

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химической технологии твердого топлива

Составитель
А. В. Неведров

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Методические материалы

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки кадров высшей квалификации
18.06.01 Химическая технология
в качестве учебного электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

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

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

[Электронный ресурс]: методические материалы для обучающихся направления подготовки 18.06.01 Химическая технология всех форм обучения / сост. А. В. Неведров; КузГТУ. – Кемерово, 2019. – Систем. требования: Pentium IV, Windows XP/Vista/7 – Загл. с экрана.

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

© КузГТУ, 2019

© Неведров А. В.,
составление, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ.....4**

1. Цель работы	4
2. Теоретические положения.....	4
3. Содержание работы.....	9
4. Оборудование и реактивы.....	9
5. Порядок выполнения работы.....	10
6. Обработка результатов.....	11
7. Правила техники безопасности.....	11
8. Требования к отчету.....	12
9. Контрольные вопросы.....	12
Список рекомендуемой литературы.....	13

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ****ПОЛУКОКСОВАНИЯ.....13**

1. Цель работы.....	13
2. Теоретические положения.....	14
3. Порядок работы.....	18
4. Обработка результатов.....	21
5. Правила техники безопасности.....	22
6. Требования к отчету.....	23
7. Контрольные вопросы.....	23
Список рекомендуемой литературы.....	24

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ.....24**ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ.....24****ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ****И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ.....25****Письменный опрос.....26****Отчет по лабораторной работе.....27****Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ.....27****ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ28****СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ****ЛИТЕРАТУРЫ.....29****Основная литература.....29****Дополнительная литература.....29**

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью данной работы является освоение студентами методики определения содержания воды в жидких нефтепродуктах.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Нефтепродукты – смеси газообразных, жидких и твердых углеводородов различных классов, получаемых из нефти и попутных нефтяных газов.

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже – карбонаты и сульфаты. Обычно в начальный период эксплуатации месторождения добывается безводная или малообводненная нефть, но по мере добычи ее обводненность увеличивается и достигает до 90–98 %.

Наличие воды в нефти (и нефтепродуктах) оказывает следующее негативное влияние:

- вода и растворенные в ней соли вызывают коррозию трубопроводов и аппаратуры переработки нефти;
- при низких температурах вода вымерзает в твердую фазу, образует гидраты с компонентами нефти, что крайне нежелательно для процесса транспортировки нефти по трубопроводам, поскольку может привести к образованию ледяных пробок;
- наличие влаги снижает теплоту сгорания нефти.

В силу указанных причин добытая сырая нефть перед поступлением на нефтеперерабатывающий завод должна быть максимально обезвожена и обессолена, содержание в ней воды не должно превышать 0,1 %.

Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает ее транспортировку по трубопроводам и переработку. С увеличением содержания воды в нефти возрастают энергозатраты на ее испа-

рение и конденсацию. Возрастание транспортных расходов обусловливается не только перекачкой балластной воды, но и увеличением вязкости нефти, образующей с пластовой водой эмульсию. Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Так, при отделении пластовой воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды. Та часть эмульсии, которая улавливается в ловушках, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах, образуя так называемые «амбарные» нефти, которые не находят рационального применения или утилизации.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимно мало или нерастворимых жидкостей, в которых одна диспергирована в другой в виде мельчайших капель (глобул). Жидкость, в которой распределены глобулы, является дисперсионной средой, а диспергированная жидкость – дисперсной фазой.

