

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
по курсу
“Общая химическая технология”
для студентов специальности 6.090200
всех форм обучения
ЧАСТЬ 4

Сумы
Изд-во СумГУ
2007

ГЛАВА VII ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

7.1 Виды и происхождение твердых топлив

Твердые топлива, используемые как источник энергии и сырье для химического производства, подразделяются на топлива естественного происхождения – *природные* - и топлива искусственные – *синтетические*. К природным топливам относятся торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы. Они называются также ископаемыми твердыми топливами. *Искусственными топливами* являются каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученные пирогенетической переработкой различных видов природного топлива, а также брикеты и угольная пыль – продукты механической переработки твердого топлива.

Ископаемым твердым топливом (твердым горючим ископаемым) называются естественные твердые горючие вещества органического происхождения, образовавшиеся из остатков отмерших растений и планктонов в результате бактериального воздействия. В земной коре твердые горючие ископаемые находятся в виде углеродистых осадочных пород, образующих месторождения или бассейны. Все ископаемые твердые топлива по материалу, из которого они образовались, делятся на сапропелиты и гуммолиты.

Сапропелиты возникли в результате восстановительного разложения остатков сапропеля – илистых отложений, образовавшихся на дне водных бассейнов из планктона и низших растений. К сапропелитам относятся горючие битуминозные сланцы и некоторые другие ископаемые.

Гуммолиты возникли в результате окислительного разложения остатков высших растений. Они подразделяются на:

– гуммиты, состоящие в основном из гумусовых веществ;

– линтобиолиты, образовавшиеся из стойких структурных элементов низших растений (споры, пыльца и т. п.).

Основные виды ископаемых твердых топлив (торф, бурые и каменные угли, антрацит) относятся к гуммитам.

Глубина превращения исходных биогенных материалов в результате углеобразования в твердые топлива характеризуется так называемой степенью их углефикации (метаморфизма), под которой понимают среднее содержание углерода в топливе (в мас.%, или дол.). По возрастанию степени углефикации твердые гуммитовые топлива образуют генетический ряд:

Торф → бурые угли → каменные угли → антрацит
 Степень углефикации их приведена в табл. 7.1.

Таблица 7.1 - Степень углефикации ископаемых твердых топлив

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

Твердые топлива составляют основную массу известных ископаемых топлив на планете. Их суммарные запасы на несколько порядков превосходят запасы жидкого (нефть) и газообразного топлива.

7.2 Каменные угли

7.2.1 Строение и свойства каменных углей

Каменные угли различной природы являются

наиболее распространенным видом твердого ископаемого топлива. Это неоднородные твердые вещества черного или черно-серого цвета, включающие четыре типа макроингредиентов, различающихся по блеску, внешнему виду и составу: блестящий (витрен), полублестящий (кларен), матовый (дюрен) и волнистый (фюзен). Соотношение этих ингредиентов, составляющих органическую массу каменных углей, характеризует их структуру, химический и минералогический состав и обуславливает их многообразие и различие свойств.

В состав органической части каменных углей входят битумы, гумминовые кислоты и остаточный уголь. Молекулярная структура органической части угля представляет собой жесткий трехмерный полимер нерегулярного строения, содержащий подвижную фазу в виде разнообразных мономолекулярных соединений. Обе фазы построены из отдельных фрагментов, включающих ароматические, в том числе многоядерные и гидрированные системы с алифатическими заместителями, и азотсодержащие гетероциклы, соединенные мостиковыми связями C-C, C-O-C, C-S-C и C-NH-C. Степень конденсированности фрагментов (n) зависит от степени углефикации каменного угля. Так, при степени углефикации 78% $n = 2$, при степени 90% $n=4$, для антрацита $n = 12$. В составе каменных углей установлено также наличие различных функциональных групп: гидроксильной (спиртовые и фенольные), карбонильной, карбоксильной и серусодержащих групп -SR- и -SH.

Важнейшими характеристиками каменных углей, от которых зависят возможность и эффективность их использования, являются зольность, влажность, сернистость, выход летучих веществ и механические свойства, а для углей, применяемых в качестве сырья для термохимической переработки, - также спекаемость и коксуемость.

1 *Зольность*. Золой называется негорючая часть угля, состоящая из минеральных веществ, содержащихся в топливе. В состав золы входят оксиды алюминия, кремния, железа (III), кальция и магния. Высокая зольность снижает теплоту сгорания угля и ухудшает качество получаемого кокса. Зольность каменных углей колеблется от 3 до 30% и может быть снижена их обогащением. Угли, используемые для коксования, должны иметь зольность не выше 7–7,5%.

2 *Влажность*. Общая влажность угля состоит из внешней, образующей капли или пленки на поверхности, и внутренней (пирогенетической), выделяемой в процессе коксования. Влага, являясь балластом, удорожает транспортировку угля, затрудняет подготовку его к коксованию, хранение и дозировку, а также повышает расход тепла на коксование и увеличивает время коксования. Влажность углей, используемых для термохимической переработки, не должна превышать 7%.

3 *Сернистость*. Сера в каменных углях находится в виде колчеданной, сульфатной и органической. Общее содержание серы в углях колеблется от 0,4 до 8%. Так как в процессе коксования большая часть серы остается в коксе и может при выплавке чугуна переходить в металл, вызывая его красноломкость, уголь необходимо десульфировать обогащением.

4 *Выход летучих веществ*. Летучими веществами каменного угля называются парообразные и газообразные вещества, выделяющиеся из угля при нагревании его без доступа воздуха при определенной фиксированной температуре. Выход летучих веществ зависит от условий образования, химического состава и степени углефикации угля, а также от температуры, скорости нагревания и выдержки при заданной температуре. С увеличением степени углефикации выход летучих веществ уменьшается. Так, для торфа он составляет около 70%, для бурых углей - 65–45%,

каменных углей - 45-10% , для антрацита - менее 10%. Методика выхода летучих веществ стандартизирована. Он определяется нагреванием навески угля при 850°C и выдерживании при этой температуре в течение семи минут.

5 *Коксуемость*. Это свойство углей рассматривается в п. 7.3.2

7.2.2 Классификация каменных углей

В основу технологической классификации каменных углей положены выход летучих веществ и толщина образующегося при нагревании пластического слоя. В табл.7.2. приведена технологическая классификация углей одного из бассейнов, по которой они делятся на 7 марок (классов).

Таблица 7.3 - Технологическая классификация углей

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

7.2.3 Ископаемые угли как химическое сырье

Значительная часть ископаемых углей подвергается высокотемпературной (пирогенетической) переработке, то есть является химическим сырьем. Цель такой переработки – получение из угля ценных вторичных продуктов, используемых в качестве топлива и полупродуктов основного органического синтеза.

Все методы переработки ископаемых углей основаны

на гетерогенных, в большинстве случаев некаталитических процессах, протекающих в многофазной системе при высоких температурах. В этих условиях материал угля претерпевает глубокие изменения, приводящие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. По назначению и условиям процессы пирогазетической переработки твердого топлива подразделяются на три типа: пиролиз, газификация и гидрирование.

