

Кравцов В.В., Бирюков А.Б., Дробышевская И.П.

**ТЕПЛОТЕХНИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ**

Донецк 2011

УДК 662.74
К 77

Рецензенты:

В.К. Костенко, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Природоохранная деятельность» ДонНТУ

С.П. Греков, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ГГД «Респиратор»

Т.Г. Шендрик, доктор химических наук, профессор, зав. отделом химии угля Института физико-органической химии и углехимии НАНУ

Рекомендовано к печати Ученым советом Донецкого национального технического университета (протокол № 10 от 18.11.2011г.)

Кравцов В.В.

Теплотехника термической переработки твердых топлив: Учебное пособие/ Кравцов В.В., Бирюков А.Б., Дробышевская И.П. - Донецк: Издательство «Ноулидж», 2011. – 170с.

В учебном пособии раскрыты основные вопросы термической переработки твердых органических топлив. Рассмотрены различные варианты технологий сухой перегонки и газификации, а также подходы к производству метанола, бензина и других ценных соединений из продуктов первичной переработки углей. Особое внимание уделено технологиям, позволяющим производить углеродные наноматериалы в циклах глубокой переработки твердых органических топлив.

В виде отдельных блоков раскрыты некоторые наиболее важные аспекты расчета комплексов и технологий переработки твердых органических топлив: построение материальных и тепловых балансов, расчет гидравлики плотного и кипящего слоя, расчет теплотерь реакторов и падения температуры сред при транспортировке. В качестве примера детально представлен комплексный расчет процесса воздушной газификации, рассмотрены более сложные универсальные алгоритмы расчета процессов газификации.

ISBN

**©Кравцов В.В.,
Бирюков А.Б.,
Дробышевская И.П.**

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ВИДЫ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА. КЛАССИФИКАЦИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКИ	7
1.1. Происхождение ископаемых твердых топлив	7
1.2. Элементарный химический состав	8
1.3. Низшая и высшая теплота сгорания твердого топлива	11
1.4. Физические свойства ископаемого твердого топлива	12
1.5. Древесное топливо	15
1.6. Торф	16
1.7. Бурые угли	18
1.8. Каменные угли и антрациты	21
1.9. Горючие сланцы	26
1.10. Переработка твердого топлива	27
ГЛАВА 2 СУХАЯ ПЕРЕГОНКА ТВЕРДЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА	32
2.1. Понятие основных видов сухой перегонки твердого топлива	32
2.2. Технология коксования	33
2.2.1. Подготовка углей к коксованию	34
2.2.2. Конструкция коксовой печи	38
2.2.3. Особенности реализации отдельных операций производства кокса	42
ГЛАВА 3 ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ	53
3.1. Общие сведения о свойствах, применении и физико- химических процессах производства генераторных газов	53
3.2. Существующие методы газификации угля, технические характеристики газогенераторов	62
ГЛАВА 4 ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА	75
4.1. Физико-химические свойства метанола	75
4.2. Применение метанола	75
4.3. Общие сведения о получении метанола	76
4.4. Сведения о катализаторах для получения метанола из синтез-газа	79
4.5. Схема производства метанола с использованием колонны синтеза	80
4.6. Технология производства метанола «Лурги»	83
4.6.1. Концепция МегаМетанола	83
4.6.2. Синтез метанола	84
4.6.3. Дистилляция метанола	86
4.7. Использование метанола для синтеза ценных химических продуктов	87

ГЛАВА 5 УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ, ПРОИЗВОДСТВО	91
5.1 Понятие углеродных нанотрубок	91
5.2 Типы углеродных нанотрубок	92
5.3 Свойства углеродных нанотрубок	93
5.4 Применение углеродных нанотрубок	95
5.5 Методы получения углеродных нанотрубок	97
5.6 Производство углеродных нанотрубок в системах комплексной термической переработки угля	111
ГЛАВА 6 РАСЧЕТЫ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ	115
6.1 Общие подходы к построению материальных балансов	115
6.2 Общие подходы к построению тепловых балансов	118
6.3 Расчеты процессов газификации	120
6.4 Расчет параметров кипящего слоя	136
6.5 Расчет гидродинамических параметров установок переработки твердого топлива	138
6.6 Основы расчетов газового эжектора	144
6.7 Расчеты спада температуры при транспорте горячих сред и теплопотерь при эксплуатации реакторов	149
6.8 Определение площади рабочей поверхности теплообменного аппарата	153
ЛИТЕРАТУРА	158
ПРИЛОЖЕНИЕ А Схемы дробилок	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Внешний вид и схема шаровой барабанной мельницы	161
ПРИЛОЖЕНИЕ В Внешний вид кокса	162
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Средние теплоемкости газов	163
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Удельная энтальпия газов	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Состав и некоторые теплотехнические характеристики газообразного топлива	165
ПРИЛОЖЕНИЕ З Логарифмы констант равновесия реакций	166
ПРИЛОЖЕНИЕ К Нормы качества кокса из углей Донецкого бассейна	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Л Средняя теплоемкость кокса	168
ПРИЛОЖЕНИЕ М Коэффициент теплопроводности некоторых жидкостей в зависимости от температуры λ , Вт/(м·°С)	169
ПРИЛОЖЕНИЕ Н Камерная установка сухого тушения кокса системы Гипрококса	170

ВВЕДЕНИЕ

Анализ структуры мировых запасов органических топлив показывает, что наибольшая доля приходится на твердые топлива. Это соображение, а также часто возникающая нестабильность на рынках жидкого и газообразного топлив уже много десятилетий стимулируют активную разработку решения энергетических задач за счет все более широкого использования твердых органических топлив в качестве топлива для котлов теплоэлектростанций и сырья для газификации. Не следует также забывать о незаменимой пока роли твердого топлива как сырья для производства металлургического кокса.

Сегодня общемировой тенденцией при реализации циклов переработки твердого топлива является их постоянное углубление с целью не только решения энергетических задач, но и извлечения большого количества ценных химических продуктов. Так, продукты первичной переработки твердых топлив могут быть использованы для производства метанола, бензина и других востребованных продуктов. В учебнике показано, как с использованием продуктов переработки твердых топлив могут быть получены углеродные наноматериалы.

Украина, несмотря на наличие значительных запасов твердого топлива, остается практически в стороне от реализации вышеназванных технологий. Целью данного учебного пособия является введение студентов, получающих инженерное и, прежде всего, теплотехническое и теплоэнергетическое образование, в вопросы переработки твердых органических топлив, ознакомление с передовым мировым опытом и перспективами дальнейшего развития.

Особое внимание уделено ознакомлению, как со стандартными расчетными методиками, так и с общими подходами, которые позволят создавать и адаптировать

расчетные алгоритмы для новых технологий и видоизменений уже известных. Так, в виде отдельных блоков раскрыты некоторые наиболее важные аспекты расчета комплексов и технологий переработки твердых органических топлив: построение материальных и тепловых балансов, расчет гидравлики плотного и кипящего слоя, расчет теплотерь реакторов и падения температуры сред при транспортировке. В качестве примера детально представлен комплексный расчет процесса воздушной газификации, рассмотрены более сложные универсальные алгоритмы расчета процессов газификации.

Глава 1

ВИДЫ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА. КЛАССИФИКАЦИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКИ

По способу добычи различают два вида органических природных твердых топлив: древесное и ископаемое, добываемое из недр Земли. К древесному топливу относятся дрова и отходы, получаемые при рубке леса и обработке. К ископаемому твердому топливу относятся торф, бурые угли, каменные угли, антрациты и горючие сланцы. Основную массу топлив, потребляемых на тепловых электрических станциях, составляет ископаемое твердое топливо.

Ниже рассмотрены основные показатели, с помощью которых характеризуют твердое топливо.

1.1 Происхождение ископаемых твердых топлив

Все ископаемые твердые топлива объединяет общность происхождения.

По данным современной науки ископаемые твердые топлива произошли в основном из растительных организмов. При этом некоторую роль в их происхождении играли также животные организмы.

В зависимости от геологического возраста различают три стадии образования ископаемого твердого топлива [1]:

- 1) торфяная, характеризующаяся образованием торфа;
- 2) буроугольная, характеризующаяся превращением торфа в бурые угли;
- 3) каменноугольная, отличающаяся более глубокими химическими превращениями и характеризующаяся образованием каменных углей и антрацитов.

1.2 Элементный химический состав

Твердое топливо представляет собой сложное химическое соединение различных элементов. Основными элементами твердого топлива являются углерод, водород, кислород, азот, сера. Топливо содержит негорючие минеральные примеси, превращающиеся при сжигании топлива в золу A и влагу W .

Топливо в том виде, в каком оно поступает к потребителю, называется рабочим, а вещество, составляющее его, – рабочей массой. Элементный рабочий химический состав топлива выражается следующим образом:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p_{ор+к} + A^p + W^p = 100\%$$

Минеральные примеси и влажность одного и того же сорта топлива в разных районах его месторождения и различных местностях могут отличаться, также возможно их изменение при транспортировке и хранении. Более постоянным является состав горючей массы топлива. Имея в виду это обстоятельство, для сравнительной теплотехнической оценки различных сортов топлива ввели условные понятия сухой, горючей и органической массы. Их составляющие, выраженные в процентах, обозначаются теми же символами, что и рабочая масса, но соответственно с индексами «с», «г» и «о» вместо индекса рабочей массы «р».

Так, сухой называется обезвоженная масса рабочего топлива:

$$C^c + H^c + O^c + N^c + S^c_{ор+к} + A^c = 100\%.$$

Если из сухой массы топлива исключить балласт (зольную составляющую), то получим горючую массу топлива

$$C^{\Gamma} + H^{\Gamma} + O^{\Gamma} + N^{\Gamma} + S^{\Gamma}_{\text{ор+к}} = 100\%;$$

$$S^{\Gamma}_{\text{ор+к}} = S^{\Gamma}_{\text{ор}} + S^{\Gamma}_{\text{к}}$$

Исключение из горючей массы колчеданной серы (минерального соединения) приводит к органической массе топлива

$$C^{\circ} + H^{\circ} + O^{\circ} + N^{\circ} + S^{\circ}_{\text{ор}} = 100\%.$$

Пересчет состава топлива с одной массы на другую производят с помощью специальных коэффициентов (таблица 1.1) [2].

Таблица 1.1 – Коэффициенты для взаимного пересчета различных элементарных составов топлива

Заданная масса топлива	Масса топлива, на которую производят пересчет			
	Органическая	Горючая	Сухая	Рабочая
Органическая		$\frac{100 - S^{\Gamma}_{\text{к}}}{100}$	$\frac{100 - S^{\text{c}}_{\text{ор+к}} - A}{100}$	$\frac{100 - S^{\text{p}}_{\text{ор+к}} - A^{\text{p}} - W^{\text{p}}}{100}$
Горючая	$\frac{100}{100 - S^{\text{u}}_{\text{r}}}$		$\frac{100 - A^{\text{c}}}{100}$	$\frac{100 - A^{\text{p}} - W^{\text{p}}}{100}$
Сухая	$\frac{100}{100 - S^{\text{c}}_{\text{ор+к}} - A^{\text{c}}}$	$\frac{100}{100 - A^{\text{c}}}$		$\frac{100 - W^{\text{p}}}{100}$
Рабочая	$\frac{100}{100 - S^{\text{p}}_{\text{ор+к}} - A^{\text{p}} - W^{\text{p}}}$	$\frac{100}{100 - A^{\text{p}} - W^{\text{p}}}$	$\frac{100}{100 - W^{\text{p}}}$	

Так, чтобы пересчитать элементный состав топлива с одной массы на другую, необходимо каждый элемент пересчитываемого состава топлива умножить на коэффициент пересчета на заданную массу, взятый из таблицы 1.1.

Например. Определить состав рабочей массы топлива, содержание горючей массы которого равно: $C^r=85$; $H^r=4$; $N^r=2$; $O^r=8$; $S^r_{ор+к}=1$ при $W^p=5$; $A^p=10$.

Решение. Находим коэффициент пересчета с горючей массы на рабочую по таблице 1.1:

$$K = \frac{100 - A^p - W^p}{100} = \frac{100 - 10 - 5}{100} = 0,85.$$

Умножая на этот коэффициент элементы горючей массы топлива, получим его рабочий состав, %:

$$C^p = K \cdot C^r = 0,85 \cdot 85 = 72,25$$

$$H^p = K \cdot H^r = 0,85 \cdot 4 = 3,4$$

$$N^p = K \cdot N^r = 0,85 \cdot 2 = 1,7$$

$$O^p = K \cdot O^r = 0,85 \cdot 8 = 6,8$$

$$S^p = K \cdot S^r = 0,85 \cdot 1 = 0,85$$

$$W^p = 5$$

$$A^p = 10.$$

Основная горючая составляющая твердого топлива – углерод, горение которого обуславливает выделение основного количества тепла. Теплота сгорания аморфного углерода составляет 34,4 МДж/кг .

Водород – второй по значению элемент горючей массы топлива, его содержание в горючей массе составляет 2 - 10%.

Органическим балластом являются кислород и азот, так как их наличие уменьшает содержание горючих элементов в топливе. Кроме того, кислород, находясь в соединении с водородом или углеродом топлива, переводит некоторую часть горючих элементов в окислившееся состояние и уменьшает теплоту

сгорания. Содержание кислорода наиболее значительно в древесине и торфе. Азот при сжигании топлива в атмосфере воздуха не окисляется и переходит в продукты сгорания в свободном виде.

Сера может содержаться в топливе в трех видах: органическая S_{op} , колчеданная S_k и сульфатная S_c :

$$S=S_{op}+S_k+S_c$$

Содержание серы в твердых топливах обычно невелико.

В таблице 1.2 приводится элементный химический состав горючей массы некоторых видов твердого топлива.

Таблица 1.2 – Элементный химический состав горючей массы различных видов топлива.

Топливо	Состав горючей массы				
	C^r	W^r	O^r	N^r	S^{op+k}
Древесина	51	6	42,5	0,5	-
Торф	58	6	33	2,5	0,5
Бурый уголь	64-77	4-6	15-25	1	0,5-7,5
Каменный уголь: длиннопламенный тощий	75-80	5-6	10-16	1,5	0,5-7
	88-90	4-4,5	3-4	1,5	1-3
Антрацит	90-93	2-4	2-4	1	0,5-2
Горючие сланцы	60-65	7-9	10-17	1	5-15

1.3 Низшая и высшая теплота сгорания твердого топлива

Химические реакции, протекающие в процессах горения, являются преимущественно экзотермическими, только некоторые реакции, как, например, реакции восстановления углекислоты, носят эндотермический характер.

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы массы топлива, зависит от того, в каком состоянии

(газообразном или жидком) находится влага в продуктах сгорания. При конденсации влаги в продуктах сгорания выделяется тепло парообразования, что определяет увеличение общего количества тепла, выделяющегося при сгорании единицы массы топлива. *Низшей теплотой сгорания топлива* Q_H^p (кДж/кг) называется количество тепла, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого топлива без учета тепла парообразования водяных паров, образующихся при горении [2]:

$$Q_H^p = 339C^p + 1030H^p - 109(O^p - S^p) - 25W^p,$$

где 339, 1030, 109 – тепловые эффекты реакций окисления соответственно углерода, водорода и т.д., кДж/кг.

Высшей теплотой сгорания топлива Q_B^p (кДж/кг) называется количество тепла, выделяющегося при полном сгорании 1 кг твердого топлива, при условии, что образующиеся водяные пары в продуктах сгорания конденсируются:

$$Q_B^p = Q_H^p + 225H^p + 25W^p.$$

1.4 Физические свойства ископаемого твердого топлива

Условия транспортировки, переработки, хранения, а также эффективность использования топлива в значительной степени определяются его физическими свойствами.

Ниже кратко рассматриваются основные физические свойства ископаемых твердых топлив [3].

Гранулометрический состав – характеристика дисперсности размера кусков материала. Его определяют ситовым анализом путем просеивания взятой пробы топлива последовательно через ряд решет или сит с квадратными

отверстиями размером грани: 150; 100; 50; 25; 13; 6; 3 и 0,5 мм. Гранулометрический состав выражают как остатки кусков топлива на соответствующем сите или как выходы кусков топлива после соответствующего сита в процентах.

Условия слоевого сжигания топлива однородного гранулометрического состава (сортированного) наиболее благоприятны, так как равные по размеру куски топлива равномерно обтекаются кислородом воздуха и сгорают с одинаковой скоростью. С преобладанием в топливе мелких фракций ухудшается горение топлива, и увеличиваются потери вследствие провала и уноса мелких его частиц.

Плотность топлива. Для оценки количества расходуемого топлива применяется объемная плотность, учитывающая степень заполнения объема массой топлива.

Объем пустот между кусками твердого топлива зависит от гранулометрического состава топлива, формы поверхности кусков, влажности топлива, высоты слоя топлива, способа и условий укладки топлива, длительности хранения и т.д. Объемная плотность может изменяться в ту или другую сторону до 25%. При приемке и отпуске угля объемная плотность определяется отдельно для каждого нового штабеля.

Механическая прочность топлива – способность его противостоять разрушающим силам. Она зависит от состава, физической структуры топлива, наличия и характера минеральных включений. Например, включения колчедана (FeS) увеличивают механическую прочность угля. Наиболее прочными являются каменные угли и антрациты; меньшей механической прочностью обладают торф, бурые угли и горючие сланцы.

Для энергетических топлив оценка механической прочности топлива производится по количеству энергии, затрачиваемой на его измельчение (размол).

В этом случае критерием для оценки механической прочности топлива может служить относительный коэффициент

размолоспособности $K_{л.о}$, определяемый при помощи лабораторной установки. Под лабораторным относительным коэффициентом размолоспособности понимают отношение расходов энергии при размоле эталонного и испытываемого топлива при воздушно-сухом их состоянии и измельчении от одинаковой крупности до одной и той же тонкости помола.

За эталонное топливо принимается наиболее твердое топливо, близкое по своим свойствам к донецкому антрациту класса АШ.

Таким образом,

$$K_{л.о} = \frac{\mathcal{E}_{эт}}{\mathcal{E}_{исп}},$$

где $\mathcal{E}_{эт}$ и $\mathcal{E}_{исп}$ – соответственно расход энергии при размоле эталонного и испытываемого топлива.

Для мягких топлив $K_{л.о} > 1$, для очень твердых – $K_{л.о} < 1$.

Сыпучесть топлива зависит от его влажности и зольности, с увеличением которых ухудшаются сыпучие свойства топлива. Из опытных наблюдений установлено, что подсушка угля на 4...7% значительно улучшает его сыпучие свойства. Длительное хранение топлива в бункерах приводит к его слеживанию и ухудшению сыпучести.

Большое практическое значение имеет *термическая устойчивость топлива*. При сжигании термически устойчивого топлива куски его не рассыпаются в мелочь. Это обеспечивает устойчивость горения и более полное выгорание топлива.

Смерзаемость топлива – способность его при низкой температуре превращаться в крупные глыбы смерзшихся кусков. Смерзаемость углей приводит к частичной или полной потере их сыпучести, что создает ряд затруднений при их разгрузке, хранении на складах и в работе системы топливоподачи.

Смерзаемость углей обуславливается внешней влагой, которая при температуре $-2,5...-4^{\circ}\text{C}$ превращается в лед. Остальная влага остается в переохлажденном состоянии даже при

самых сильных морозах, достигающих до -50°C .

Основным мероприятием против смерзаемости топлива при транспортировке является предварительная подсушка топлива на месте добычи. Подсушку следует производить с таким расчетом, чтобы понизить влажность топлива до безопасных пределов: до 5...6% для каменных углей и антрацитов и до 28...35% для бурых углей. На электростанциях, использующих высоковлажное топливо, сооружают устройства (тепляки, гаражи) для разогрева в зимнее время смерзшегося топлива. В тепляках прогрев вагонов с топливом производится горячим воздухом при температуре $65 - 80^{\circ}\text{C}$.

1.5 Древесное топливо

Сухая древесина представляет собой совокупность ячеек, стенки которых образуются в основном из клетчатки, состоящей из целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_x$, гемицеллюлозы и особого вещества – лигнина, являющихся сложными соединениями углерода, водорода и кислорода. В состав древесины, кроме того, входят в небольшом количестве смолы, жиры, воск, белки, дубильные вещества и минеральные примеси.

Состав органической массы древесины разных пород мало отличается друг от друга и характеризуется следующими данными: $\text{C}^{\circ}=50\%$; $\text{H}^{\circ}=6\%$; $\text{O}^{\circ}=43\%$; N –до 1%. В древесине практически отсутствует сера. Зольность сухой массы древесного топлива незначительна ($\text{A}^{\text{c}}=1...2\%$). В сплавной древесине выход золы доходит до 3...4%. Зола дров является тугоплавкой. Содержание влаги у растущего дерева колеблется от 45 до 65%. При хранении древесины на воздухе в течение 1,5...2 лет влажность ее снижается до 18...20%.

В качестве энергетического топлива древесное топливо используется редко, и то лишь в виде древесных отходов для парогенераторных установок небольшой мощности.

1.6 Торф

Торф является самым молодым по геологическому возрасту ископаемым твердым топливом. Он относится к топливу гумусового образования и представляет собой продукт неполного разложения растительных остатков под водой. По внешнему виду торф представляет собой рыхлую массу от бурого до черного цвета. По степени преобразования исходного растительного материала различают:

а) волокнистый торф, состоящий в основном из неразложившихся остатков растений;

б) землистый торф, в котором основная часть исходного растительного материала превратилась в торфяную массу, содержащую небольшое количество неразложившихся элементов растений;

в) смолистый торф, состоящий из однородной торфяной массы, не содержащей никаких остатков растений.

Чем больше степень разложения торфяной массы, тем выше качество торфа. Местами торфообразования являются главным образом зарастающие болота. В зависимости от рельефа местности торфообразования различают торф верховых и низинных болот.

В состав органической массы торфа входят углерод, водород, кислород, азот и сера, содержание которых изменяется в следующих пределах: $C^o=53...60\%$; $H^o=4,5...6,5\%$; $O^o=30...40\%$; $N^o=1,5...3\%$.

Содержание серы на сухую массу составляет примерно 0,3%. Выход золы в торфе на сухую массу изменяется от 3 до 12%. При сгорании торфа верховых болот образуется 3...5% золы; торфа низинных болот 6...12%. Зола торфа в большинстве случаев характеризуется низкой температурой плавления, что осложняет условия сжигания торфа.

Содержание влаги в свежедобытом торфе достигает

80...82% для сухой залежи и до 95% – для мокрой. Свежедобытый торф подвергается сушке на открытом воздухе в течение 1...2,5 месяцев. При этом влажность торфа снижается до 30...40%.

Теплота сгорания рабочей массы торфа зависит от содержания в нем балласта. Для воздушно-сухого торфа низшая теплота сгорания составляет: $Q_n^p=11,75...12,58$ МДж/кг. Выход летучих веществ на горючую массу – около 70%. Воздушно-сухой торф легко воспламеняется и горит длинным пламенем. Торф обладает большой склонностью к самовозгоранию при хранении. Объемная плотность торфа в зависимости от влажности и способа добычи колеблется от 300 (при $W^p=25\%$) до 500 кг/м³ (при $W^p=50\%$).

Вследствие низкой теплоты сгорания и малой механической прочности торф относится к местным видам топлива, подлежащим использованию вблизи мест его добычи.

По способу добычи различают кусковой и фрезерный торф. Кусковой торф получают в виде стандартных кирпичей при машиноформовочном и гидравлическом способах добычи. Фрезерный торф представляет собой торфяную крошку размерами частиц от 0,5 до 25 мм и более, получаемую при добыче торфа фрезерным способом. Себестоимость фрезерного торфа в 1,5...2 раза ниже себестоимости кускового торфа.

В районах с большими запасами торфа последний используется в качестве энергетического топлива для топок паротурбинных электростанций. На электростанциях преимущественное использование получил фрезерный торф, сжигаемый в пылевидном состоянии. Для отопительных целей широкое применение находят торфяные брикеты. Кроме того, торф используется как сырье для химической промышленности.

1.7 Бурые угли

По степени обуглероживания бурые угли занимают промежуточное положение между торфом и каменными углями. По сравнению с торфом бурые угли имеют более темный цвет, обладают большей плотностью и меньшей гигроскопичностью. Между бурыми и каменными углями резкой границы не существует. Бурые угли вследствие значительного содержания гумусовых кислот вызывают окрашивание горячего водного раствора щелочи в бурый цвет, в то время как каменные угли и антрациты такого окрашивания не дают.

В зависимости от химического возраста бурые угли подразделяются на лигниты, землистые и смолистые бурые угли.

Наиболее молодыми являются лигниты, которые характеризуются наименьшей степенью разложения исходного растительного вещества. По внешнему виду лигниты представляют собой светло-коричневую массу с явно выраженной древесной структурой. Смолистые бурые угли – продукт более глубокого разложения растительного вещества. Они отличаются большей плотностью и имеют почти черный цвет. По своим свойствам эти угли приближаются к молодым каменным углям.

Землистые бурые угли по внешнему виду и свойствам занимают промежуточное положение между лигнитами и смолистыми бурыми углями.

В органической массе бурых углей содержится 65...75% углерода, 5...6% водорода, до 5% серы и 17...28% кислорода и азота.

Свежедобытые бурые угли содержат от 20 до 55% влаги. В зависимости от содержания влаги различают следующие группы бурых углей: группа Б₁ с содержанием влаги более 40% (землистые угли), группа Б₂ с содержанием влаги 30...40% и группа Б₃ с содержанием влаги от 20 до 30%.

Выход золы колеблется в пределах 7...45%. В большинстве случаев бурые угли характеризуются высокой зольностью. Бурые угли являются неспекающимися и обладают высоким выходом летучих веществ ($V^T > 40\%$).

При горении бурого угля образуется длинное пламя. Теплота сгорания бурых углей на горючую массу Q_H^P не превышает 29,3 МДж/кг. Низшая теплота сгорания рабочей массы бурых углей в зависимости от выхода золы и содержания влаги изменяется в пределах $Q_H^P = 6,29 \dots 16,8$ МДж/кг. Объемная плотность бурых углей составляет 600...750 кг/м³.

Бурые угли характеризуются термической неустойчивостью, небольшой твердостью и малой механической прочностью. Они обладают способностью выветриваться на воздухе, превращаясь в угольную мелочь, и весьма склонны к окислению и самовозгоранию при хранении.

Вследствие значительной забалластированности и малой теплоты сгорания бурых углей дальняя перевозка их невыгодна, поэтому они используются как местное топливо вблизи угольных разрезов.

В целях более рационального использования бурые угли классифицируются по размеру кусков на ряд классов (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Классификация бурых углей по размеру кусков

Класс бурого угля	Условное обозначение	Размер кусков, мм
Плита	БП	>100
Крупный	БК	50...100
Орех	БО	25...50
Мелкий	БМ	13...25
Семечко	БС	6...13
Штыб	БШ	<6
Рядовой	БР	Не ограничен

Основная масса бурых углей используется в качестве энергетического топлива для тепловых электрических станций и промышленных топок в парогенераторных установках. Кроме того, бурые угли используются для газификации, полукоксования, брикетирования, а также в качестве бытового топлива.

На крупных электростанциях используются бурые угли БР, БС и БШ, которые сжигаются в камерных топках в пылевидном состоянии. При слоевом сжигании, а также для газификации и полукоксования применяют сортированные бурые угли БК, БО и БМ.

Буроугольные разработки ведутся в Украине (Александрийское Кировоградской области, Звенигородское Ивано-Франковской области и другие месторождения).

Необходимо отметить, что украинские бурые угли Александрийского месторождения отличаются высоким содержанием влаги W^p до 60%. Они обладают низкой теплотой сгорания $Q_H^p = 7,8 \dots 9,4$ МДж/кг.

Значительные залежи бурых углей имеются в Российской Федерации.

Подмосковный бурый уголь характеризуется высокой влажностью ($W^p = 31 \dots 38\%$), зольностью ($A^c = 32 \dots 42\%$) и сернистостью (S^p – до 3%). Вследствие значительного балласта теплота сгорания подмосковного угля мала и составляет: $Q_H^p = 9,3 \dots 10,8$ МДж/кг.

На Урале расположены Челябинское и Богословское (Свердловская область) месторождения бурых углей. Челябинские и богословские угли, добываемые в открытых разрезах, довольно дешевы, однако запасы их весьма ограничены.

Челябинские бурые угли относятся к числу маловлажных ($W^p = 17 \dots 24\%$). Выход золы A^c – до 38%. Обладая повышенной калорийностью $Q_H^p = 15,8$ МДж/кг, они являются хорошим

энергетическим топливом. Богословские бурые угли обладают большей влажностью ($W^P=25...33\%$) и более низкой теплотой сгорания $Q_H^P=11,9$ МДж/кг.

Кроме того, в Центральной Сибири расположен уникальный Канско-Ачинский бассейн с огромными, практически неисчерпаемыми запасами бурых углей. Этот бассейн обладает исключительными геологическими и экономическими характеристиками. Промышленные месторождения бассейна расположены на большом протяжении вдоль Транссибирской железной дороги. Мощность угольных пластов, залегающих близко к поверхности, достигает 80...90 м. Благоприятные условия для открытой разработки углей обуславливают наиболее низкую стоимость. Угли этого месторождения характеризуются повышенной влажностью ($W^P=33\%...45\%$) и малой зольностью ($A^C=9...12\%$). Зола их сравнительно легкоплавкая и обладает повышенным содержанием СаО. Теплота сгорания канско-ачинских углей $Q_H^P=11...15$ МДж/кг.

1.8 Каменные угли и антрациты

Каменные угли представляют собой продукт более полного превращения исходного органического материала. В отличие от бурых углей они содержат больше углерода ($C^\circ=75...90\%$) и меньше водорода и кислорода ($H^\circ=4...6\%$ и $O^\circ=2...28\%$). Содержание серы в них до 5% [3]. Каменные угли обладают меньшей гигроскопичностью, большими плотностью и механической прочностью. Каменные угли имеют объемную плотность на уровне 800...850 кг/м³. Выход летучих веществ V^r изменяется в диапазоне 10...45%. Большинство каменных углей обладает хорошей спекаемостью, и лишь угли с выходом летучих веществ $V^r<15\%$ и $V^r>42\%$ не спекаются. Влажность каменных углей изменяется в пределах $W^P=3...15\%$. Выход золы в

большинстве случаев колеблется в пределах $A^c=10\dots20\%$. Однако каменные угли некоторых месторождений (например, Экибастузского) обладают повышенной зольностью (A^c до 40%). Низшая теплота сгорания рабочей массы каменных углей изменяется в пределах $Q_H^p=20,93\dots29,3$ МДж/кг.

Каменные угли по сравнению с бурыми характеризуются большей химической устойчивостью. Они почти не выветриваются; однако некоторые марки их при длительном хранении в штабелях проявляют склонность к самовозгоранию.

Каменные угли по составу органической массы и своим свойствам представляют большое разнообразие.

Техническая применимость того или иного сорта каменных углей оценивается по данным их классификации.

Существует технологическая классификация каменных углей применительно к Донецкому, Кузнецкому, Карагандинскому бассейнам, сложившаяся в Советском Союзе несколько десятилетий назад.

Согласно этой классификации каменные угли разделяются на ряд марок в зависимости от выхода летучих веществ на горючую массу (V^r , %) и степени спекания, характеризуемой толщиной пластического слоя (y , мм).

В классификации предусматриваются следующие марки каменных углей:

Длиннопламенный.....Д	Коксовый.....К
Газовый.....Г	Отощенный спекающий.....ОС
Жирный.....Ж	Тощий.....Т
Коксовый жирный.....КЖ	Слабоспекающийся.....СС

Каменные угли марок Г, Ж, КЖ, К и ОС в зависимости от значения нижнего предела толщины пластического слоя y подразделяются на группы. Так, например, различают группы

газового угля Γ_6 и Γ_{16} . Для первой из них минимальная толщина пластического слоя $y=6$ мм, для второй $y=16$ мм.

По крупности кусков каменные угли ряда марок классифицируются так же, как и бурые, на сортированные и рядовые. Поэтому условное обозначение марки каменного угля с учетом класса получается сочетанием букв, обозначающим марку и класс угля. Например, газовый крупный – ГК, тощий рядовой – ТР, слабоспекающийся рядовой – ССР и т. п.

Спекающиеся каменные угли применяются в основном для производства кокса. Угли, непригодные для коксования, а также отсеvy угля и промежуточные продукты обогащения угля используются в качестве энергетического топлива. Из вышперечисленных марок углей для энергетических целей применяются главным образом каменные угли марок Д, Г, Т, ОС и СС.

В Донбассе залегает каменный уголь всех марок, от самого молодого – длиннопламенного до самого старого – тощего.

Классификация и состав каменных углей Донецкого бассейна приведены в таблицах 1.4 и 1.5.

Таблица 1.4 – Классификация каменных углей Донецкого бассейна

Наименование марки	Марка	Группа	Выход летучих веществ на горючую массу V^T , %	Толщина пластического слоя, y , мм	Характеристика коксового остатка
1	2	3	4	5	6
Длиннопламенный	Д	—	более 37	—	Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый	Г	Γ_6 Γ_{16}	более 35 более 35	6...15 16...25	
Жирный	Ж	$Ж_{13}$ $Ж_{21}^{**}$	27...35 27...35	13...20 более 21	
Коксовый	К	КЖ K_{14}	18...27 18...27	более 21 14...20	

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
Отощенный спекающийся	ОС	ОС ₆ ОС	14...22 14...22	6...13 менее 6	Спекшийся без порошка
Тощий	Т*	—	9...17	—	Порошкообразный, слабоспекшийся
Полуантрацит	ПА	—	менее 9	—	Порошкообразный, слабоспекшийся
Антрацит	А	—	менее 9	—	Порошкообразный, слабоспекшийся

* При V^r менее 9% уголь относится к марке Т.

** При $V^r=35\%$ и более и у более 25 мм уголь относится к группе Ж₂₁.

Длиннопламенные и газовые каменные угли Донбасса характеризуются большим выходом летучих веществ (V^r до 44%) и достаточной механической прочностью. Они легко воспламеняются и горят длинным пламенем, причем газовый уголь дает коптящее пламя. Содержание серы в донецких углях высоко и с этим связаны многие проблемы использования сернистых углей. Зольность этих углей составляет соответственно $A^c=17...23\%$, а влажность $W^p=7...13\%$. Теплота сгорания $Q_H^p=20,3...24,7$ МДж/кг.