Различают два типа нефтяных эмульсий: нефть в воде (Н/В) – гидрофильная и вода в нефти (В/Н) – гидрофобная. В первом случае нефтяные капли образуют дисперсную фазу внутри водной среды, во втором – капли воды образуют дисперсную фазу в нефтяной среде.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсной системы, прежде всего поверхностным натяжением – силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают способностью понижать поверхностное натяжение. Это свойство обусловлено тем, что добавленное ПАВ избирательно растворяется в одной из фаз дисперсной системы, концентрируется и образует адсорбционный слой – пленку ПАВ на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения способствует увеличению дисперсности дисперсной фазы, а образование адсорбционного слоя – своеобразного панциря на поверхности глобул – препятствует их коалесценции при отстаивании.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами; вещества, разрушающие поверхностную адсорбционную пленку стойких эмульсий, – деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются полярные вещества нефти, такие как смолы, асфальтены, асфальтеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтенных кислот, а также различные органические примеси. Установлено, что в образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды – парафины и церезины нефтей. Тип образующейся эмульсии в значительной степени зависит от свойств эмульгатора: эмульгаторы, обладающие гидрофобными свойствами, образуют эмульсию типа В/Н, то есть гидрофобную, а эмульгаторы гидрофильные – гидрофильную эмульсию типа Н/В. Следовательно, эмульгаторы способствуют образованию эмульсии того же типа, что и тип эмульгатора. В промышленной практике чаще всего образуется гидрофобная эмульсия, так как эмульгаторами в этом случае являются растворимые в нефти смолистоасфальтеновые вещества, соли органических кислот, а также тонкоизмельченные частицы глины, окислов металлов и др.

Для разрушения нефтяных эмульсий применяют деэмульгаторы. В качестве деэмульгаторов используют синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие по сравнению с содержащимися в нефтях природными эмульгаторами более высокой поверхностной активностью. Деэмульгаторы могут оказывать на нефтяные эмульсии следующие виды воздействия:

- 1) адсорбционное вытеснение с поверхности глобул воды эмульгатора, стабилизирующего эмульсию;
- 2) образование нестабильных эмульсий противоположного типа;
- 3) химическое растворение адсорбционной пленки.

В результате на поверхности глобул воды образуется гидрофильный адсорбционный слой со слабой структурно-механической прочностью, то есть происходит дестабилизация водонефтяной эмульсии. Образовавшиеся из стойких нестойкие эмульсии затем легко коалесцируют в крупные глобулы воды и осаждаются из дисперсионной среды (нефти). Именно стадия дестабилизации является лимитирующей суммарный процесс обезвоживания и обессоливания нефти. Она состоит, в свою очередь, из двух этапов:

1) доставки деэмульгатора на поверхность эмульсии, то есть транспортной стадии, являющейся диффузионным процессом;

2) разрушения бронирующей оболочки, образованной эмульгатором нефти, или кинетической стадии.

На установках обезвоживания нефти широко применяются водорастворимые, водонефтерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Последние более предпочтительны, поскольку:

- они легко смешиваются с нефтью, в меньшей степени вымываются водой и не загрязняют сточные воды;

- их расход практически не зависит от обводненности нефти;

- оставаясь в нефти, предупреждают образование стойких эмульсий и их «старение»;

- обладают ингибирующими коррозию металлов свойствами;

- являются легкоподвижными жидкостями с низкой температурой застывания и могут применяться без растворителя, удобны для транспортирования и дозирования.

К современным деэмульгаторам предъявляются следующие основные требования:

- они должны обладать максимально высокой деэмульгирующей активностью, быть биологически легко разлагаемы, нетоксичными, дешевыми, доступными;

- не должны обладать бактерицидной активностью и корродировать металлы.

Этим требованиям более полно удовлетворяют и потому нашли преобладающее применение неионогенные деэмульгаторы. Их получают присоединением окиси алкилена (этилена или пропилена) к органическим соединениям с подвижным атомом водорода, то есть содержащим различные функциональные группы, такие как карбоксильная, гидроксильная, аминная, амидная и др. В качестве таковых соединений наибольшее применение нашли органические кислоты, спирты, фенолы, амины и амиды кислот.

В качестве промышленных неионогенных деэмульгаторов в нашей стране и за рубежом используются следующие оксиалкинированные органические соединения: оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК), оксиэтилированные алкилфенолы (ОП-10) и др.