Пиролизом, или *сухой перегонкой*, называется процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения. В зависимости от условий процесса и природы вторичных продуктов различают *низкотемпературный пиролиз*, или *полукоксование*, и *высокотемпературный пиролиз*, или *коксование*. По масштабам производства, объему и разнообразию производимой продукции процесс коксования занимает первое место среди всех процессов переработки твердого топлива.

Полукоксование проводят при 500–580 °С с целью получения искусственного жидкого и газообразного топлива транспортабельного и более ценного, чем исходное твердое топливо. Продукты полукоксования – горючий газ, используемый в качестве топлива с высокой теплотой сгорания и сырья для органического синтеза, смола, служащая источником получения моторных топлив, растворителей и мономеров, и полукоксы, используемый как местное топливо и добавка к шихте для коксования. Сырьем для полукоксования служат низкосортные каменные угли с высоким содержанием золы, бурые угли и горючие сланцы.

Процессы гидрирования и газификации ставят целью получение из твердого топлива соответственно жидких продуктов, используемых в качестве моторного топлива, и

горючих газов. Внедрение этих методов переработки повышает значение твердых топлив и каменных углей, в частности, в топливном балансе страны.

7.3 Коксование каменного угля

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

7.3.1 Общая схема коксохимического производства

Современное коксохимическое предприятие – это крупномасштабное комплексное производство, в котором утилизируются и перерабатываются все компоненты коксуемого сырья. Существует два типа коксохимических предприятий:

— заводы с полным циклом коксохимического производства, размещаемые отдельно от металлургических предприятий;

— коксохимические цеха (производства), входящие в состав металлургических комбинатов и размещаемые на одной площадке с ними.

Металлургический кокс составляет важнейший компонент сырья в доменном процессе и транспортировка его экономически невыгодна. Кроме того, коксохимические заводы часто кооперируют с производствами аммиака и азотной кислоты, основного органического синтеза, красителей, взрывчатых веществ и ракетных топлив, пластических масс, в которых в качестве сырья используются продукты коксохимии.

В соответствии с назначением все цехи коксохимического завода подразделяются на основные и

вспомогательные. К основным производственным цехам относятся:

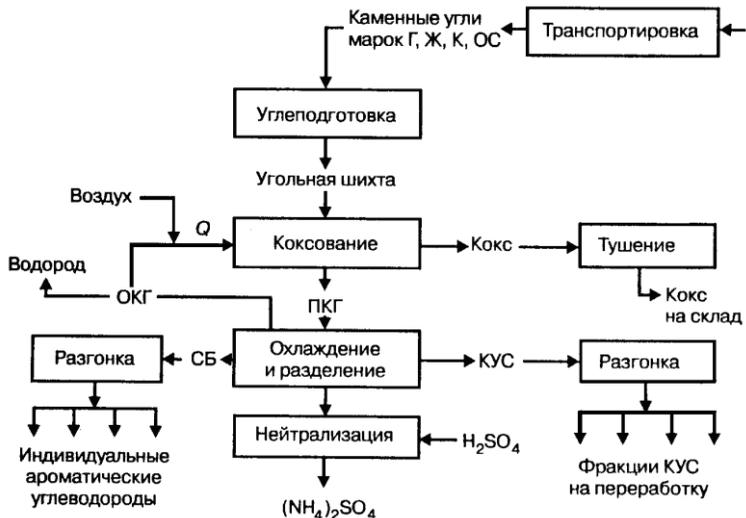
1) углеподготовительный цех, где осуществляются прием, хранение и подготовка углей к коксованию. Готовая продукция цеха – угольная шихта;

2) коксовый цех, в котором происходит основной процесс – переработка угольной шихты с получением целевого продукта кокса и летучих химических продуктов – прямого коксового газа (ПКГ) – коксование;

3) цех улавливания, в котором происходит охлаждение прямого коксового газа и выделение из него химических продуктов: сырого бензола (СБ), каменноугольной смолы (КУС) и соединений аммиака;

4) перерабатывающие цехи (коксовый, смолоперегонный, ректификации и другие), в которых химические продукты, поступающие из цеха улавливания, подвергаются дальнейшей переработке. Готовой продукцией этих цехов являются индивидуальные ароматические углеводороды, нафталин, фталевый ангидрид, фенолы и пиридиновые основания, пек, пековый коки другие.

К вспомогательным цехам относятся: железнодорожный, ремонтный, энергетический, хозяйственный, ОТК, ЦЗЛ и другие.



На рис. 7.1 представлена общая схема коксохимического производства.

7.3.2 Сырье коксохимического производства

Основной продукт коксохимического производства – искусственное твердое топливо - кокс, выход которого составляет до 75% от массы коксующего сырья. Кокс необходим в черной и цветной металлургии (металлургический кокс), литейном производстве и химической промышленности. Около 80% производимого в стране кокса используется в доменном производстве, поэтому к металлургическому коксу предъявляются определенные требования по прочности, однородности гранулометрического состава, зольности, содержанию серы и др. Обеспечить эти требования можно только при использовании сырья с определенными свойствами. Важнейшим из этих свойств является *спекаемость* – способность угля при нагревании без доступа воздуха

образовывать из разрозненных зерен твердый остаток в виде прочных кусков. Этим свойством обладают угли марок «Г», «Ж», «К» и «ОС». Однако из этих марок углей образовывать металлургический кокс способны только угли марки «коксовые».

Коксуемость углей зависит от их петрографического состава, степени углефикации, выхода летучих веществ, температурного интервала перехода в пластическое состояние, степени вязкости в этом состоянии, динамики газовыделения, а также технологии подготовки угольной шихты и режима коксования.

Ограниченные запасы коксующихся углей привели к необходимости использовать в качестве сырья коксохимического производства смеси углей различных марок, взятых в определенном соотношении. Состав подобной шихты должен обеспечивать образование кокса с заданными техническими характеристиками, необходимую полноту спекания при коксовании, надлежащий выход газа и химических продуктов коксования.

Состав шихты рассчитывается на основании свойств ее компонентов по результатам технического анализа и других испытаний их по правилу аддитивности

$$P_{\text{ш}} = P_{\text{а}}\mu_{\text{а}} + P_{\text{в}}\mu_{\text{в}} + \dots + P_{\text{п}}\mu_{\text{п}},$$

где $P_{\text{ш}}$ – рассчитываемый показатель качества шихты;

$P_{\text{а}}, P_{\text{в}}, \dots, P_{\text{п}}$ – показатель качества компонентов шихты,

$\mu_{\text{а}}, \mu_{\text{в}}, \mu_{\text{п}}$ – массовая доля компонентов в шихте.

Технологический процесс составления угольной шихты (*углеподготовка*) осуществляется в специальном углеподготовительном цехе и включает следующие операции:

- прием и разгрузка углей;
- складирование, усреднение состава и хранение углей;

- обогащение углей;
- дозирование компонентов шихты;
- измельчение шихты (или, ранее, ее компонентов);
- составление шихты (шихтовка).