Донецкий тощий уголь имеет невысокий выход летучих веществ V^r до 17%. Он трудно воспламеняется и горит коротким желтовато-красным пламенем.

Тощий уголь отличается малой механической прочностью, умеренным выходом золы ($A^c=17\%$) и небольшой влажностью ($W^p=5\%$). Теплота сгорания тощего угля $Q_H^p=27,4$ МДж/кг.

Значительные запасы каменных углей в Украине имеются также в Львовско-Волинском месторождении (Западная Украина).

Таблица 1.5 – Состав каменных углей Донецкого бассейна

Торговая марка	Состав, %						Q_H^p , кДж/кг	W, %
	C	H	O	N	Летучие	S		
Г (газовый)	83	5,6	11,4	1,7	42	3,4	32900	6
ПЖ (паровичный жирный)	84	5,2	6,0	1,7	28	2,1	35000	3,5
К (коксовый)	90	4,8	5,0	1,7	23	2,0	35000	3,0
Т (тощий)	91,7	4,3	4,0	1,7	14	2,3	35400	3,0
А (антрацит)	96	2,0	2,4	—	4,5	2,0	34100	4,1

Антрациты представляют собой угли, в которых процесс превращения исходного материала характеризуется наибольшей степенью обуглероживания. Содержание углерода в органической массе антрацита достигает 97...98%.

Антрациты являются неспекающимся топливом. Они дают наименьший выход летучих веществ $V^r=2...9\%$. Антрациты трудно загораются и горят синеватым пламенем.

Содержание влаги составляет порядком $W^p=6\%$. Зольность изменяется в пределах $A^c=8...20\%$. Зола, как правило, легкоплавкая. Низшая теплота сгорания Q_H^p соответствует 21,12...27,2 МДж/кг.

По сравнению с каменными углями антрациты обладают большей плотностью, меньшей гигроскопичностью и высокой химической стойкостью при хранении.

Переходным видом ископаемого топлива от каменных углей к антрацитам являются полуантрациты ПА, отличающиеся от антрацитов повышенным выходом летучих веществ ($V^r=5...10\%$) и более высокой теплотой сгорания $Q_H^p=27,2$ МДж/кг.

Антрациты характеризуются относительным постоянством своего состава, вследствие чего классификация их производится лишь по размеру кусков (таблица 1.6).

Таблица 1.6 - Классификация антрацитов по размеру кусков

Класс антрацита	Условное обозначение	Размер кусков, мм
Плита	АП	>100
Крупный	АК	50...100
Орех	АО	25...50
Мелкий	АМ	13...25
Семечко	АС	6...13
Штыб	АШ	<6
Рядовой	АР	Не ограничен

Сортированные антрациты используются для газификации, в слоевых топках парогенераторов, а также в качестве бытового топлива. Антрацитовые штыбы (мелочь) широко используются в качестве энергетического топлива для мощных тепловых электростанций, парогенераторы которых оборудованы пылеугольными топками. Многие крупные тепловые электрические станции Украины работают на антрацитовых штыбах. Значительные запасы антрацита сосредоточены в Донбассе.

1.9 Горючие сланцы

Горючие сланцы образованы из органического ила (сапропеля), являющегося продуктом разложения растительных и животных организмов – планктона стоячих вод. Накапливающийся на дне водоемов органический ил, подвергаясь разложению без доступа воздуха, обогащался углеродом и водородом, полученная органическая масса перемешивалась с большим количеством минеральных веществ, уплотнялась вышележащими слоями, превращалась в горючие сланцы.

Минеральной основой горючих сланцев являются известняки, глина и песок. Содержание минеральных веществ на сухую массу достигает 70%. При нагревании и прокаливании горючих сланцев минеральная часть их разлагается с выделением значительного количества так называемой карбонатной углекислоты (CO_2)_к и зольного остатка. Влажность горючих сланцев на рабочую массу W^p достигает 20%. В органической массе сланцев, так же как и в нефти, содержится много водорода (H° до 9,5%). Последнее обуславливает значительный выход летучих веществ сланцев (V^r до 80%) и их легкую воспламеняемость. Содержание углерода в органической массе (C°) достигает 70%. Сланцы отличаются повышенной сернистостью (S^c до 4,5%), которая снижает ценность сланцев как топлива.

Значительная обогащенность горючей массы сланцев водородом и углеродом определяет высокую теплоту сгорания этой массы ($Q_H^p=27,2\dots33,5\text{МДж/кг}$). Однако, вследствие большой забалластированности теплота сгорания рабочей массы горючих сланцев невелика и колеблется в пределах $Q_H^p=5,86\dots10,05\text{МДж/кг}$.

Горючие сланцы используются в качестве энергетического топлива, для газификации и химической переработки с целью получения моторного топлива, масел, химических продуктов и сланцевого газа. Горючие сланцы являются топливом низкого качества.

1.10 Переработка твердого топлива

С целью улучшения промышленного использования природного топлива или топливных отходов оно подвергается переработке [4].

Различают физико-механические и физико-химические способы переработки. К первым относят обогащение, сортировку, сушку, пылеприготовление и брикетирование. Ко вторым – углежжение, полукоксование и коксование.

Обогащению подвергается ископаемое топливо. Целью обогащения является снижение содержания в топливе балласта и вредных примесей (серы, влаги и зольности) и повышение его теплоты сгорания.

Обогащение топлива основано на различии физических и физико-химических свойств угля и его примесей (плотности, цвета, коэффициента трения, смачиваемости жидкостью и др.).

Различают сухое и мокрое обогащение. Ручная выборка породы на транспортерах, отделение ее на сепараторах трения и в потоке воздуха относятся к сухому обогащению; отделение породы в восходящем потоке воды и метод флотации – к мокрому обогащению. Наиболее распространенным способом обогащения углей является метод флотации, при котором обогащению подвергается угольная мелочь с размером частиц 1...2 мм. При флотации в тщательно перемешанную углеводяную смесь вводят минеральное масло и воздух. При этом угольные частицы смачиваются маслом, а частицы пустой породы водой. Пузырьки воздуха легко прилипают к частицам топлива, смоченным маслом, и не прилипают к частицам породы. Под действием подъемной силы пузырьков воздуха частицы чистого угля всплывают на поверхность, откуда их снимают специальными приспособлениями.

Продуктами обогащения являются концентрат (обогащенный уголь), промежуточный продукт, используемый как энергетическое топливо, и хвосты (пустая порода), состоящие главным образом из минеральных примесей и серы, направляемые в отвал. При обогащении на углемоечных машинах, кроме того, получается шлам (самые мелкие частицы угля), осаждающийся из отработанных жидкостей в ловушках и

используемый в качестве энергетического топлива.

Целью *сортировки* углей является разделение извлеченного из недр земли угля на отдельные сорта по крупности кусков. Использование сортированных углей является более эффективным в силу большей физической однородности кусков топлива.

Отсортированная мелочь и отсев обогащения, не используемые для технологических целей, применяют в качестве энергетического топлива.

Пылеприготовление представляет собой процесс превращения кускового топлива в пылевидное состояние. Сжигание топлива в пылевидном состоянии позволяет экономично использовать низкосортные топлива (бурые угли, антрацитовый штыб, торф, горючие сланцы, отходы углеобогащения). Основными операциями пылеприготовления являются: отделение металлических предметов от топлива, дробление, сушка и размол топлива.

Отделение металлических (стальных) предметов от топлива производится с помощью магнитных сепараторов. Оно повышает надежность работы дробильных и углеразмольных устройств.

Дробление топлива осуществляется посредством молотковых или валковых дробилок. Максимальный размер кусков угля после дробления в зависимости от исходной влажности должен находиться в диапазоне 10...25 мм.

Сушка менее влажных углей производится в процессе размола в мельничных агрегатах горячим воздухом или топочными газами. Влажные угли подвергаются предварительной подсушке в специальных сушильных трубах газовоздушной смесью, имеющей температуру 600...700° С. Дальнейшая досушка осуществляется уже в мельнице.

Размол топлива производится посредством мельничных агрегатов (мельниц). Широкое применение имеют шаровые барабанные и молотковые шахтные мельницы (Приложение Б).

Пылевидное топливо представляет собой механическую смесь частиц топлива размером до 300...500мкм с преобладанием фракций 20...50мкм в зависимости от тонкости помола. Плотность свеженасыпанной угольной пыли составляет 450...500 кг/м³, плотность слежавшейся угольной пыли возрастает до 800...900 кг/м³. Угольная пыль с воздухом образует подвижную аэрозоль, легко транспортируемую по трубопроводам.

Пыль топлив с большим выходом летучих веществ в определенной концентрации с воздухом образует взрывоопасную смесь. Взрывоопасной является торфяная, сланцевая, буроугольная пыль, а также пыль каменных углей с выходом летучих веществ на горючую массу более 20%. Возникновение взрыва возможно при объемном содержании кислорода в пылегазовой смеси для торфяной и сланцевой пыли более 16%, для пыли бурых углей – 18% и пыли каменных углей – 19%.

Пылевидное сжигание твердого топлива является основным способом его сжигания в топках парогенераторов мощных электростанций.

Брикетирование состоит в том, что топливная мелочь (штыб бурых и каменных углей, фрезерный торф, опилки и др.) прессованием превращается в куски правильной формы – брикеты массой от 0,1 до 8 кг. Прессованию предшествует сушка угольной мелочи до остаточной влажности 12...16% для бурых углей и 2...4% для каменных углей. Молодые бурые угли брикетируют, как правило, без добавки связующих веществ при удельных давлениях 98...120 МПа. Каменные угли, антрацитовый штыб и фрезерный торф брикетируют с добавкой 5...7% каменноугольной смолы при удельном давлении 9,8...39 МПа. Брикеты обладают высокой механической прочностью и устойчивостью против выветривания и самовозгорания при длительном хранении.

Теплота сгорания брикетированного топлива вследствие снижения влажности и добавки связующих органических

веществ выше теплоты сгорания исходного топливного материала. Сжигание брикетированного топлива в топках на колосниковых решетках осуществляется при меньших потерях. Угольные брикеты используются как энергетическое топливо, в быту, а также в качестве технологического сырья для химической промышленности.

СУХАЯ ПЕРЕГОНКА ТВЕРДЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА

2.1 Понятие основных видов сухой перегонки твердого топлива

Среди физико-химических методов переработки твердого топлива большое значение имеют полукоксование и коксование [4].

Полукоксование проводится при нагреве перерабатываемого топлива до температур 500-550°C без доступа воздуха. Целью этого процесса является получение жидких смолистых веществ, при переработке которых образуются легкие жидкие топлива, заменяющие дефицитные нефтепродукты. Выход смолы при полукоксовании составляет 10...15% от исходной массы угля. Для полукоксования применяются топлива с большим выходом летучих веществ: бурые угли, длиннопламенные и газовые каменные угли, торф, горючие сланцы.

Твердый остаток, получаемый при полукоксовании – полукокс – является механически непрочным. Полукокс характеризуется повышенной реакционной способностью. Он легко воспламеняется и устойчиво горит. Применяется в качестве энергетического, технологического, газогенераторного и бытового топлива. Другими продуктами полукоксования являются полукоксовый газ, представляющий собой ценное топливо, и подсмольная вода, используемая для получения ряда химических продуктов. Типичный состав полукоксового газа: 20...50% CH_4 ; 15...20% H_2 ; 7...10% CO ; 7...15% непредельных углеводородов (главным образом, этилена C_2H_4), теплота сгорания полукоксового газа $Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 8...34 \text{ МДж/м}^3$.

Коксование – процесс термического разложения каменных углей при температурах 950...1100°C без доступа воздуха. Целью

коксования является получение искусственного твердого топлива – кокса, используемого в металлургическом производстве (Приложение В).

Выход кокса в зависимости от содержания летучих веществ в исходном угле может находиться в диапазоне от 75 до 82% на сухую массу. Выход смолы составляет 2...5% от массы угля. Путем перегонки смолы получают ряд ценных химических продуктов (бензол, толуол, ксилол и др.). Теплота сгорания кокса в зависимости от содержания балласта изменяется от 26,5 МДж/кг до 27,2 МДж/кг. Кокс должен обладать высокой механической прочностью, большой сопротивляемостью истиранию и хорошей реакционной способностью.

Для получения кокса используют угли, которые способны размягчаться при нагревании, вспучиваться под действием летучих веществ и затвердевать с образованием прочных кусков.

Лучше всего для этого использовать коксующиеся угли с выходом летучих в пределах от 18 до 27%. Типичный состав коксового газа: 55...60% H_2 ; 20...30% CH_4 ; 5...7% CO ; 2...3% CO_2 ; 4% N_2 ; 0,4...0,8% O_2 ; 2...3% непредельных углеводородов; теплота сгорания коксового газа $Q_H^p=17...18$ МДж/м³.

Побочными продуктами коксования являются коксовый газ, каменноугольная смола, аммиачная вода и другие продукты.

2.2 Технология коксования

При использовании каменных углей для коксования необходимо знать их химический состав, характеристики спекаемости и коксуемости, распределение минеральных примесей в классах углей по их крупности и насыпной вес угольной шихты.

Технология коксования предусматривает переработку определенной группы каменных углей: коксовых (К), жирных

(Ж), отощенных спекающихся (ОС), способных при нагревании переходить в пластическое состояние [5].

Спекаемостью углей [5] называется способность смеси угольных зерен образовывать при нагревании без доступа воздуха спекшийся или сплавленный нелетучий остаток. Спекание углей – результат процессов термической деструкции, вызывающий переход их в пластическое состояние с последующим образованием полукокса. Этот процесс протекает главным образом в зоне температур 400-450°C.

Газовые угли (с большим выходом летучих веществ) и тощие (угли с малым выходом летучих), как правило, спекаются плохо, либо не спекаются вовсе. Это приводит к тому, что значительная часть углей не может быть использована для производства кокса.

2.2.1 Подготовка углей к коксованию

Качество полученного кокса зависит в значительной мере от подготовки углей и правильности составления угольной шихты.

На коксохимические заводы уголь поступает обычно с многих шахт и углеобогатительных фабрик, поэтому необходимо не только знать свойства и состав углей, но и правильно составлять из них смесь, которая позволит получить наилучший кокс. Одно из основных требований к качеству кокса – высокая прочность при достаточной крупности. Поэтому спекаемость угольной шихты как фактор, обеспечивающий высокую прочность коксового вещества, должна быть всегда достаточной.

Однако, при слишком большой спекаемости, как, например, у углей марок ПЖ и некоторых Г, получается кокс с высокой прочностью вещества, но мелкий, пористый и непригодный для доменных плавов. Чрезмерно отощенные угли или шихты при коксовании дают кокс крупный, но непрочный, легко истирающийся, также непригодный для использования в

доменных печах. Отсюда следует, что спекаемость угольной шихты должна иметь оптимальное значение.

Для получения качественного кокса необходимо провести предварительную подготовку угольного материала к процессу коксования. Подготовка углей к коксованию включает ряд технологических процессов:

- обогащение;
- усреднение состава углей;
- дробление;
- грохочение;
- дозирование;
- уплотнение;
- сушку.

Обычно угли при обогащении проходят следующие технологические операции:

- разгрузка в углеприемные ямы, передача в дозирочные бункеры или же прямо на обогатительную фабрику;
- дозирование углей и передача их в заданной пропорции транспортером на грохоты;
- отделение крупных кусков углей размером более 80 мм (на грохотах), дробление крупных кусков углей и присоединение дробленого продукта к рядовому углю;
- грохочение – разделение смеси сыпучих материалов на несколько классов по их крупности при помощи аппаратов, называемых грохотами; поверхности грохота, имеющие отверстия для прохождения материала, называются ситами, или решетками;
- разделение рядового угля на классы с размером кусков 10...80 мм и 0...10 мм;
- обогащение класса 10...80 мм на отсадочных машинах;
- подача класса 0...10мм на обеспыливающие устройства или грохот для удаления пыли (шлама);

- обогащение обеспыленного мелкого класса углей;
- передача пыли (шлама) на обогащение методом флотации. При отсутствии флотационной установки мелочь в необогащенном виде может быть присажена к концентрату или промежуточному продукту.

При выборе схемы подготовки углей к коксованию необходимо стремиться, прежде всего, к получению кокса наивысшего качества. Качество кокса будет тем выше, чем однороднее шихта по составу частиц угля. Частицы отощенного угля, которые имеют меньший выход летучих веществ и пониженную спекаемость, должны более тонко дробиться по сравнению с углями других марок. Особенно тонко должны быть раздроблены минерализованные частицы шихты. Они не спекаются и около них в процессе коксования возникают трещины, что понижает качество кокса. С другой стороны, если угольные частицы передробить, это приведет к образованию большого количества пыли, а также к уменьшению насыпной плотности шихты и к понижению ее спекаемости. С учетом сказанного, схема дробления углей должна выбираться с учетом распределения минеральных примесей в угольных частицах.

Широкое распространение получили две схемы подготовки углей к коксованию: схема ДШ (дробления шихты) и схема ДК (дробления компонентов) [6]. Выбор схемы подготовки углей зависит, прежде всего, от качества применяемых для приготовления шихты углей и от имеющегося на предприятии технологического оборудования.

Спекаемость углей является одним из факторов, влияющим на качество кокса.

Считается, что спекаемость угля зависит от толщины пластического слоя: чем она больше, тем лучше. Значение толщины пластического слоя шихты, по одному из наиболее популярных методов оценки спекаемости угля в нашей стране, определяется следующей формулой:

$$y = \sum_{i=1}^n y_i a_i ,$$

где y – толщина пластического слоя шихты, мм;

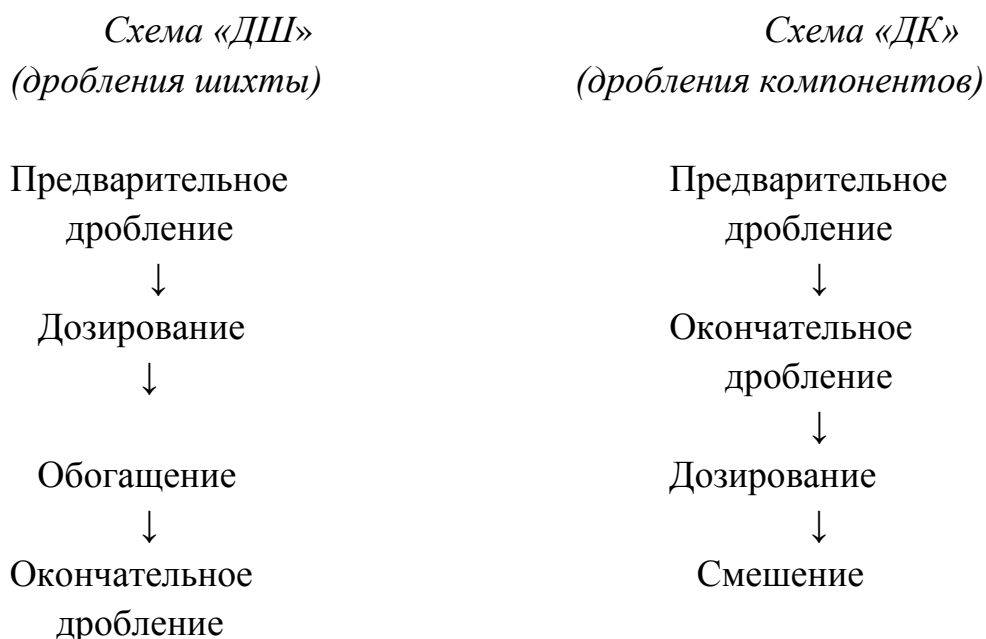
y_i – толщина пластического слоя каждого компонента, мм;

a_i – содержание компонента в шихте, % от массы;

n – число компонентов.

Наиболее эффективным способом повышения спекаемости угольных шихт является их механическое уплотнение.

Схемы подготовки углей к коксованию



Для этого шихту загружают слоями в специальный металлический ящик, имеющий форму камеры печи для коксования. Этот ящик устанавливают на машине, выталкивающей кокс из печи (коксовыталкивателе). Стены ящика могут сжиматься и раздвигаться. Слои угля в ящике уплотняют специальными механическими трамбовками. Если уголь содержит 8-12% влаги, то из него получается не рассыпающийся, достаточно крепкий блок, который можно на металлической подине, как на лопате, ввести в камеру

коксования. В результате коксования такого блока получается спекшийся пирог кокса, который далее обычным образом выдают из камер коксования. Трамбование позволяет получить кокс лучшего качества из слабоспекающихся угольных шихт.

Кокс хорошего качества можно получить из слабоспекающихся углей также и в том случае, если их массу уплотнить путем брикетирования. Брикеты каменных углей можно добавлять в обычную шихту и загружать вместе с ней в камеры для коксования. Этот способ в настоящее время нашел широкое применение.

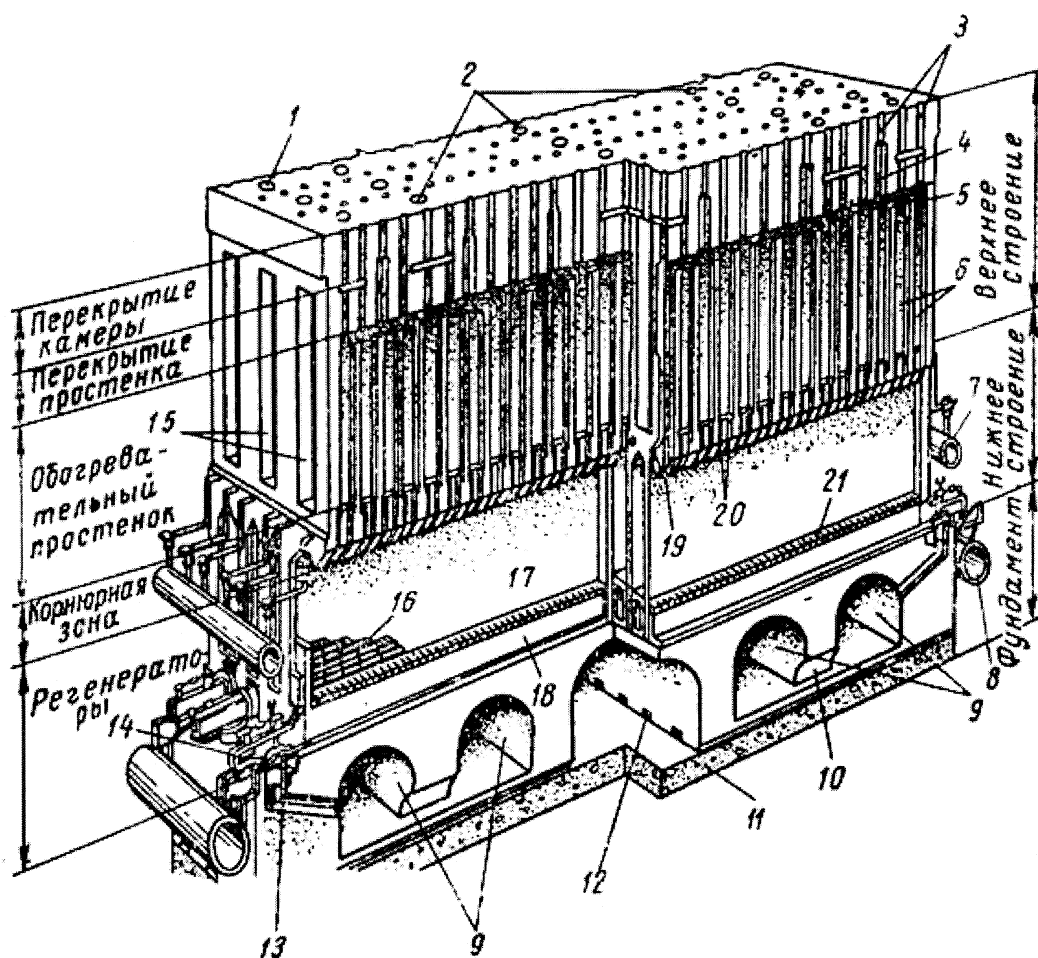
2.2.2 Конструкция коксовой печи

Коксохимические заводы сооружаются, как правило, вблизи металлургических заводов и входят в их состав, либо существуют как отдельные предприятия. Коксохимическая промышленность отличается высокой концентрацией производства, т. е. заводы являются весьма мощными и имеют высокую производительность.

Современные печи для коксования углей представляют собой горизонтальные прямоугольные камеры, выложенные из огнеупорного материала. Камеры печей обогреваются через боковые стены. Печи располагаются в ряд и объединяются в батареи для уменьшения потерь тепла и достижения компактности. В типовую батарею входят обычно 65 печей с шириной камер 410мм, а в батарею большой емкости с камерами шириною 450мм входят 77 печей. Обычные камеры имеют полезный объем 20-21,6м³, а печи большой емкости – 30м³. Ширина печей более 450мм нецелесообразна из-за ухудшения качества кокса (повышения истираемости). Для облегчения выталкивания кокса из камеры коксования ширину камеры со стороны выдачи кокса делают на 40- 50мм шире, чем с машинной стороны. Таким образом, камера имеет вид конуса. Схема

коксовой батареи показана на рисунке 2.1.

Основными элементами батареи являются: фундамент, регенераторы, корнюрная зона, зона обогревательных простенков, перекрытия простенков и перекрытия камер. Фундамент представляет собой бетонное основание, имеющее с боков железобетонные укрепления – контрфорсы, которые сдерживают перемещение кладки батареи при ее разогреве.



1 – газоотводящие люки, 2 – загрузочные люки, 3 – смотровые шахточники, 4 – перекидной канал, 5 – сборный горизонтальный канал, 6 – вертикал, 7 – газопровод коксового газа, 8 – газопровод доменного газа, 9 – борона, 10 – соединительные окна, 11 – фундаментная плита, 12 – вентиляционный канал, 13 – дымовой канал, 14 – газоздушный канал, 15 – камера коксования, 16 – насадка регенератора, 17 – регенератор, 18 – подовый канал, 19 – корнюр, 20 – косые ходы, 21 – колосниковая решетка

Рисунок 2.1 – Основные конструктивные элементы коксовой батареи

Фундамент состоит из двух плит. На нижней плите установлены верхние сооружения батареи. В верхней плите обычно располагают борова печей. Батарея имеет четыре борова для отвода продуктов горения. Над фундаментом расположен подовый канал для подвода воздуха и бедного газа или же отвода продуктов горения из регенераторов.

Регенераторы предназначены для подогрева воздуха и бедного газа своей насадкой, предварительно нагретой теплом отходящих продуктов горения из обогревательного простенка печей.

Над регенераторами находится корнюрная зона, которая является основанием камер печей и обогревательных простенков. В ней расположены каналы для подвода коксового газа к вертикальным каналам обогревательного простенка. Эти каналы иначе называются корнюрными.

Над корнюрной зоной расположена зона обогревательных простенков, в которой находятся камеры печей для коксования углей. Наружные стены обогревательных простенков одновременно являются стенами камер печи. Для отопления печей применяются коксовый, доменный, генераторный, обезводороженный коксовый газы и их смеси. При обогреве коксовым газом применяется так называемый обратный коксовый газ, т. е. газ, прошедший через аппаратуру, улавливающую ряд химических продуктов. В составе обратного коксового газа содержится до 60% водорода, который целесообразно извлечь и использовать на азототуковых заводах для синтеза аммиака. Обезводороженный коксовый газ (не содержащий водорода) также можно применить для отопления печей. Генераторный газ применяется лишь в тех случаях, когда приходится экономить коксовый газ, представляющий собой ценное топливо с энергетической точки зрения. Схема движения газообразных сред при работе печи [8] представлена на рисунке 2.2.

Воздух для горения газа засасывается из туннелей коксовой батареи через клапаны и подводные каналы в регенераторы 1 и после подогрева поступает во все четные вертикальные каналы отопительных простенков. Образующиеся продукты горения обогревают камеры коксования с находящейся в них угольной шихтой и, пройдя через перевальные окна, поступают в нечетные вертикальные каналы обогревательных простенков.

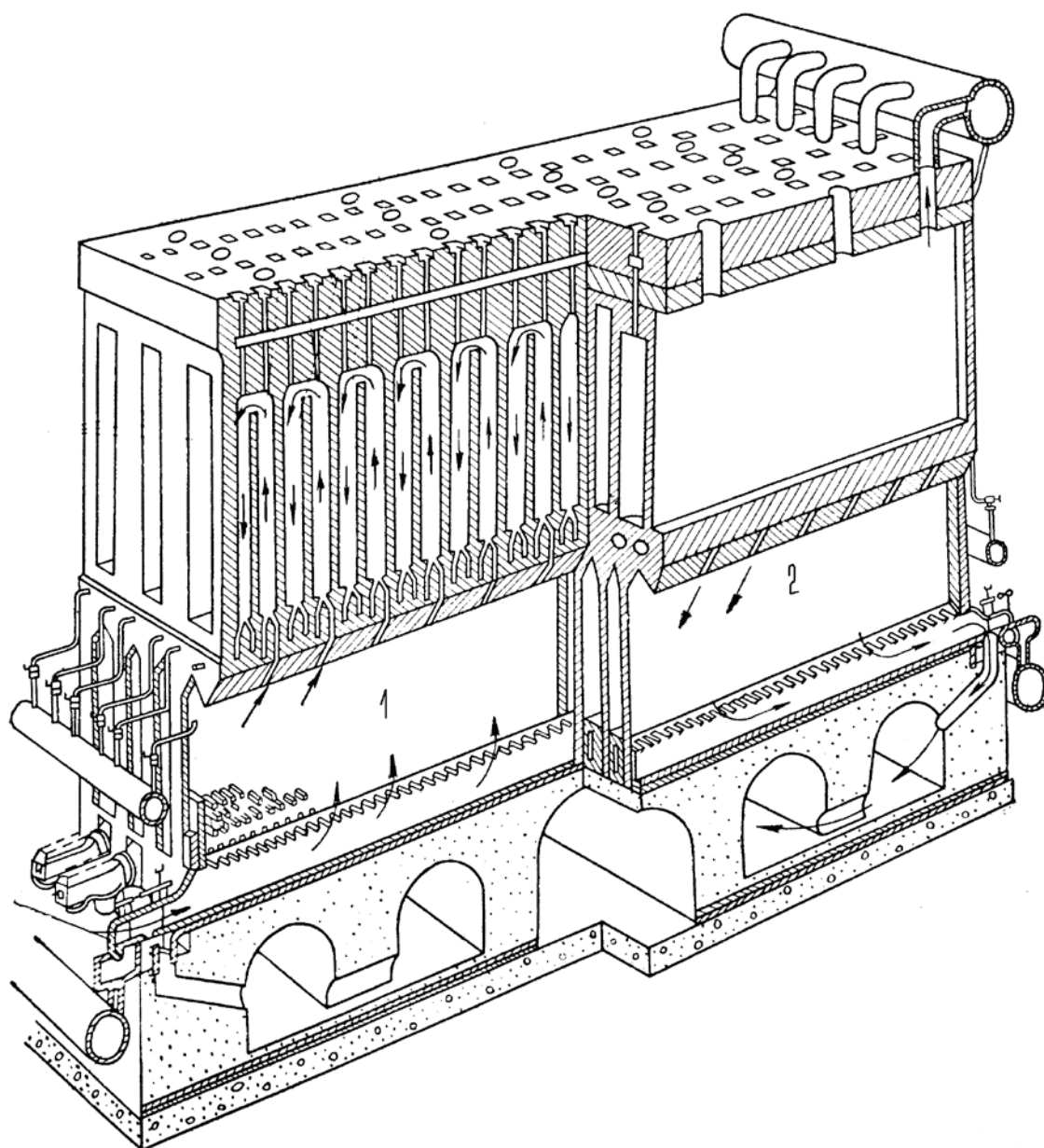


Рисунок 2.2 – Схема движения газовых сред в коксовой батарее

Отдав тепло насадке регенератора 2, продукты горения поступают в боровы по сборным каналам и отводятся в атмосферу через дымовую трубу. Через каждые 20 минут путь газов в отопительной системе изменяют на противоположный и воздух начинает подогреваться в регенераторах 2, а продукты горения отводятся через регенераторы 1. выделяющиеся при коксовании газообразные продукты возгонки поступают в газосборник и по газопроводу коксового газа направляются в химическое отделение.

2.2.3 Особенности реализации отдельных операций производства кокса

Загрузка коксовых печей включает следующие этапы: набор шихты из угольной башни в загрузочный вагон, засыпка шихты в камеру коксования и выравнивание (планирование) верхнего ее слоя штангой коксовыталкивателя [9]. Режим загрузки оказывает существенное влияние на производительность батарей, сохранность кладки коксовых печей, качество получаемого кокса и химических продуктов, а также на степень загрязнения атмосферы газами и угольной пылью. Угольная башня обычно содержит запас угольной шихты, обеспечивающий 14-16-часовую потребность коксового блока. Башня делится на самостоятельные секции, которые закрепляются за отдельными батареями. Бункеры загрузочного вагона наполняют шихтой из угольной башни через затворы. Количество шихты, набираемое в загрузочный вагон, определяется разовой загрузкой коксовой камеры и контролируется по весу шихты или ее объему. Весы для взвешивания устанавливают под угольной башней или на самих вагонах.

Шихту загружают в печь при опущенных телескопах загрузочного вагона. Телескопы должны плотно прилегать к гнездам загрузочных люков коксовой камеры или входить в них.

Поэтому перед загрузкой люки очищают от нагара. В процессе загрузки в камере образуется значительное количество газов и пыли, которые выделяются вместе с пламенем в атмосферу через открытые стояки, а часто выбиваются и из загрузочных люков. После загрузки в печь шихты ее планируют, т. е. выравнивают верхнюю часть шихты в камере планировочной штангой. Планирование продолжается 1-2 мин до обеспечения свободного прохода газа к отверстиям для выхода в стояки. Управление штангой с коксовыталкивателя должно быть автоматизировано. Излишек шихты, выгребаемый из камеры при планировании, собирается в бункер коксовыталкивателя. Бункер периодически опорожняется, и шихта скиповым подъемником угольной башни подается на загрузку коксовых печей.