Промышленный процесс обезвоживания и обессоливания нефтей, который основан на применении методов не только химической, но и электрической, тепловой и механической обработок

нефтяных эмульсий, направленных на разрушение сольватной оболочки и снижение структурно-механической прочности эмульсий, осуществляется на установках электрообработки эмульсий (ЭЛОУ). В отдельности перечисленные выше методы обработки эмульсий не позволяют обеспечить требуемую глубину обезвоживания и обессоливания.

Электрообработка эмульсий заключается в пропускании нефти через электрическое поле, преимущественно переменное, промышленной частоты и высокого напряжения (15–45 кВ). В результате индукции электрического поля диспергированные капли воды поляризуются, деформируются с разрушением защитных пленок, и при частой смене полярности электродов увеличивается вероятность их столкновения и укрупнения. В итоге возрастает скорость осаждения глобул с образованием отдельной фазы. Конечное содержание воды в нефти, обработанной электрическим полем переменного тока, не превышает 0,1 %.

Тепловая обработка эмульсий заключается в подогреве до оптимальной для данной нефти температуры (60–150 °С) в зависимости от ее плотности, вязкостно-температурной характеристики, типа эмульсии и давления в электрогидраторе или отстойнике термохимического обезвоживания. Повышение температуры до определенного предела способствует интенсификации всех стадий процесса деэмульгирования: во-первых, дестабилизации эмульсий в результате повышения растворимости природных эмульгаторов в нефти и расплавления бронирующих кристаллов парафинов и асфальтенов и, во-вторых, возрастанию скорости осаждения капель воды в результате снижения вязкости и плотности нефти, тем самым уменьшению требуемого расхода деэмульгатора.

На технико-экономические показатели ЭЛОУ влияют также интенсивность и продолжительность перемешивания эмульсионной нефти с раствором деэмульгаторов. Так, для деэмульгаторов с малой поверхностной активностью, особенно когда они плохо растворимы в нефти, требуется более интенсивное и продолжительное перемешивание.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа включает азеотропную отгонку воды с растворителем, не смешивающимся с водой и образующим с водой азеотропную смесь.

В качестве растворителя берут бензол, толуол, ксилол или октан. Смесь паров растворителя и воды конденсируют с помощью обратного холодильника, а конденсат собирают в приемник-ловушку (насадку Дина-Старка). В приемнике-ловушке конденсат разделяется на два слоя: органический растворитель и воду. Измеряя объем воды, отогнанной из известной массы анализируемого материала, вычисляют содержание воды.

Дистилляционный метод позволяет определить приближенное содержание влажности жидких и твердых материалов, содержащих более 1–10 % масс. воды.

4. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: градуированная насадка Дина-Старка со шкалой 10 или 25 см³, дистилляционная колба вместимостью 500 см³, мерный цилиндр вместимостью 100 см³, обратный холодильник, электроплитка.

Реактивы: растворитель (бензол, толуол, ксилол или изооктан), модельная смесь толуол + вода (содержание воды 3–6 % масс.).

Лабораторная установка для определения содержания воды дистилляционным методом показана на рис. 1.