Усреднение состава угольной шихты ставит целью выравнивание качества углей внутри каждой группы их и проводится на складе в процессе разгрузки и укладки штабелей. Усредненными считаются угли, у которых все показатели качества разовых проб соответствуют среднему показателю за все время отбора проб.

Обогащение углей для понижения содержания в них минеральных примесей проводится методами отсадки, сепарации и флотации. *Отсадкой* называется процесс разделения смеси компонентов по их плотности в турбулентном водном потоке, колеблющемся за счет пульсирующего тока воздуха в вертикальном направлении с определенной амплитудой и частотой. Этим методом обогащается до 50% углей.

Обогащение методом *сепарации* основано на разделении компонентов угля по плотности в тяжелых средах, в которых более легкий уголь всплывает. В качестве тяжелых сред используются стойкие минеральные суспензии пирита, барита и магнезита.

Методом флотации в настоящее время обогащается около 15% углей. В большинстве случаев для этого используются флотационные машины механического типа, в которых в качестве реагентов-собирателей применяются керосин, камфарное масло, флотореагент АФ-2. Затем флотированный уголь подвергается обезвоживанию и сушке в барабанных сушилках или «КС».

Дозирование компонентов имеет большое значение для последующего составления угольной шихты заданного состава. Для этой цели угли шихты из бункеров с помощью дозаторов различной конструкции поступают на транспортер,

которым подаются на окончательное измельчение. В качестве дозирующих устройств используются качающиеся, ленточные и тарельчатые питатели производительностью до 200 т в час.

Измельчение коксующего сырья проводится для повышения однородности шихты, что способствует улучшению качества кокса. Так как насыпная масса шихты зависит от ее измельчения, что, в свою очередь, определяет экономические показатели работы углеподготовительного и коксового цехов, то для шихт различного состава выбирают некоторую оптимальную степень измельчения. При этом для обеспечения возможно более высокой плотности загрузки выдерживают определенное соотношение частиц различного размера в шихте. Для измельчения углей используют дробилки различного типа: молотковые, роторные, ударного действия, инерционно-роторные и другие. Окончательное измельчение сырья для коксования может проводиться по двум схемам: по схеме ДШ, при которой измельчается вся масса шихты, и по более совершенной дифференцированной схеме ДК, учитывающей различную твердость измельчаемого материала, при которой каждый компонент шихты измельчается отдельно. Эти схемы представлены на рис. 7.2.

Шихтовка, или смешение компонентов, - это заключительная операция приготовления угольной шихты для коксования. Шихтовка осуществляется в смесительных машинах различной конструкции: дезинтеграторных, валковых, тарельчатых и в машинах барабанного типа производительностью до 1200 т шихты в час.

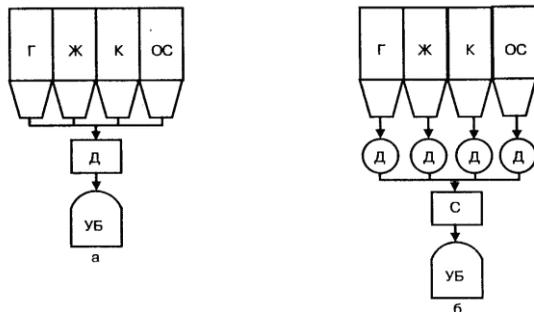


Рисунок 7.2 Схемы измельчения коксового сырья:
 а – обычная ДШ; б – дифференцированная ДК; С – смешение;
 УБ - угольная башня (склад измельченного сырья)

7.3.3 Физико-химические основы процесса коксования

Коксование – это сложный двухфазный эндотермический процесс, в котором протекают термофизические превращения коксуемого сырья и химические реакции с участием компонентов его органической части. Коксование проводят в коксовых печах, являющихся реакторами периодического действия с косвенным нагревом, в которых теплота передается к коксуемой угольной шихте через стенку реактора. Поэтому термофизические процессы при коксовании включают:

- теплопередачу от стенки к материалу шихты;
- диффузию продуктов пиролиза (паров воды и летучих веществ) через слой шихты;
- удаление этих продуктов из шихты.

При установившемся режиме процесса коксования количество теплоты, передаваемое за единицу времени, определится из уравнения

$$Q = K_T \cdot F \cdot \Delta t \quad (7.2)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи, $\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$;
 F – поверхность теплопередачи, м^2 ,

$\Delta t = t_r - t_{\text{ш}}$ – разность температур обогревающих стенку камеры печи газов t_r и нагреваемой шихты (температуры коксования) $t_{\text{ш}}$. Коэффициент теплопередачи рассчитывается по формуле

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (7.3)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты теплопередачи соответственно от греющих газов к стенке печи и от стенки к шихте, $\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$;

δ_1 – толщина стенки, м,

$\delta_2 = b/2$ – половина толщины загрузки шихты, м, λ_1 и λ_2 – соответственно коэффициенты теплопроводности стенки и шихты, $\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{ч}$.

Для увеличения теплового потока и, как следствие, интенсивности обогрева печи необходимо повышать коэффициент теплопередачи K_m и поверхность обогрева F . Так как коэффициент теплопередачи угольной шихты весьма мал, то из формулы 7.2 следует, что для увеличения коэффициента теплопередачи K_T , помимо повышения α_1 и α_2 , необходимо уменьшать толщину слоя угольной шихты. Поэтому ширина камеры печи достаточно жестко регламентирована и составляет обычно 0,40–0,41 м. Из этого следует, что поверхность теплопередачи F определяется двумя другими размерами камеры печи – длиной и высотой.

Коксовая печь – реактор периодического действия, поэтому температура угольной шихты в ней изменяется во времени. Следовательно, изменяется и движущая сила процесса, то есть разность температур между греющими газами и угольной шихтой $\Delta t = t_r - t_{\text{ш}}$. Непосредственно

после загрузки шихты $t_{ш}$ мала и разность Δt велика. Поэтому в холодную шихту поступает в единицу времени большее количество теплоты и уголь у стенок камеры начинает коксоваться, в то время как вследствие низкой теплопроводности шихты средние слои остаются холодными. По мере прогрева шихты ее температура возрастает и движущая сила процесса Δt падает при одновременном повышении температуры по сечению камеры.

Химические превращения при коксовании могут быть сведены к реакциям двух типов: первичным и вторичным.

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

- реакции деструкции сложных молекул;
- реакции фенолизации;
- реакции карбонизации органической части угля;
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной $ОСН_3$ групп.

В процессе первичных превращений из угольной шихты выделяются первичный газ и пары первичной смолы и образуется кокс. К вторичным реакциям, которые протекают при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи, относятся:

- реакции крекинга алканов

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p};$$
- реакции полимеризации алкенов

$$3C_nH_{2n} \rightarrow \Delta C_nH_{2n};$$
- реакции дегидрогенизации нафтенгов

$$\Delta C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n-6} + 3H_2;$$
- реакции конденсации ароматических углеводородов, например

$$2C_6H_6 \rightarrow C_{10}H_8 + C_2H_4;$$
- реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукокс и кокс.