Температурный режим батареи должен обеспечивать получение кокса высокого качества и равномерного по своим свойствам [10]. Для осуществления контроля над температурным режимом измеряют температуры в контрольных вертикалах и вертикалах по всей длине обогревательных простенков, в крайних вертикалах с коксовой и машинной сторон, по оси коксового пирога к концу периода коксования, в подсводовом пространстве камер коксования, в верхней части регенераторов, в газоздушных клапанах и боровах батарей. Температура батарей измеряется оптическим пирометром.

По мере перегрева угольной шихты, она претерпевает следующие физико-химические трансформации:

- температура до 250°C – отщепление H_2O , CO , CO_2 , H_2 ;
- температура до 300°C – начало выделения КУС, выделение пирогенетической воды;
- температура 350-500°C – пластификация угольной шихты;
- температура 500-550°C – разложение органической части угля с выделением первичного газа и паров первичной смолы, спекание твердого остатка с образованием полукокса;

- температура 600-700°C – разложение полукокса и полное выделение летучих веществ;

- температура 700°C – упрочнение твердой массы и образование кокса.

Выдача кокса. Кокс из печей выдается в определенной последовательности и только при полной его готовности. Перед выдачей кокса печь отключается через стояк от газосборников вначале с машинной, а затем с коксовой стороны. Одновременно с машинной и коксовой сторон с печи снимаются двери, после этого в камеру печи подают штангу коксовыталкивателя. Согласованность работы всех машин, участвующих в выдаче кокса, осуществляется надежной блокировкой или сигнализацией между ними. Двери печей с коксовой стороны снимают и закрывают при помощи двересъемной машины. Помимо этого ее назначением является очистка рамы и двери от смоляных и графитовых отложений, направление в тушильный вагон коксового пирога, выдаваемого из печи.

Коксовыталкиватель является машиной, предназначенной, помимо выталкивания пирога кокса из печи, для съема и установки дверей с машинной стороны печей, очистки рам и дверей, обезграфичивания сводов камеры. Каждая типовая батарея печей (61-77 печей) обслуживается отдельным коксовыталкивателем. На блок печей из 4 батарей дается резервный коксовыталкиватель. Кокс из печи выдают в равномерно движущийся вагон, предназначенный для приема, перемещения кокса под башню для его тушения, для передачи к рампе и выгрузки кокса на последнюю. Выданный из печи раскаленный кокс по возможности быстро отвозят под тушильную башню для охлаждения. Кокс тушат (охлаждают) многочисленными струями воды, вытекающие из отверстий оросительного устройства башни.

Тушение кокса – неотъемлемая часть технологического процесса его производства, от которого в значительной степени зависит воздействие, оказываемое на окружающую среду. В настоящее время на коксохимических предприятиях применяют два способа тушения кокса: мокрый и сухой. При мокром способе используют сточные воды коксохимического производства.

Сухое тушение осуществляется инертными газами в специальных установках (УСТК). Наибольшее распространение в мире получили установки сухого тушения кокса (УСТК) конструкции ГИПРОКОКСа (Приложение Н). В основу работы этих агрегатов положен конвективный теплообмен между охлаждающим газом и горячим коксом.

Сортировка кокса. Как правило, кокс сортируется на классы: 0-10, 10- 25, 25-40 и крупнее 40мм. Появление доменных печей большой мощности потребовало дополнительного разделения доменного кокса на два класса: крупнее 60 и 40-60 мм. Коксортировка обслуживает четыре коксовых батареи и оборудуется валковыми и ситовыми виброинерционными грохотами, бункерами для кокса, конвейерами и желобами для перемещения кокса. Metallургический кокс отделяется от мелких классов кокса на валковых грохотах и поступает затем в бункера крупного кокса или направляется транспортером непосредственно в доменный цех. Мелкий кокс разделяется на ситовых виброинерционных грохотах. Наиболее распространенным является тип сортировки кокса с передачей доменного кокса транспортером на металлургический завод.

Заслуживают внимания схемы сортировки кокса с предварительным дроблением крупного класса кокса, например, выше 80 или 100 мм. Обычно крупные куски кокса менее прочны, поэтому превращение их в более прочные куски целесообразно при наличии достаточного количества кокса для доменных печей.

Сортировка кокса представляет собой один из существенных методов улучшения его качества.

Улавливание летучих продуктов коксования [9]. Летучие продукты, выделяющиеся при коксовании и образующие прямой коксовый газ (ПКГ), составляют до 15% от массы коксуемой 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), (IV) и газообразные углеводороды различной природы. В прямом коксовом газе содержатся также в незначительных количествах сероуглерод (CS_2), серооксид углерода (COS), тиофен (C_4H_4S) и его гомологи, пиридин (C_5H_5N) и пиридиновые основания.

В цехе улавливания и разделения из ПКГ извлекаются основные компоненты в виде смесей каменноугольной смолы (КУС) и сырого бензола (СБ). Все соединения аммиака и свободный аммиак перерабатываются при этом в сульфат аммония.

Выход каменноугольной смолы и сырого бензола выше для углей марок «Г» и «Ж» и зависит от степени углефикации, насыпной плотности, выхода летучих веществ и влажности угольной шихты, конструкции печей, режима коксования (температуры) и других факторов.

В таблице 2.1 приведено содержание основных компонентов прямого коксового газа.

Таблица 2.1 – Основные компоненты, выделяемые из прямого коксового газа

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

Летучие продукты коксования 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 являются непрерывными, что повышает производительность аппаратуры, улучшает качество выделяемых из ПКГ продуктов и позволяет автоматизировать технологические процессы.

Особенности реализации операций улавливания и разделения ПКГ

Прямой коксовый газ из коксовых камер при температуре 650-670°C поступает в газосборники коксовой батареи, где усредняется по составу и охлаждается впрыскиванием холодной надсмольной воды до 85-90°C. После этого газ направляется в цех улавливания и разделения, в котором после дополнительного охлаждения до 25-35°C из него выделяются каменноугольная смола, сырой бензол и соединения аммиака. Последовательность этих операций представлена на схемах (рисунки 2.3, 2.4, 2.5, 2.6). Промежуточные состояния обрабатываемого газа названы на этих рисунках Газ-1, Газ-2, Газ-3, Газ-4, Газ-5, Газ-6.

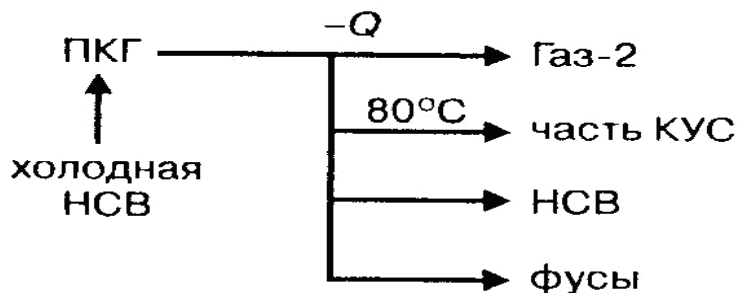


Рисунок 2.3 – Охлаждение (I стадия)

На первой стадии (рисунок 2.3) при контакте ПКГ с холодной надсмольной водой (НСВ) 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. Фусами называют отходы, образующиеся в отделениях конденсации. Они представляют собой смесь смолы с частицами угля, кокса и полукокса, унесенные вместе с газом из камер коксования.

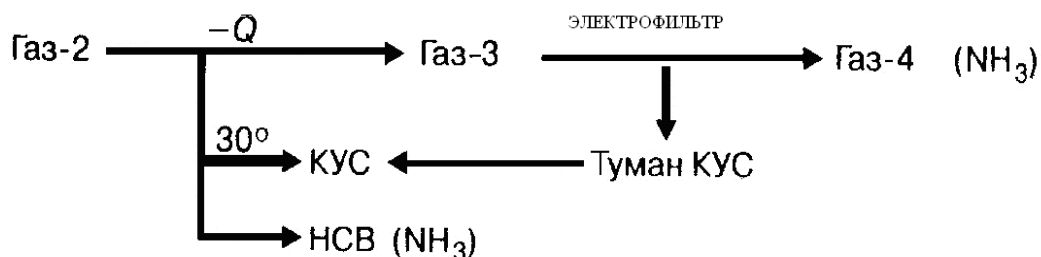


Рисунок 2.4 – Охлаждение (II стадия) и выделение КУС

На второй 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.

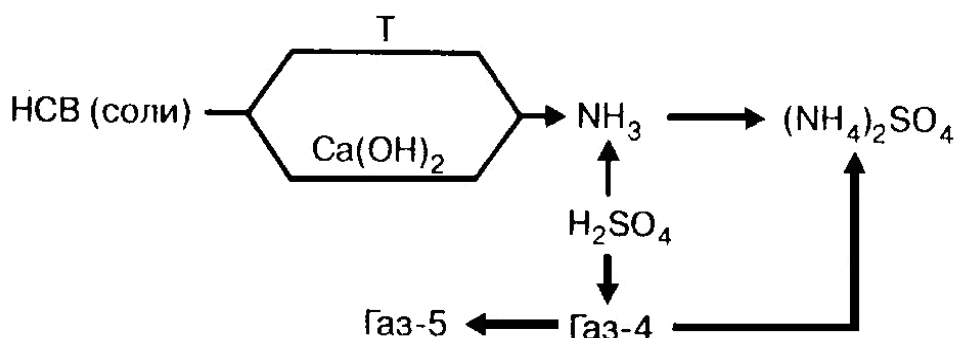


Рисунок 2.5 - Выделение аммиака

Аммиак после охлаждения ПКГ содержится в свободном состоянии в газе-4 и в виде растворенных солей аммония в НСВ (рисунок 2.5), образовавшихся при взаимодействии аммиака с сероводородом, оксидом углерода (IV), хлористым водородом, цианистым водородом и другими кислыми компонентами прямого коксового газа. 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 с помощью острого пара, например:



а стойкие - обработкой гидроксидом кальция, например:

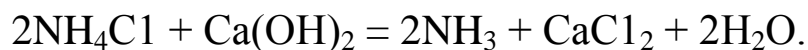
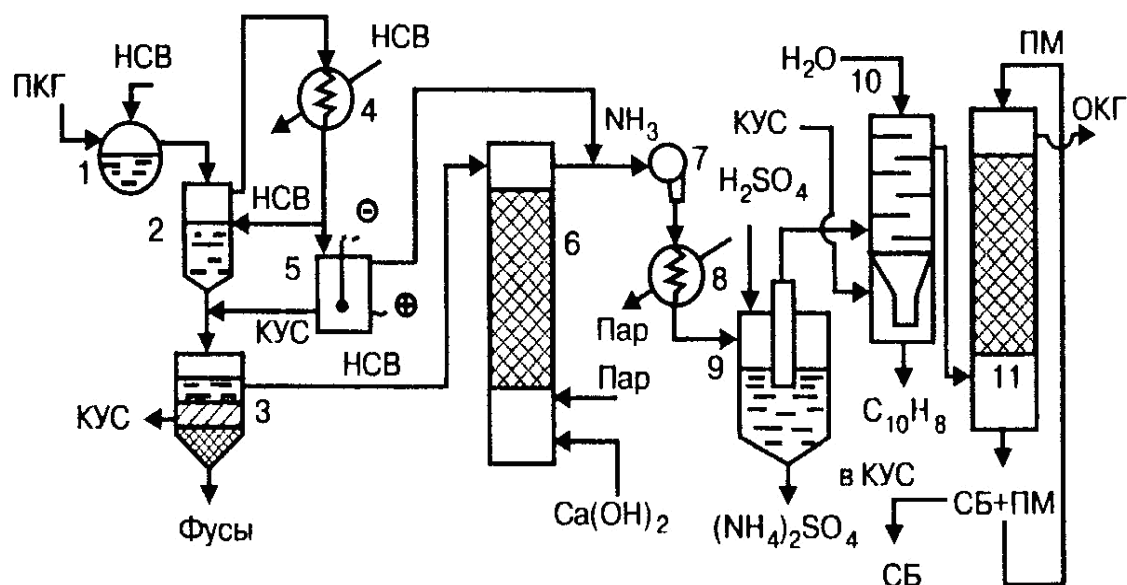


Таблица 2.2 - Выход продуктов коксования

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 рисунке 2.7.



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

Рисунок 2.7 - Технологическая схема улавливания и разделения ПКГ

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 электрофилтре 5 и соединяется с током газообразного аммиака из аммиачной колонны. Общий поток газа подается турбогазодувкой 7 через подогреватель 8 в сатуратор 9 и 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 его раствор 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).

Глава 3

ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

3.1 Общие сведения о свойствах, применении и физико-химических процессах производства генераторных газов

Газообразное топливо – предпочтительный энергоноситель, так как оно имеет достаточную энергоемкость, легко транспортируется, позволяет применять более эффективные энергопреобразующие устройства, является более экологически чистым, и, в конечном счете, его применение всегда эффективно и экономически выгодно.

Донбасс, располагая большими запасами угля, не имеет в то же время своих запасов природного газа, что вынуждает промышленные предприятия закупать экспортируемый природный газ. Это тяжелым бременем ложится на экономику предприятий и вызывает определенные трудности. В связи с этим задача замены экспортируемого природного газа на газообразный энергоноситель – продукт переработки угля – является важной задачей для большинства промышленных предприятий Донбасса, как в краткосрочном аспекте, так и в связи с необходимостью уже сейчас планировать постепенный долгосрочный переход нашего экологически перегруженного региона на более чистые энергоносители: водородосодержащие газы.

На данный момент существует ряд разработанных процессов газификации, которые позволяют перерабатывать твердое топливо в газообразное с получением генераторного газа различной калорийности. Основные процессы, которые на данный момент находятся в процессе эксплуатации: процесс «Лурги», процесс Винклера, процесс «Копперс-Тотцек». Все эти процессы возможны только с использованием технического

кислорода и применимы для углей с ограниченной величиной летучих – до 29-30%. (см. данные фирмы Лурги).

Генераторный газ, как продукт газификации представлен в общем случае следующими горючими компонентами: монооксид углерода, водород, метан и др., и балластными компонентами: азот, диоксид углерода и т.д. Диапазон теплот сгорания генераторных газов, полученных при помощи различных технологий колеблется от 4 до 20 МДж/м³.

Применение генераторных газов

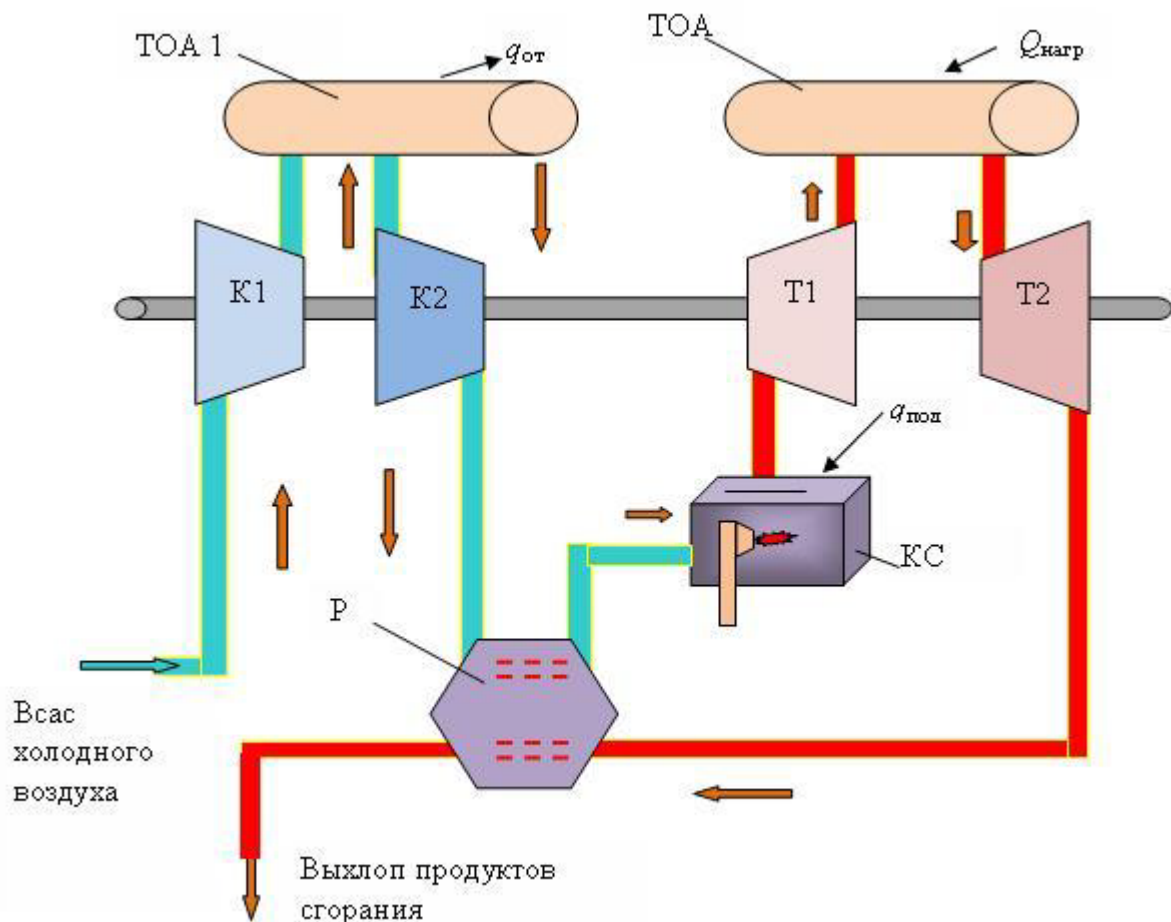
Основным применением генераторных газов является их использование в качестве топлива, в том числе для замены природного газа и жидких топлив. Также возможно их использование в технологиях химического синтеза для производства метанола, газовых бензинов и т.д., а также в схемах производства углеродных наноматериалов. Ниже проиллюстрирован пример использования генераторных газов для производства электроэнергии, а их применение в технологиях химического синтеза рассмотрено в четвертой и пятой главах.

Использование генераторных газов в малой энергетике

Сегодня известно множество эффективных решений в области малой энергетики. Одним из наиболее распространенных технических решений для выработки сравнительно небольшого количества электроэнергии является использование газотурбинных установок (ГТУ) для привода электрических генераторов. Известно, что наибольшая эффективность ГТУ достигается при одновременной реализации регенерации, промежуточного охлаждения сжимаемого воздуха между ступенями компрессоров и промежуточного подогрева расширяющихся продуктов сгорания (рисунок 3.1).

В качестве источника тепла для нагрева рабочего тела в ГТУ используют энергию выделяющегося при сгорании жидкого или газообразного топлива. В качестве последнего обычно

применяют природный газ. Однако ситуация на мировом рынке энергоносителей и национальных рынках ряда стран, среди которых находится и Украина, вынуждает уже сегодня искать альтернативные виды топлив. В качестве такового для Украины может быть использован генераторный газ, произведенный из каменного угля [11].



- ТОА1 – теплообменник для промежуточного охлаждения сжимаемого воздуха;
- ТОА2 – теплообменник для промежуточного подогрева продуктов сгорания, направляющихся на вторую ступень расширения в турбине;
- КС – камера сгорания;
- РГ – регенератор для подогрева сжатого воздуха перед камерой сгорания;
- К1 – первая ступень сжатия в компрессоре;
- К2 - вторая ступень сжатия в компрессоре;
- Т1 – первая ступень расширения продуктов сгорания в турбине;
- Т2 – вторая ступень расширения продуктов сгорания в турбине

Рисунок 3.1 – Газотурбинный двигатель с регенерацией, промежуточным охлаждением и повторным нагревом

Физико-химическая сущность процессов газификации твердых органических топлив

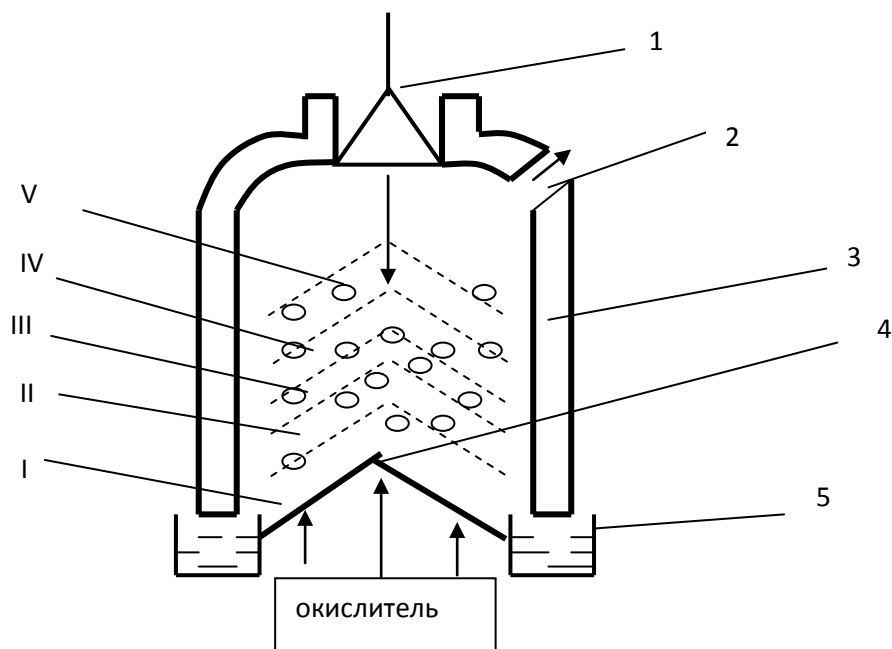
В основе газификации лежит неполное горение топлива (при недостатке кислорода) или реагирование углерода с углекислотой или водяным паром с целью получения горючих газов [12].

Простейший способ газификации представлен на рисунке 3.2.

Куски топлива поступают сверху через загрузочное устройство; снизу через зазоры в чугунной колосниковой решетке подаются воздух и водяной пар. В нижней части зоны II, расположенной над слоем золы и шлака I, происходит неполное горение топлива при недостатке кислорода. Поскольку в этой зоне расходуется почти весь O_2 , ее называют кислородной. Зона золы и шлаков I, примыкающая непосредственно к колосниковой решетке, играет роль засыпки, которая выравнивает распределение дутья и защищает колосники от перегрева. Продукты горения углерода, которые содержат в большей степени CO_2 и в меньшей CO поступают в зону восстановления III. Здесь углекислота и водяной пар вступают в реакцию с углеродом кокса, раскаленного за счет тепла, которое выделилось в кислородной зоне. В результате реакций CO_2 и H_2O с углеродом топлива образуются CO и H_2 , которые смешиваются с азотом воздуха и неразложившейся частью CO_2 . Смесь газов, которая образовалась, поднимается вверх через вышележащие слои топлива и нагревает его своим теплом. Нагретое без доступа кислорода при температуре $500-600^\circ C$, топливо претерпевает сложное видоизменение своей внутренней структуры, которое называют сухой перегонкой или полукоксованием. При этом происходит выделение летучих газов, которые присоединяются к потоку газов, идущих из зоны восстановления.

В зоне возгонки летучих выделяются следующие газы: H_2S , CH_4 , N_2 , CO_2 , H_2O .

В вышележащей зоне сушки V слой топлива подсушивается за счет физического тепла газов, покидающих установку. Негорючие остатки топлива в виде шлаков удаляются с колосниковой решетки в ванную с водным затвором.



1 – загрузочное устройство; 2 – отвод газов; 3 – шахта газификации;
4 – колосниковая решетка; 5 – гидрозатвор.

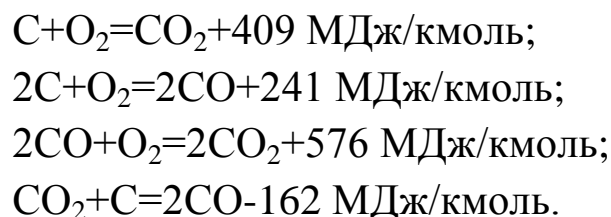
Рисунок 3.2 – Схема газогенератора

Приведенное выше деление пространства газогенератора на зоны является достаточно условным, потому что процессы в нем идут параллельно и могут накладываться друг на друга.

В зависимости от состава дутья генераторные газы разделяют на четыре группы:

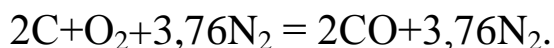
1. Воздушный.
2. Водяной.
3. Смешанный.
4. Парокислородный.

Воздушный газ. При газификации сухим воздухом получают воздушный газ. При этом в газогенераторе идут следующие реакции:



Первые две реакции идут в основном в зоне горения и протекают до конца. Две последние происходят в зоне газификации и являются обратимыми.

Уравнение процесса получения идеального воздушного генераторного газа, описывающее явления, протекающие в зоне газификации, можно представить в следующем виде:



Тогда выход газа с одного килограмма углерода согласно уравнению газификации составит:

$$V_{\Gamma} = \frac{V_{\text{CO}} + V_{\text{N}_2}}{2M_{\text{C}}} \cdot 22,4 = \frac{2 + 3,76}{2 \cdot 12} \cdot 22,4 = 5,38, \text{ м}^3/\text{кг},$$

где V_{CO} , V_{N_2} – объемы окиси углерода и азота в генераторном газе, м^3 ;

$M_{\text{C}} = 12$ – молярная масса углерода кг/кмоль .

Состав воздушного генераторного газа, %:

$$\begin{aligned} \text{CO} &= \frac{100 \cdot V_{\text{CO}}}{V_{\text{CO}} + V_{\text{N}_2}} = \frac{2}{2 + 3,76} = 34,7; \\ \text{N}_2 &= \frac{100 \cdot V_{\text{N}_2}}{V_{\text{CO}} + V_{\text{N}_2}} = \frac{3,76}{2 + 3,76} = 65,3. \end{aligned}$$

Теплота сгорания воздушного газа, МДж/ м^3 :

$$Q_{\text{H}}^{\text{p}} = \frac{Q_{\text{CO}} \cdot \text{CO}}{100} = \frac{12,8 \cdot 34,7}{100} = 4,44,$$

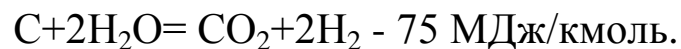
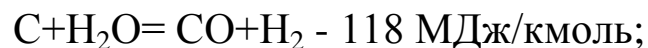
где Q_{CO} – теплота сгорания окиси углерода, МДж/м^3 .

Коэффициент полезного действия газификации при получении воздушного генераторного газа, %:

$$\eta = \frac{V_{\Gamma} \cdot Q_{\text{H}}^{\text{P}}}{(Q_{\text{H}}^{\text{P}})_{\text{уг}}} \cdot 100 = \frac{5,38 \cdot 4,44}{34,1} \cdot 100 = 70,$$

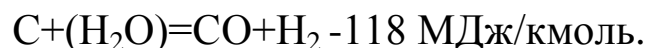
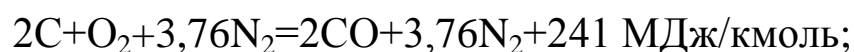
где $(Q_{\text{H}}^{\text{P}})_{\text{уг}} = 34,1$ – теплота сгорания углерода, МДж/кг.

Водяной газ. При продувке через раскаленный слой углерода водяного пара получаем водяной газ по следующим реакциям:

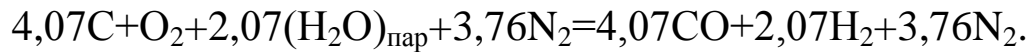


Обе эти реакции являются эндотермическими, поэтому процесс газификации по такой схеме не может идти без подвода тепла. Поэтому в газогенератор подают поочередно воздушное и паровое дутье. Период воздушной продувки называют фазой воздушного или горячего дутья. Газ, который получают при этом, выбрасывают в атмосферу. Период продувки паром называют фазой парового дутья или периодом газования. Совокупность двух фаз составляет рабочий цикл газификации. Состав водяного газа при этом следующий, %: H_2 до 50; CH_4 до 6; CO до 40; CO_2 – 6; N_2 – 2; Q_{H}^{P} – 10-11 МДж/м³. КПД газификации в реальных условиях не превышает 60-65% из-за потерь тепла с продувочными газами. Водяной газ самостоятельного значения как промышленное топливо не получил.

Смешанный газ. При использовании в качестве дутья смеси водяного пара с воздухом получают паровоздушный газ. При этом удельный расход воздуха составляет 2,2-2,8 м³/кг угля, удельный расход пара 0,2-0,5 кг/кг угля. При этом протекают следующие реакции:



В идеальных условиях с целью приведения к нулю суммарного теплового эффекта обеих реакций на 2 кмоль углерода в первой реакции следует принять $241/118=2,07$ кмоль углерода во второй реакции. Тогда общее уравнение процесса будет иметь вид:



Выход идеального смешанного газа, м³/кг угля:

$$V_{\Gamma} = \frac{V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}}{4,07 \cdot M_{\text{C}}} \cdot 22,4 = \frac{4,07 + 2,07 + 3,76}{4,07 \cdot 12} \cdot 22,4 = 4,55,$$

где V_{CO} , V_{H_2} , V_{N_2} – объемы окиси углерода, водорода и азота в генераторном газе, м³.

Состав смешанного газа, %:

$$\begin{aligned} \text{CO} &= \frac{100 \cdot V_{\text{CO}}}{V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{100 \cdot 4,07}{4,07 + 2,07 + 3,76} = 41,0; \\ \text{H}_2 &= \frac{100 \cdot V_{\text{H}_2}}{V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{100 \cdot 2,07}{4,07 + 2,07 + 3,76} = 20,9; \\ \text{N}_2 &= \frac{100 \cdot V_{\text{N}_2}}{V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{100 \cdot 3,76}{4,07 + 2,07 + 3,76} = 38,1. \end{aligned}$$

Теплота сгорания идеального смешанного газа, МДж/ м³:

$$Q_{\text{H}}^{\text{p}} = \frac{Q_{\text{CO}} \cdot \text{CO} + Q_{\text{H}_2} \cdot \text{H}_2}{100} = \frac{12,8 \cdot 41 + 10,8 \cdot 20,9}{100} = 7,5,$$

где Q_{CO} , Q_{H_2} – теплоты сгорания окиси углерода и водорода, МДж/ м³.

КПД газификации, %:

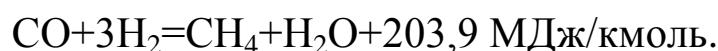
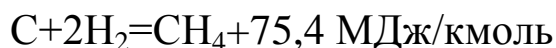
$$\eta = \frac{V_{\Gamma} \cdot Q_{\text{H}}^{\text{P}}}{(Q_{\text{H}}^{\text{P}})_{\text{угл}}} \cdot 100 = \frac{4,55 \cdot 7,5}{34,1} \cdot 100 = 100.$$

Состав реального смешанного газа, %:

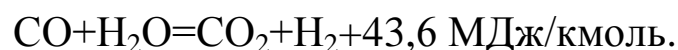
H_2 – 15; CH_4 – 25; CO – 25; CO_2 – 15; N_2 – 40-60.

Парокислородный газ. Для увеличения коэффициента полезного действия газогенератора иногда в качестве дутья применяют парокислородную смесь. КПД возрастает с 40-60% до 70-80%. Теплота сгорания полученного газа повышается до 10 МДж/м³. Состав парокислородного газа, %: H_2 до 40; углеводородов до 5; CO – 30-40; CO_2 – 20; N_2 – 4-20 [13].

Проведение процесса газификации под повышенным давлением согласно принципу Ле-Шателье смещает равновесие реакций в сторону более высокомолекулярных соединений. Кроме реакций образования окиси углерода и водорода в шахте газогенератора интенсивно происходит образование метана по уравнениям:



Кроме того, усиливается образования окиси углерода по уравнению:



В результате промывания водой при повышенном давлении большая часть двуокиси углерода удаляется, и теплота сгорания

газа за счет увеличения содержания метана повышается до 16,5 МДж/м³ и выше. Такой газ может успешно транспортироваться на значительные расстояния за счет избыточного давления на выходе из газогенераторной установки. Однако процесс газификации под давлением сопровождается выделением значительного количества смол.

На сегодня существует значительное количество различных высокоэффективных технологий газификации топлива [14]. При определенных условиях использование генераторного газа, полученного из угля, оказывается более экологичным решением, чем сжигание угля как топлива напрямую [15].

3.2 Существующие методы газификации угля, технические характеристики газогенераторов

Для производства небольших количеств воздушного или смешанного генераторного газа применяются слоевые агрегаты, подобные простейшей схеме, представленной на рисунке 3.2. Для разгрузки золы и предотвращения спекания слоя твердого топлива авторами предложено использовать шнековые питатели-мешалки. Производство более значительных количеств генераторных газов с повышенной теплотой сгорания требует значительной интенсификации теплообмена и массообмена, что на практике достигается за счет использования технологий кипящего или взвешенного слоя и парокислородного дутья в качестве окислителя.

Процесс газификации под давлением «Лурги»

Схема газификации: автотермическая газификация под давлением в слоевом реакторе с противоточным движением угля и парокислородной смеси. Для газификации используется уголь крупностью 6-40 мм, при этом доля мелочи составляет не более 7%. Влажность угля должна составлять не более 19 %,

зольность – не более 35%. Диаметр реактора – 3,6-4 м. Расход угля – 15 т/ч (рисунок 3.3).

Описание процесса. Сырой уголь отмывают, дробят и классифицируют, подвергают сушке. Затем его подают в газогенератор через периодически открывающийся шлюз. Газификация осуществляется при давлении 30 бар с использованием парокислородной смеси. В тонкой зоне горения газифицирующий агент нагревается до температуры 600- 700°С. Затем следует зона, в которой преимущественно протекает газификация водяным паром, в следующей зоне осуществляется дегазация и гидрогазификация угля при температуре 500-600°С.