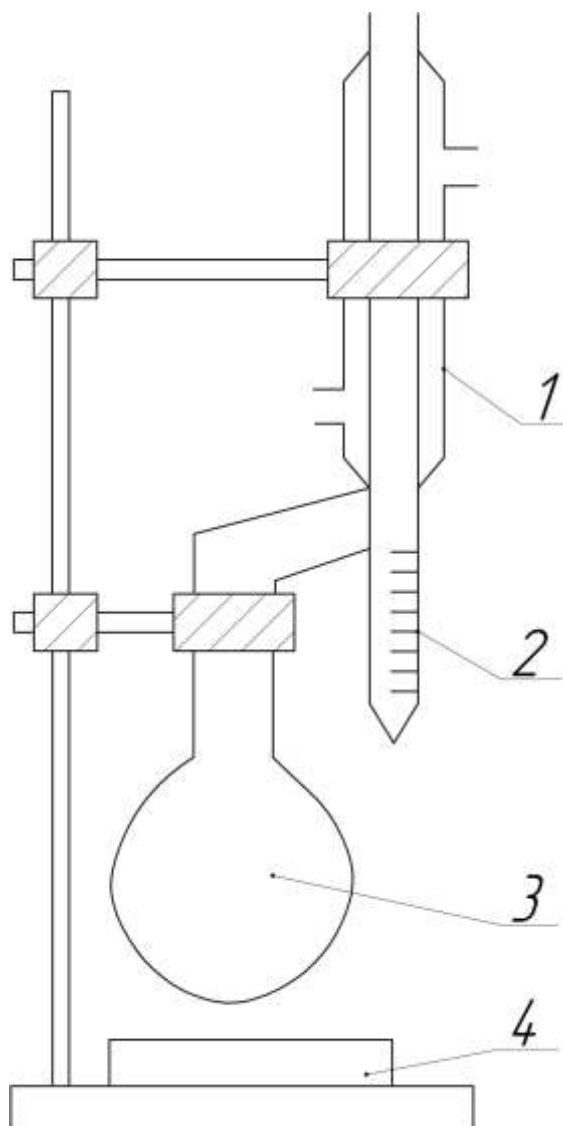


Рис. 1. Схема лабораторной установки для определения содержания воды в нефтепродуктах: 1 – обратный холодильник; 2 – насадка Дина–Старка; 3 – дистилляционная колба; 4 – электроплитка

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Собирается лабораторная установка согласно рис. 1.

С помощью мерного цилиндра отмеряется 100 см^3 анализируемой пробы нефтепродукта и переносится в дистилляционную колбу 3. К содержимому колбы добавляется несколько кусочков неглазурованного фарфора в качестве «кипелок». Затем дистилляционная колба соединяется герметично с насадкой Дина–Старка, которая после этого соединяется с обратным холодильником. Герметичность

данных соединений позволит исключить утечку пара и проникновение посторонней влаги.

В нижнюю часть холодильника подается холодная вода, а из верхней части холодильника отводится вода в слив.

Под дистилляционную колбу 3 устанавливается электроплитка и включается режим нагрева. Содержимое колбы доводится до кипения и далее греется так, чтобы скорость конденсации дистиллята в приемнике была 2–5 капель в секунду.

Перегонка нефтепродукта прекращается тогда, когда объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться. Время перегонки должно быть не менее 30 и не более 60 мин.

Растворитель над водной фазой должен быть прозрачным. Если он мутный, то приемник-ловушка помещается на 20–30 мин в горячую воду для осветления, затем охлаждается до комнатной температуры. После этого записывается объем выделившейся воды.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам проведенных исследований рассчитываются массовая и объемная доли воды в процентах по формулам:

а) массовая доля воды:
$$X = \frac{V_0}{m} \cdot 100, (\%);$$

б) объемная доля воды
$$X_1 = \frac{V_0}{V} \cdot 100, (\%);$$

где V_0 – объем воды в приемнике-ловушке, см^3 ; V – объем исходной пробы нефтепродукта, см^3 ; m – масса исходной пробы нефтепродукта, г.

7. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

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

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

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.

8. 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;
- промежуточные и конечные расчеты.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте краткую характеристику методов определения содержания влаги в газах, жидкостях, твердых материалах и веществах.

2. Как влияет вода на качество нефти и нефтепродуктов?

3. Что такое эмульсия? Какие существуют виды нефтяных эмульсий?

4. Что такое эмульгаторы? Какие вещества нефти являются эмульгаторами?

5. Что такое дезэмульгаторы? Каков механизм их воздействия на нефтяные эмульсии?

6. Какие существуют методы обезвоживания нефти? Дайте им краткую характеристику.

7. Каковы условия образования газовых гидратов?
8. Какова сущность метода определения содержания воды дистилляционным методом?
9. Чем отличается зимнее моторное топливо от летнего?
10. Дайте краткую характеристику основных месторождений газа и нефти в России и в мире.