Продуктом вторичных превращений является сложная

смесь газообразных и парообразных при температуре коксования веществ различной природы – прямой коксовый газ (ПКГ). На рис.7.3 представлена схема химических превращений при коксовании.

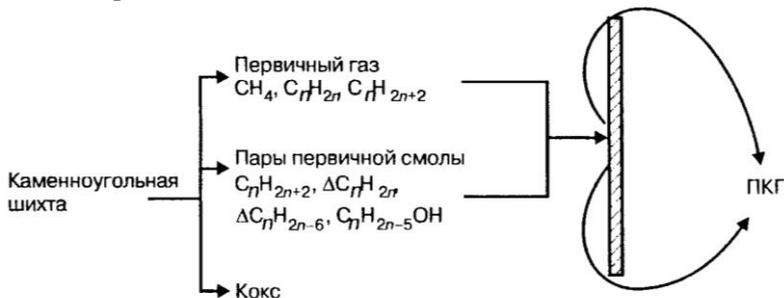


Рисунок 7.3 Схема химических превращений при коксовании

Последовательность процессов, протекающих в шихте при повышении температуры в печи, может быть представлена в следующем виде:

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

7.3.4 Технологический процесс коксования

Процесс коксования осуществляется в коксовых печах- реакторах периодического действия. Современная коксовая печь представляет сложное теплотехническое сооружение, состоящее из:

- камеры для загрузки угольной шихты;
- обогревательного простенка, в котором расположены 28–32 отопительных канала (вертикала), где происходит горение нагретого газообразного топлива для обогрева стенок камеры, системы газораспределительных и воздухоподводящих каналов для подачи газа и воздуха для отопления печи, регенераторов для подогрева газообразного топлива и воздуха, подаваемых в печь, и для отвода продуктов горения топлива;

- системы отвода летучих продуктов коксования.

Для снижения тепловых потерь на излучение, удобства эксплуатации и повышения производительности труда коксовые печи объединяют в батареи, состоящие из n камер и $n + 1$ простенков. Число печей в батарее определяется конкретными условиями производства, главным образом возможностью рационального использования машин общего назначения, и равно обычно 68–78.

Камера коксовой печи по конфигурации представляет параллелепипед, размеры которого зависят от ряда факторов. Ширина камеры определяется толщиной слоя коксуемой шихты (7.3.3), высоту и длину выбирают исходя из обеспечения равномерности обогрева камеры, качества шихты, размеров территории цеха и др. Камеры современных печей имеют длину 14–16 м и высоту 4,3– 7,0 м. На рис.7.4 приведена схема коксовой печи.

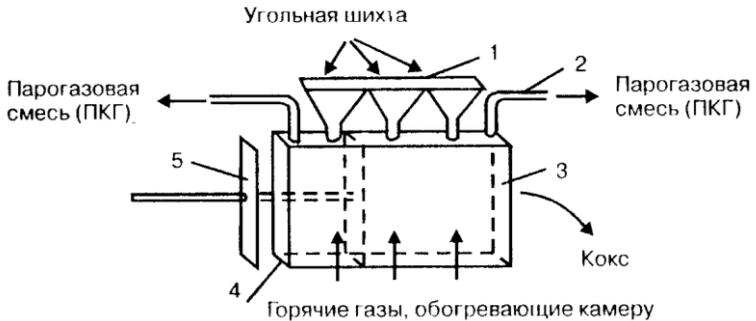


Рисунок 7.4 Схема коксовой печи:

1 – бункера для загрузки шихты; 2 – стояк для отвода летучих продуктов; 3 – передняя дверца; 4 – задняя дверца; 5 – коксовыталкиватель

В верхнем перекрытии камеры есть загрузочные отверстия для подачи шихты и отверстия для отвода летучих продуктов коксования (прямого коксового газа), которые через газоотвод поступают в газосборник, откуда направляются в цех улавливания. С торцов камера закрывается дверями, которые снимаются по окончании коксования для выдачи готового кокса из камеры с помощью коксовыталкивателя.

Конструкция коксовой камеры полностью обеспечивает ее герметичность и исключает подсос наружного воздуха и отопительных газов. Каждая печь имеет по два регенератора, расположенных под камерой. Газообразное топливо подается в каждый простенок батареи через распределительный газопровод. Батарея коксовых печей обслуживается единым комплексом механизмов для загрузки угольной шихты и выгрузки готового кокса, в который входят углезагрузочный вагон, коксовыталкиватель, разравнивающая шихту штанга, машина для съема дверей камеры и коксотушильный вагон.

В коксохимическом производстве применяются печи, различающиеся конструктивными особенностями (расположение камер, способ подвода газа и воздуха, способ утилизации теплоты продуктов горения топлива и др.) и технологическим режимом (последовательность подъема температуры, состав обогревающего газа и др.). Однако все они могут быть сведены к двум типам: печи с перекидными каналами (ПК) и печи с рециркуляцией продуктов горения (ПВР).

В печах ПВР для улучшения равномерности обогрева по длине и высоте камер в вертикалах осуществляется рециркуляция продуктов горения путем подачи части их в пламя горящего газа, что замедляет процесс его горения и удлиняет факел пламени. Печи этого типа являются наиболее распространенными. В табл.7.3 приведены характеристики печей ПВР.

Таблица 7.3 - Характеристики коксовых печей типа ПВР

V_n , м ³	Размеры, м			$m_{ш}$, т	τ_k , Ч	P_k , т/год	W , мм/ч
	Б	h	/				
21,6	0,407	4,3	14,08	23,3	16	729	27,3
32,3	0,410	5,5	16,00	23,5	14	730	-
41,6	0,410	7,0	16,00	30,6	14	1000	32,0

V_n – полезный объем камеры, b – ширина камеры; h – высота камеры; l – длина камеры; $m_{ш}$ – масса загружаемой в камеру шихты с влажностью 0,085 мас. дол.; τ_k – время коксования; P_k – производительность по коксу с влажностью 0,06 мас. дол.; W – скорость коксования

Процесс коксования состоит из следующих стадий.

1 Загрузка шихты в камеру печи и разравнивание шихты штангой (планиром). Во избежание задымления атмосферы в камере в период загрузки шихты создается разрежение путем инжекции пара, газа или аммиачной воды

или с помощью системы отсоса газа из камеры.

2 Коксование. Производительность коксовой печи определяется так называемым периодом коксования – временем от окончания загрузки камеры до выдачи кокса, в течение которого в шихте происходят все изменения, приводящие к образованию кокса и ПКГ. Период коксования τ_k зависит от ширины камеры, то есть толщины слоя шихты, толщины кладки и материала огнеупоров стенового канала, свойств угольной шихты и температуры в вертикалах печи. С достаточной степенью точности период коксования определяется по формуле

$$\tau_k = \frac{b^2 \cdot t_{iu}}{4at_g} \quad (7.4)$$

где a – коэффициент температуропроводности, м²/ч, а значение величин b , t_{iu} и t_g приведены для формул 7.2 и 7.3.