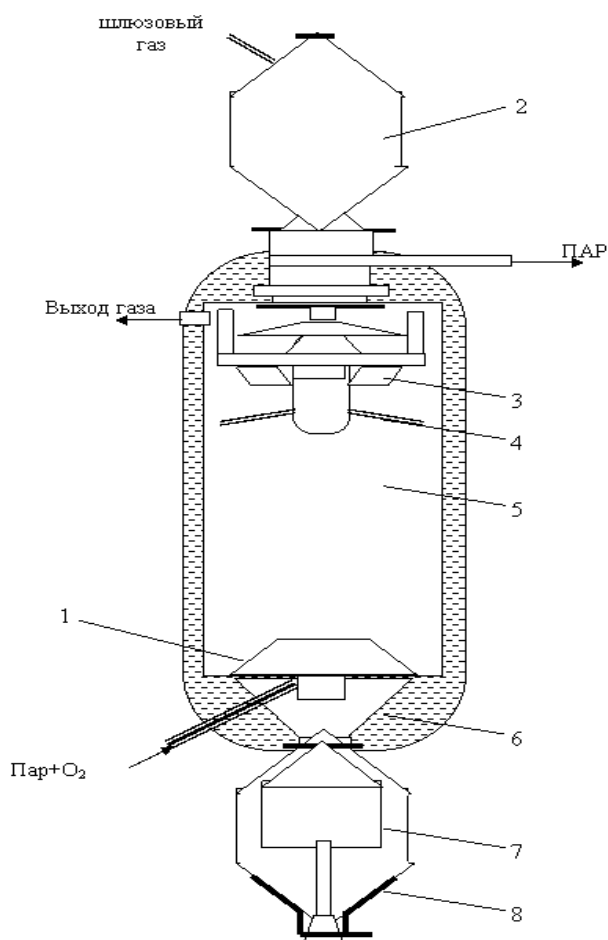


Рисунок 3.3 – Газогенератор для газификации угля по технологии «Лурги» (1 – колосниковая решетка, 2 – угольный шлюз, 3 – распределитель угля, 4 – мешалка, 5 – зона газификации, 6 – водяная рубашка, 7 – зольный шлюз, 8 – подогреватель пара)

Далее сырой газ подсушивается углем, медленно движущимся вниз, и затем при температуре между 300 и 800°C (в зависимости от типа угля) он покидает газогенератор. Газогенератор выполнен в виде сосуда с двойной стенкой с испарительным водяным охлаждением под давлением. Зола периодически удаляется через шлюзовой бункер в нижней части газогенератора.

Технические характеристики процесса «Лурги»

Показатель	Метод «Лурги»
Производительность газогенератора:	
по сухому углю, т/ч	40-75
по сухому газу, м ³ /ч	75000
Коэффициент использования углерода, %:	90
КПД газификации, %	75-85
Температура, °С:	
в зоне реакции	750-1100
газа на выходе	260-430
Время пребывания топлива в газогенераторе, с	≈5000
Расход:	
угля, кг на 1000 м ³ сухого газа	800-650
Кислорода, м ³ на 1000 м ³ (СО+Н ₂)	210-250
выход сухого газа, м ³ на 1 т угля	1200-1500
Теплота сгорания газа, кДж/м ³	11900-16300
Состав сухого газа, %:	
СО ₂ +Н ₂ С	25-31
СО	17-25
Н ₂	40-42
СН ₄	9-10
N ₂	0,5-1

Процесс Винклера

Схема газификации: автотермическая газификация водяным паром с воздухом или кислородом в кипящем слое при нормальном давлении.

Площадь сечения шахты – от 6,6 до 25 м².

Высота шахты – до 21,5 м.

Способ пригоден для бурых углей, которые обладают высокой реакционной способностью.

Исходный уголь обязательно подвергается дроблению. Крупность угля допускается до 8 мм. Необходима предварительная сушка угля, которая обеспечивает механическую транспортировку (для бурого угля влажность не более 18%).

Описание процесса. Из угольного бункера, который находится под небольшим давлением защитного газа (СО₂), чтобы исключить проскок пламени, топливо непрерывно, через подающий шнек загружается в газогенератор. Он состоит из футерованной шахты с металлическим кожухом, нижняя часть которой выполнена в виде усеченного конуса.

Газ, образующийся в кипящем слое, сначала перемешивается над кольцевым трубопроводом на высоте 3-4 м от слоя угля со вторым газифицирующим агентом, при этом газифицируется часть вынесенной из слоя пыли. Газ проходит последовательно через 2 котла утилизатора, подогреватель питательной воды, мультициклон, промывочный охладитель и каплеуловитель.

Зола передается через водоохлаждаемый разгрузочный шнек в сборную емкость, которая периодически разгружается. Для обеспечения взрывобезопасности необходимо, чтобы зола содержала не менее 5 % недожога, для того, чтобы не дать возможности образоваться опасному проскоку кислорода.

Технические характеристики процесса «Винклер»

Показатель	Метод «Винклер»
Производительность газогенератора:	
по сухому углю, т/ч	20-35
по сухому газу, м ³ /ч	60000
Коэффициент использования углерода, %	85
КПД газификации, %	65-85
Температура, °С:	
в зоне реакции	820-1100
газа на выходе	900-950
Время пребывания топлива в газогенераторе, с	100-500
Расход	
угля, кг на 1000 м ³ сухого газа	750-610
кислорода м ³ на 1000 м ³ (СО+Н ₂)	300-350
выход сухого газа м ³ на 1 т угля	1350-1650
Теплота сгорания газа, кДж/м ³	7500-9400
Состав сухого газа, %	
СО ₂ +Н ₂ С	17-22
СО	31-35
Н ₂	32-43
СН ₄	0,5-1
N ₂	1-19

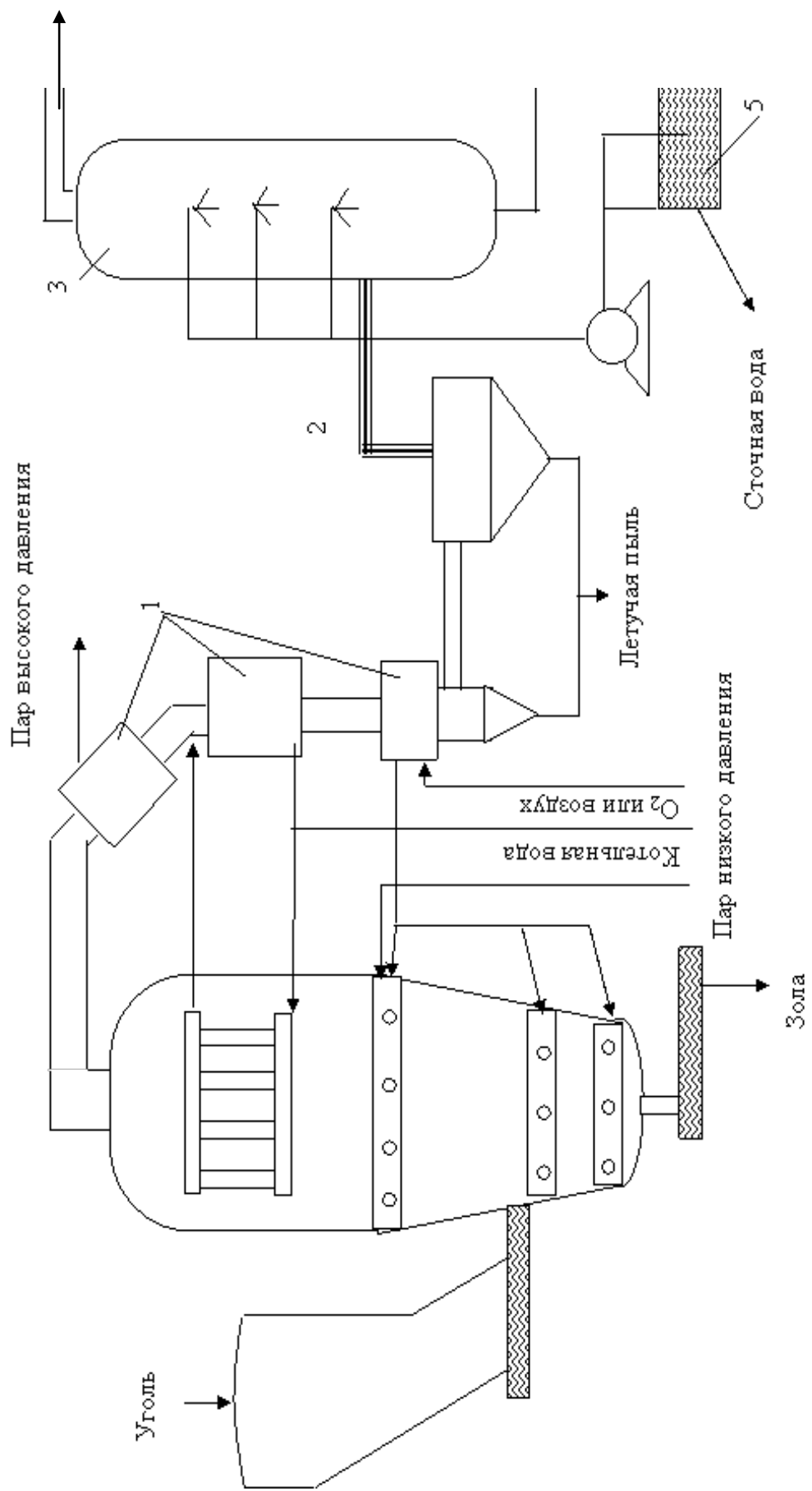


Рисунок 3.4 – Схема процесса Винклера (1 – теплообменники, 2 – циклон, 3 – охладитель, 4 – каплеотделитель, 5 – водосборник)

Процесс «Копперс Тотцек»

Схема газификации: автотермическая парокислородная газификация взвешенного пылевого облака при нормальном давлении в прямоточном режиме.

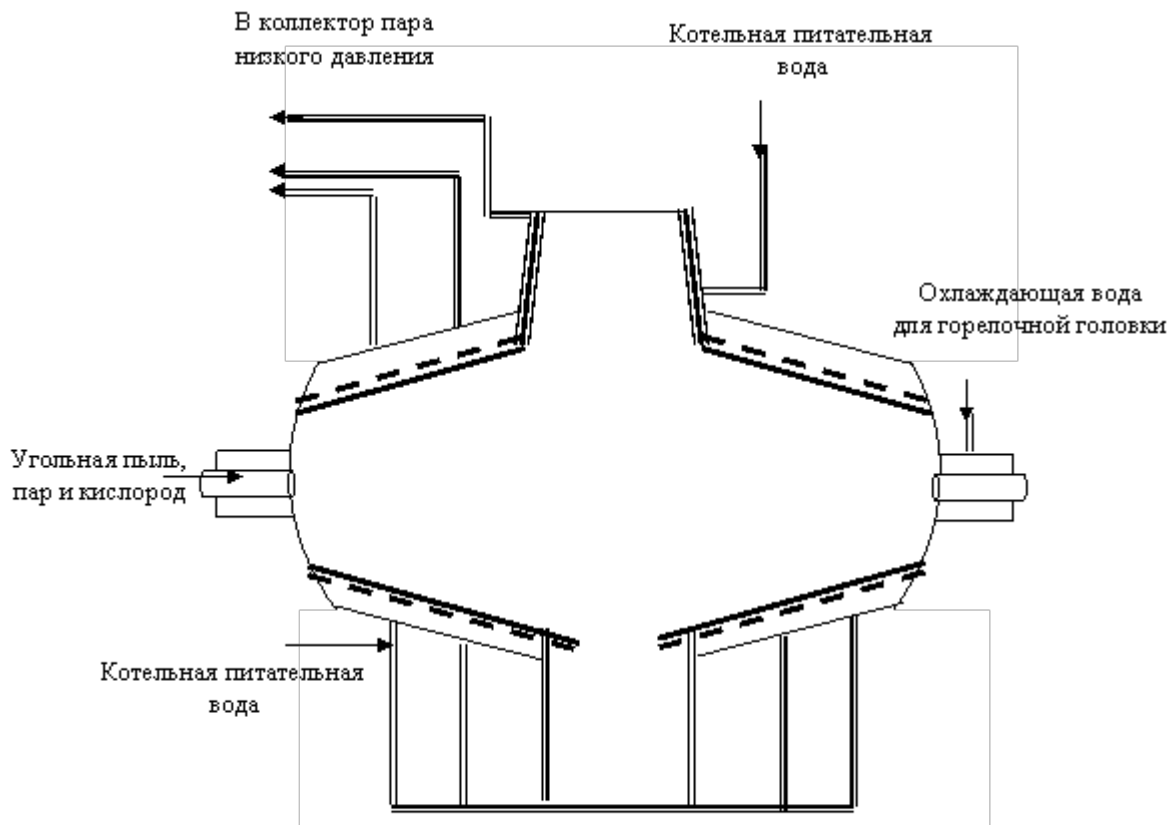


Рисунок 3.5 – Газогенератор «Копперс-Тотцек»

В качестве топлива для этого процесса может использоваться любой уголь. Крупность помола – не более 0,09 мм.

Описание процесса. Угольная пыль в потоке азота, полученного в установке разложения воздуха, подается пневматическим путем в угольный бункер, откуда периодически загружается в газогенератор через загрузочную воронку. Далее через шнековые питатели угольная пыль поступает в смесительную головку, где смешивается с парокислородным потоком и вдувается с горелки газогенератора. Примерно половина золы в виде жидкого шлака стекает вниз по стенкам

газогенератора, закаливается в водоохлаждаемой емкости и выводится из нижней части газогенератора в гранулированном виде. Другая половина уносится продуктовым газом в виде летучей золы. Продуктовый газ проходит вначале котел-утилизатор, в котором производится пар высокого давления. Затем следует глубокая очистка газа.

Технические характеристики процесса «Копперс-Тотцек»

Показатель	Метод «Копперс-Тотцек»
1	2
Производительность газогенератора:	
по сухому углю, т/ч	До 40
по сухому газу, м ³ /ч	50000
Коэффициент использования углерода, %	89
КПД газификации, %	65-85
Температура, °С:	
в зоне реакции	1300-1500
газа на выходе	1100-1200
Время пребывания топлива в газогенераторе, с	≈1
Расход	
угля, кг на 1000 м ³ сухого газа	660-560
кислорода, м ³ на 1000 м ³ (СО+Н ₂)	400-500
выход сухого газа, м ³ на 1 т угля	1500-1800
Теплота сгорания газа, кДж/м ³	10300-11700
Состав сухого газа, %:	
СО ₂ +Н ₂ С	10-13
СО	50-60
Н ₂	29-34
СН ₄	0,1
N ₂	1-2

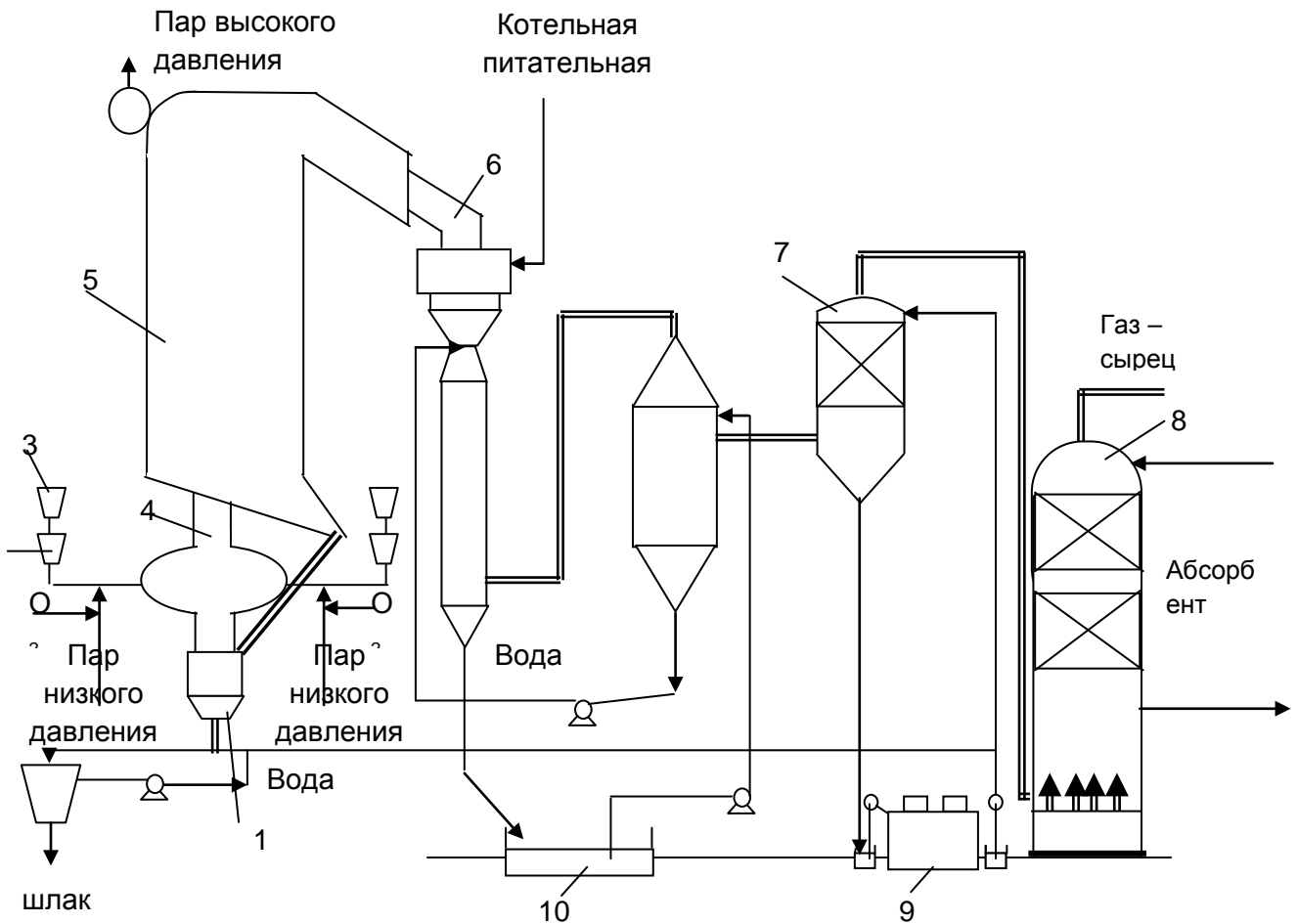


Рисунок 3.6 – Схема процесса «Копперс-Тотцек»

1 – шлакоохладитель; 2 – питатель; 3 – бункер; 4 – газогенератор; 5 – котел – утилизатор; 6 – скруббер Вентури; 7 – охладитель сырого газа; 8 – абсорбционная колонна; 9 – градирня; 10 – емкости

Производство генераторных газов методом гидрогазификации

При газификации твердых топлив с целью производства горячих восстановительных газов для использования в технологиях получения губчатого железа, вдувания в доменную печь или использования в технологиях химического синтеза зачастую стремятся получить газ с повышенным содержанием водорода. Эта задача может решаться как за счет обработки полученных по стандартным технологиям газов водяным паром и

достижения заданной объемной доли водорода путем управления равновесием реакции водяного газа, так и за счет гидрогазификации. Как было указано выше, проблема реализации такой технологии (получение водяного генераторного газа) заключается в том, что для ее реализации в общем случае необходимо чередование фаз парового и воздушного дутья.

Авторами данной работы предложена технология непрерывного получения газа гидрогазификации.

Установка производства горячих восстановительных газов (рисунок 3.7) – это гидрогазификатор угля, который условно разделен на две технологические зоны. Вначале коксовый остаток поступает из загрузочного устройства (он не показан на этом рисунке) на верхнюю управляемую беспровальную бесколпачковую решетку, которая позволяет за счет перераспределения потоков части дыма, идущего из нижней части агрегата, продвигать с определенной скоростью весь коксовый остаток по длине верхней решетки, с целью предварительного его нагрева до необходимой температуры, обеспечивающей его надежное зажигание с помощью многоструйной плоскофакельной горелки, установленной в торце параллельно или под небольшим углом к поверхности нижней решетки. Передача нагретого коксового остатка с верхней решетки на нижнюю решетку осуществляется с помощью управляемого шибера, позволяющего сформировать необходимый затвор из коксового остатка и не допустить прохода дыма в область над верхней решеткой, тем самым обеспечив необходимыми расходом дыма как подогрев коксового остатка, так и подогрев оставшейся, более значительной частью дыма, воздуха и необходимый перегрев пара. После попадания нагретого коксового остатка на нижнюю решетку он попадет в плоский факел многоструйной горелки. Учитывая тот факт, что коксовый остаток предварительно нагрет, а также то, что он

имеет фракцию после предварительного дробления не выше 1-2 мм, и температурный уровень продуктов сжигания коксового газа на горелке превышает температуру зажигания низкорекреационного топлива, к которому относится коксовый остаток, а также, что в качестве окислителя в нижнюю решетку подается нагретый воздух, то следует ожидать надежного горения коксового остатка по мере его продвижения ко второму регулируемому шиберу. Перераспределение горячего воздуха в этой решетке позволяет отрегулировать необходимую часть полностью сгоревшего коксового остатка и ту его часть, которую необходимо обработать перегретым паром, обеспечив необходимый химический состав и уровень температуры горячих восстановительных газов. Нижняя решетка представляет собой камеру частичного сжигания коксового остатка для нагрева углерода, золы коксового остатка, а также инертных огнеупорных добавок, тепло которых в полном объеме уходит для компенсации эндотермического эффекта реакции газификации углерода паром. В верхней части газогенератора расположена шахта конвективных поверхностей нагрева, в которых происходит нагрев воздуха с помощью воздухонагревателя, перегрев пара в пароперегревателе отходящими продуктами сгорания из камеры частичного сжигания коксового остатка. Экономайзер в этой схеме служит для защиты пароперегревателя от перегрева. Для обеспечения максимальной восстановительной способности газов давление в камере газификации должно быть несколько выше давления дымовых газов в камере частичного сжигания коксового остатка (над нижней решеткой) на 2-3% от базового давления, равного 2 бар. Решетка в камере газификации должна быть выполнена беспровальной бесколпачковой, установленной под углом 7-10° к узлу выгрузки зольного остатка, выполненного по типу обычной шлюзовой камеры.

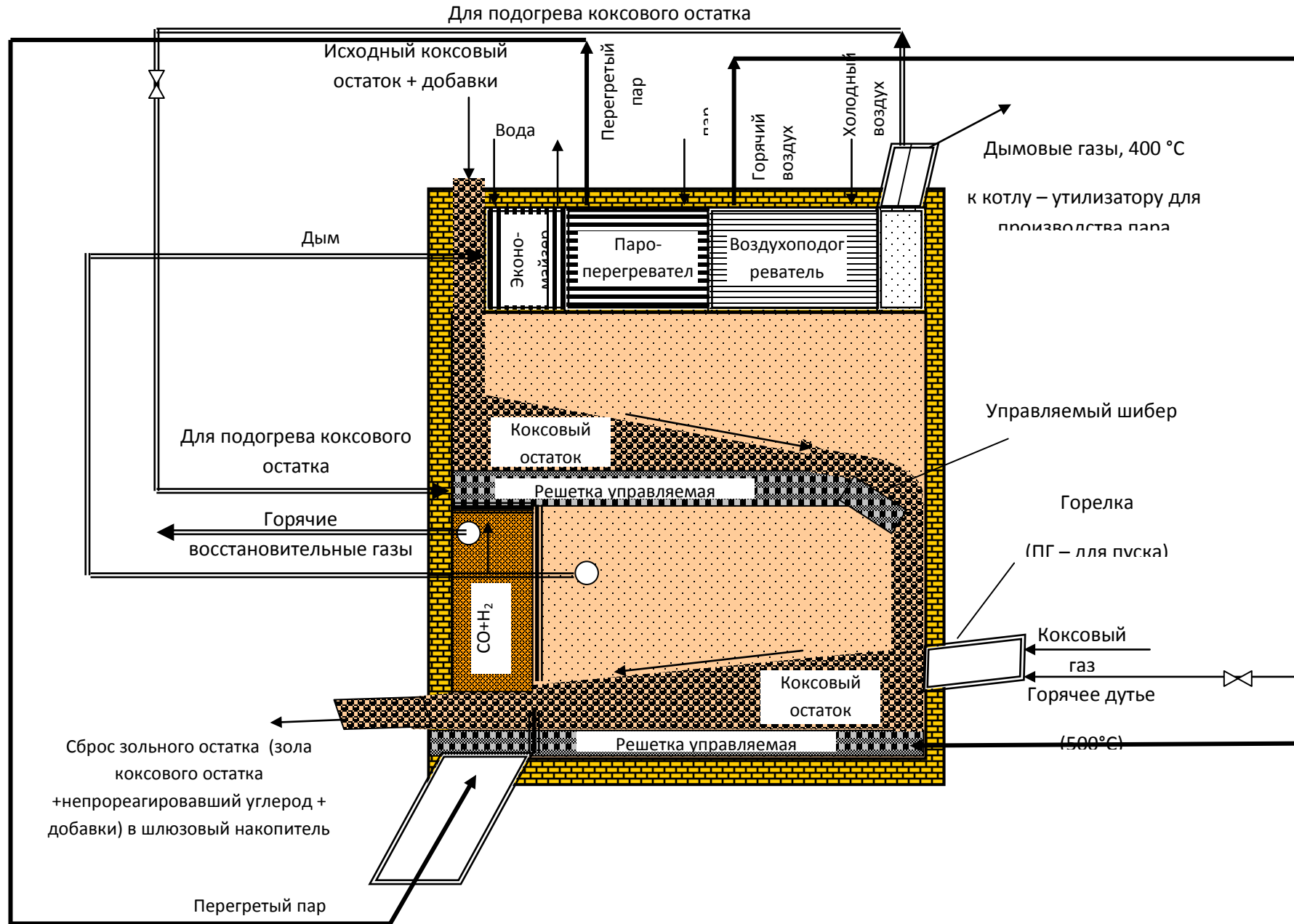


Рисунок 3.7 - Эскиз установки производства горячих восстановительных газов из коксового остатка

Предложенная установка перерабатывает 6,4 т/ч коксового остатка с учетом частичного его сжигания (10 т/ч сырого угля марки «Г»), расход перегреваемого пара составляет 6,7 т/ч, что соответствует 25%-ному перерасходу пара с целью обеспечения заданных параметров теплоносителей, расход воздуха при этом составит 11,98 тыс. м³/ч, расход продуктов сгорания, проходящих через поверхности теплообмена – 13,09 тыс. м³/ч.

Глава 4

ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

4.1 Физико-химические свойства метанола

Метанол CH_3OH имеет несколько названий: «метиловый спирт», «древесный спирт», «карбинол». Он является простейшим представителем предельных одноатомных спиртов и представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость с температурой кипения $64,65^\circ\text{C}$, температурой кристаллизации $-97,9^\circ\text{C}$ и плотностью $0,792 \text{ г/см}^3$. Метанол смешивается во всех отношениях с водой, спиртами, бензолом, ацетоном и другими органическими растворителями, образуя с некоторыми из них азеотропные смеси. Не растворим в алифатических углеводородах. В водных растворах образует эвтектику, содержащую 93,3% метанола. С воздухом пары сухого метанола образуют взрывчатые смеси с пределами взрываемости: нижний 6,0% (об.) и верхний 34,7% (об.). При определенной концентрации метанола в воздухе смесь становится взрывоопасной уже при температуре $15,6^\circ\text{C}$. Метанол токсичен, вызывает отравление через органы дыхания, кожу и при приеме внутрь, действуя на нервную и сердечно-сосудистую системы. Предельно-допустимая концентрация составляет 5 мг/м^3 . При приеме внутрь 5-10 мл происходит тяжелое отравление. Доза 30 мл и более может быть смертельной.

4.2 Применение метанола

Метанол является хорошей заменой для топлив и сырья для многих производств органического синтеза. Основное количество его (около 50%) расходуется на получение формальдегида. Он служит промежуточным продуктом в синтезе

сложных эфиров органических и неорганических веществ (диметилтерефталата, метилметакрилата, пентаэритрита). В большом количестве метанол потребляют для получения различных химикатов: хлорофоса, карбофоса, хлористого и бромистого метила и различных ацеталей. Его применяют в качестве метилирующего средства для получения метиламинов и диметилаланина. Метанол также используют в качестве растворителя и экстрагента, в энергетических целях как компонент моторных топлив и для синтеза метил-трет-бутилового эфира – высокооктановой добавки к топливу. Метанол можно использовать в качестве добавок к топливу. Он увеличивает октановое число и уменьшает вредные выбросы в атмосферу, что благоприятно сказывается на экологической ситуации.

К перспективным направлениям использования метанола относятся: производство уксусной кислоты, очистка сточных вод, производство синтетического протеина, синтез углеводов с целью получения топлива.

4.3 Общие сведения о получении метанола

Принципиально в качестве сырьевой базы для производства метанола могут быть использованы:

- синтез-газ, представляющий собой смесь окиси углерода и водорода в определенной пропорции;
- другие источники.

Синтез-газ получают:

- конверсией нефти и природных газов;
- газификацией угля.

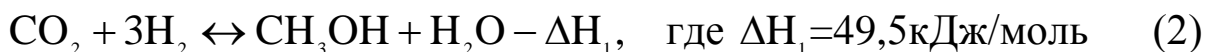
При современной тенденции роста цен на нефть и нефтепродукты большие перспективы имеет переработка каменного угля. Так, например, по технологической схеме «Мобил» осуществляется следующий цикл:

уголь → газификация → метанол → синтетический бензин.

Учитывая возможность производства метанола по технологическим схемам, использующим в качестве исходного сырья твердое органическое топливо, материалы о производстве метанола размещены в данном учебном пособии.

Классические методы производства метанола основаны на переработке синтез-газов [19].

Процесс синтеза метанола из синтез-газа представляет гетерогенно-каталитическую обратимую экзотермическую реакцию, протекающую по уравнениям:



Кроме этих реакций, протекает и обратимая эндотермическая реакция взаимодействия диоксида углерода и водорода:



Необходимо отметить, что выход метанола при атмосферном давлении очень мал, примерно 2%. Его выход можно значительно увеличить, комбинируя давление, температуру и катализаторы, которые повышают селективность процесса. При давлении 6,8 МПа и температуре 300 °С теоретический выход метанола составляет 100%.

Тепловой эффект итоговой реакции составляет 110,8 кДж/моль и возрастает с повышением температуры и давления. Рост давления влияет на равновесие основной реакции синтеза (1), для которой степень контракции максимальна и составляет 3:1. В то же время, понижение температуры ниже

некоторого предела нецелесообразно, поскольку при низких температурах скорость процесса синтеза настолько мала, что не существует катализатора, который в этих условиях мог бы существенно ускорить достижение высокой степени превращения сырья.

Вследствие противоречивого влияния температуры на скорость процесса и равновесную степень превращения выход метанола за один проход реакционной смеси через реактор не превышает 20%, что делает технологическую схему синтеза циркуляционной.

Производство метанола из синтез-газа включает в себя три обязательных стадии:

- очистка синтез-газа от сернистых соединений, карбониллов железа и частиц компрессорного масла;
- собственно синтез;
- очистка и ректификация метанола-сырца.

Основные технологические схемы производства метанола из синтез-газа можно разделить на три группы:

1) Синтез при высоком давлении на цинк-хромовых катализаторах при температуре 370-420°С, давлении 20-35 МПа и скорости циркулирующего газа 10 000-60 000ч⁻¹. Сегодня этот процесс постепенно вытесняется синтезом при низком давлении.

2) Синтез при низком давлении на цинк-медь-алюминиевых или цинк-медь-хромовых катализаторах при температуре 250-300°С и давлении 5-10 МПа. Использование в этом методе низкотемпературных катализаторов, активных при более низких давлениях, позволяет снизить энергозатраты на сжатие газа, а также уменьшить степень рециркуляции непрореагировавшего сырья, то есть увеличить степень его конверсии. Однако, этот метод требует тонкой очистки исходного газа от соединений, отравляющих катализатор.

3) Синтез в трехфазной системе «газ-жидкость-твердый катализатор» проводится в суспензии из тонкодисперсного

катализатора и инертной жидкости, через которую барботируется синтез-газ. В трехфазной системе может быть обеспечено более благоприятное состояние равновесия системы. Это позволяет повысить равновесную концентрацию метанола в реакционной смеси до 15% вместо 5% при использовании двухфазных систем, доведя при этом степень конверсии оксида углерода (II) до 35% вместо 15% и еще больше уменьшить рециркуляцию газа и энергозатраты. В этом состоит отличие этого процесса от двух первых, которые проводятся в двухфазной системе «газ-твердый катализатор».

К новым перспективным методам производства метанола относят также:

- синтез метанола прямым окислением метана воздухом на цинк-никель-кадмиевом катализаторе. Этот метод позволяет использовать в качестве сырья природный газ непосредственно из скважин;

- совместное производство из синтез-газа метанола и спиртов C_2-C_4 в виде так называемой «спиртовой композиции», используемой в качестве добавки к моторному топливу;

- совместное производство метанола и аммиака на основе конвертированного газа по малоотходным энерготехнологическим схемам, обеспечивающим рациональное и комплексное использование сырья.

4.4 Сведения о катализаторах для получения метанола из синтез-газа

В зависимости от температурного режима катализаторы синтеза метанола подразделяются на высокотемпературные и низкотемпературные. Высокотемпературные катализаторы, получаемые методом соосаждения оксидов цинка и хрома (например, катализатор СМС-4 состава $2,5ZnOZnCrO_4$), термостойки, малочувствительны к каталитическим ядам, причем

отравляются обратимо, имеют высокую селективность, но активны только при высоких температурах (370-420 °С) и давлениях (20-35 МПа). Низкотемпературные катализаторы, такие как цинк-медь-алюминиевый состава $ZnO\text{CuOAl}_2O_3$ или цинк-медь-хромовый состава $ZnO\text{CuO}\text{Cr}_2O_3$, менее термостойки, необратимо отравляются каталитическими ядами, но проявляют высокую активность при относительно низких температурах (250-300 °С) и давлениях (5-10 МПа), что более экономично.

Оба типа катализаторов проявляют свою активность и селективность в узком интервале температур 20-30 °С. Исходя из температурного режима работы катализаторов, выбирается давление синтеза, которое тем больше, чем выше температура синтеза.