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. – Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 832 с.
2. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа: учеб пособие / В. Д. Рябов. – Москва: Форум, 2012. – 336 с.
3. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа: учеб. пособие / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Сеницын. – Москва: Форум, 2012. – 400 с.
4. Камнева, А. И. Химия горючих ископаемых: учебное пособие / А. И. Камнева. – Москва: Химия, 1974. – 271 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

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;
- отошающая добавка в шихту для коксования.

Полукоксовая смола. Полукоксовая смола – это темно-бурая жидкость, содержащая главным образом парафины, олефины, наф-

тены, 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 водяной рубашке 6. Газ пиролиза поступает в газометр 12 за счет разрежения в системе при открытых кранах 8 и 10. Разрежение в системе контролируется манометром 7.

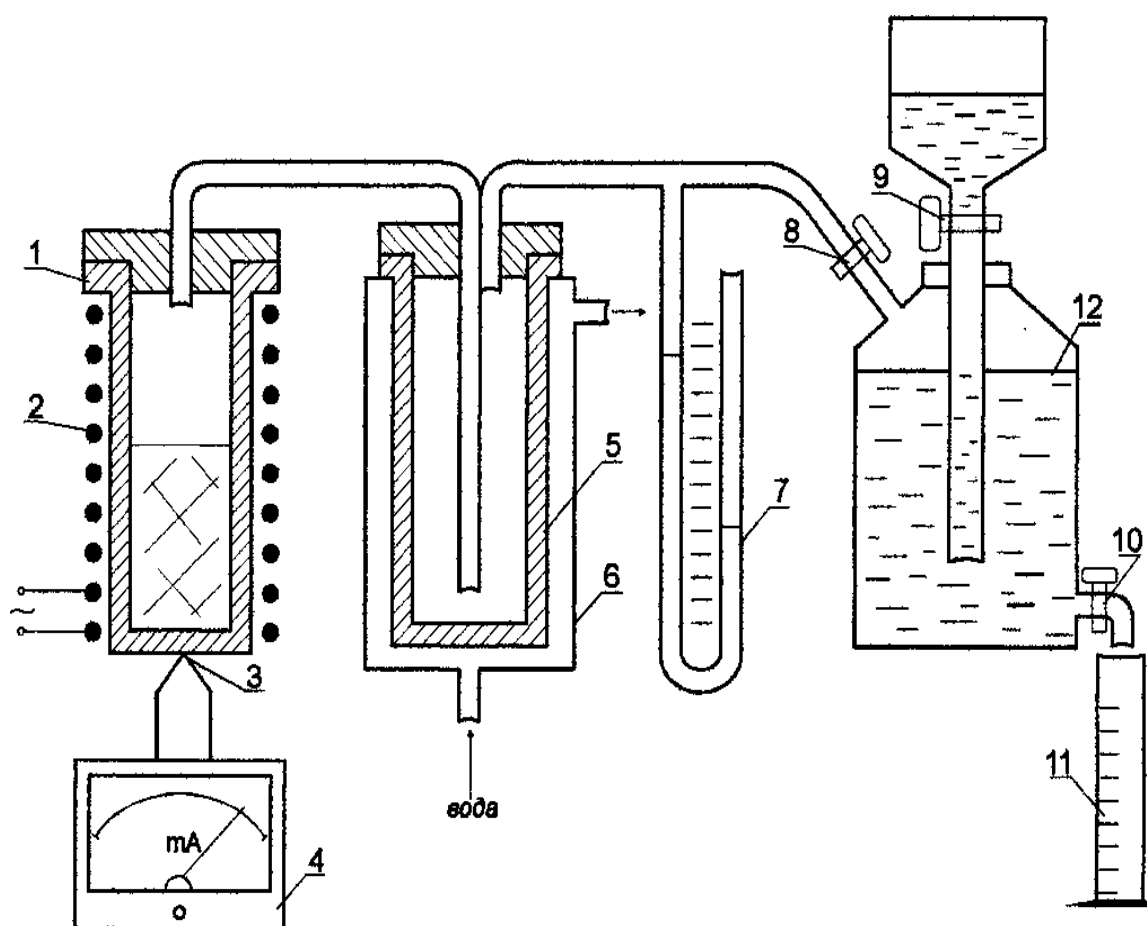


Рис. 1. Схема установки полукоксования: 1 – реторта; 2 – печь; 3 – термопара; 4 – милливольтметр; 5 – приемник-конденсатор для смолы и воды; 6 – водяная рубашка; 7 – манометр; 8 – трехходовой кран; 9, 10 – краны на газометре; 11 – мерный цилиндр; 12 – газометр