Приняв для расчета практические значения $b = 0,4$ м, $t_{iu} = 1100^\circ\text{C}$, $t_g = 1400^\circ\text{C}$, получим $\tau_k = 13$ часов, что согласуется с реальным режимом процесса коксования.

Период коксования с добавкой времени на операции загрузки шихты и выгрузки кокса (9–10 минут) называется временем оборота или *оборотом печи*.оборот печи сокращается при повышении температуры в вертикалах, уменьшением толщины стенового кирпича и снижении влажности шихты, а также при улучшении организации работ по обслуживанию коксовой батареи.

Газообразным топливом для обогрева коксовых печей служат обратный коксовый газ, доменный газ, их смеси и, значительно реже, смесь доменного и природного газов. Температура продуктов сгорания топлива, следовательно, температура газов, обогревающих стенки камеры t_g , определяется как отношение количества поступающего тепла к средней теплоемкости

$$t_{\Gamma} = \frac{Q_n^p + Q_{\Gamma} - Q_{\text{дис}} - Q_{\text{ос}}}{c_p}, \quad (7.5)$$

где Q_n^p – низшая теплота сгорания газообразного топлива, кДж/м³, равная для ОКГ 1500, для доменного газа – 3800;

Q_{Γ} – теплосодержание вводимых топлива и воздуха, кДж/м³;

$Q_{\text{дис}}$ – теплота диссоциации продуктов горения, кДж/м³;

$Q_{\text{ос}}$ – потери теплоты в окружающую среду, кДж/м³;

c_{Γ} – средняя теплоемкость продуктов горения, кДж/м³·К.

Удельный расход тепла на коксование может быть рассчитан как

$$q = \frac{V_{\Gamma} \cdot Q_n^p}{m}, \quad (7.6)$$

где q – расход теплоты, кДж/кг, коксующего угля (шихты);

V_{Γ} – расход газообразного топлива, м³/ч;

m – масса коксующего угля, кг/ч;

Q_n^p – низшая теплота сгорания топлива, кДж/м³.

Технологический режим работы коксовых печей во все время коксования регулируется автоматически. При этом параметры процесса: температура в вертикалах, разрежение в регенераторах и коэффициент избытка воздуха, подаваемого в печь, постоянно поддерживаются на среднем заданном уровне.

3 Выгрузка кокса (выдача коксового «пирога») с помощью коксывалкивателя в тушильный вагон. Режим загрузки шихты в печи коксовой батареи и выгрузки кокса из них подчиняется определенным правилам. Эти операции должны проводиться в строгой последовательности, которая называется *серийностью выдачи кокса*. Серийность выдачи обеспечивает сохранность кладки печей и одинаковые температурные условия в простенках по длине батареи.

Расчет показывает, что при периоде коксования 13–16 часов и числе печей в коксовой батарее 68–78 выдача кокса следует каждые 10–12 минут. Поэтому коксовую батарею в целом можно рассматривать как реактор непрерывного действия РИВ-Н, хотя каждая отдельная печь в ней работает периодически.

Производительность коксовой батареи при установившемся режиме работы и постоянном качестве угольной шихты зависит от периода коксования и рассчитывается по формуле

$$П = \frac{n \cdot V_{II} \cdot \delta}{\tau_{об} (1 - W)}, \quad (7.7)$$

где $П$ – производительность батареи, т/ч;

V_{II} – полезный объем камеры, м³;

δ – насыпная масса (плотность) шихты в пересчете на сухую шихту, т/м³;

$\tau_{об}$ – время оборота печи, ч;

W – влажность кокса, мас. дол.

4 Тушение кокса. Кокс, выгружаемый из печи в коксотушильный вагон, имеет температуру 950–1100°С. Чтобы предотвратить его горение на воздухе и обеспечить возможность транспортировки до склада и хранения, кокс должен быть охлажден до температуры 250–100°С, при которой исключается его самовозгорание. Для этого раскаленный кокс интенсивно охлаждают (тушат) мокрым или сухим методом.

При *мокром* тушении вагон с коксом интенсивно орошается в тушильной камере водой. Расход воды на тушение составляет 4–5 м³/т кокса. Недостаток мокрого метода тушения – значительная потеря тепла, так как все тепло кокса, поглощаемое водой, идет на ее испарение и не

утилизируется. С парами воды теряется до 50% тепла, затраченного на коксование.

При *сухом* тушении раскаленный кокс охлаждается циркулирующими инертными газами, теплосодержание которых используется затем в котле-утилизаторе (рис.7.5). В качестве инертных газов используются топочные газы ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$), образующиеся при пуске установки тушения в результате продувки воздухом первой порции раскаленного кокса. Преимуществами сухого тушения являются:

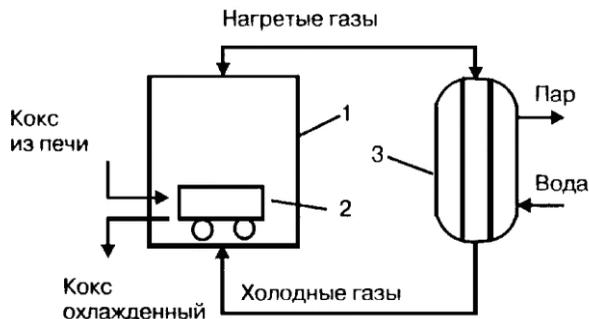


Рисунок 7.5 Схема сухого тушения

1-тушильная камера; 2-вагон с коксом; 3-котел-утилизатор

- отсутствие выбросов пара и сточных вод;
- получение кокса с минимальной влажностью;
- утилизация теплоты кокса и выработка технологического пара.

5 Сортировка кокса. Кокс после тушения сортируется по классам крупности на грохотах различной конструкции. Для доменного производства применяется кокс класса более 40 мм, в цветной металлургии - кокс класса 10–25 мм, для производства карбида кальция - кокс класса 25–40 мм. Коксовая мелочь используется в процессе агломерации железных руд.

7.4 Улавливание и разделение летучих продуктов коксования

7.4.1 Состав и выход летучих продуктов

Летучие продукты, выделяющиеся при коксовании и образующие *прямой коксовый газ* (ПКГ), составляют до 15% от массы коксуемой шихты, или около 300 нм³ на тонну шихты. В состав ПКГ входят пирогенетическая вода, смесь высококипящих многоядерных и гетероциклических соединений – каменноугольная смола (КУС), ароматические углеводороды ряда бензола, нафталин, аммиак, соединения циана, сернистые соединения и образующие после их отделения *обратный коксовый газ* (ОКГ), водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV) и газообразные углеводороды различной природы. В ПКГ содержатся также в незначительных количествах сероуглерод CS₂, сероксид углерода COS, тиофен C₄H₄S и его гомологи, пиридин C₅H₅N и пиридиновые основания.