4.5 Схема производства метанола с использованием колонны синтеза

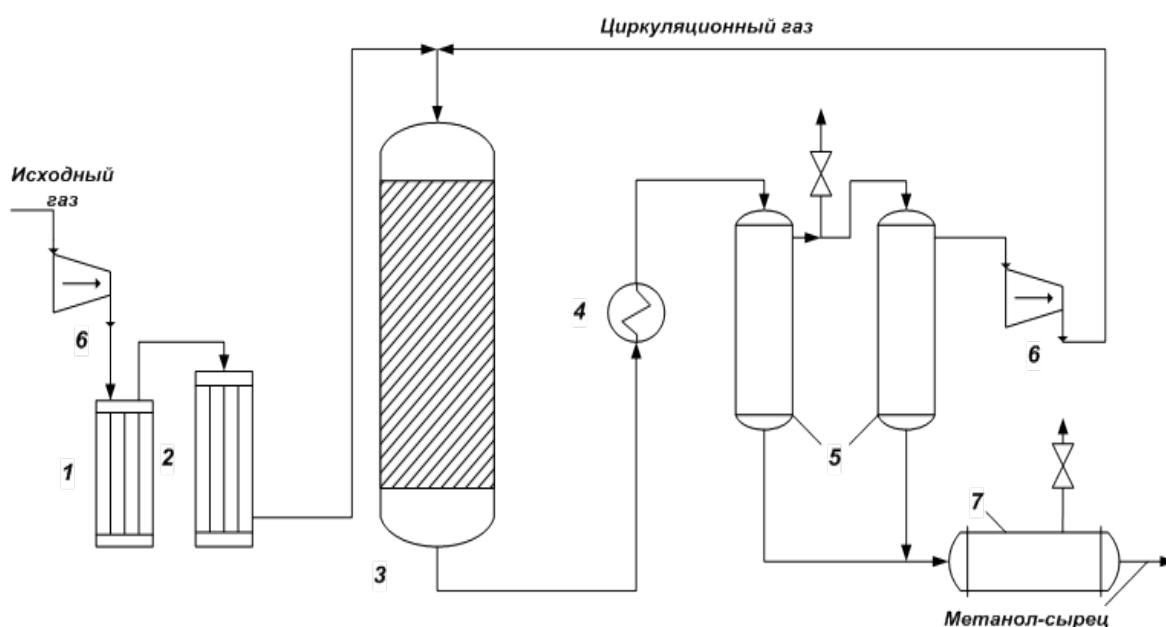
Пример классической схемы производства метанола с использованием колонны синтеза представлен на рисунке 4.1.

Технологический процесс получения метанола включает ряд операций, которые обязательны для любой технологической схемы синтеза. Предварительно очищенный от карбинола железа и сернистых соединений, газ подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола. На выходе из зоны катализатора из газов выделяется образовавшийся метанол, что достигается охлаждением смеси, которая впоследствии сжимается до давления синтеза и возвращается в процесс.

Синтез-газ, сжатый до 32 МПа, проходит очистку в масляном фильтре 1 и в угольном фильтре 2, после чего смешивается с циркуляционным газом. Смешанный газ, пройдя кольцевой зазор между катализаторной коробкой и корпусом колонны 3, поступает в межтрубное пространство

теплообменника, который расположен в нижней части колонны (рисунок 4.2).

В теплообменнике газ нагревается до $330-340^{\circ}\text{C}$ и по центральной трубе, в которой размещен электроподогреватель, поступает в верхнюю часть колонны и проходит последовательно пять слоев катализатора. Чтобы поддерживать необходимую температуру, в колонну (после каждого слоя катализатора, кроме последнего) вводят определенное количество холодного циркуляционного газа.



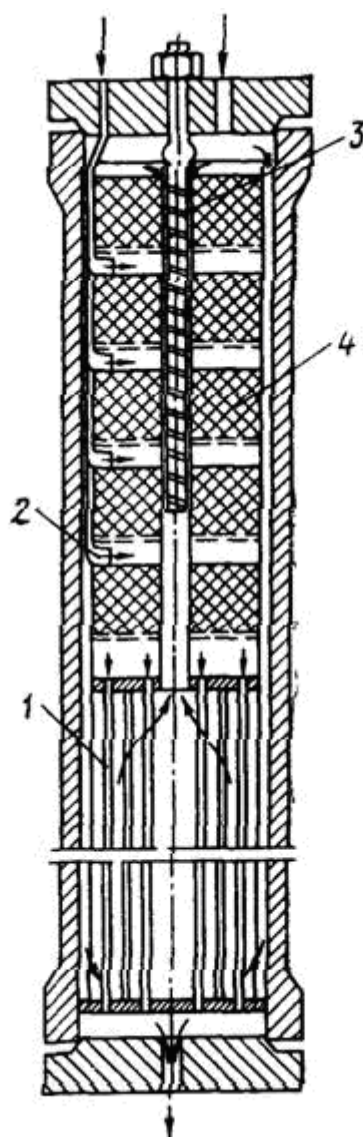
1 – масляный фильтр; 2 – угольный фильтр; 3 – колонна синтеза; 4 – холодильник-конденсатор; 5 – сепараторы; 6 – компрессоры; 7 – сборник

Рисунок 4.1 – Схема синтеза метанола

После пятого слоя катализатора газ направляется в теплообменник, где охлаждается с $300-385^{\circ}\text{C}$ до 130°C , а затем в

холодильник-конденсатор, где газ охлаждается до 30-35°С и продукты конденсируются.

Метанол-сырец отделяют в сепараторе 5, направляют в сборник 7 и выводят на ректификацию. Газ проходит второй сепаратор 5 для выделения капель метанола, компримируется до давления синтеза турбоциркуляционным компрессором 6 и возвращается на синтез. Продувочные газы выводят перед компрессором и вместе с танковыми газами используют в качестве топлива.



1 – теплообменник; 2 – холодный байпас; 3 – электроподогреватель;
4 – катализатор

Рисунок 4.2 – Колонна синтеза метанола при высоком давлении

4.6 Технология производства метанола «Лурги»

Лурги МегаМетанол процесс является высокоэкономичной технологией для конвертирования синтез-газа в метанол в больших количествах. Он позволяет создавать высокоэффективные агрегаты с примерно вдвое большей производительностью, чем у тех агрегатов, которые производились до сих пор.

Это повышает конкурентоспособность технологий, использующих метанол как альтернативное топливо.

4.6.1 Концепция МегаМетанола

Лурги МегаМетанол технология была разработана для мировой сети предприятий по производству метанола с производительностью более одного миллиона тонн в год. Для достижения такой производительности необходима технология, достаточно проверенная и надежная, эффективная с точки зрения затрат энергии, с низким загрязнением окружающей среды и низкими начальными затратами.

Высокая эффективность процесса Лурги, долговечность технологии и стабильность цен на метанол позволяют перейти к более широкому использованию метанола, как в энергетической, так и в топливно-химической сферах.

Компания Лурги является признанным лидером и имеет передовые научные и технологические решения для каждого этапа производства метанола. Данная компания фокусирует свои усилия на получении синтез-газа путем паровой, кислородной или смешанной конверсии природных газов. Поскольку в данной работе упор делается на получение метанола и соответственно синтез-газа из твердого топлива, внимание сосредоточено на достижениях Лурги в области переработки синтез-газа.

4.6.2 Синтез метанола

Эффективное превращение синтез-газа в метанол необходимо для производства метанола с низкой себестоимостью. Кроме того, эффективное использование тепла реакций позволяет улучшить показатели энергосбережения по заводу в целом. С самого начала «периода низких давлений» Лурги разработал трубчатые реакторы, в которых тепло реакций передается кипящей воде.

Лурги реактор для производства метанола представляет собой вертикальную шахту и трубчатый теплообменник с фиксированными трубными решетками. Катализатор расположен в трубках и лежит на подстилке из инертного материала. Водопаровая смесь, полученная благодаря теплу реакций, отводится из-под верхней трубной решетки. Контроль давления пара позволяет управлять температурой реакции. Этот изотермический реактор позволяет достичь высокой производительности при низкой доле возврата и минимизирует производство попутных продуктов.

Используя Лурги реактор и высокоактивный катализатор, способный работать при высоких скоростях, Лурги недавно разработал двойную систему реакторов, обещающую быть более эффективной. Изотермический реактор комбинируется с газоохлаждаемым реактором.

Первый реактор представляет собой изотермический реактор, в котором достигается частичное превращение синтез-газа в метанол при высоких объемных скоростях и высоких температурах по сравнению с реакторами одноступенчатого синтеза. Это позволяет значительно уменьшить размеры водоохлаждаемого реактора по сравнению с аналогичными процессами, в то же время пар получают при более высоком давлении.

Метанол-содержащий газ, покидающий первый реактор, пропускают через второй реактор без предварительного охлаждения. В этом реакторе холодный исходный газ пропускают через трубы в перекрестном токе с реакционным газом. Таким образом, температура реакции постепенно снижается по мере прохождения второго реактора. И необходимые равновесные условия для получения метанола устанавливаются по всему объему катализатора. Таким образом, большой теплообменник для предварительного подогрева газа для синтеза в установках с одним водоохлаждаемым реактором заменен достаточно небольшим подогревателем.

Поскольку свежий синтез-газ направляется в каталитический объем первого реактора, никакие вредные для катализаторов вещества не поступают во второй реактор. Отсутствие вредных веществ и низкие температуры эксплуатации позволяют достичь практически неограниченного срока службы катализаторов в газоохлаждаемом реакторе.

Кроме того, управление реакцией позволяет продлить срок службы катализаторов водоохлаждаемого реактора. Если содержание метанола после водоохлаждаемого реактора уменьшается за счет снижения активности катализатора, это приведет к повышению температуры на входе в газоохлаждаемый реактор, что приведет к повышению скорости реакций в этом реакторе и повысит его производительность.

После охлаждения и сепарации полученного газа (содержащего метанол), он направляется в установку дистилляции. В установке улавливания водорода, водород выделяют из потока газа (идущего на дистилляцию) и направляют на смешивание с синтез-газом.

Оставшаяся после дистилляции фракция, богатая метаном, используется как топливо.

Наиболее важные преимущества комбинированных реакторов для синтеза:

– Высокая эффективность использования синтез-газа. При одинаковых показателях конверсии возврат газа вдвое меньше чем для одноступенчатого водоохлаждаемого реактора.

– Высокая энергетическая эффективность. На каждую тонну метанола можно произвести 0,8 т пара при давлении 50-60 бар. Кроме того, дополнительная часть тепла может быть регенерирована в газоохлаждаемом реакторе.

– Низкие капитальные затраты. Уменьшение объема катализатора в водоохлаждаемом реакторе, отказ от объемного подогревателя исходного газа, а также экономия в других устройствах, вызванные более низкой долей возврата, позволяют сэкономить 40% исходного синтез-газа.

– Высокая единичная производительность. Строительство двух заводов подтвердило возможность создания агрегатов производительностью 5000 т метанола в день и более.

4.6.3 Дистилляция метанола

Загрязненный метанол очищают в энергосберегающем трехколонном дистилляционном устройстве.

При трехколонной аранжировке кубовые подогреватели не используются в первой колонне, и высококипящие компоненты удаляются в двух чистовых колоннах метанола. Первая чистовая колонна работает при повышенном давлении, а вторая при атмосферном давлении. Перегретые пары колонны, работающей под избыточным давлением, обогревают колонну, работающую под атмосферным давлением. Таким образом, сэкономлено 40% греющего пара. Разделение чистовой колонны на две позволяет достичь очень высокой единичной производительности.

4.7. Использование метанола для синтеза ценных химических продуктов

Метанол – один из основных продуктов многотоннажной химии, который широко используется для получения множества ценных химических веществ: формальдегида, сложных эфиров, аминов, растворителей, уксусной кислоты. Мировое производство метанола превышает 20 млн. тонн в год, и спрос на него постоянно растет, что связано с наметившейся тенденцией использовать метанол в новых областях, например для получения высокооктановых бензинов, топлива для электростанций, как сырья для синтеза белка.

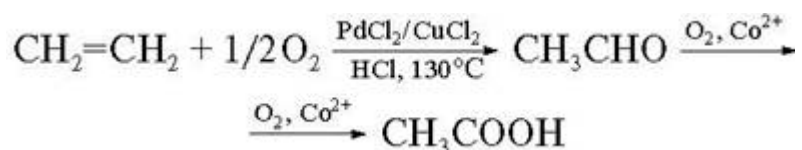
Значительный рост темпов производства метанола связан, с одной стороны, со все расширяющимися сферами его применения и, с другой, – с возрастающим дефицитом природного сырья (нефть, газ).

Получение формальдегида. Производство формальдегида в крупных масштабах обусловлено использованием его для получения ценных веществ, прежде всего формальдегидных смол, находящих широкое применение в промышленности полимеров: фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных и др. На это расходуется более 60% производимого формальдегида, который используют в качестве промежуточного вещества для получения изопрена, гексаметилентетрамина (уротропина), пентаэритрита и других ценных продуктов. Переработка метанола в формальдегид осуществляется двумя основными каталитическими способами: окислением его воздухом и дегидрированием.

Окисление метанола в формальдегид проводится с использованием серебряного катализатора при температуре 650°С и атмосферном давлении. Это хорошо освоенный технологический процесс (BASF), и 80% мирового объема производства формальдегида получают именно по этому методу.

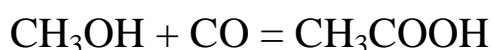
Разработан более перспективный способ, основанный на использовании железо-молибденовых катализаторов. При этом реакция проводится при 300°С. В обоих процессах степень превращения составляет 99%.

Уксусная кислота. Уксусная кислота – важнейший химический продукт, который широко используется в промышленности для получения сложных эфиров, мономеров (винилацетат), в пищевой промышленности и т.д. Мировое производство ее достигает 5 млн. тонн в год. Получение уксусной кислоты до недавнего времени базировалось на нефтехимическом сырье. В Уокер-процессе этилен в мягких условиях окисляют кислородом воздуха до ацетальдегида в присутствии каталитической системы PdCl₂ и CuCl₂. Далее ацетальдегид окисляется до уксусной кислоты:



По другому методу уксусную кислоту получают при окислении н-бутана при температуре 200°С и давлении 50 атм в присутствии кобальтового катализатора.

Уокер-процесс постепенно замещается новыми методами, основанными на использовании угольного сырья. Разработаны способы получения уксусной кислоты из метанола:



Реакция имеет большое промышленное значение. Поскольку оба компонента реакции – CH₃OH и CO – могут быть получены из угля, процесс карбонилирования должен стать более экономичным по мере роста цен на нефть. Существуют два промышленных процесса карбонилирования метанола. В более

старом методе, разработанном фирмой BASF, использовали кобальтовый катализатор. Реакция протекала при температуре 250 °С и давлении 500-700 атм. В другом процессе, освоенном фирмой "Monsanto", применяли родиевый катализатор. Реакцию проводили при более низких температурах (150-200 °С) и давлении 1-40 атм. С помощью этого промышленного процесса в 1970 году было получено 150 тыс. тонн уксусной кислоты.

Из метанола также производится большое число органических растворителей и антифризов, автомобильных стеклоомывателей, красителей и проч. В настоящее время разворачивается промышленное производство новых типов элементов электропитания для мобильных телефонов, компьютеров и других электронных устройств на основе топливных элементов, в которых в качестве топлива служит метанол.

По некоторым физико-химическим свойствам (теплота сгорания, октановое число и др.) метанол приближается, а по такой важнейшей характеристике как теплота испарения, даже превосходит лучшие углеводородные топлива. Однако высокая гидрофильность метанола, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам, небольшая теплоемкость сдерживают его применение для двигателей внутреннего сгорания. К тому же использование метанола в качестве чистого топлива требует значительного переоборудования двигателей. Поэтому более экономичным путем представляется переработка метанола в бензин. Процесс образования бензина из метанола на катализаторе ZSM-5 протекает через стадию дегидратации метанола в диметиловый эфир, который далее превращается в смесь углеводородов (бензин), состоящую более чем на 50% из ценных высокоразветвленных парафинов.

Метанол является сырьем для получения высокооктановых добавок к бензину, прежде всего метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), который вытеснил в этом качестве токсичный

тетраэтилсвинец [20]. Добавление небольших количеств этого антидетонатора позволяет использовать бензины без подмешивания к ним такого токсичного вещества как тетраэтилсвинец. МТБЭ, промышленное производство которого в мире быстро растет, получают взаимодействием метанола с изобутиленом в присутствии кислых катализаторов:



Глава 5

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ, ПРОИЗВОДСТВО

5.1 Понятие углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

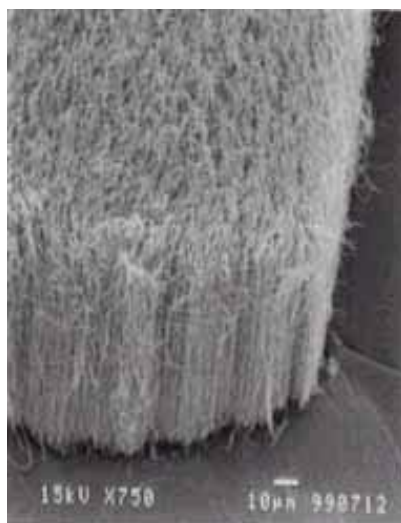


Рисунок 5.1 – Нанотрубки под электронным микроскопом

Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите.

Прикладная квантовая химия, в частности, орбитальная гибридизация лучше всего описывает тип химической связи в нанотрубках. Химические связи нанотрубок полностью состоят из sp^2 связи, подобной графиту. Эти связи сильнее, чем sp^3 , они обеспечивают нанотрубки их уникальными механическими

свойствами. Кроме того, нанотрубки естественно объединяются в "канаты", удерживающиеся вместе силами Ван-дер-Ваальса. (Ван-дер-ваальсовы силы – силы межмолекулярного взаимодействия с энергией 0,8-8,16 кДж/моль).

Нанотрубки строятся с отношением длины к диаметру до 132 000 000:1, что значительно больше, чем у любого другого материала.

5.2 Типы углеродных нанотрубок

Идеальная нанотрубка – это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки – хиральность.

Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m , n), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свёртывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом α , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате свертывания которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы $\alpha=0$ и $\alpha=300$, что соответствует хиральности $(m, 0)$ и $(2n, n)$.

Однослойные нанотрубки

Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью $(10, 10)$. Проведенные расчёты показали, что нанотрубки с подобной структурой должны обладать металлическим типом проводимости, а также иметь повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с

трубками других хиральностей. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена в 1996 году, когда впервые был осуществлён синтез нанотрубок с $D=1,36$ нм, что соответствует хиральности (10, 10).

Многослойные нанотрубки

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении.

Структура типа «русской матрёшки» представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок. Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Еще одна из структур напоминает свиток. Для всех названных структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита.

5.3 Свойства нанотрубок

Механические свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки – один из прочнейших материалов в природе. Как было указано выше, они представляют собой длинные полые цилиндры из графитовых листов. Хотя графитовый лист имеет двухмерную симметрию, углеродные нанотрубки по геометрии имеют различные свойства в осевом и радиальном направлениях. Было показано, что нанотрубки очень прочны в осевом направлении, модуль Юнга порядка 270 - 950 ГПа и прочностью на разрыв от 11 - 63 ГПа. [16]

Позднее атомно-силовым микроскопом были выполнены несколько групп исследований для количественного измерения радиальной упругости. Определение экспериментального

значения модуля Юнга порядка нескольких ГПа показало, что УНТ сравнительно не прочны в радиальном направлении.

Твердость

В одном из исследований удалось синтезировать сверхтвердый материал путем сжатия однослойной углеродной нанотрубки (ОУНТ) давлением, превышающим 24 ГПа, при комнатной температуре. Объемный модуль сжатия однослойной углеродной нанотрубки составил порядка 462-546 ГПа, что превышает значение 420 ГПа для алмаза.

Кинетические свойства

Многослойные нанотрубки из нескольких концентрических нанотрубок, вложенных друг в друга, имеют поразительные телескопические особенности. Внутреннее ядро нанотрубки может скользить, почти без трения, в рамках своей внешней оболочки нанотрубки, тем самым создавая совершенный образец атомарного линейного или вращательного подшипника.

Электрические свойства

Из-за симметрии и уникальной электронной структуры графена, структура нанотрубки (хиральность, определяемая числами n и m) сильно влияет на ее электрические свойства. Если $n = m$, то образуются металлические нанотрубки. Если $n - m$ делится на 3, то образуются полупроводниковые нанотрубки с очень малой шириной запрещенной зоны, в противном случае имеем нанотрубки умеренной проводимости.

Дефекты

Как и в любом материале, существование кристаллографических дефектов сказывается на свойствах углеродных нанотрубок. Дефекты могут возникать в виде атомных вакансий. Высокие уровни таких дефектов приводят к снижению прочности на растяжение до 85%. Другая форма дефекта нанотрубки, камень Уэльса, создает пятиугольник и пары семиугольников перестройкой связей, что приводит к

образованию звеньев и лимитирует прочность нанотрубок в целом.

Кристаллографические дефекты также влияют на электрические свойства нанотрубок. Дефекты в трубках, обладающих металлическими свойствами, могут привести к превращению окружающей области в полупроводниковую.

Кристаллографические дефекты сильно влияют также на тепловые свойства нанотрубки. Такие дефекты приводят к рассеиванию фононов, что увеличивает скорость их релаксации, уменьшает длину свободного пробега и снижает теплопроводность нанотрубок.

Токсичность

Определение токсичности углеродных нанотрубок является одним из наиболее актуальных вопросов в области нанотехнологий. К сожалению, такие исследования только начались.

Однако, имеющиеся данные ясно показывают, что при некоторых условиях, нанотрубки могут пересекать мембраны природных человеческих барьеров. Предполагается, что если они достигнут органов, то могут вызывать воспалительные и фиброзные реакции.

Исследование под руководством Александры Портер из Университета Кембриджа показывает, что УНТ могут попасть в клетки человека и накапливаясь в цитоплазме вызывать гибель клеток.

5.4 Применение УНТ

Многообразие углеродных нанотрубок, широкий диапазон их свойств, значительные возможности модификации позволяют рассматривать углеродные наноматериалы как принципиально новое поколение материалов.

Одним из наиболее существенных направлений использования УНТ сегодня является создание композитов с их использованием. Известны композиты, включающие УНТ, на основе керамики, металлов, сплавов и полимеров. Причем последний случай считается наиболее перспективным. В настоящее время созданы композиты на основе термопластов и термоусадочных полимеров. Введение УНТ и УНВ придает полимерам необходимые функциональные свойства, что позволяет создавать материалы для авиации, космической промышленности и т.д.

Вторым важным направлением использования УНТ является создание полевых эмиттеров. Хотя сегодня освоено промышленное производство полевых эмиттеров из алмазов, благородных и тугоплавких металлов, поиск рациональных материалов для решения этой задачи продолжается. Комплекс свойств УНТ превосходно соответствует требованиям, предъявляемым к материалам для создания эмиттеров.

Разработаны подходы к созданию суперконденсаторов на основе НТ, которые по своим показателям в несколько раз превосходят традиционные электрические батареи и аккумуляторы.

Применение УНТ в электронике позволяет значительно уменьшить размер устройств и повысить их быстродействие, что определило появления нового направления в электронике – наноэлектроники.

Продолжение активных исследований в области получения и применения УНТ приводит к тому, что сфера их применения постоянно расширяется.

5.5 Методы получения УНТ

Электродуговой метод

Достаточно широкое распространение получил метод получения нанотрубок, использующий термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере He.

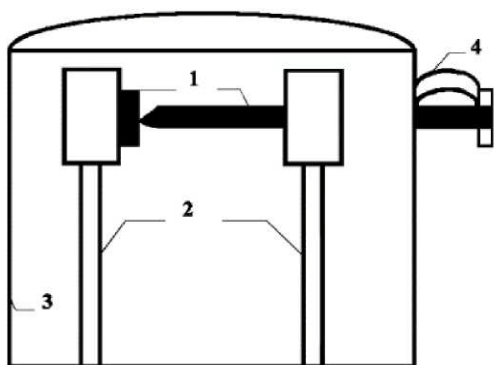


Рисунок 5.2 – Схема реализации электродугового метода получения УНТ

1-графитовые электроды; 2-охлаждаемая медная шина; 3-медный кожух, 4-пружины.

Рациональными параметрами реализации данной технологии являются: напряжение между анодом и катодом 20-25В; стабилизированный постоянный ток дуги 50-100А; межэлектродное расстояние 0,5-2 мм; давление газообразного He в реакторе 100-500 Торр. Часть продуктов распыления, содержащая графит, сажу и фуллерены осаждается на охлаждаемых стенках камеры, часть, содержащая графит и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), осаждается на поверхности катода.

Важным фактором, определяющим результативность процесса и качество получаемых УНМ, является давление He в реакционной камере. Так, для производства УНТ оптимальными являются значения давления около 500 Торр, а для производства фуллеренов 100-150 Торр.

Вторым важным фактором является ток дуги: максимальный выход НТ наблюдается при минимально

возможном токе дуги, необходимым для стабильного горения катодного депозита.

Для избежания растрескивания анода и его равномерного испарения необходимо эффективное охлаждение стенок камеры и электродов, что влияет на содержание НТ в катодном депозите. Использование автоматического устройства поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне способствует увеличению стабильности параметров дугового разряда и обогащению нанотрубками конечного продукта.

Лазерное распыление

Метод заключается в синтезировании углеродных НТ методом распыления графитовой мишени под воздействием импульсного лазерного излучения в атмосфере инертного газа (Не или Ar). Графитовая мишень находится в кварцевой трубке при температуре 1200°C, по которой течет буферный газ. Фокусирующей системой линз лазерный пучок сканирует поверхность графитовой мишени для обеспечения равномерного испарения материала мишени. Получающийся в результате лазерного испарения пар попадает в поток инертного газа и выносится из высокотемпературной области в низкотемпературную, где осаждается на охлаждаемой водой медной подложке.

Сажа, содержащая НТ, собирается с медной подложки, стенок кварцевой трубки и обратной стороны мишени. Также как и в дуговом методе получается несколько видов конечного материала.

В экспериментах, где в качестве мишени использовался чистый графит, получались МУНТ, которые имели длину до 300 нм и состояли из 4-24 графеновых цилиндров. Структура и концентрация таких УНТ в полученном материале главным образом определялись температурой. При 1200°C все наблюдаемые УНТ не содержали дефектов и имели шапочки на окончаниях. При понижении температуры синтеза до 900°C в

УНТ появлялись дефекты, число которых увеличивалось с дальнейшим понижением температуры, и при 200°C образование УНТ не наблюдалось.

При добавлении в мишень небольшого количества переходных металлов в продуктах конденсации наблюдались ОУНТ. Однако в процессе испарения мишень обогащалась металлом, и выход ОУНТ снижался. Для решения этой проблемы стали использовать две облучаемые одновременно мишени, одна из которых представлена чистым графитом, а вторая состоит из сплавов металлов.

Удельный выход УНТ в значительной мере зависит от вида катализатора. Так, например, высокий выход УНТ получается на катализаторах Ni, Co, смеси Ni и Co с другими элементами. Получаемые при этом ОУНТ имеют одинаковый диаметр и объединены в пучки диаметром 5-20 нм.

Смеси Ni/Pt и Co/Pt дают высокий выход УНТ, тогда как использование чистой платины приводит к низкому выходу ОУНТ. Смесь Co/Cu дает низкий выход ОУНТ, а использование чистой меди вообще не приводит к формированию ОУНТ.

Известен аналогичный метод получения УНМ, где вместо импульсного лазерного излучения использовалось сфокусированное солнечное излучение. Данный метод изначально применялся для получения фуллеренов, а после доработки для получения НТ.

Солнечный свет, попадая на плоское зеркало и отражаясь, формирует плоскопараллельный пучок, падающий на параболическое зеркало. При хорошей юстировке температура на композитной мишени, находящейся на специальной лодочке, достигает 3000К. Лодочка размещена внутри графитовой трубки, которая играет роль теплового экрана. Вся система помещена в камеру, заполненную инертным газом. В качестве катализаторов были опробованы различные металлы и их комбинации.

Электролитический синтез

Сущность метода заключается в получении УНТ при пропускании электрического тока между графитовыми электродами, находящимися в расплавленной ионной соли. Источником атомов углерода служит графитовый катод, который расходуется в процессе реакции. Анод представляет собой лодочку, сделанную из высокочистого графита и заполненную хлоридом лития. Лодочка нагревается до температуры плавления хлорида лития (600°C) на воздухе или в атмосфере инертного газа (аргона). В результате формируется широкий спектр наноматериалов.

Величина тока, протекающего между электродами, составляет 1-30 А. За время пропускания тока погруженная в расплав часть катода эродирует. По окончании процесса расплав электролита, содержащий частицы углерода, охлаждается до комнатной температуры. Для того чтобы выделить частицы углерода, получившиеся вследствие эрозии катода, соль растворялась в воде. Осадок из углеродных продуктов выделяется, растворяется в толуоле и диспергируется в ультразвуковой ванне.

Исследование продуктов электролитического синтеза с помощью ПЭМ позволяет выявить, что они состоят из закапсулированных частиц металла, лукович и углеродных НТ различной морфологии, включая спиральные и сильно изогнутые.

В зависимости от условий реализации технологии диаметр нанотрубок, образованных цилиндрическими графеновыми слоями, колеблется от 2 до 20 нм. Длина МУНТ достигает 5 мкм. Установлено, что оптимальные условия по току: 3-5 А. При более высоких значениях тока (10-30 А) образуются только закапсулированные частицы и аморфный углерод. При низких значениях тока (<1 А) образуется только аморфный углерод.

Конденсационный метод

В методе квазисвободной конденсации пара углеродный пар образуется в результате резистивного нагрева графитовой ленты и конденсируется на подложку из высокоупорядоченного пиролитического графита, охлаждаемую до температуры 30°C в вакууме 10-8 Торр. ПЭМ исследования полученных пленок толщиной 2-6 нм показывают, что они содержат углеродные НТ диаметром 1-7 нм, длиной до 200 нм, большинство из которых заканчивается сферическими окончаниями. Содержание НТ в осадке превышает 50%. Для многослойных НТ расстояние между образующими их графеновыми слоями составляет 0,34 нм. Трубки располагаются на подложке практически горизонтально.

Каталитическое разложение углеводородов (пиролиз)

По выбору исходных реагентов и способам реализации пиролиз имеет значительно большее количество вариантов реализации, предоставляет рычаги эффективного управления процессом и в максимальной мере подходит для организации крупномасштабного производства.

Суть данного метода заключается в каталитическом разложении углеродсодержащего реагента и формировании УНТ при помощи катализатора. Рациональные температуры проведения процесса пиролиза в каждом конкретном случае ограничены по двум соображениям: с одной стороны они должны быть достаточно высоки, для обеспечения достаточной скорости протекания реакций синтеза, с другой стороны – они должны быть ниже температуры начала некаталитического пиролиза, ведущего к образованию аморфного углерода и сажи. Пиролиз обычно реализуется при температурах не более 1000°C.

Выделяют несколько групп углеродсодержащих соединений, которые можно использовать для синтеза УНТ:

– оксид углерода, его смеси с водородом, а также неустойчивые субоксиды углерода;

- насыщенные (метан, этан, пропан и т.д.), ненасыщенные (этилен, пропилен и т.д.) и ароматические (бензол, нафталин и т.д.) углеводороды;
- кислородсодержащие соединения (метанол, этанол и т.д.);
- гетероатомные соединения, содержащие атомы N, S, Cl и т.д.

Отдельное место занимают фталоцианины железа, которые являются одновременно источником как углерода, так и металл-катализатора.

По экономическим соображениям в качестве исходного сырья для пиролиза обычно используют метан, ацетилен, бензол и монооксид углерода.

Пиролиз газов и паров классифицируют как процесс химического осаждения из газовой фазы, пиролиз водных растворов – как процесс гидротермального синтеза.

Каталитический пиролиз с участием газовой фазы может осуществляться по схемам:

- с летучим катализатором;
- с катализатором на подложке.

Летучие катализаторы могут быть введены в реакционную зону двумя способами:

- в виде паров (ферроцены, карбонилы и т.д.);
- путем распыла жидкостей (растворов соединений металлов в органических жидкостях) и их испарения непосредственно в реакционной зоне.

Процессы с катализатором на носителе наиболее многообразны. Существуют следующие способы подвода тепла в реакционную зону для их реализации:

- использование внешнего нагрева;
- плазменное активирование;
- активирование горячей нитью;
- лазерное и лучевое активирование;
- микроволновый или резистивный нагрев;

- неполное сжигание углеводородов;
- комбинированные способы.

Наибольшее распространение в реакторах каталитического синтеза УНТ получил внешний электрический нагрев.

Катализаторами синтеза УНТ служат Fe, Co, Ni. В качестве промоторов могут быть использованы: Mo, W, Cr (реже V, Mn, Pt, Pd).

В качестве носителей катализаторов используются:

- нелетучие оксиды и гидроксиды металлов (V, Ca, Al, La);
- твердые растворы, некоторые соли и минералы;
- молекулярные сита (цеолиты, силикагель, аэрогель, алюмогель, пористый Si, аморфный C).

Биметаллические сплавы позволяют получить в 10-100 раз больший выход ОУНТ, чем однофазные. Катализаторы на носителе могут быть свободными в виде островков, точек, полосок или находиться в матрице (порах) носителя. Роль подложки в общем случае сводится к следующему:

- получение частиц катализатора оптимального размера;
- равномерное распределение частиц катализатора;
- препятствие агрегированию (укрупнению) катализатора в процессе синтеза УНТ;
- обеспечение прочной связи между частицами катализатора и носителем;
- промотирующая роль в процессе пиролиза углеводородов.

Для получения катализаторов традиционно используются следующие методы:

- смешение порошков;
- напыление или электрохимическое осаждение металлов на подложку с последующим превращением сплошной пленки в совокупность островков наноразмеров;
- химическое осаждение из газовой фазы;
- окунание подложки в раствор;
- нанесение суспензии с частицами катализатора на подложку;

– метод ионного обмена и т.д.