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 ре-

торта 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. – Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 832 с.

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

3. Федосеев, С. Д. Полукоксование и газификация твердого топлива: учебник для вузов / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышов. – Москва: 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.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

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

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

Домашние задания ДЗ посвящены подготовке студентов к текущему контролю знаний ТК после 4, 8, и 12 недель. Текущий контроль проводится в виде письменного опроса Т. Подготовка домашнего задания проверяется при проверке отчетов к лабораторным работам.

ДЗ1: Самостоятельное изучение вопросов: влияние влаги на качество нефтепродуктов, методы определения содержания влаги в нефтепродуктах, методы обезвоживания нефти.

ДЗ2: Самостоятельное изучение вопросов: состав и свойства нефти, методы очистки нефтепродуктов, влияние химического состава нефти на качество нефтепродуктов.

ДЗ3: Самостоятельное изучение вопросов: групповой состав нефти, влияние химического состава нефти на качество нефтепродуктов, октановое и цетановое число топлив.

ДЗ4: Самостоятельное изучение вопросов: теории происхождения нефти, кислотность нефтепродуктов, методы обессоливания нефти.

ДЗ5: Самостоятельное изучение вопросов: факторы, влияющие на температуру замерзания нефтепродуктов; влияние парафинов на

качество нефтепродуктов; отличие зимнего автомобильного топлива от летнего.

Д36: Самостоятельное изучение вопросов: технологические основы разделения и очистки дистиллятов и остатков перегонки нефти с применением разных реагентов.

Д37: Самостоятельное изучение вопросов: методы дилатометрического исследования углей; взаимосвязь дилатометрических показателей и спекаемости углей.

Д38: Самостоятельное изучение вопросов: продукты полукоксования, методы полукоксования, влияние различных факторов на процесс полукоксования, область применения полукокса и других продуктов полукоксования.

Д39: 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.

Д310: Самостоятельное изучение вопросов: физико-химические процессы при гидрогенизации и терморазложении твердых горючих ископаемых; область применения продуктов гидрогенизации и терморазложения.

ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ

Подготовка к лабораторной работе и оформление отчета $L_{\text{эл}}$ производится для проведения текущего контроля знаний ТК по выполненной лабораторной работе после 4, 8, и 12 недель. Текущий контроль проводится в виде устной защиты лабораторной работы. Студенты готовятся к устной защите по литературным источникам и лекциям.

Письменный опрос

Для текущего контроля знаний студентов ТК в виде письменного опроса Т разработаны контрольные вопросы.

Текущий контроль по разделу «Химическая технология переработки природных и попутных газов» будет заключаться в пред-

ставлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Теории происхождения природного газа.
2. Область применения природного и попутного газа.
3. Методы осушки природных газов.
4. Влияние влаги на качество природного газа.
5. Методы очистки природного газа от сероводорода.

Текущий контроль по разделу «Химическая технология переработки нефтей» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Состав нефти и газоконденсата.
2. Методы подготовки нефти к переработке и разделению на фракции.
3. Теории происхождения нефтей.
4. Атмосферно-вакуумная перегонка нефти.
5. Депарафинизация нефтей и нефтепродуктов.

Текущий контроль по разделу «Химическая технология переработки твердых горючих ископаемых» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам.

Например:

1. Виды твердых горючих ископаемых, их состав и свойства.
2. Область применения твердых горючих ископаемых.
3. Процессы полукоксования и среднетемпературного коксования твердых топлив.
4. Продукты полукоксования и область их применения.
5. Физико-химические процессы, протекающие при полукоксовании топлив.
6. Коксование углей.