В табл. 7.4 приведено содержание основных компонентов в ПКГ.

Таблица 7.4 - Основные компоненты ПКГ

Вещество	Содержание, г/м ³
Пары воды (пирогенетической и влаги шихты)	250 – 450
Каменноугольная смола (пары)	80 – 150
Ароматические углеводороды	30 – 40
Аммиак	8 – 13
Нафталин	до 10
Сероводород	6 – 40
Цианистый водород	0,5 – 2,5

В цехе улавливания и разделения из ПКГ извлекаются основные компоненты не в виде индивидуальных

химических соединений, а в виде их смесей: *каменноугольной смолы (КУС)* и *сырого бензола (СБ)*. Все соединения аммиака и свободный аммиак перерабатываются при этом в сульфат аммония.

Выход продуктов коксования зависит от степени углефикации, насыпной плотности, выхода летучих веществ и влажности угольной шихты, конструкции печей, режима коксования (температуры) и других факторов. В частности, выход КУС и СБ выше для углей с большим выходом летучих веществ, то есть марок «Г» и «Ж». Этим, помимо качества кокса, объясняется использование при составлении угольной шихты углей именно этих марок.

7.4.2 Основные процессы и принципиальная схема разделения ПКГ

Летучие продукты коксования, составляющие ПКГ, имеют различные физические и химические свойства, которые используются для их разделения. В технологии улавливания и разделения ПКГ используются:

- процессы теплообмена (охлаждение и конденсация паров);
- процессы разделения фаз (отстаивание и осветление);
- процессы массопередачи (абсорбция и десорбция, хемосорбция реагентами, реагирующими с кислыми и основными продуктами);
- процессы ректификации и фракционной конденсации.

Большинство этих процессов в коксохимическом производстве является непрерывным и, что повышает производительность аппаратуры, улучшает качество выделяемых из ПКГ продуктов и позволяет автоматизировать

технологические процессы.

ПКГ из коксовых камер при температуре 650—670 °С поступает в газосборники коксовой батареи, где усредняется по составу и охлаждается впрыскиванием холодной *надсмольной воды* до 85—90°С. После этого газ направляется в цех улавливания и разделения, в котором после дополнительного охлаждения до 25—35°С из него выделяются КУС, СБ и соединения аммиака. Последовательность этих операций представлена на схемах (рис. 7.6 а, б, в, г).

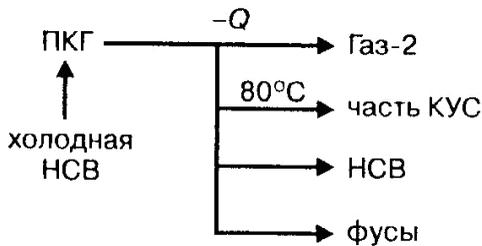


Рисунок 7.6 а - Охлаждение (I стадия)

На этой стадии конденсируется часть КУС и собирающаяся над ней *надсмольная вода* НСВ (отсюда ее название). Увлеченная током газа каменноугольная пыль в смеси с КУС оседает в виде фусов.

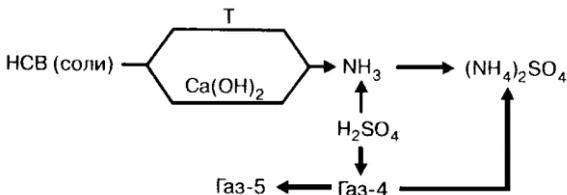


Рисунок 7.6 б - Охлаждение (II стадия) и выделение КУС

На этой стадии в холодильниках, орошаемых НСВ, конденсируется основная масса КУС, к которой добавляется КУС, оседающая из ее тумана в электрофильтрах, и НСВ, содержащая до 30% аммиака в виде его солей. Остальной аммиак (до 70%) остается в газе.

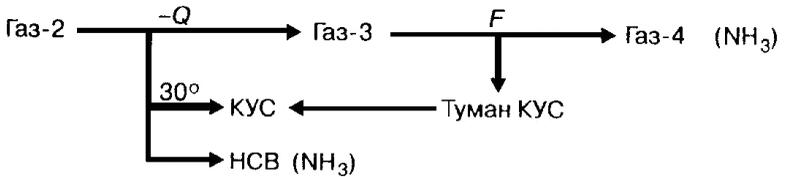


Рисунок 7.6 Выделение аммиака

Аммиак после охлаждения ПКГ содержится в свободном состоянии в газе-4 и в виде растворенных солей аммония в НСВ, образовавшихся при взаимодействии аммиака с сероводородом, оксидом углерода (IV), хлористым водородом, цианистым водородом и другими кислыми компонентами ПКГ. Эти соли по отношению к нагреванию делятся на две группы:

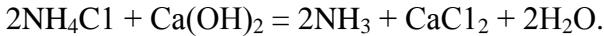
- *стойкие при высокой температуре* (NH_4CN , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$);
- *разлагающиеся при нагревании* ($(\text{NH})_4\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

Если технологией не предусмотрено производство из ПКГ индивидуальных сульфида аммония, цианистого водорода и роданистых солей, то все соединения аммиака, содержащиеся в ПКГ, переводятся в стабильный, легко выделяемый сульфат аммония. Для этого нестойкие соли аммония, содержащиеся в НСВ, разлагают нагреванием острым паром, например:

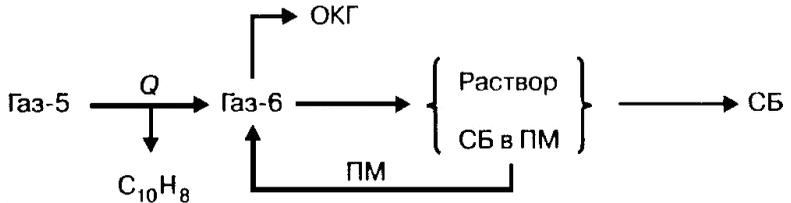
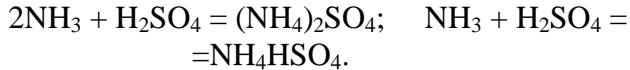


а стойкие - обработкой гидроксидом кальция,

например:



Выделившийся свободный аммиак соединяется с содержащим аммиак газом-4 и поступает в сульфатное отделение цеха, где поглощается серной кислотой с образованием сульфата и бисульфата аммония:



СБ, представляющий смесь ароматических углеводородов с температурой кипения до 180°C, извлекается из ПКГ абсорбцией высококипящими растворителями с температурой кипения, более высокой, чем температура кипения СБ, с последующей отгонкой последнего. В качестве подобных сорбентов (ПМ) используется соляровое масло ($t_k = 300\text{—}350^\circ\text{C}$) или фракция КУС ($t_k = 230\text{—}300^\circ\text{C}$). Предварительно из газа охлаждением выделяют остатки нафталина.