Напыление катализатора производят электронными пучками, магнетронами или другими методами. Сначала получают плоские пленки, для формирования островков катализатора производят термический отжиг пленок. При этом формирование островков определяется различными коэффициентами линейного расширения материалов катализатора и подложки, а также действием сил поверхностного натяжения. Толщина напыленных пленок определяет размер кластеров катализатора, а последняя позволяет регулировать диаметр МУНТ и скорость их роста. Так, например, для никелевых катализаторов при очень тонких пленках установлено, что размер кластеров превышает изначальную толщину пленки в 1,5 раза. Для более толстых пленок размер кластеров многократно превосходит их начальную толщину. Так, в случае того же никеля, имеем следующее соотношение:

Начальная толщина пленки, нм	2	4	6	8
Диаметр кластеров, нм	80	160	240	400

Согласно сегодняшнему уровню представлений различают два механизма роста НТ: корневой и вершинный. Вершинный метод обычно определяет рост НТ на никелевых катализаторах – частица катализатора всегда остается на растущем кончике трубки и перемещается вместе с ним, в случае дробления катализатора получаем разветвленные НТ. Рост ОУНТ протекает по корневому механизму, согласно которому частица катализатора все время остается на поверхности носителя или подложки, при этом важную роль играет механизм взаимодействия материалов катализатора и подложки.

Рост МУНТ протекает с разветвлением, что бывает проявлением разновидности как корневого, так и вершинного механизма. Корневой и вершинный рост в ряде случаев протекают одновременно, что приводит к получению продуктов со смешанной морфологией.

Аппаратурное оформление реакторов

Большая часть существующих сегодня реакторов пиролизического синтеза УНМ представляют собой реакторы периодического действия. Процессы пиролиза с летучим катализатором проводят в инжекционных реакторах, которые бывают вертикального или горизонтального типа. При этом УНТ или УНВ осаждаются или на стенках реактора или в газовом объеме. Реакторы вертикального типа потенциально более предпочтительны для создания непрерывного производства. Такие реакторы используются немецкими компаниями «Шова Денко» и «Никиссо».

Процесс NiPCO заключается в диспропорционировании монооксида углерода на наноразмерных частицах железа, образующихся при разложении карбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Реакция протекает в потоке, что позволяет создавать на ее основе непрерывные процессы. Температуру в зоне реакции поддерживают на уровне 1000°C . Во избежание преждевременного разложения карбонила железа его подают под давлением порядка 10 атм по водоохлаждаемым трубам. Быстрое разложение достигается при перемешивании холодного потока карбонила с горячим потоком CO . Выход ОУНТ диаметром 0,7-1,1 нм при типовых параметрах реализации технологии составляет до 70%, остальное – нетрубчатые формы углерода. Повышение давления и температуры приводит к снижению диаметра ОУНТ, добавление небольших количеств метана увеличивает выход НТ.

Требуемый уровень давления процесса, токсичность CO и пожароопасность катализатора в некоторой мере затрудняют использование процесса. Принципиальная схема установки для реализации процесса NiPCO представлена на рисунке 5.3.

Более разнообразна аппаратура для реализации процессов с катализатором на носителе.

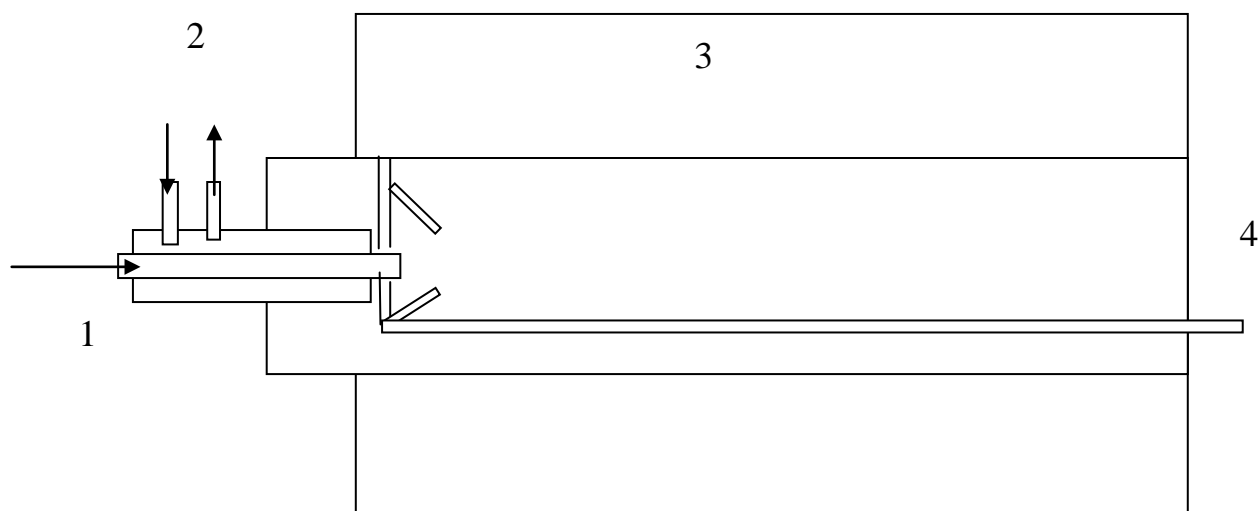


Рисунок 5.3 – Схема установки для синтеза углеродных НТ по методу NiPCO (1 – патрубок для подачи холодного СО и $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 2 – патрубок для ввода и вывода хладагента, 3 – печь, 4 – патрубок подачи холодного СО)

Они могут реализовываться в неподвижном, перемешиваемом, фильтрующем, кипящем и взвешенном слоях. Реакторы с неподвижным слоем бывают двух видов: с обогреваемыми и холодными стенками. В первом случае реактор представляет собой обечайку с прогреваемыми стенками, внутри которой расположена лодочка с катализатором на носителе, через которую прокачивается газообразная среда, включающая углеродсодержащий материал.

В реакторе с холодными стенками подвод тепловой энергии, необходимой для реализации процесса, происходит при нагреве подложки (например, при пропускании электрического тока). Все процессы с неподвижным катализатором малопродуктивны и используются в лабораторных, реже в полупромышленных реакторах. Схема лабораторной установки для производства УНТ торговой марки «Туанит» с неподвижным слоем катализатора представлена на рисунке 5.4 (авторами данной работы предложена схема АСУ ТП для управления работой реактора такого типа, которая также приведена на этом рисунке).

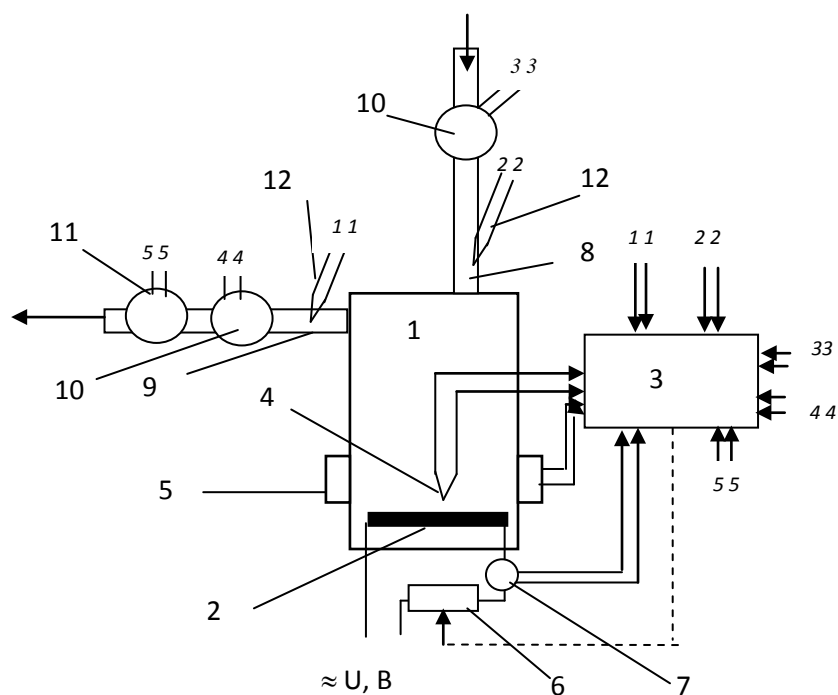


Рисунок 5.4 – Структурная схема системы диагностики тепловой работы реактора УНМ (1 – реактор; 2 – электрический нагреватель; 3 – контроллер; 4 – термопара в реакционной зоне; 5 – датчики диэлектрической проницаемости реакционного пространства; 6 – реостат для управления тепловой мощностью, выделяемой на нагревателе реактора; 7 – прибор для замера мощности, потребляемой нагревателем; 8 – патрубок подвода углеводорода; 9 – патрубок отвода газообразных продуктов; 10 – расходомеры; 11 – газоанализатор; 12 – термопары; 1-1, 2-2, 3-3, 4-4, 5-5 – сигналы от соответствующих чувствительных элементов)

Сущность работы реакторов фильтрующего слоя заключается в том, что катализатор уложен на пористое ложное днище, через которое снизу вверх прокачивается газообразная среда. Производительность таких реакторов выше, чем в случае неподвижного слоя, но на их рабочие параметры накладываются некоторые гидродинамические ограничения.

Схема производства УНТ при подвижном носителе может реализовываться в нескольких вариантах: падающий, восходящий, кипящий, фонтанирующий и виброоживленный слой. Так, американская компания «Хайперин Кетелисиз» использует реактор с внутренним диаметром 0,3 м, высотой

реакционной зоны 10 м и общей высотой 20 м. Компания специализируется на производстве МУНТ диаметром 10нм под фирменным названием FIBRILL.

Реакторы с псевдооживленным слоем используются для реализации процесса CoMoCAT (South West Nanotechnologies, Inc), а также для пиролиза углеводородов компаниями Франции, Англии, КНР. Принципиальная схема установки для реализации процесса CoMoCAT представлена на рисунке 5.5

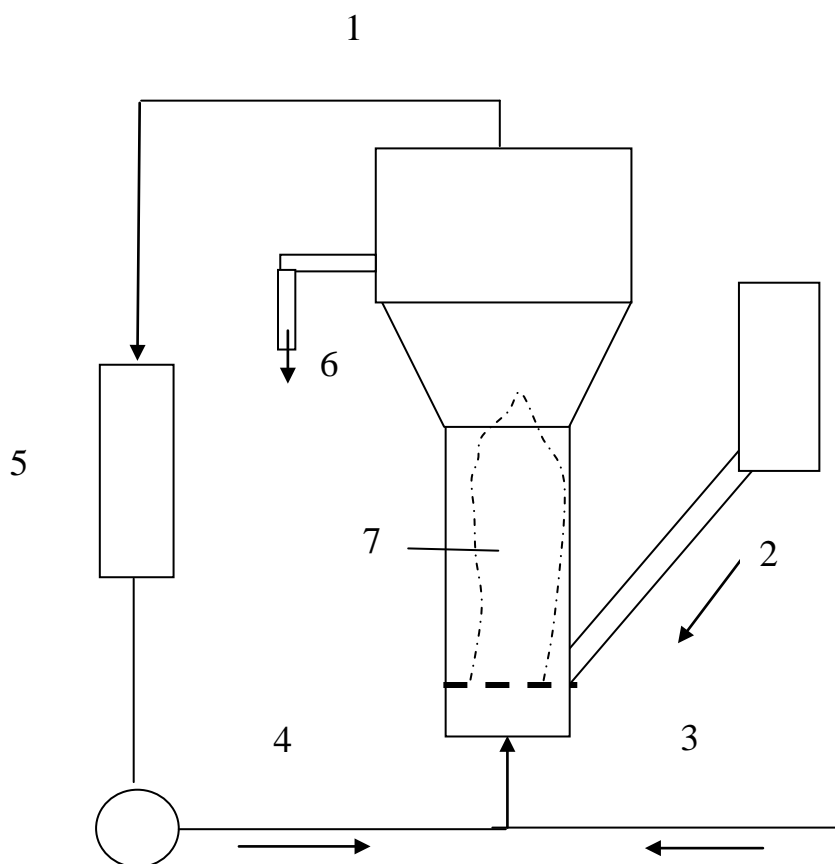


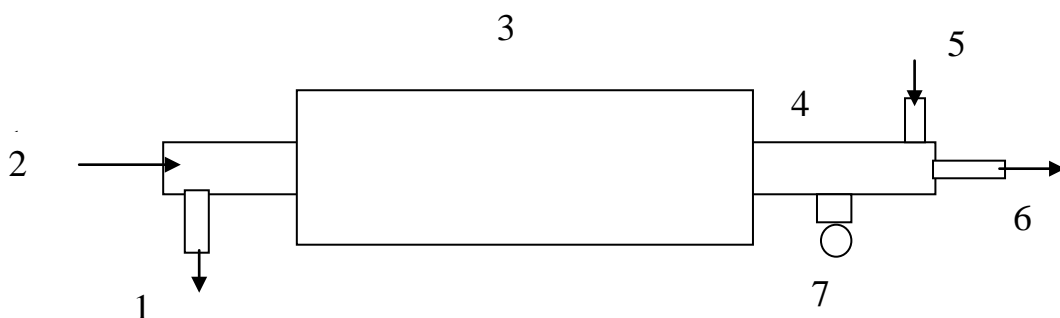
Рисунок 5.5 – Схема реактора для реализации процесса CoMoCAT (1 – вывод реакционных газов, 2 – ввод катализатора, 3 – линия подвода свежего CO, 4 – линия подачи рециркулирующего CO, 5 – ловушка для CO₂, 6 – патрубок для вывода продукта, 7 – псевдооживленный слой катализатора)

Процесс CoMoCAT основан на диспропорционировании СО на порошкообразном кобальт-молибденовом катализаторе в реакторе псевдооживленного слоя. Для успешного функционирования установки необходимо, чтобы степень разложения СО в реакционной зоне была минимальна, поэтому после улавливания из газов, покидающих установку, СО₂ осуществляется их рециркуляция. Для этого процесса снижение температуры в реакционной зоне сопровождается уменьшением диаметра образующихся ОУНТ: от 1,2 нм при 950°С до 0,8 нм при 750°С. Отмывка от катализатора производится с использованием фтористоводородной кислоты.

Пилотная установка производства УНТ с виброоживленным слоем создана в институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН. Главный недостаток реакторов с виброоживленным слоем заключается в сложности организации противоточного движения фаз, что ограничивает эффективность использования катализатора и производительность установки. Для создания реактора непрерывного действия с использованием схемы виброоживленного слоя используют горизонтальные реакторы. Примером может служить установка, разработанная в РХТУ им.Д.И. Менделеева. При диаметре цилиндрической обечайки реактора 60 мм, длине 1000 мм и использовании метана в качестве углеродсодержащего сырья производительность реактора составляет 7 г/ч по НТ и до 15 г/ч по НВ (рисунок 5.6).

Известны похожие схемы горизонтальных реакторов, в которых усиление массообмена достигается за счет вращения реактора.

Ни один из способов получения УНТ не позволяет выделить их в чистом виде. Примесями к УНТ могут быть аморфный углерод, частицы катализатора и т.д.



1- вывод конечного продукта, 2 – подвод исходного углеродсодержащего газа, 3 – электрическая печь, 4 – реактор, 5 – подвод катализатора, 6 – отвод отработанных газов, 7 – вибропривод)

Рисунок 5.6 – Реактор пиролиза углеводородов в псевдооживленном слое

Существует три группы методов очистки УНТ:

1. Разрушающие
2. Неразрушающие
3. Комбинированные

Разрушающие методы основаны на химических реакциях (восстановительных или окислительных) и различной реакционной способности различных форм углерода. Для окисления используют растворы окислителей, либо газообразные реагенты, для восстановления – водород. Методы позволяют выделять УНТ высокой чистоты, однако их использование сопряжено с некоторой потерей трубок.

Неразрушающие методы включают селективное осаждение, флокуляцию, микрофльтрацию, селективное осаждение и т.д. Эти методы, как правило, малопродуктивны и недостаточное эффективны по степени очистки УНТ.

Основная масса катализатора и его носителя удаляется в результате отмывки в серной или азотной кислотах, либо в их смеси. Если носителем катализатора являются кварц, силикагель

или цеолиты, для его удаления применяют фтористоводородную кислоту или растворы щелочей.

Аморфный углерод удаляется при помощи восстановления или окисления. Для восстановления используют водород с температурой не ниже 700°C. Для окисления используют воздух, кислород, озон, диоксид углерода или водные растворы окислителей. Окисление на воздухе начинает протекать при температуре 450°C. При этом часть УНТ окисляется полностью, что способствует раскрытию остальных трубок и позволяет произвести доудаление частиц катализатора, которые не удалось вывести при первичной обработке кислотой.

При очистке УНТ существует опасность полного уничтожения полученных материалов при длительном кипячении в азотной кислоте, а длительное окисления газами может привести к интенсивному развитию пористости НТ.

Отделение ОУНТ от примесей других форм углерода может быть произведено по методу ультразвукового диспергирования в растворе метилметакрилата или в растворе монохлорбензола с последующей фильтрацией.

5.6 Производство углеродных НТ в системах комплексной термической переработки угля

Итак, сырьем, необходимым для производства УНТ, являются углеродсодержащие материалы: углерод, монооксид углерода, углеводороды из различных гомологических рядов, кислородсодержащие соединения углерода и т.д. Как было указано выше, наиболее управляемыми и пригодными для массового производства УНТ являются методы каталитического синтеза.

По экономическим соображениям, обычно в качестве сырья для каталитического синтеза УНТ используют монооксид углерода, метан, ацетилен и бензол. Причем себестоимость

конечного продукта в значительной мере зависит от цены и доступности исходного углеродсодержащего сырья.

В связи с этим рациональным является организация производства УНТ с схемах комплексной переработки твердых топлив, в которых полупродукты переработки могут быть использованы для синтеза наноматериалов.

Ряд схем комплексной переработки твердых топлив, включающих синтез УНТ представлен на рисунках 5.7-5.8.

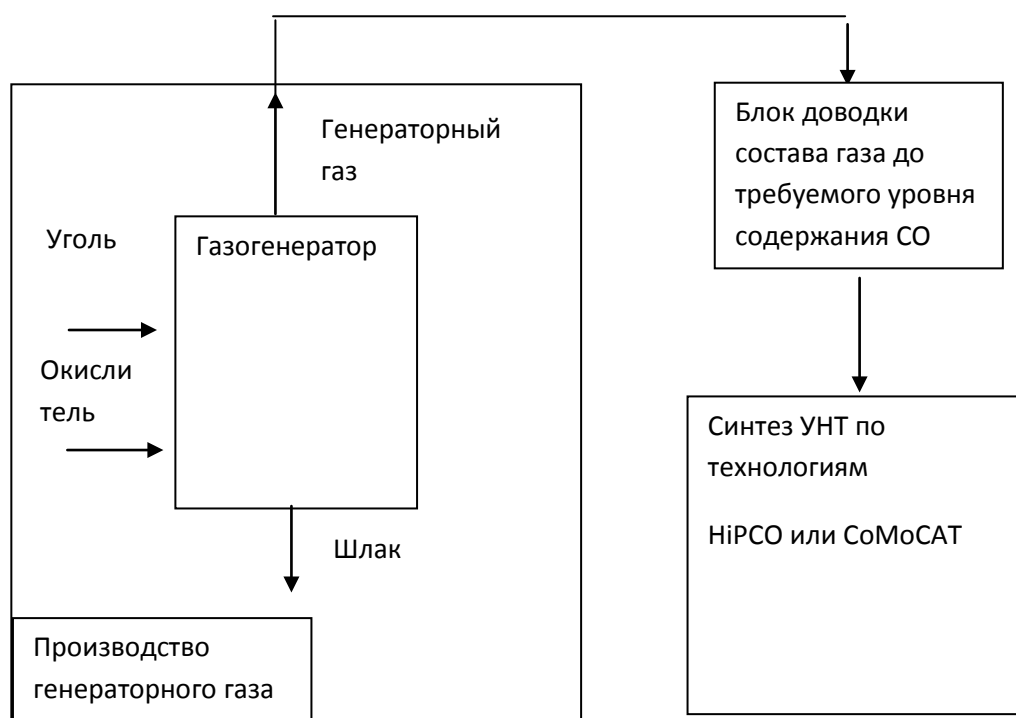


Рисунок 5.7 – Схема производства УНТ путем разложения монооксида углерода в схемах комплексной переработки твердых топлив

В случае синтеза УНТ по технологиям NiPCO или CoMoCAT соответствующие реакторы должны быть снабжены в качестве исходного сырья газом с заданным содержанием СО (и возможно H_2). Тогда имеем следующую схему взаимодействия модулей в системе комплексной переработки твердого топлива: в газогенераторе газифицируется твердое топливо и часть

полученного генераторного газа отбирается для последующего производства УНТ, при этом сначала доводим состав исходного

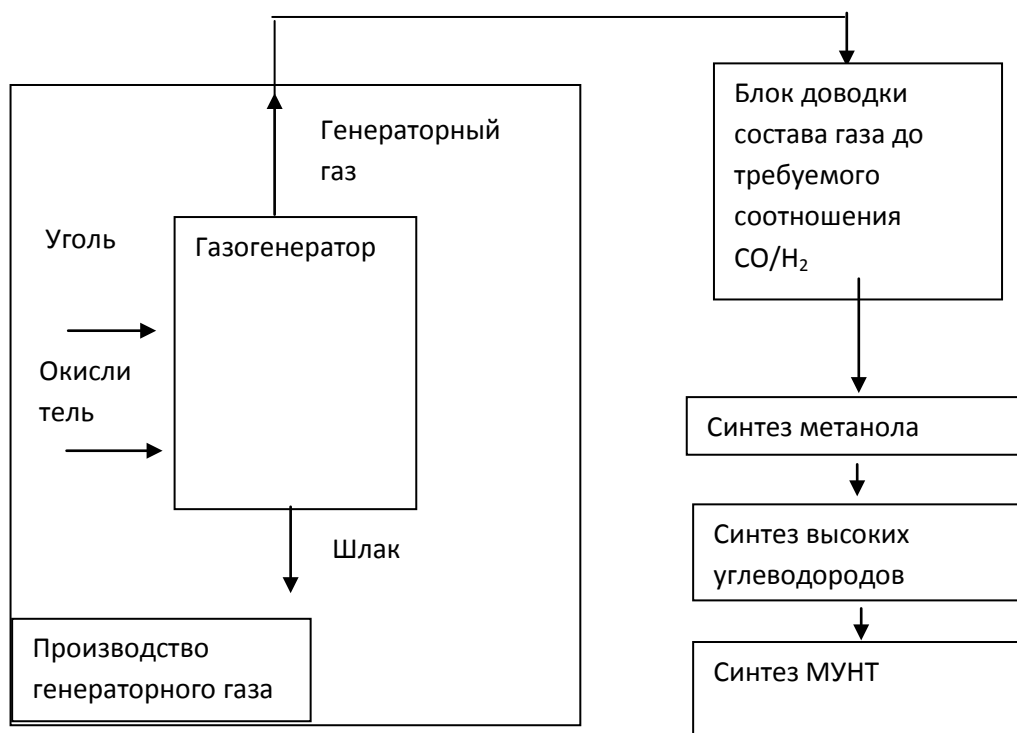


Рисунок 5.8 – Схема производства МУНТ из высоких углеводородов в схемах комплексной переработки твердых топлив

генераторного газа до требуемой кондиции путем отмывки CO₂, удаления влаги, удаления водорода (в случае необходимости) путем пропускания газа через мембранные фильтры, а затем доведенный газовый поток передаем в реакторы синтеза УНТ, работа которых описана ранее в данной главе.

Другая схема комплексной переработки твердых топлив с синтезом УНТ предполагает получение и использование для синтеза наноматериалов высоких углеводородов, что по мнению ряда исследователей позволяет получать МУНТ с особыми свойствами. В этом случае часть продуктов газификации от газогенератора передается в блок доводки до соотношения

$H_2/CO=2-2,1$, далее газ с оптимизированным составом в качестве исходного сырья используется в схеме синтеза метанола, полученный метанол в специальных реакторах конвертируется в высокие углеводороды или другие химические продукты, а часть последних используются для синтеза МУНТ в соответствующих реакторах.

Глава 6
РАСЧЕТЫ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ТОПЛИВ

6.1 Общие подходы к построению материальных балансов

Материальный баланс природного или технологического процесса отражает фундаментальный закон сохранения массы и представляет собой перечень статей, указывающих ввод (приходная статья) и вывод (расходная статья) различных веществ в процесс с указанием количественных характеристик (массовый или объемный расход и т.д.).

Материальный баланс процесса периодического действия

Для процесса периодического действия строится, как правило, итоговый материальный баланс, который представляют в следующем виде:

Приход		Расход	
Наименование материалов или веществ	Масса, кг	Наименование материалов или веществ	Масса, кг
A	a	G	g
B	b	F	f
C	c	H	h
D	d	I	i
E	e		

Причем, в качестве масс веществ можно использовать полные массы за период хода процесса. Возможен также вариант, когда в качестве массы основного вещества (обычно наиболее важного

конечного продукта) берут единицу массы, как правило, один килограмм, а для остальных веществ приходных и расходных статей баланса берутся массы, отнесенные к 1кг основного вещества.

Материальный баланс считается составленным верно, если массы веществ, входящих и выходящих из процесса равны между собой в пределах заданной погрешности:

$$\Delta_{\text{пред}} = \frac{(a + b + c + d + e) - (g + f + h + i)}{(a + b + c + d + e)} \cdot 100\% ,$$

где $\Delta_{\text{пред}}$ – предельно допустимая невязка материального баланса, %.

Обычно величину $\Delta_{\text{пред}}$ принимают на уровне 0,5%, хотя в случае работы с особо точными технологиями, возможно установление более низкого значения невязки баланса.

Как правило, построение материального баланса производится для проверки правильности расчета технологического процесса. Его выполнение с заданной точностью является необходимым условием точности расчета процесса.

Материальный баланс непрерывного процесса

Для установившегося непрерывного процесса имеет место понятие динамического материального баланса. В этом случае количественной характеристикой может служить расход веществ кг/с, либо по аналогии с процессами периодического действия баланс может быть построен относительно 1 кг основного вещества.

Зачастую в технологических картах количества газообразных веществ, участвующих в процессе, задаются в объемном выражении: м³ или (м³/с). Для их перевода в массовое выражение используем известные зависимости:

$$m = V_{об} \cdot \rho \text{ и } G = V \cdot \rho ,$$

где m, G – масса и массовый расход соответственно, кг, кг/с;
 $V_{об}, V$ – объем и объемный расход соответственно, м³, м³/с;
 ρ – плотность газообразной среды, кг/м³.

При реализации пересчета объемных расходов на массовые необходимо иметь в виду, что если объем и объемный расход взяты при нормальных физических условиях (н.ф.у.), то для перемножения с ними должна быть взята плотность среды при н.ф.у. Если же эти величины взяты при действительных физических условиях (д.ф.у.), то плотность также берется при д.ф.у.

Для газообразных сред в большинстве случаев с небольшой погрешностью справедливо использование законов идеального газа (кроме случаев особо низких температур, приближенных к криогенной области, и крайне высоких давлений – десятков МПа). Таким образом, объемы, объемные расходы и плотности газообразных сред при н.ф.у. и д.ф.у. связаны между собой следующим образом.

$$V_{об}^{д.ф.у.} = V_{об}^{н.ф.у.} \cdot \frac{273+t}{273} \cdot \frac{101,3}{B+P},$$

$$V^{д.ф.у.} = V^{н.ф.у.} \cdot \frac{273+t}{273} \cdot \frac{101,3}{B+P},$$

$$\rho^{д.ф.у.} = \rho^{н.ф.у.} \cdot \frac{273}{273+t} \cdot \frac{B+P}{101,3},$$

где t – действительная температура газообразной среды, °С;
 B – текущее барометрическое давление в регионе, где реализуется процесс, Па;
 P – действительное избыточное давление газообразной среды, Па.

6.2 Общие подходы к построению тепловых балансов

По аналогии с материальными балансами для описания энергетической стороны изучаемых процессов используются тепловые балансы, которые отражают выполнение закона сохранения энергии в виде следующего условия: количество энергии введенной в процесс (в виде тепловой, химической и других видов энергии), равно количеству энергии, выведенной из процесса (или используемой в нем).

Различают тепловые балансы процессов периодического и непрерывного действия. Для процессов периодического действия можно строить баланс, используя полные количества энергии, введенные и выведенные в течение процесса (Дж). Возможно использование количеств энергии, отнесенных к единице массы основного продукта (Дж/кг).

Для процессов непрерывного действия справедливо понятие моментального теплового баланса, статьи которого могут быть выражены либо в единицах мощности (Вт), либо отнесены к единице основного продукта (Дж/кг).

Типовые статьи теплового баланса:

– *физическая теплота входящих или выходящих веществ:*

$$Q_{\text{общ}} = m \cdot c_m(t) \cdot t, \quad Q_{\text{общ}} = V_{\text{об}} \cdot c_{\text{об}}(t) \cdot t;$$

$$Q = G \cdot c_m(t) \cdot t, \quad Q = V \cdot c_{\text{об}}(t) \cdot t,$$

где $Q_{\text{общ}}$, Q – поступающее или выводимое с физической теплотой веществ количество энергии, в общем выражении и в единицах мощности соответственно, Дж, Вт;

c_m , $c_{\text{об}}$ – массовая и объемная удельные теплоемкости веществ соответственно, Дж/(кг·К), Дж/(м³·К).

В общем случае теплоемкости веществ являются функциями температуры. Для нахождения их значений можно воспользоваться табличными справочными данными, либо функциональными зависимостями из справочной литературы. Причем более доступными являются табличные данные. Для автоматизации расчетов соответствующие функциональные зависимости могут быть получены исследователем самостоятельно. Удобным инструментом для решения этой задачи являются пакеты для инженерных расчетов, например, MathCAD.

– *химическая энергия веществ*. В топливных технологиях для характеристики запаса химической энергии веществ, как правило, используют теплоту сгорания

для газообразных веществ:

$$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 0,01 \cdot (Q_{\text{CO}} \cdot \% \text{CO} + Q_{\text{H}_2} \cdot \% \text{H}_2 + Q_{\text{CH}_4} \cdot \% \text{CH}_4 + Q_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \% \text{H}_2\text{S} + \sum_{i=1}^n (Q_{\text{C}_m\text{H}_n} \cdot \% \text{C}_m\text{H}_n)),$$

где Q_{CO} , Q_{H_2} , Q_{CH_4} , $Q_{\text{H}_2\text{S}}$, $Q_{\text{C}_m\text{H}_n}$ – теплоты сгорания газовых компонентов, Дж/м³;

$\% \text{CO}$, $\% \text{H}_2$, $\% \text{CH}_4$, $\% \text{H}_2\text{S}$, $\% \text{C}_m\text{H}_n$ – процентное содержание газовых компонентов в газовой смеси, %;

для твердых и жидких веществ:

$$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 340 \cdot \text{C}^{\text{P}} + 1030 \cdot \text{H}^{\text{P}} - 109 \cdot (\text{O}^{\text{P}} - \text{S}^{\text{P}}) - 25 \cdot \text{W}^{\text{P}},$$

где C^{P} , H^{P} , O^{P} , S^{P} , W^{P} – содержание углерода, водорода, кислорода, серы и влаги в элементарном рабочем составе топлива, %.

В ряде случаев возникает необходимость для описания энергетического состояния входных и выходных веществ использовать теплоту образования. Иногда для упрощения

формы представления теплового баланса вместо химической энергии входящих и выходящих веществ в приходной (для экзотермических реакций) или в расходной (для эндотермических реакций) статьях баланса фигурирует тепловой эффект реакции.

– *теплопотери реактора*

Для реакторов, имеющих в реакционном пространстве температуру выше температуры окружающей среды (для большинства реакторов имеем значительно более высокую температуру) часть тепла переходит через ограждение реактора в окружающую среду. Величина потока теплопотерь определяется температурным напором (разница температур внутри и снаружи реактора), геометрическими характеристиками реактора, геометрическими и теплофизическими характеристиками ограждения реактора. Методология определения величины теплопотерь рассмотрена в соответствующем подразделе данной главы. Обычно величина теплопотерь для современных реакторов не превышает нескольких процентов от расходной части теплового баланса (зачастую она не превышает одного процента).

6.3 Расчеты процессов газификации

Первым шагом решения задач такого рода является приведение исходного (заданного в литературе или сертификате) состава органического топлива к рабочему составу. Этот расчет выполняется при помощи специальных зависимостей, представленных в главе 1.

Расчет газогенераторной установки в целом обычно разделяют на две части:

– расчет выхода летучих из твердого топлива при его прогреве;

– определение параметров протекания процесса в зоне газификации.

Для определения конечного состава газа, покидающего установку, производят суммирование результатов расчетов зон газификации и возгонки летучих.

Определение выхода летучих газов

Для расчета принято, что при нагреве твердого топлива из него выделяются следующие летучие газы: H_2S , CH_4 , N_2 , CO_2 , H_2O . Их выход (m^3/kg) можно вычислить по следующим формулам:

$$V_{H_2S}^л = 0,007 \cdot k_s \cdot S^P;$$

$$V_{CH_4}^л = 0,056 \cdot H^P - 0,0035 \cdot k_s \cdot S^P;$$

$$V_{N_2}^л = 0,008 \cdot N^P;$$

$$V_{CO_2}^л = 0,007 \cdot O^P;$$

$$V_{H_2O}^л = 0,0124 \cdot W^P,$$

где k_s – коэффициент, который характеризует распределение серы между соединениями. Принимается равным 0,1-0,5.

Суммарный выход летучих на один килограмм топлива составляет (m^3/kg): $V_{л} = V_{H_2S}^л + V_{CH_4}^л + V_{N_2}^л + V_{CO_2}^л + V_{H_2O}^л$.

Доля нелетучего углерода, который остается после выделения летучих газов определяется по следующей зависимости:

$$C_{nr} = C^P - 0,375 \cdot O^P - 3 \cdot H^P - 0,1875 \cdot k_s \cdot S^P.$$

Для проверки точности расчетов зоны выделения летучих строится материальный баланс (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Материальный баланс зоны выделения летучих

Приходная часть	Масса, кг	Расходная часть	Масса, кг
- Масса твердого топлива - Масса горячих газов из зоны газификации	1 $V_{\text{газ}} \cdot \rho_{\text{газ}}$	Газ: - из зоны газификации - из зоны выделения летучих – коксовый остаток	$V_{\text{газ}} \cdot \rho_{\text{газ}}$ $V_{\text{л}} \cdot \rho_{\text{л}}$ $M_{\text{к}} = C_{\text{пр}}/100 + A^{\text{п}}/100$
Итого		Итого	

Поскольку масса горячих газов, поднимающаяся из зоны газификации и прогревающая за счет своего физического тепла твердое топливо в зоне возгонки летучих (в таблице эта масса обозначена как $V_{\text{газ}} \cdot \rho_{\text{газ}}$) присутствует в приходной и расходной частях баланса, исключаем эту составляющую из рассмотрения в обеих частях материального баланса.