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. Как влияет вода на качество нефти и нефтепродуктов?
2. Что такое эмульсия? Какие существуют виды нефтяных эмульсий?
3. Что такое эмульгаторы? Какие вещества нефти являются эмульгаторами?
4. Что такое деэмульгаторы? Каков механизм их воздействия на нефтяные эмульсии?
5. Какие существуют методы обезвоживания нефти? Дайте им краткую характеристику.
6. Каковы условия образования газовых гидратов?
7. Какова сущность метода определения содержания воды дистилляционным методом?
8. Чем отличается зимнее моторное топливо от летнего?

Лабораторная работа № 2

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?

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Состав и свойства природных и попутных газов.
2. Состав и свойства газов переработки горючих ископаемых, смолы и др.
3. Теории происхождения природного газа.
4. Область применения природного и попутного газа.

5. Методы осушки природных газов.
6. Влияние влаги на качество природного газа.
7. Состав нефти.
8. Методы подготовки нефти к переработке и разделению на фракции.
9. Теории происхождения нефтей.
10. Атмосферная перегонка нефти.
11. Атмосферно-вакуумная перегонка нефти.
12. Технологические основы разделения и очистки дистиллятов и остатков перегонки нефти с применением разных реагентов.
13. Деасфальтизация нефтей и нефтепродуктов.
14. Депарафинизация нефтей и нефтепродуктов.
15. Термический крекинг под давлением.
16. Коксование нефтяных остатков.
17. Каталитические процессы в нефтефизии.
18. Риформинг нефтепродуктов.
19. Каталитическая изомеризация углеводородов.
20. Виды твердых горючих ископаемых, их состав и свойства.
21. Область применения твердых горючих ископаемых.
22. Процессы полукоксования и среднетемпературного коксования твердых топлив.
23. Продукты полукоксования и область их применения.
24. Физико-химические процессы, протекающие при полукоксовании топлив.
25. Коксование углей.
26. Продукты коксования и область их применения.
27. Физико-химические процессы, протекающие при коксовании топлив.
28. Процесс газификации твердых горючих ископаемых.
29. Продукты газификации и область их применения.
30. Способы газификации твердого топлива.
31. Технологические процессы терморастворения и гидрогенизации твердых горючих ископаемых.

СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Шендрик, Т. Г. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов [Электронный ресурс]. – Новосибирск: Сибирское отделение Российской академии наук, 2012. – 212 с. – Режим доступа:

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=140435.

2. Трясунов, Б. Г. Технология коксования и оборудование коксовых батарей Ч. 2. Улавливание химических продуктов коксования: учебное пособие / Б. Г. Трясунов; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева», Каф. хим. технологии твердого топлива и экологии. – Кемерово, 2012. – 182 с. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) – Доступна электронная версия:

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

3. Школлер, М. Б. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив: монография / М. Б. Школлер, С. Н. Дьяков, С. П. Субботин. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2012. – 287 с.

Дополнительная литература

4. Каталымов, А. В. Переработка твердого топлива: учебное пособие для вузов / А. В. Каталымов, А. И. Кобяков; Моск. гос. ун-т инж. экологии. – Москва, 2003. – 248 с.

5. Ахметов, С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман; под ред. С. А. Ахметова. – Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 832 с.

6. Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. – Москва: Альянс, 2011. – 328 с.

7. Камнева, А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – Москва: Химия, 1990. – 287 с.

8. Химическая технология твердых горючих ископаемых / под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харламповича. – Москва: Химия, 1986. – 496 с.

9. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей: учебное пособие / А. К. Мановян. – Москва: Химия, 2004. – 455 с.

10. Крутский, Ю. Л. Производство углеграфитовых материалов [Электронный ресурс]. – Новосибирск: НГТУ, 2012. – 116 с. – Режим доступа:

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=228850.