоксования?
5. Какие существуют промышленные методы полукоксования? Дайте им сравнительную характеристику.
6. Какие продукты образуются в процессе полукоксования твердых горючих ископаемых и какова область их применения?

Лабораторная работа № 2

1. Какие физические и химические процессы протекают при нагревании углей до высоких температур (в процессе коксования)?

2. Какие факторы оказывают влияние на выход продуктов коксования?
3. Какие продукты образуются в процессе коксования? Какова их область применения?
4. Каков примерный состав прямого коксового газа?
5. Какие существуют методы улавливания аммиака из коксового газа?
6. Какие существуют методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа?
7. Какие существуют методы улавливания сероводорода из коксового газа?
8. Какие существуют сорта кокса?

Лабораторная работа № 3

1. В чем заключаются особенности древесины как твердого топлива?
2. Какова технологическая схема пиролиза древесины?
3. Какие продукты получаются в результате пиролиза древесины? Какова их область применения?
4. Каков состав газа, образующегося при пиролизе древесины? Где этот газ применяется?
5. Какими физическими и химическими свойствами обладает древесный уголь?
6. Какова область применения древесного угля?

Вопросы к экзамену

1. Энергохимическая переработка твердых горючих ископаемых.
2. Процесс газификации твердых горючих ископаемых.
3. Продукты газификации и область их применения.
4. Способы газификации твердого топлива.
5. Термические превращения твердых горючих ископаемых.
6. Теоретические основы термического разложения органических соединений.
7. Энергии разрыва связей.
8. Технологические процессы терморазложения и гидрогенизации твердых горючих ископаемых.

9. Полукоксование углей.
10. Стадии превращения углей при нагревании.
11. Влияние генетических и технологических факторов на выход и качество продуктов полукоксования.
12. Пиролиз. Факторы, влияющие на процесс пиролиза.
13. Состав, свойства и область применения продуктов пиролиза.
14. Кинетика процессов, протекающих при нагревании углей.
15. Пластическое состояние и спекаемость углей.
16. Вязкость пластической массы.
17. Вспучивание углей и давление распираания.
18. Усадка углей при коксовании.
19. Газовыделение в различные периоды коксования и газопроницаемость пластической массы.
20. Температурный интервал пластичности.

СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Школлер, М. Б. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив: учеб. пособие / М. Б. Школлер, С. Н. Дьяков, С. П. Субботин. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2012. – 287 с.
2. Шендрик, Т. Г. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов: учеб. пособие / Т. Г. Шендрик, Н. В. Чесноков, В. И. Шарыпов, А. М. Осипов. – Новосибирск: СО РАН, 2012. – 212 с.
<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=140435&sr=1>
3. Крутский, Ю. Л. Производство углеграфитовых материалов: учеб. пособие / Ю. Л. Крутский. – Новосибирск: НГТУ, 2012. – 116 с.
<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=228850&sr=1>

Дополнительная литература

4. Трясунов, Б. Г. Технология коксования и оборудование коксовых батарей. Ч. 2. Улавливание химических продуктов коксования: учеб. пособие / Б. Г. Трясунов; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т.Ф. Горбачева», Кемерово, 2012. – 182 с.

<http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90851&type=utchposob:common>

5. Гребенюк, А. Ф. Расчеты процессов коксового производства: пособие по проектированию / А. Ф. Гребенюк, А. И. Збыковский. – Донецк: Норд-Пресс, 2008. – 322 с.

6. Филоненко, Ю. А. Введение в химическую технологию природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. пособие / Ю. Я. Филоненко, А. А. Кауфман, В. Ю. Филоненко. – Липецк: ЛЭГИ, 2008. – 82 с.

7. Ахметов, С. А. Технология переработки нефти, газа, и твердых горючих ископаемых: учеб. пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.

8. Кауфман, А. А. Технология коксохимического производства: учеб. пособие для вузов / А. А. Кауфман, Г. Д. Харлампович. – Екатеринбург: ВУХИН-НКА, 2005. – 288 с.

9. Брюхов, О. Н. Природные и искусственные газы: учебное пособие / О. Н. Брюхов, В. А. Жила. – М.: Академия, 2004. – 208 с.

10. Каталымов, А. В. Переработка твердого топлива: учеб. пособие для вузов / А. В. Каталымов, А. И. Кобяков. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.

11. Макаров, Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых: учебник для вузов / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович. – М.: Химия, 1986. – 496 с.

12. Лейбович, Р. Е. Технология коксохимического производства: учебник для вузов / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – М.: Metallurgy, 1982. – 359 с.

13. Глущенко, И. М. Теоретические основы технологии переработки твёрдых горючих ископаемых / И. М. Глущенко. – Киев: Вища школа, 1980. – 255 с.

14. Камнева, А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 297 с.

15. Бедрань, Н. Г. Обогащение углей / Н. Г. Бедрань. – М.: Недра, 1978. – 224 с.

16. Лавров, Н. В. Физико-химические основы процесса горения топлива / Н. В. Лавров. – М.: Наука, 1971. – 275 с.

17. Альтшулер, В. С. Новые процессы газификации твёрдого топлива / В. С. Альтшулер. – М.: Недра, 1976. – 280 с.