Плотность простых веществ (газов) при н.ф.у. определяется как $\rho = \frac{M}{22,4}$, где M – молекулярная масса вещества, кг/кмоль, а

плотность газовых смесей определяется как

$$\rho = \frac{\chi_1 \cdot M_1 + \chi_2 \cdot M_2 + \dots + \chi_n \cdot M_n}{100 \cdot 22,4},$$

где M_1, M_2, \dots, M_n – молекулярные массы компонентов смеси, кг/кмоль; $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ – объемные доли соответствующих компонентов в смеси, %. То есть для определения плотности летучих используем следующую зависимость:

$$\rho_{\text{л}} = \frac{H_2S^{\text{л}} \cdot 34 + CH_4^{\text{л}} \cdot 16 + N_2^{\text{л}} \cdot 28 + CO_2^{\text{л}} \cdot 44 + H_2O^{\text{л}} \cdot 18}{22,4 \cdot 100}, \quad (6.2)$$

где $H_2S^{\text{л}}$, $CH_4^{\text{л}}$, $N_2^{\text{л}}$, $CO_2^{\text{л}}$, $H_2O^{\text{л}}$ – процентное содержание соответствующих компонентов в летучих, которое определяется как отношение объема соответствующего компонента к общему объему летучих:

$$\frac{V_{H_2S}^{\text{л}}}{V_{\text{л}}} \cdot 100; \quad \frac{V_{CH_4}^{\text{л}}}{V_{\text{л}}} \cdot 100; \quad \frac{V_{N_2}^{\text{л}}}{V_{\text{л}}} \cdot 100; \quad \frac{V_{CO_2}^{\text{л}}}{V_{\text{л}}} \cdot 100; \quad \frac{V_{H_2O}^{\text{л}}}{V_{\text{л}}} \cdot 100.$$

То есть масса приходной части составляет 1 кг. Если сумма масс расходных частей баланса: $V_{\text{л}} \cdot \rho_{\text{л}} + M_{\text{к}}$ менее, чем на 0,5% отличается от 1 кг, то расчет можно считать выполненным с достаточной точностью.

Построение материального баланса зоны газификации в технологии получения воздушного генераторного газа

Для начального рассмотрения выбрана технология получения воздушного генераторного газа, поскольку расчет процессов в зоне газификации в этом случае является наиболее простым.

Интегральную характеристику этого процесса можно представить с помощью следующего итогового химического уравнения: $C + \frac{1}{2} \cdot O_2 = CO$.

Будем конструировать материальный баланс относительно коксового остатка угля, полученного от 1 кг твердого топлива в зоне возгонки летучих. Предполагаем, что коксовый остаток состоит лишь из углерода и золы. Тогда коксовый остаток, соответствующий 1 кг исходного угля содержит $\frac{C_{\text{nr}}}{100}$ кг углерода

и $\frac{A^{\text{p}}}{100}$ кг золы.

Исходя из записанного химического уравнения для газификации соответствующего количества коксового остатка необходимо кислорода $V_{O_2} = \frac{C_{nr} \cdot 22,4}{100 \cdot 12 \cdot 2} \text{ м}^3$, или воздуха $V_{воз} = \frac{100}{k} \cdot V_{O_2} \text{ м}^3$, где k – коэффициент обогащения воздуха кислородом (показывает объемную долю кислорода в воздухе),%. Обычный атмосферный воздух содержит 21% кислорода и 79 % азота. При обогащении доля кислорода возрастает.

В результате газификации получаем газ, который состоит из монооксида углерода и азота, который полностью переходит в генераторный газ из воздуха. Общий объем газа составит:

$$V_{газ} = \frac{C_{nr} \cdot 22,4}{100 \cdot 12} + \frac{C_{nr} \cdot 22,4}{100 \cdot 12 \cdot 2} \cdot \frac{100-k}{k} \text{ м}^3 \text{ генераторного газа (первое}$$

слагаемое отвечает выходу монооксида углерода, второе азота).

То есть $V_{CO}^{газ} = \frac{C_{nr} \cdot 22,4}{100 \cdot 12}$ и $V_{N_2}^{газ} = \frac{C_{nr} \cdot 22,4}{100 \cdot 12 \cdot 2} \cdot \frac{100-k}{k}$.

При этом доля монооксида углерода составляет $CO^{газ} = \frac{2 \cdot k}{100+k} \cdot 100, \%$, а доля азота $N_2^{газ} = 100 - CO^{газ}, \%$.

Считая, что вся зола коксового остатка переходит в шлаки, можно построить материальный баланс зоны газификации следующим образом (таблица 6.2).

Таблица 6.2 – Материальный баланс зоны газификации

Приходная часть	Масса, кг	Расходная часть	Масса, кг
Коксовый остаток	$C_{nr}/100 + A^p/100$	Газ	$V_{газ} \cdot \rho_{газ}$
Воздух	$V_{воз} \cdot \rho_{воз}$	Шлаки	$A^p/100$
Итого		Итого	

Плотность генераторного газа $\rho_{газ}$ определяем с помощью зависимости типа (6.2). В результате сравнения сумм масс статей приходной и расходной частей баланса необходимо убедиться,

что различие между ними не превышает 0,5%, тогда результаты расчетов можно считать выполненными с достаточной точностью.

Общий материальный баланс газогенераторной установки, работающей по схеме воздушной газификации

Общий материальный баланс охватывает все зоны газогенераторной установки. Его приходные и расходные статьи приведены в таблице 6.3.

В случае если расчеты выполнены верно, массы всех компонентов приходной и расходной частей баланса должны отличаться не более, чем на 0,5 %.

Общий объем газов, которые будут получены при переработке 1 кг топлива, определяется как сумма объемов продуктов зоны газификации и зоны выделения летучих

$$V_{\Sigma} = V_{\text{газ}} + V_{\text{л}}.$$

Таблица 6.3 – Общий материальный баланс газогенераторной установки

Приходная часть	Масса, кг	Расходящаяся часть	Масса, кг
Уголь	1	Газ из зоны газификации	$V_{\text{газ}} \cdot \rho_{\text{газ}}$
Воздух	$V_{\text{воз}} \cdot \rho_{\text{воз}}$	Из зоны возгонки летучих	$V_{\text{л}} \cdot \rho_{\text{л}}$
		Шлаки	$\frac{A^p}{100}$
Итого		Итого	

При этом объем каждого из компонентов смеси определяется следующим образом:

$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CH}_4}^{\text{л}}; V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2}^{\text{л}}; V_{\text{H}_2\text{S}} = V_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{л}};$$

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{N}_2}^{\text{л}} + V_{\text{N}_2}^{\text{газ}}; V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{л}}; V_{\text{CO}} = V_{\text{CO}}^{\text{газ}}.$$

Процентная доля каждого из компонентов смеси определяется как отношение соответствующего объема компонента к объему смеси V_{Σ} , выраженное в процентах.

Плотность смеси ρ_{Σ} определяется по зависимости типа (6.2). В случае если расчеты выполнены верно должно также выполняться следующее соотношение: $V_{\text{газ}} \cdot \rho_{\text{газ}} + V_{\text{л}} \cdot \rho_{\text{л}} = V_{\Sigma} \cdot \rho_{\Sigma}$. Необходимо достичь такой точности расчетов, чтобы это соотношение выполнялось с точностью не менее 0,5%.

Построение общего теплового баланса газогенераторной установки на примере технологии воздушной газификации

Идея теплового баланса заключается в том, что количество энергии, которая поступает в любую систему, равняется количеству энергии, которая используется и распределяется в этой системе.

Приходная часть

В случае воздушной газификации, который анализируется, энергия поступает в газогенераторную установку с химической энергией твердого топлива, физическим теплом угля и физическим теплом дутья (в нашем случае воздуха). Рассмотрим отдельно эти статьи баланса. Он выполняется для 1 кг твердого топлива. Далее при использовании размерности кДж/кг имеется в виду, что количество энергии отнесено к 1 кг исходного твердого топлива.

Химическая энергия угля, кДж/кг

$$Q_{\text{уг}}^{\text{хим}} = 339 \cdot C^{\text{P}} + 1030 \cdot H^{\text{P}} - 109(O^{\text{P}} - S^{\text{P}}) - 25 \cdot W^{\text{P}}.$$

Физическое тепло угля, который поступает в установку,

$$Q_{\text{уг}}^{\text{физ}} = c_{\text{уг}} \cdot t_{\text{уг}}, \text{ кДж/кг}$$

где $t_{\text{уг}}$ – температура угля, который поступает в газогенераторную установку, °С;

$c_{\text{уг}}$ – теплоемкость угля при температуре $t_{\text{уг}}$, кДж/(кг·К).

Физическое тепло дутьевого агента, кДж/кг

$$Q_{\text{воз}}^{\text{физ}} = V_{\text{воз}} \cdot c_{\text{воз}} \cdot t_{\text{воз}},$$

где $t_{\text{воз}}$ – температура воздуха, который подается в установку, °С;

$c_{\text{воз}}$ – теплоемкость воздуха при температуре $t_{\text{воз}}$, кДж/(м³·К).

Теплоемкость воздуха в зависимости от температуры рассчитывается следующим образом:

$$c_{\text{пов}}^t = 0,21 \cdot c_{\text{O}_2}^t + 0,79 \cdot c_{\text{N}_2}^t,$$

где $c_{\text{O}_2}^t$, $c_{\text{N}_2}^t$ – теплоемкости кислорода и азота, взятые в справочной литературе в зависимости от температуры.

Расходная часть

Тепло выводится из газогенераторной установки следующим образом: с химической энергией генераторного газа, с физическим теплом генераторного газа, с физическим теплом шлаков и в виде теплопотерь реактора. Рассмотрим эти статьи баланса отдельно.

Химическая энергия генераторного газа, кДж/кг:

$$Q_{\text{газ}}^{\text{хим}} = (127 \cdot \text{CO} + 358 \cdot \text{CH}_4) \cdot V_{\Sigma},$$

где CO и CH₄ – содержимое соответствующих компонентов в конечном составе воздушного генераторного газа, %.

Физическая энергия генераторного газа, кДж/кг:

$$Q_{\text{газ}}^{\text{физ}} = V_{\Sigma} \cdot c_{\Sigma}^t \cdot t_{\Sigma},$$

где t_{Σ} – температура газа, который покидает установку, °С;

c_{Σ}^t – теплоемкость генераторного газа при температуре t_{Σ} , кДж/(м³·К).

Теплоемкость газа в зависимости от температуры рассчитывается следующим образом:

$$c_{\Sigma}^t = \frac{CO}{100} \cdot c_{CO}^t + \frac{N_2}{100} \cdot c_{N_2}^t + \frac{CO_2}{100} \cdot c_{CO_2}^t + \frac{H_2O}{100} \cdot c_{H_2O}^t + \frac{CH_4}{100} \cdot c_{CH_4}^t + \frac{H_2S}{100} \cdot c_{H_2S}^t, \quad (6.3)$$

где $c_{CO}^t, c_{N_2}^t, c_{CO_2}^t, c_{H_2O}^t, c_{CH_4}^t, c_{H_2S}^t$ – теплоемкости соответствующих компонентов, взятые в справочной литературе в зависимости от температуры, Дж/(м³·К).

CO, CH₄, H₂O, CO₂, N₂, H₂S – содержание соответствующих компонентов в генераторном газе, %.

Физическое тепло шлаков, кДж/кг:

$$Q_{\text{шлак}}^{\text{физ}} = \frac{A^p}{100} \cdot c_{\text{шлак}} \cdot t_{\text{шлак}},$$

где $t_{\text{шлак}}$ – температура шлаков, которые удаляются из газогенераторной установки, °С;

$c_{\text{шлак}}$ – теплоемкость шлаков при температуре $t_{\text{шлак}}$, кДж/(кг·К).

Подходы к определению теплотерь реактора рассмотрены в данной главе далее.

Поскольку суммарная энергия приходной и расходной частей равняются друг другу, то концепцию теплового баланса часто используют для определения температуры генераторного газа, который покидает установку.

Для этого выводим следующую зависимость:

$$t_{\Sigma} = \frac{Q_{\text{уг}}^{\text{хим}} + Q_{\text{уг}}^{\text{физ}} + Q_{\text{пов}}^{\text{физ}} - Q_{\text{газ}}^{\text{хим}} - Q_{\text{шлак}}^{\text{физ}}}{V_{\text{газ}} \cdot c_{\Sigma}}. \quad (6.4)$$

Расчеты по этой зависимости носят итерационный характер. Сначала задаемся температурой генераторного газа,

рассчитываем его теплоемкость по зависимости (6.3) при заданной температуре. Далее рассчитываем температуру газа по формуле (6.4) и сравниваем полученное значение с принятым. В случае совпадения с погрешностью, которая не превышает 5°C считаем расчет завершенным. Если же ошибка превышает 5°C , повторяем итерационную процедуру. Для полученной по формуле (6.4) температуры заново рассчитываем теплоемкость и определяем по этой же формуле новое значение температуры газа, сравниваем с предыдущим значением и так далее до тех пор, пока различие между двумя значениями не будет меньше заданного допустимого расхождения.

Для расчетов процессов в зоне газификации при получении других генераторных газов (водяного, смешанного, парокислородного) применяются более сложные методики расчета.

Методика расчета газификации, позволяющая учесть влияние давления газообразной среды на показатели процесса

Такой метод является универсальным и позволяет рассчитывать процессы в зоне газификации для любой технологии, в том числе и для процессов, протекающих под значительным давлением, например, парокислородного процесса газификации.

Уступая математическим моделям на основе дифференциального описания процессов в точности и полноте предоставляемой информации, предложенный метод выигрывает в относительной простоте, большой скорости вычислений и при этом удовлетворяет требованиям, предъявляемым к инженерным расчетам.

Его суть заключается в том, что все многообразные процессы, протекающие в окислительной и восстановительной зонах, заменяются суммарным балансовым уравнением вида:

$$C + x \cdot O_2 + x \cdot \left(\frac{1-k}{k} \right) \cdot N_2 + y \cdot H_2O =$$

$$= a \cdot CO + b \cdot H_2 + c \cdot CH_4 + d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + x \cdot \left(\frac{1-k}{k} \right) \cdot N_2,$$

где x, y – расход кислорода и водяного пара на газификацию 1 кмоль углерода, кмоль/кмоль; k – степень обогащения воздушной части дутья кислородом; a, b, c, d, e – выход соответствующих газов при газификации, кмоль/кмоль.

Величины x, y, k , характеризующие дутье, задаются в качестве исходных данных, а a, b, c, d, e – являются искомыми.

Для решения поставленной задачи составляем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 1. a + c + d = 1 \\ 2. a + 2 \cdot d + e = 2 \cdot x + y \\ 3. b + 2 \cdot c + e = y \\ 4. \frac{d \cdot b}{a \cdot e} = k_{p_1} \\ 5. \frac{a^2 \cdot b^2}{c \cdot d} \cdot \frac{P_{\text{общ}}^2}{\sum V_{\text{пр}}^2} = k_{p_2}, \end{cases}$$

где уравнения (1), (2), (3) – являются балансовыми уравнениями по C, O_2, H_2 соответственно;

уравнение (4) – выражение константы равновесия для реакции водяного газа $CO + H_2O = CO_2 + H_2$;

уравнение (5) – выражение константы равновесия для реакции $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$.

Решив приведенную выше систему уравнений, определяем объемный состав продуктов газификации, их теплоту сгорания, выход газов с 1 кг угля, расходные коэффициенты по пару, сжатому воздуху, кислороду.

При сопоставлении результатов, полученных с помощью этого метода, с практическими данными, приведенными в

работах Гинзбурга Д.Б. и Дешалита Г.И., установлено их совпадение с абсолютной погрешностью до пяти процентов. Эти результаты также согласуются с данными, полученными при помощи других расчетных методов. Например, для парокислородной газификации кокса был произведен расчет состава очищенного генераторного газа по методу Гинзбурга Д.Б. [12] и при помощи рассматриваемого в данной работе способа. Условия для расчета: давление дутья 20 атм, соотношение $H_2O:O_2 = 85:15$. Результаты сведены в таблице 6.4.

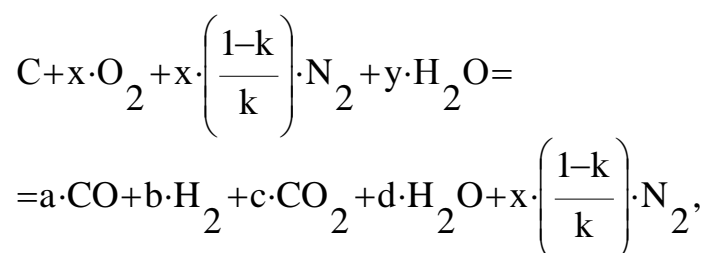
Таблица 6.4 – Сравнение результатов расчета по разным методам

Компоненты неочищенного газа	Метод Гинзбурга Д.Б.	Метод, предлагаемый в данной работе
H_2 , %	21,5	20,1
CO , %	15,8	17,22
CH_4 , %	11,8	11,25
CO_2 , %	26,8	23,57
H_2O_2 %	24,1	27,37

Упрощенная универсальная методика расчета газификации

Анализ зарубежного опыта использования газогенераторов в малой энергетике показывает, что зачастую использование высокого давления процесса, повышая калорийность генераторного газа, приводит к значительному росту капитальных вложений на сооружение установки (стоимость компрессоров, создающих высокие давления, может значительно превысить стоимость других элементов установки). Поэтому на практике в рамках малой энергетике используются установки, работающие под давлением, приближенным к атмосферному.

Ниже представлена более простая методика, не учитывающая реакцию $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, которая позволяет рассчитать процесс получения смешанного генераторного газа в условиях малой энергетики (без значительного избыточного давления дутья, и соответственно без учета появления метана в продуктах газификации, которым при малой величине давления газификации можно пренебречь). Основой является упрощенное представление процесса газификации в виде суммарного уравнения следующего вида:



где x, y – расход кислорода и водяного пара на газификацию 1 кмоль углерода, кмоль/кмоль;

k – степень обогащения воздушной части дутья кислородом;

a, b, c, d, e – выход соответствующих газов при газификации, кмоль/кмоль углерода.

Величины x, y, k , характеризующие дутье, задаются в качестве исходных данных, а a, b, c, d, e – являются искомыми.

Для решения поставленной задачи составляем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 1. a + c = 1 \\ 2. a + 2 \cdot c + d = 2 \cdot x + y \\ 3. b + d = y \\ 4. \frac{b \cdot c}{a \cdot d} = k_{p_1}, \end{cases}$$

где уравнения (1), (2), (3) – являются балансовыми уравнениями по C, O₂, H₂ соответственно;

уравнение (4) – выражение константы равновесия для реакции водяного газа $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Решив приведенную выше систему уравнений, определяем объемный состав продуктов газификации, их теплоту сгорания, выход газов с 1 кг угля, расходные коэффициенты по пару, сжатому воздуху, кислороду.

Для проведения необходимых вычислений необходимо уметь находить константу равновесия реакции водяного газа в зависимости от температуры. Для этой цели удобно использовать простую расчетную зависимость вида $\lg K_p = A/T + B$, а не сложные полиномиальные уравнения или справочные данные, которые зачастую противоречат друг другу. Как следует из термодинамических исследований, зависимость константы равновесия реакции водяного газа можно представить как:

$$\lg K_p = \frac{2162}{T} - 2,20.$$

Для исследования влияния температуры на процессы газификации произведем расчет состава генераторного газа в диапазоне температур от 727°C до 1127°C с шагом 100°C для следующих исходных данных:

– газифицируемый материал (коксовый остаток угля) следующего состава:

$$C^P = 65\%, A^P = 35\%;$$

– расходный коэффициент по кислороду 0,35 кмоль/(кмоль C);

– расходный коэффициент по пару 0,35 кмоль/(кмоль C).

Результаты расчетов сведем в таблицу 6.5.

Таблица 6.5 – Варианты газификации твердого топлива в зависимости от температуры

Показатели	Температура процесса, °С				
	727	827	927	1027	1127
Кр	0,78	0,5	0,34	0,25	0,19
Состав					
газа, %:CO	36,14	36,4	36,52	36,06	36,4
H ₂	12,55	12,28	12,17	12,62	12,28
CO ₂	1,31	1,05	0,94	1,39	1,05
H ₂ O	0,56	0,082	0,94	0,49	0,82
N ₂	49,44	49,45	49,43	49,44	49,45
Q _н ^р , МДж/м ³	5,945	5,949	5,952	5,94	5,9
Выход газа, нм ³ /кг угля	3,24	3,24	3,24	3,24	3,24
Теоретический КПД процесса газификации, %	87,16	87,22	87,26	87,08	87,0

Как видно из расчетной таблицы, влияние температуры в зоне газификации выражено не очень ярко, но оптимум (к которому всегда нужно стремиться), следует ожидать в районе 850...950°С. Знание оптимальной температуры позволяет правильно решить техническую задачу по выбору места подачи пара и кислорода. Для наиболее полного и рационального использования его следует подводить в конце зоны активного неполного сжигания.

Предложенный метод расчета дает результаты, хорошо согласующиеся с практическими и теоретическими данными. В нем учитывается влияние реакции водяного газа, а также температуры восстановительной зоны на протекание процесса газификации.

Оценка энергетической эффективности замены природного газа генераторным

Поскольку природный газ имеет, как правило, значительно более высокую теплоту сгорания, чем генераторный газ, полученный по любой технологии, то для замены 1 м³ природного газа необходимо несколько м³ генераторного газа. Количество генераторного газа, который может при сгорании выделить такое же количество теплоты как 1 м³ природного газа, называется коэффициентом замены и вычисляется как отношение теплот сгорания природного и генераторного газов:

$$k_{\text{зам}} = \frac{Q_{\text{нпг}}^{\text{р}}}{Q_{\text{ген}}^{\text{р}}},$$

где $Q_{\text{нпг}}^{\text{р}}$ – теплота сгорания природного газа, кДж/м³;

$Q_{\text{ген}}^{\text{р}}$ – теплота сгорания генераторного газа, вычисляемая в зависимости от его состава, кДж/м³.

Полный выход генераторного газа из газогенератора зависит от массы твердого топлива, которое перерабатывается в единицу времени. Так, если масса топлива, которое перерабатывается в единицу времени составляет G кг/ч, то часовая производительность газогенератора по газу определяется как

$$V_{\text{г.ген}}^{\text{час}} = G \cdot V_{\Sigma}, \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Тогда объем природного газа (м³/ч), который (с точки зрения содержания химической энергии) можно заменить на предприятии за счет переработки G кг/ч твердого топлива составляет:

$$V_{\text{пг}}^{\text{час}} = V_{\text{г.ген}}^{\text{час}} / k_{\text{зам}}$$

6.4 Расчет параметров кипящего слоя

Значительное распространение получили технологии переработки твердого топлива в кипящем слое. Ниже приведены основные подходы к определению базовых параметров кипящего слоя.

Расчет начинается с определения особой характеристики материала – относительной поверхности ($\text{м}^2/\text{м}^3$), которая вычисляется как $a = \frac{6}{d}$, где d – средний диаметр гранул материала, м.

Известно, что «кипение» слоя имеет место лишь в определенном интервале скоростей движения дутьевого агента. Слой начинает переходить из статического плотного состояния в псевдооживленное состояние при так называемой первой критической скорости $w_{\text{кр}}$, а при значительно большем значении скорости (скорости витания) w_v кипящий слой перестает существовать, потому что гранулы материала выносятся из зоны кипящего слоя вместе с дутьевым агентом.

Для определения названных критических скоростей используются критерии Архимеда и Рейнольдса. Критерий Архимеда характеризует подъемную силу, которая действует на гранулы материала и вычисляется следующим образом:

$$\text{Ar} = \frac{g \cdot (\rho_m - \rho_d)}{v^2 \cdot \rho_d} \cdot \left[\left(\frac{6}{a} \right)^3 \cdot \frac{\varepsilon_0^3}{(1 - \varepsilon_0)^2} \right],$$

где ρ_m – плотность твердого материала, из которого состоит слой, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ρ_d – плотность дутьевого агента при его давлении и температуре, $\text{кг}/\text{м}^3$;

v – кинематическая вязкость дутьевого агента, взятая при его температуре в справочных таблицах, $\text{м}^2/\text{с}$;

ε_0 – порозность слоя в статическом состоянии, представляет собой отношение объема пустот к общему объему слоя.

Плотность дутьевого агента при д.ф.у. рассчитывается следующим образом:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{B + P}{101.3},$$

где ρ_0 – плотность дутьевого агента при н.ф.у., кг/м³;

t – температура дутьевого агента, °С;

P – избыточное давление дутьевого агента, кПа;

B – барометрическое давление, кПа.

Критерий Рейнольдса, соответствующий первой критической скорости, находим при помощи следующей

зависимости: $Re_{cr} = \frac{0,0128 \cdot Ar}{18 + 0,59 \cdot \sqrt{0,0128 \cdot Ar}}$. Тогда первая критическая

скорость составляет: $w_{cr} = \frac{Re_{cr} \cdot v}{d}$.

Критерий Рейнольдса, соответствующий скорости витания находим по следующей зависимости: $Re_v = \frac{Ar}{18 + 0,61 \cdot \sqrt{Ar}}$. Тогда

скорость витания составит: $w_v = \frac{Re_v \cdot v}{d}$.

Расход дутьевого агента (м³/с н.ф.у.) определяется в зависимости от расхода обрабатываемого твердого материала:

$V = \frac{G}{3600} \cdot n$, где G – расход твердого материала, кг/ч; n – норма расхода дутьевого агента, м³/кг.

Действительный расход дутьевого агента, (м³/с) определяется по следующей формуле $V^{дф\text{у}} = V \cdot \frac{t + 273}{273} \cdot \frac{101,3}{P + B}$.

Площадь решетки (м²), требуемой для реализации заданного расхода твердого материала в кипящем слое, определяется, как отношение действительного расхода дутьевого агента к

выбранной приведенной скорости дутья (отнесенной единицы площади решетки):

$$S = \frac{V_{\text{дф.у.}}}{w_z}.$$

Значение этой скорости надо выбирать таким образом, чтобы она обеспечивала стабильное существование кипящего слоя: была больше первой критической скорости и меньше скорости витания.

6.5 Расчет гидродинамических параметров установок переработки твердого топлива

Для выбора рациональных параметров реализации любой технологии необходимо выполнение гидродинамического расчета перемещения задействованных в ней жидких и газообразных сред. Ниже приведены основные положения, позволяющие определить потери давления при транспорте жидких и газообразных сред.

В общем случае потери давления складываются из потерь давления на трение, местные сопротивления и геометрических потерь

– потери давления на трение определяются как:

$$\Delta P_{\text{тр}} = \lambda \frac{L}{d_r} \frac{\rho V^2}{2F^2},$$

где λ – коэффициент гидравлического трения (в общем случае определяется в зависимости от критерия Re и показателей шероховатости поверхности трения);

L – длина участка трения, м;

$d_r = \frac{4F}{P}$ – гидравлический диаметр канала (F – сечение канала, m^2 , P – смачиваемый периметр канала, м),

ρ – плотность движущейся среды (д.ф.у.), kg/m^3 ;

V – расход движущейся среды (д.ф.у.), $\text{м}^3/\text{с}$;

t – температура движущейся среды, $^{\circ}\text{C}$.

– потери давления на местном сопротивлении определяются как:

$$\Delta P_{\text{мс}} = k_{\text{мс}} \frac{\rho V^2}{2F^2},$$

где $k_{\text{мс}}$ – коэффициент местного сопротивления.

– геометрические потери давления определяются как

$$\Delta P_r = \pm hg(\rho_{\text{ср}} - \rho),$$

где ρ – плотность среды в исследуемом элементе установки, $\text{кг}/\text{м}^3$;

h – высота участка подъема или спуска, м ;

g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$;

$\rho_{\text{ср}}$ – плотность среды, окружающей канал, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для сложных гидродинамических систем, в которых имеют место различные потери давления, значение давления которое позволит обеспечить прокачивание заданного расхода теплоносителя определяется по следующей зависимости:

$$P \geq \sum_{i=1}^n P_{\text{три}} + k_{\text{вв}} \cdot \sum_{j=1}^m P_{\text{мс}j} + \sum_{k=1}^l P_{\text{гk}},$$

где n , m , l – число участков трения, местного сопротивления и гидростатических потерь соответственно;

$k_{\text{вв}}$ – коэффициент взаимного влияния местных сопротивлений, зависит от гидравлической схемы канала, для предварительных расчетов может быть принят на уровне 1,1-1,2.

Если имеет место падение температуры при транспортировке среды по каналу, то зачастую падение температуры среды по длине канала задается в виде усредненного удельного падения температуры, ($^{\circ}\text{C}/\text{м}$).

Потери давления при прокачивании газообразных сред через засыпки

Прокачивание газообразных сред через засыпки является частным случаем течения среды через местное сопротивление. Основой расчета потерь давления в этом случае является определение значения коэффициента местного сопротивления и расчетной температуры, описывающей усредненное тепловое состояние среды при прокачивании через засыпку.

Распространена зависимость, похожая на выражение д'Арсси:

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{H}{d_{\text{экв}}} \cdot \frac{\rho \cdot w_{\text{усл}}^2}{2},$$

где ξ – коэффициент сопротивления, определяемый по диаграммам в справочной литературе;

ρ – плотность прокачиваемой среды при д.ф.у. кг/м³;

$W_{\text{усл}}$ – условная скорость фильтрации среды через слой, отнесенная к полному сечению реактора, при д.ф.у., м/с

H – высота засыпки, м;

$d_{\text{экв}}$ – средневзвешенный размер кусков материала, м.

Плотность и давление среды берутся для средних температуры и давления нахождения среды в слое.

Коэффициент сопротивления слоя выбирается по соответствующим диаграммам в справочной литературе в зависимости от значения критерия $Re_{\text{усл}}$, который определяется как [17]:

$$Re_{\text{усл}} = \frac{w_{\text{усл}} \cdot D}{\nu},$$

где D – эквивалентный внутренний диаметр канала, м;

ν – кинематическая вязкость среды для средних температуры и давления нахождения среды в слое, м²/с [17].

Достаточно эффективным является несколько модифицированный алгоритм расчета потерь давления,

применяемый в том числе для расчета гидравлики тепловых сетей.

Алгоритм базируется на введении понятия линейного падения давления в каналах, транспортирующих жидкость или газы, которое определяется как: $\delta p_{\text{л}} = R_{\text{л}} \cdot l$, где $R_{\text{л}}$ – удельное падение давления, Па/м; l – длина канала, м.

Удельное падение давления вычисляется при помощи уравнения д'Арсси: $R_{\text{л}} = \lambda \cdot \frac{w^2}{2} \cdot \frac{\rho}{d} = 0,812 \cdot \lambda \cdot \frac{G^2}{d^5 \cdot \rho}$, где λ – коэффициент гидравлического трения; w – скорость среды, м/с; d – внутренний диаметр трубопровода, м; G – массовый расход среды, кг/с.

Коэффициент гидравлического трения (λ) зависит от характера стенки трубы (гладкая или шероховатая) и режима движения жидкости (ламинарное и турбулентное).

В качестве параметров, характеризующих шероховатость, принимают усредненную высоту выступа, называемую абсолютной эквивалентной шероховатостью k_s , и отношение абсолютной эквивалентной шероховатости к радиусу трубопровода. У большинства работающих стальных трубопроводов k_s составляет от 0,05 до 0,2 мм.

Коэффициент гидравлического трения (λ) имеет максимальное значение при малых значениях критерия Рейнольдса (Re).

С увеличением значения критерия Рейнольдса (Re) коэффициент гидравлического трения (λ) монотонно снижается и при некотором значении $Re_{\text{пр}}$ достигает минимального значения. При дальнейшем увеличении Re коэффициент гидравлического трения остается постоянным.

С достаточной для практических расчетов точностью принимают, что в переходной области $2300 \leq Re \leq Re_{\text{пр}}$ коэффициент гидравлического трения зависит как от

относительной эквивалентной шероховатости k_3/r , так и от числа Re , а в области $Re > Re_{пр}$ коэффициент гидравлического трения зависит только от k_3/r и не зависит от числа Re .

Предельное значение числа Re определяется как:

$$Re_{пр} = \frac{568 \cdot d}{k_3}.$$

При $Re < Re_{пр}$ коэффициент гидравлического трения определяют при помощи зависимости:

$$\lambda = 0,11 \cdot (k_3 / d + 68 / Re)^{0,25}. \quad (6.5)$$

При $Re \geq Re_{пр}$ коэффициент гидравлического трения определяют при помощи зависимости:

$$\lambda = 0,11 \cdot (k_3 / d)^{0,25}. \quad (6.6)$$

То есть в этом случае имеем квадратичную зависимость падения давления в трубопроводе от расхода.

Транспорт жидких и газообразных сред в реальных технических устройствах обычно происходит в квадратичной области и в этом случае используют следующие удобные для практических расчетов зависимости:

$$\begin{aligned} R_{л} &= A_R \cdot G^2 / (\rho \cdot d^{5,25}); \\ d &= A_d \cdot G^{0,38} / (R_{л} \cdot \rho)^{0,19}; \\ G &= A_G \cdot (R_{л} \cdot \rho)^{0,5} d^{2,625}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

где A_R , A_d , A_G – вспомогательные табличные коэффициенты для определения удельного падения давления (при заданных массовом расходе и диаметре трубопровода), диаметра (при заданных массовом расходе и линейном падении давления) и массового расхода (при заданных диаметре и линейном падении давления) соответственно [18].

Эквивалентная длина местных сопротивлений – такая длина прямолинейного трубопровода с базовым диаметром d , падение

давления на котором равно падению давления в местных сопротивлениях.