Конечными продуктами на стадии улавливания и разделения ПКГ становятся каменноугольная смола, сырой бензол, сульфат аммония и обратный коксовый газ. Выход этих продуктов от массы коксуемой шихты (в расчете на сухую шихту) представлен в табл. 7.5.

Таблица 7.5 - Выход продуктов коксования

Продукт	Выход, мас. долей
Кокс	0,77—0,73
Каменноугольная смола	0,03—0,04
Сырой бензол	0,01—0,012
Сульфат аммония	0,01—0,013
Обратный коксовый газ	0,15—0,18

Технологическая схема улавливания и разделения прямого коксового газа представлена на рис.7.7.

Отсасываемый газодувками из коксовых камер, ПКГ охлаждается в газосборнике 1, орошаемом холодной НСВ, и поступает в сепаратор 2, в котором из газа конденсируются КУС, НСВ и выделяются твердые частицы—фусы. Образовавшаяся смесь этих продуктов разделяется в отстойнике-осветлителе 3. Газ, пройдя сепаратор, охлаждается до 25—30°С в трубчатом холодильнике 4, орошаемом НСВ, где из него конденсируются остатки КУС и НСВ, которые поступают соответственно в отстойник 3 и сепаратор 2. НСВ из отстойника подается в аммиачную колонну 6, в которую вводится раствор гидроксида кальция и подается острый пар для разложения аммонийных солей.

Газ после холодильника 4 освобождается от тумана КУС в электрофилт্রে 5 и соединяется с током газообразного аммиака из аммиачной колонны. Общий поток газа подается турбогазодувкой 7 через подогреватель 8 в сатуратор 9, барботирует через раствор серной кислоты. Выпавшие в сатураторе кристаллы сульфата аммония

отделяются, а газ, после охлаждения в водяном холодильнике прямого смешения *10*, направляется в абсорбер с насадкой *11*, который орошается циркулирующим поглотительным маслом. В абсорбере из газа извлекается СБ, и раствор его в поглотительном масле (ПМ) направляется на ректификацию. СБ отгоняется из раствора, а регенерированное ПМ возвращается на абсорбцию. В холодильнике *10* из газа выделяется твердый нафталин, который экстрагируется из водной суспензии горячей КУС, подаваемой в нижнюю часть холодильника. Из абсорбера *11* выходит обратный коксовый газ (ОКГ).

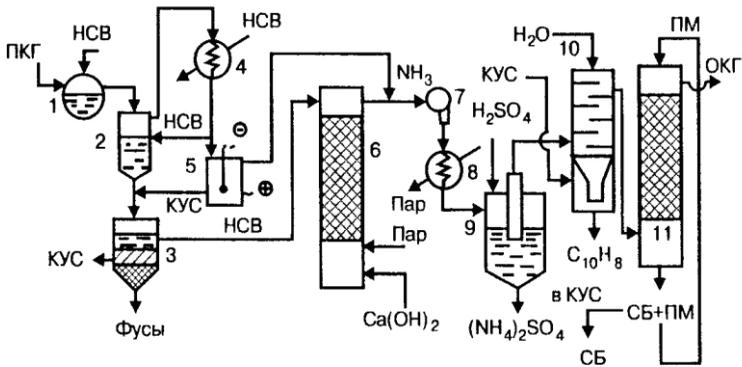


Рисунок 7.7 - Технологическая схема улавливания и разделения ПКГ:

1 — газосборник; 2 — сепаратор; 3 — отстойник-осветлитель;
4 — трубчатый холодильник; 5 — электрофильтр; 6 — аммиачная колонна; 7 — турбогазодувка; 8 — подогреватель газа; 9 — сатуратор; 10 — водяной холодильник; 11 — абсорбер

7.5 Гидрирование твердого топлива

Гидрированием (гидрогенизацией) твердого топлива

называется процесс превращения органической части топлива в жидкие продукты, обогащенные водородом и используемые как жидкое топливо. Проблема гидрирования твердого топлива возникла в связи с возросшим потреблением нефти и необходимостью эффективно использовать низкокалорийные и высокозольные ископаемые угли, представляющие сложности при их сжигании. В промышленном масштабе гидрирование твердого топлива впервые было организовано в 30-х годах XX века в Германии и получило развитие в связи с необходимостью использовать для производства моторных топлив тяжелых смолистых нефтей с высоким содержанием серы. В настоящее время в различных странах работают установки деструктивной дегидрогенизации топлив производительностью от 200 до 1600 т/сутки.

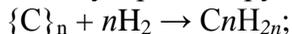
Гидрирование твердого топлива представляет деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400—560°C под давлением водорода 20 – 70 МПа. В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля.

Проблема гидрирования твердого топлива возникла в связи с возросшим потреблением нефти и необходимостью эффективно использовать низкокалорийные и высокозольные ископаемые угли, представляющие сложности при их сжигании. В промышленном масштабе гидрирование твердого топлива впервые было организовано в 30-х годах XX века в Германии и получило развитие в связи с необходимостью использовать для производства моторных топлив тяжелых смолистых нефтей с высоким содержанием серы. В настоящее время в различных странах работают установки деструктивной дегидрогенизации топлив

производительностью от 200 до 1600 т/сутки.

Гидрирование твердого топлива представляет деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400—560°C под давлением водорода 20 – 70 МПа. В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции:

— деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля

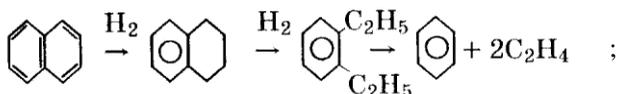


— гидрирования образовавшихся алкенов;

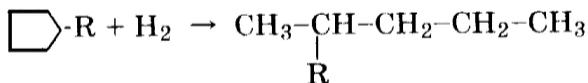
— деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы



— гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием



— раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов



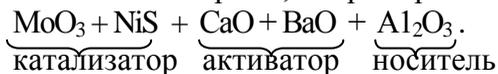
и другие.

Так как процесс гидрогенизации протекает в избытке водорода, то реакции полимеризации и поликонденсации первичных продуктов деструкции подавляются и при достаточно высоком отношении водород/углерод продукты

уплотнения почти не образуются.

Одновременно с гидрированием углеродных соединений протекают реакции гидрирования соединений, содержащих серу, кислород и азот по реакциям, аналогичным реакциям гидроочистки нефтепродуктов (глава VII).

Процесс гидрогенизации является каталитическим. В качестве катализаторов используют контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами, например:



Изменением параметров процесса (температура, давление, время контактирования) и состава катализатора процесс гидрогенизации может быть направлен в сторону получения продуктов заданного состава. Выход жидких и газообразных продуктов гидрирования твердого топлива существенно зависит от содержания в нем летучих веществ, то есть от степени его углефикации. Угли с высокой степенью углефикации (антрацит, тощие угли) не могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизации. Из топлив для этой цели пригодны бурые угли или каменные угли с отношением водород/углерод не ниже 0,06 и содержанием золы не более 0,13 мас. дол.

Процесс гидрогенизации твердых топлив может проводиться в жидкой или паровой фазе. Из многочисленных технологических схем жидкофазной гидрогенизации наиболее экономичной является циклическая схема. Она отличается от других меньшим расходом водорода, более низкими температурой и давлением процесса и позволяет полностью использовать все компоненты перерабатываемого сырья. Принципиальная схема подобной установки гидрогенизации приведена на рис. 7.8.

В результате гидрогенизации всех видов твердого

топлива образуются жидкий продукт, содержащий изоалканы и нафтены, используемый в качестве сырья для каталитического риформинга и гидрокрекинга, а также котельное топливо и газ.

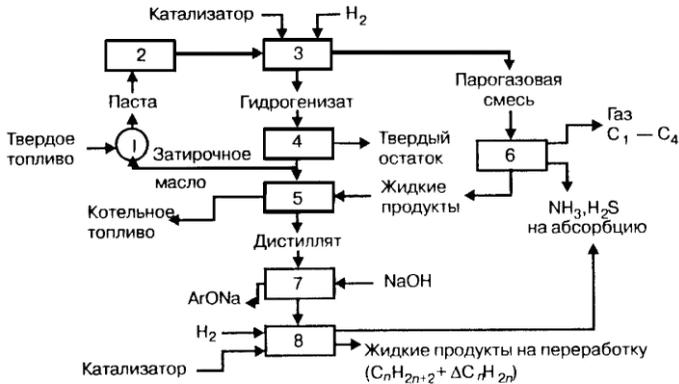


Рисунок 7.8 Циклическая схема жидкофазной гидрогенизации топлива:

1 – аппарат подготовки сырья; 2 – насос для пасты; 3 – реактор гидрирования; 4 – центрифуга; 5, 6 – ректификационные установки; 7 – нейтрализатор; 8 – реактор гидроочистки

7.6 Совершенствование процессов переработки твердого топлива

Дефицит углей для коксования, потребность в дешевом сырье для получения новых химических продуктов и развитие в связи с этим методов комплексного использования сырья, наконец исключительно крупные масштабы производств по переработке топлива вызвали острую необходимость в совершенствовании коксохимического и других производств по переработке твердого топлива. Здесь можно выделить четыре основных направления.

1 *Интенсификация процесса коксования и сокращение времени его за счет:*

- снижения влажности коксуемого сырья;
- повышения теплопроводности материалов печи;
- увеличения размеров и полезного объема коксовых камер;
- автоматизации управления процессом.

2 *Создание новых технологических процессов коксования и переработки продуктов, в том числе:*

- введение непрерывных процессов коксования;
- использование брикетированных угольных шихт из мелкого угля;
- организация формованного металлургического кокса;
- проектирование энерготехнологических схем использования каменных углей с использованием энергии МГД-генераторов (рис. 7.9).

3 *Повышение комплексности переработки углей и других видов твердого топлива для утилизации всех их компонентов и получения продуктов многоцелевого назначения. В качестве примера подобного производства приведена комплексная химическая переработка торфа (рис.7.10).*

4 *Получение новых продуктов, в том числе:*

- извлечение германия из надсмольной воды;
- производство чистых радонидов аммония и натрия, цианистого водорода;
- производство коллоидной серы, пирена и др.

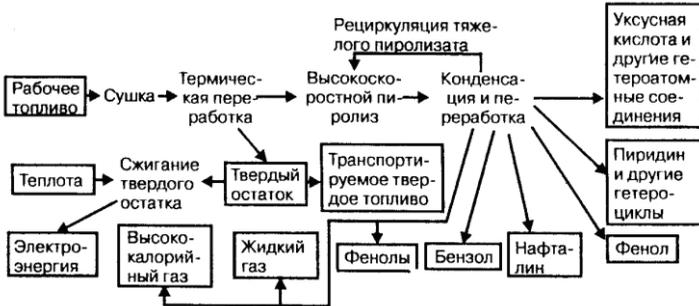


Рисунок 7.9 Энерготехнологическая схема использования каменного угля

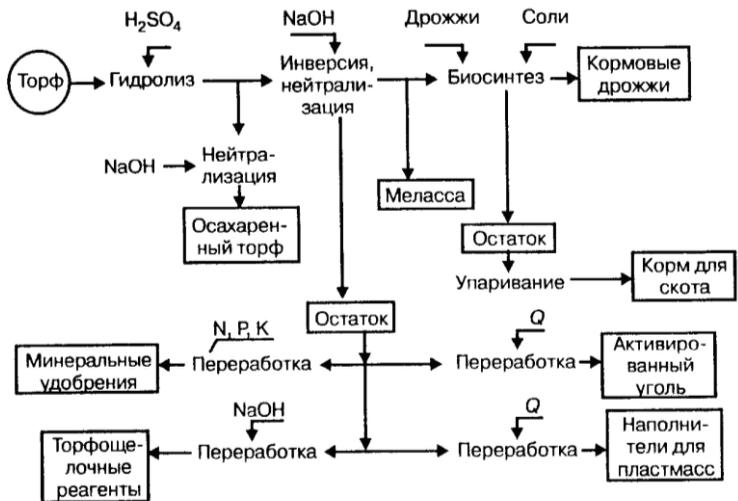


Рисунок 7.10 - Схема комплексной химической переработки торфа



Рисунок 7.11 - Схема выделения оксида германия из надсмольной воды

Список литературы

1. Амелин А.Г. Общая химическая технология. – М.: Химия, 1977. – 324 с.
2. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1983. – 562 с.
3. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология.– М.: Высшая школа, 1985. – 448с.
4. Общая химическая технология и основы промышленной экологии/ Под ред. В.И.Ксензенко. – М.:Колосс, 1988. – 328с.
5. Соколов Р.С. Химическая технология. – М.: ВЛАДОС, 2003. – Т.1. – 368с.

СОДЕРЖАНИЕ

С

Глава 7. Переработка твердого топлива	
7.1. Виды происхождения твердых топлив.....	
7.2. Каменные угли.....	
7.2.1. Строение и свойства каменных углей.....	
7.2.2. Классификация каменных углей.....	
7.2.3. Ископаемые угли как химическое сырье.....	
7.3. Коксование каменного угля.....	
7.3.1. Общая схема коксохимического производства.....	
7.3.2. Сырье коксохимического производства	
7.3.3. Физико-химические основы процесса коксования.....	
7.3.4. Технологический процесс коксования.....	
7.4. Улавливание и разделение летучих продуктов коксования.....	
7.4.1. Состав и выход летучих продуктов.....	
7.4.2. Основные процессы и принципиальная схема разделения ПКГ.....	
7.4.3. Технологическая схема улавливания и разделения ПКГ.....	
7.5. Гидрирование твердого топлива.....	
7.6. Совершенствование процессов переработки твердого топлива.....	
Список литературы.....	