Эквивалентная длина местных сопротивлений определяется как $l_э = \sum \xi \cdot d / \lambda$ или при работе в квадратичной области $l_э = A_1 \sum \xi \cdot d^{1.25}$, где $\sum \xi$ – сумма коэффициентов местных сопротивлений установленных на участке, A_1 – вспомогательный табличный коэффициент для определения $l_э$ при работе в квадратичной области

Доля местных потерь – это отношение падения давления в местных сопротивлениях к линейному падению давления:

$$\alpha = \frac{\delta p_m}{\delta p_l} = \frac{l_э}{l}$$

В практических расчетах доля местных потерь определяется по следующей приближенной зависимости:

$$\alpha = 1,15 \cdot A_\alpha \cdot \frac{\sum \xi}{l} \cdot \sqrt{\frac{G}{\sqrt{\delta p \cdot \rho / l}}}$$

Таким образом, имеем следующий алгоритм гидравлического расчета канала по рассмотренной выше методике:

порядок предварительного расчета:

- определяем долю местных потерь;
- определяем линейное падение давления $R_l = \delta p / [l \cdot (1 + \alpha)]$;
- определяем среднюю плотность теплоносителя на участке $\rho_{ср} = \frac{\rho_{нач} + \rho_{кон}}{2}$;
- определяем диаметр работы трубопровода из предположения его работы в квадратичной области по зависимостям (6.7)

Поверочный расчет выполняется в случае, если речь идет о канале конкретного диаметра реальной установки или при

проектировании установки, когда диаметр канала выбирается из стандартного ряда.

порядок проверочного расчета:

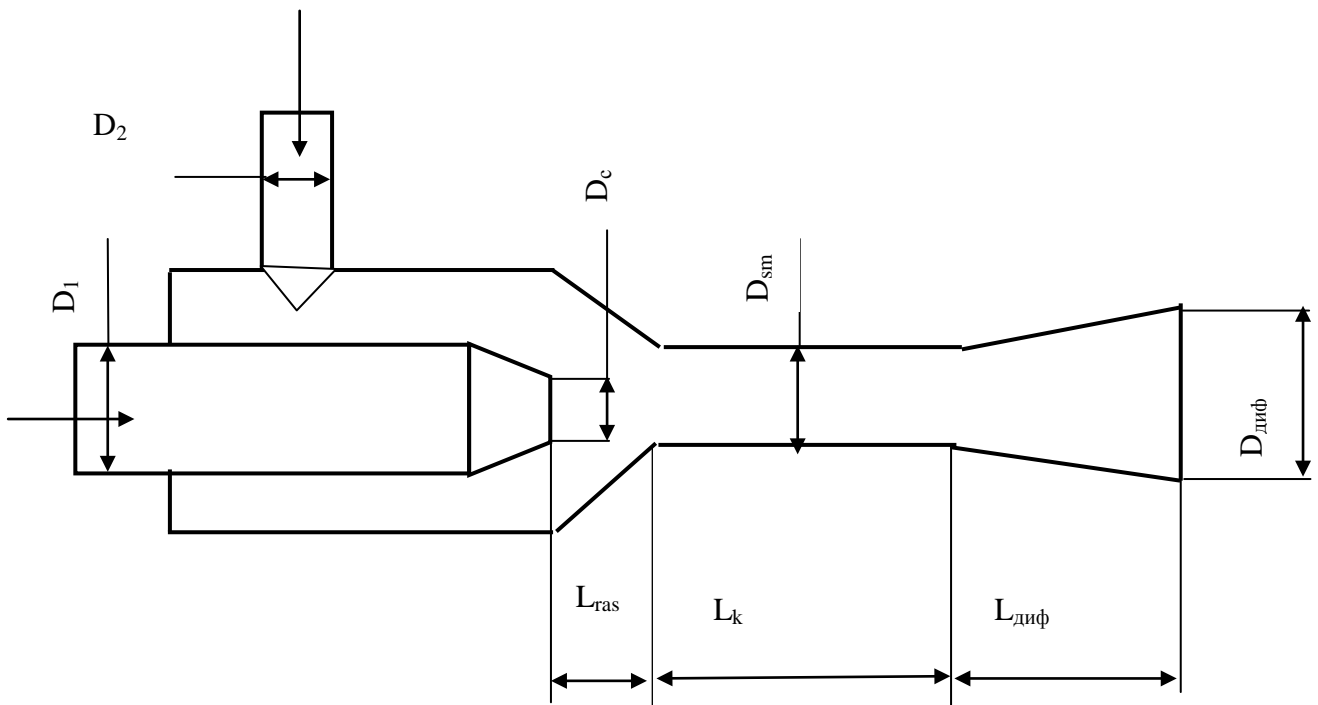
- округляем предварительно определенный диаметр до ближайшего по стандарту;
- определяем число Re и сравниваем его с $Re_{пр}$;
- если трубопровод работает в квадратичной области, то определяем линейное удельное падение давления, эквивалентную длину местных сопротивлений и суммарное падение давления по зависимостям (6.7);
- если трубопровод работает не в квадратичной области, то определяем коэффициент гидравлического трения по зависимости (6.5), линейное удельное падение давления, эквивалентную длину местных сопротивлений, суммарное падение давления традиционно принятым в практике гидравлических расчетов зависимостям.

6.6 Основы расчетов газового эжектора

Для перемещения и сжатия газовых сред помимо классических нагнетателей (вентиляторов, воздуходувок, компрессоров) могут быть использованы газовые эжекторы. Преимуществом этого класса нагнетателей является отсутствие движущихся и трущихся частей и затрат энергии на их привод, что определяет стремление конструкторов использовать эти устройства в современных технологических схемах, в том числе и в термической переработке твердого топлива.

Перемещение или сжатие среды (эжектируемая среда) в газовом эжекторе достигается за счет энергии другой среды (эжектирующей среды), в результате чего получаем смешанный поток.

Схема газового эжектора приведена на рисунке 6.1.



D_1 – диаметр патрубка для подвода эжектирующей среды; D_2 – диаметр патрубка для подвода эжектируемой среды; D_c – диаметр сопла, через которое истекает эжектирующая среда; D_{sm} – диаметр смесителя; $D_{диф}$ – диаметр диффузора; $L_{гас}$ – расстояние от среза сопла до среза камеры смешения; L_k –длина смесителя; $L_{диф}$ – длина диффузора

Рисунок 6.1 – Схема газового эжектора

Значение коэффициента инжекции определяется как $u=G_2/G_1$.

Далее определяется температура смешанного потока ($^{\circ}C$) и его объемный расход при д.ф.у., ($м^3/с$):

Полный набор характеристик, необходимых для расчетов газового эжектора, включает в себя: объемные расходы сред (н.ф.у.) V_1 и V_2 , их плотности (н.ф.у.) ρ_1 и ρ_2 , массовые расходы G_1 и G_2 , температуры t_1 и t_2 , абсолютные давления P_1 и P_2 , а также давление смешанного потока на выходе из эжектора P_3 .

$$t_3 = \frac{V_1 \cdot c_1 \cdot t_1 + V_2 \cdot c_2 \cdot t_2}{(V_1 + V_2) \cdot c_3}, \quad V_3^{\text{дф}} = (V_1 + V_2) \cdot \frac{t_3 + 273}{273} \cdot \frac{101,3}{P_3},$$

где c_1, c_2, c_3 – теплоемкости соответственно эжектирующей среды при ее температуре t_1 , эжектируемой среды при ее температуре t_2 и смешанного потока при его температуре t_3 . Процедура определения температуры t_3 носит итерационный характер

В зависимости от технологии изготовления эжектора задаются значения коэффициентов скорости сопла, камеры смешения, диффузора и входа в камеру смешения. На практике в большинстве случаев принимают следующие значения названных коэффициентов скорости: $\phi_1=0,95, \phi_2=0,975, \phi_3=0,9, \phi_4=0,925$.

Далее, используя уравнение, которое описывает работу струйных аппаратов этого типа, определяется оптимальное значение отношения площадей поперечного сечения сопла и камеры смешения

$$X = \frac{k \cdot \frac{P_2}{P_1}}{2} \cdot \frac{\phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \lambda_r \cdot q_r}{\frac{\Delta P_s}{P_1}},$$

где k – показатель адиабаты эжектирующей среды;

λ_r – газодинамическая функция скорости (выбирается в соответствующих таблицах в зависимости от отношения давления эжектируемой и эжектирующей среды) [18];

q_r – газодинамическая функция (выбирается в соответствующих таблицах в зависимости от отношения давления эжектируемой и эжектирующей среды) [18];

$\Delta P_s = P_3 - P_2$ –напор, создаваемый эжектором, кПа.

Следующим шагом определяется действительная скорость истечения эжектирующей среды из сопла, (м/с) и критическая скорость истечения (м/с):

$$w_1 = \phi_1 \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{P_1 \cdot 10^3}{\rho_1 \cdot \left(\frac{P_1}{B} \cdot \frac{273}{273 + t_1} \right)} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

$$w_{cr} = \sqrt{kR \cdot (t_1 + 273)},$$

где R – газовая постоянная для истекающей из сопла среды, определяется как отношение универсальной газовой постоянной R_u (8314 Дж/(кмоль·К)) к молярной массе среды M_c (кг/кмоль).

Сравнивая найденные значения скорости истечения и критической скорости, делаем вывод о режиме истечения: докритический ($w_1 < w_{cr}$), критический ($w_1 = w_{cr}$) или сверхкритический ($w_1 > w_{cr}$).

Далее представлена методика расчета только для докритического режима истечения эжектирующей среды.

Определяем плотность среды, истекающей из сопла, (кг/м³)

в его выходном сечении:
$$\rho_{ist} = \rho_1 \cdot \frac{P_1}{101,3} \cdot \frac{273}{273 + t_1} \cdot \left(1 - \frac{k-1}{k+1} \cdot \lambda^2 \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Исходя из этого, вычисляем площадь сечения выходной части сопла, (м²):
$$f_1 = \frac{G_1}{\rho_{ist} \cdot w_1}.$$

Используя вычисленное значение оптимального отношения площадей поперечных сечений выходной части сопла и камеры смешения, определяется площадь поперечного сечения камеры смешения, (м²): $f_3 = X \cdot f_1.$

Определив площади поперечных сечений выходной части сопла и камеры смешения, вычисляем их диаметры (для круглого сечения)

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}}.$$

На основании конструктивных или технологических соображений выбираем значение скорости смешанного потока на выходе из диффузора w_{3f} (15-20 м/с) и вычисляем площадь поперечного сечения выходной части диффузора, (м²):

$$F_d = \frac{G_3}{\rho_3 \cdot w_{3f}},$$

где $\rho_3 = \frac{G_3}{V_3^{\text{дфу}}}$ – плотность смешанного потока на выходе из диффузора.

Длина диффузора и камеры смешения определяется с учетом следующих рекомендованных соотношений: длина камеры смешения должна составлять – 4-6 диаметров камеры смешения, длина диффузора избирается такой, чтобы обеспечить угол раскрытия диффузора 10-11°.

Площади поперечного сечения патрубков, которые подводят эжектирующую и эжектируемую среды определяются в зависимости от действительных расходов этих сред и принятых скоростей движения. Скорости движения для обеих сред д.ф.у. (w_1 и w_2) обычно принимают на уровне 10-12 м/с. Действительные расходы определяются как:

$$V_1^{\text{дфу}} = V_1 \cdot \frac{t_1 + 273}{273} \cdot \frac{101,3}{P_1}; \quad V_2^{\text{дфу}} = V_2 \cdot \frac{t_2 + 273}{273} \cdot \frac{101,3}{P_2}.$$

Тогда площади поперечных сечений патрубков соответственно определяются, как:

$$F_1 = \frac{V_1^{\text{дфу}}}{w_1} \text{ и } F_2 = \frac{V_2^{\text{дфу}}}{w_2}.$$

6.7 Расчеты спада температуры при транспорте горячих сред и теплотерьер при эксплуатации реакторов

Рассмотрение данного вопроса важно для количественного определения спада температур при транспорте исходных сред к реакторам, полупродуктов внутри технологических схем и продуктов термической переработки твердого топлива (например, генераторного газа) к потребителям.

В процессе движения по трубопроводам (каналам) энтальпия горячей среды падает. Вследствие этого происходит снижение температуры теплоносителя вдоль теплопровода, а при транспорте насыщенного пара выпадает конденсат. Для коротких и хорошо изолированных трубопроводов, когда ожидаемое падение температуры не превышает 3-4% от значения температуры в начале участка, расчет может проводиться из предположения постоянства удельных тепловых потерь.

Уравнение теплового баланса участка трубопровода в этом случае имеет вид:

$$G_{\Sigma}c(t_1 - t_2) = qL(1+\beta),$$

где G_{Σ} — расход теплоносителя на участке, кг/с;

c — теплоемкость теплоносителя, кДж/(кг·К);

t_1 и t_2 — температуры теплоносителя в начале и конце участка, °С;

L — длина рассматриваемого трубопровода (канала), м;

q — удельные линейные тепловые потери, Вт/м;

β — коэффициент местных потерь тепла, учитывает потери тепла на неизолированных участках трубопровода,

представленных измерительной или запорно-регулирующей арматурой.

Удельные линейные тепловые потери определяем с помощью следующего выражения:

$$q = (t_1 - t_0)/R$$

где t_0 – температура окружающей среды, °С;

R – суммарное термическое сопротивление изолированного трубопровода, (м·К)/Вт.

Суммарное термическое сопротивление включает в себя: сопротивление теплоотдаче от теплоносителя к внутренней поверхности трубопровода; теплопроводности через металл трубопровода; теплопроводности через слои изоляции; теплоотдаче от наружной поверхности изоляции в окружающую среду. Ввиду сравнительно малого значения первых двух составляющих итогового сопротивления в практических расчетах ими пренебрегают.

Таким образом

$$R = R_{и} + R_{н},$$

$R_{и}$ – термическое сопротивление изоляции, (м·К)/Вт;

$R_{н}$ – термическое сопротивление внешней поверхности изоляции, (м·К)/Вт.

Термическое сопротивление изоляции определяется по следующему выражению:

$$R_{и} = \frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{d_2}{d_1}, \quad (6.8)$$

где λ – коэффициент теплопроводности изоляции, Вт/(м·К);

d_1, d_2 – внутренний и внешний диаметры слоя изоляции.

При наличии нескольких разнородных слоев изоляции их сопротивления суммируются.

Сопротивление отдачи тепла от внешней поверхности изоляции к воздуху составляет:

$$R_H = \frac{1}{\pi \cdot d_2 \alpha_H},$$

где $\alpha_H = \alpha_K + \alpha_L$ – суммарный коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности изоляции к воздуху, Вт/(м²·К);

α_K – коэффициент теплоотдачи конвекцией, Вт/(м²·К);

α_L – коэффициент лучистой теплоотдачи, Вт/(м²·К).

Значение α_K и α_L находим следующим образом:

$$\alpha_K = 4,65 \cdot \frac{w^{0.7}}{d_2^{0.3}}; \quad \alpha_L = \frac{C \cdot \left[\left(\frac{t_H + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_0 + 273}{100} \right)^4 \right]}{t_H - t_0},$$

где t_H – температура внешней поверхности изоляции, °С.

Поскольку в начале расчетов эта величина неизвестна и нет возможности определить значение α_L и соответственно α_H , прибегают к итерационной схеме расчетов и в качестве ее первого хода принимают приблизительное значение α_H , например, 20 Вт/(м²·К).

Потом вычисляется приблизительное значение температуры внешней поверхности изоляции:

$$t_H = \frac{\frac{t_1}{R_{\text{и}}} + \frac{t_0}{R_H}}{\frac{1}{R_{\text{и}}} + \frac{1}{R_H}}. \quad (6.9)$$

Далее уточняем значение коэффициента теплоотдачи от внешней поверхности изоляции к воздуху по приведенным выше зависимостям. На следующем шаге уточняем значение сопротивления внешней теплоотдаче по формуле (6.8). Снова рассчитываем температуру внешней поверхности изоляции по зависимости (6.9). Если она менее, чем на 1°С отличается от температуры определенной на предыдущем шаге, то можно переходить к следующим расчетам. В случае если эта разница

более значительна, необходимо еще раз уточнить значение коэффициента внешней теплоотдачи и термических сопротивлений и найти значение температуры внешней поверхности изоляции. Эта итерационная процедура повторяется до тех пор, пока различие между температурами найденными на двух соседних шагах не будет меньше 1 °С.

Искомую величину температуры теплоносителя в конце участка определяем с помощью следующего выражения:

$$t_2 = t_1 - ql \cdot (1 + \beta) / (G_{\Sigma} c).$$

Потери тепла при эксплуатации реакторов переработки твердых органических топлив

Потери тепла теплопередачей через наружные ограждения определяют при помощи уравнения теплопередачи:

$$Q_T = \sum k_i \cdot F_i \cdot \Delta t_i,$$

где k_i – значение коэффициента теплопередачи для отдельного ограждения (стены, свод, подина), Вт/(м²·К);

F_i – площади отдельных ограждений, м²;

Δt_i – разница температур с внутренней и наружной стороны отдельных ограждающих конструкций, °С.

Коэффициент теплопередачи для конкретной поверхности охлаждения определяется как

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{S}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}},$$

где α_1 , α_2 – итоговые коэффициенты теплоотдачи от среды заполняющей реактор к внутренней поверхности рассматриваемого элемента ограждения, и от его наружной

поверхности в окружающую среду соответственно (в общем случае учитывающие теплообмен по лучистому и конвективному механизмам), Вт/(м²·К);

S, λ – толщина и коэффициент теплопроводности характерного слоя элемента ограждения, м, Вт/(м·К).

6.8 Определение площади рабочей поверхности теплообменного аппарата

В схемах термической переработки твердых органических топлив часто находят применение теплообменные аппараты, в которых в соответствии с требованиями технологии в результате нагрева или охлаждения достигается необходимое температурное состояние сред, участвующих в технологии.

Тепловые расчеты теплообменных аппаратов могут быть конструктивными (когда определяется площадь рабочей поверхности теплообменного аппарата) или поверочными (когда для существующего или спроектированного аппарата расчетным путем проверяется температура теплоносителей на выходе из аппарата). Ниже рассматриваются вопросы, связанные с конструктивными расчетами [21, 22].

Главными уравнениями, которые описывают работу теплообменных аппаратов, являются уравнение теплопередачи:

$$Q = k \cdot \Delta t \cdot F, \text{ Вт}$$

и уравнение теплового баланса

$$Q_1 = Q_2 + \Delta Q, \text{ Вт},$$

где $Q_1 = G_1 c_1 \delta t_1 = G_1 c_1 (t'_1 - t''_1)$ – теплота, переданная от греющего теплоносителя, Вт;

$Q_2 = G_2 c_2 \delta t_2 = G_2 c_2 (t''_2 - t'_2)$ – теплота, принятая нагреваемым теплоносителем, Вт;

ΔQ – тепловые потери теплообменного аппарата в окружающую среду, Вт;

k – коэффициент теплопередачи от одного теплоносителя к другому через стенки теплообменника, Вт/(м²·К);

t – среднелогарифмический перепад температур между теплоносителями при их движении в теплообменном аппарате, °С;

F – площадь рабочей поверхности теплообменного аппарата, м²;

G_1, G_2 –расходы греющего и нагреваемого теплоносителей, кг/с;

c_1, c_2 – теплоемкости теплоносителей, Дж/(кг·К);

t'_1, t''_1 – начальная и конечная температуры греющего теплоносителя, °С;

t'_2, t''_2 –начальная и конечная температуры нагреваемого теплоносителя, °С.

Среднелогарифмический перепад температур между теплоносителями при их движении в теплообменном аппарате в противотоке определяется следующим образом:

$$\overline{\Delta t} = \frac{(t'_1 - t''_2) - (t''_1 - t'_2)}{\ln \frac{t'_1 - t''_2}{t''_1 - t'_2}}.$$

Значение коэффициента теплопередачи обычно определяют упрощенно, используя зависимости, справедливые для теплопередачи через плоскую стенку, хотя поверхность нагрева зачастую представлена трубной системой. Такой подход допустим при малом отношении внутреннего и наружного диаметров труб :

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{S}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}),$$

где S – толщина материала трубок, м;

λ_m – коэффициент теплопроводности материала трубок $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$;

α_1, α_2 – коэффициенты теплоотдачи от греющего теплоносителя к внутренней (или внешней) поверхности трубки и от внешней (или внутренней) поверхности трубки к нагреваемому теплоносителю, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Для многих теплообменных аппаратов передача тепла от теплоносителей к рабочей поверхности и наоборот определяется в основном конвективным механизмом. Ниже рассмотрены подходы к определению значений коэффициентов конвективной теплоотдачи для двух характерных случаев взаимодействия потока среды и теплообменной поверхности: продольное течение среды в трубах и поперечное обтекание труб.

При движении теплоносителя в трубах значение коэффициента теплоотдачи находим следующим образом. С помощью критериального уравнения, описывающего данный вид теплообмена, вычисляем значение критерия Нуссельта:

$$\text{Nu} = 0,021 \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}_{\text{ж}}^{0,43} \left(\frac{\text{Pr}_{\text{ж}}}{\text{Pr}_{\text{ст}}} \right)^{0,25}, \text{ откуда находим искомую величину}$$

$$\alpha = \frac{\overline{\text{Nu}}_{\text{fd}} \cdot \lambda}{d},$$

где Re_{fd} – критерий Рейнольдса, определяется как $\text{Re}_{\text{fd}} = \frac{w \cdot d}{\nu}$;

Pr – критерий Прандтля, является характеристикой теплофизических свойств жидкости, его значение для каждой жидкости в зависимости от ее температуры находят в соответствующих справочниках (индексы «ж» и «ст» указывают,

что критерий выбирается при температурах ядра потока жидкости и стенки соответственно);

λ – теплопроводность жидкости при ее температуре, находят в соответствующих справочниках, Вт/(м·К);

ν – кинематическая вязкость жидкости при ее температуре, находят в соответствующих справочниках, м²/с;

d – характерный геометрический размер, для теплоносителя, который движется в трубе он равняется внутреннему диаметру трубы, м.

При поперечном обтекании теплоносителем трубок теплообменного аппарата усредненное по периметру трубки значение коэффициента теплоотдачи находим аналогичным образом с использованием соответствующего критериального уравнения. При $Re_{fd} > 1 \cdot 10^3$ значение критерия Нуссельта

вычисляется как $Nu = 0,28 Re^{0,6} \cdot Pr_{ж}^{0,36} \left(\frac{Pr_{ж}}{Pr_{ст}} \right)^{0,25}$. Далее, как и в

предыдущем случае, находим значение коэффициента теплоотдачи. В качестве характерного геометрического размера для определения критерия Рейнольдса используется наружный диаметр трубок.

Таким образом, для того, чтобы при заданных температурах входа и выхода теплоносителей и их расходах найти необходимую площадь рабочей поверхности теплообменного аппарата необходимо:

- В случае если не задана конечная температура одного из теплоносителей, ее необходимо определить из уравнения теплового баланса;
- рассчитать среднелогарифмический температурный перепад между теплоносителями;
- определить коэффициенты теплоотдачи при течении теплоносителей;

- вычислить значение коэффициента теплопередачи;
- определить площадь рабочей поверхности теплообменного аппарата из уравнения теплопередачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хзмалян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. Под ред. Д.М. Хзмаляна. Учеб. пособие для студентов высш. Учеб. заведений. М., «Энергия», 1976.- 488с., ил.
2. Парахин Н.Ф., Шелудченко В.И., Кравцов В.В. Топливо и теория горения: Учебное пособие/ Н.Ф. Парахин, В.И. Шелудченко, В.В. Кравцов. – Севастополь: «Вебер», 2003. – 170 с.
3. Частухин В.И., Частухин В.В. Топливо и теория горения: Учеб. пособие. – К.: Выща шк. Головное изд-во, 1989.- 223 с., ил.
4. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 160 с.
5. Технология производства кокса. Иванов Е.Б., Мучник Д.А., Вища школа, 1976. - 232 с.
6. Сысков К. И., Королёв Ю. Г. Коксохимическое производство. М., «Высшая школа», 1969.
7. Лейбович Р. Е. и др. Технология коксохимических производств. М., «Металлургия», 1974.
8. Доменное производство. Полтавец В.В. М., «Металлургия», 1972, 448с.
9. Харлампович Г.Д. Технология коксохимического производства. М.: Metallurgy, 1995. - 384 с.
10. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. Учебник, М.: Metallurgy, 1982. – 360 с.
11. Г.-Д.Шиллинг, Б. Бонн, У.Краус. Газификация угля. – М.: Недра, 1968. – 175 с.
12. Гинзбург Д.Б. Газификация твердого топлива. – М.: Госстройиздат, 1958. – 87 с.

13. Стратегия управления социально-экономическим развитием региона на период до 2010 года: Материалы региональной научно-практической конференции. 28-30 сентября 1999г. Секция «Приоритеты научно-технического и инновационного развития». – Том 1. – Донецк: ДонГТУ Минобразования Украины, ИЭПИ НАН Украины, Юго-Восток, 1999. – 15 с.
14. SVZ Schwarze Pumpe gasifies coal and wastes for clip // Modem Power Systems Supplement, Wilmington Publishing, 1996, p. 41-44.
15. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива.–Л.: Недра, 1986.–185 с.
16. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. Пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006.– 376 с.
17. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования. – М.: Metallurgy, 1975.-368 с.
18. Соколов Е.Я., Зингер Н.М. Струйные аппараты.– М.: Энергия, 1970.– 286 с.
19. Караваев М.М., Леонов Е.В., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М., 1984. 239 с.
20. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 3. С. 69-74.
21. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи.– М.: Энергия, 1973. – 265с.
22. С.И. Гинкул, В.И. Шелудченко, В.В. Кравцов, С.В. Палкина. Тепломассообмен. - Донецк: Норд-Пресс, 2006. - 298 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

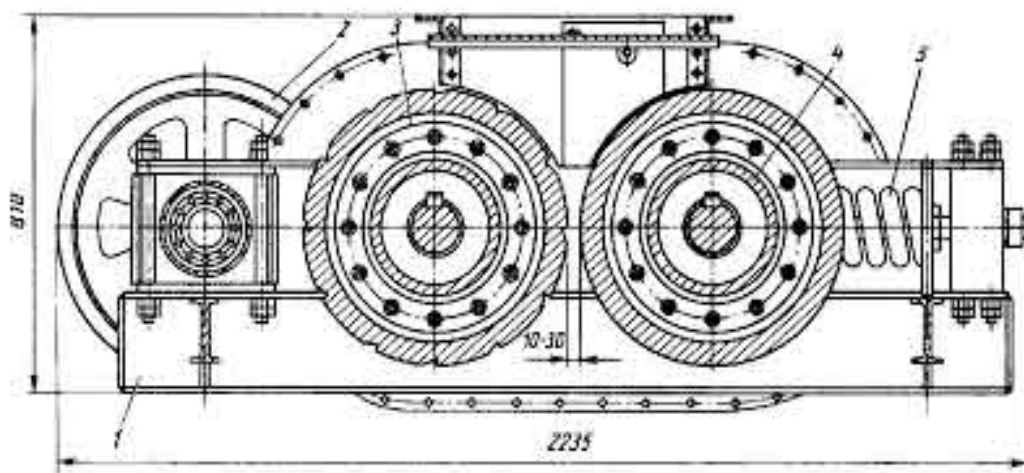


Рисунок А.1 – Схема двухвалковой дробилки

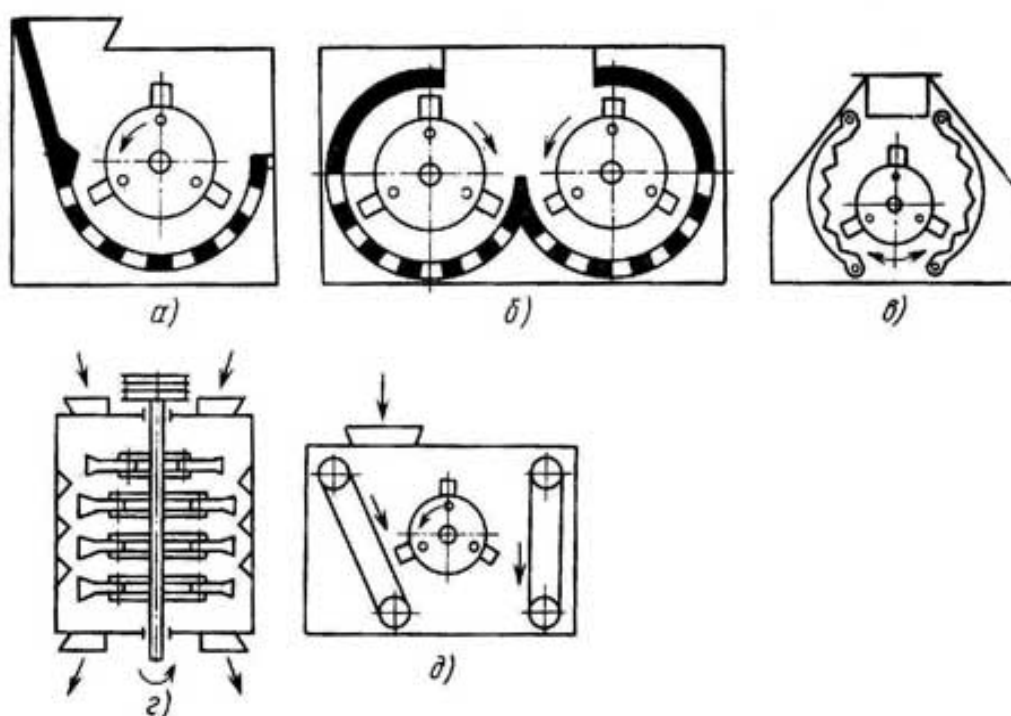


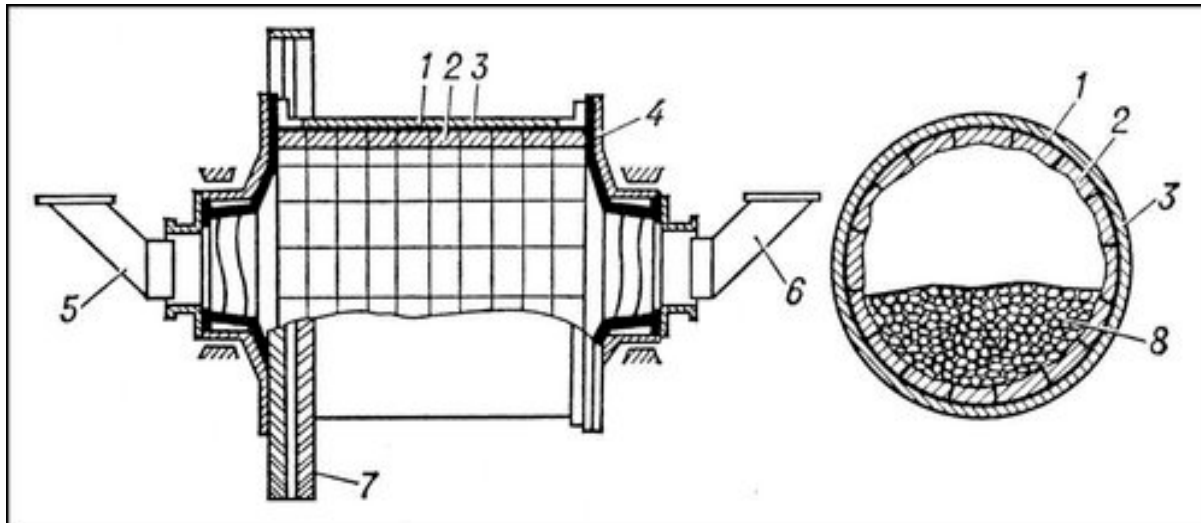
Рисунок А.2 – Схемы молотковых дробилок:

- а)* – однороторная;
- б)* – двухроторная одноступенчатого дробления;
- в)* – реверсивная;
- г)* – с вертикальным валом
- д)* – с очистным полотном

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Рисунок Б.1 – Внешний вид шаровой барабанной мельницы



1 – барабан; 2 – броневые плиты; 3 – изоляция (от шума и тепловая); 4 – торцовый фланец мельницы; 5 – входной патрубок; 6 – выходной патрубок; 7 – ведомая шестерня; 8 – шары

Рисунок Б.2 – Схема шаровой барабанной мельницы

ПРИЛОЖЕНИЕ В



Рисунок В.1 – Внешний вид кокса

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица Г.1 – Средние теплоемкости газов C_{cp} , кДж/(м³К)

t, °C	O ₂	N ₂	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	CH ₄	Воздух сухой	C ₂ H ₄	H ₂ S	C ₂ H ₆
0	1,306	1,294	1,298	1,277	1,599	1,495	1,733	1,549	1,298	1,825	1,507	2,211
100	1,319	1,298	1,302	1,289	1,700	1,507	1,813	1,641	1,302	2,064	1,532	2,495
200	1,336	1,298	1,306	1,298	1,788	1,524	1,888	1,758	1,306	2,282	1,562	2,776
300	1,357	1,306	1,315	1,298	1,863	1,541	1,955	1,888	1,315	2,495	1,595	3,044
400	1,377	1,315	1,327	1,302	1,930	1,566	2,018	2,014	1,327	2,688	1,633	3,308
500	1,398	1,327	1,344	1,306	1,989	1,591	2,060	2,139	1,344	2,864	1,671	3,555
600	1,415	1,340	1,357	1,310	2,043	1,616	2,114	2,261	1,357	3,027	1,780	3,776
700	1,436	1,352	1,373	1,315	2,089	1,641	2,152	2,378	1,369	3,178	1,746	3,986
800	1,449	1,365	1,386	1,319	2,098	1,666	2,181	2,504	1,382	3,308	1,784	4,174
900	1,465	1,377	1,398	1,323	2,169	1,696	2,215	2,600	1,398	3,433	1,817	4,363
1000	1,478	1,390	1,411	1,331	2,202	1,725	2,236	2,700	1,411	3,546	1,851	4,530
1100	1,491	1,403	1,424	1,336	2,236	1,750	2,261	2,788	1,424	3,655	1,884	4,685
1200	1,503	1,415	1,436	1,344	2,265	1,775	2,278	2,864	1,432	3,751	1,909	4,827
1300	1,511	1,424	1,449	1,352	2,290	1,805	2,299	2,889	1,444	-	-	-
1400	1,520	1,436	1,457	1,361	2,315	1,830	2,319	2,960	1,453	-	-	-
1500	1,528	1,444	1,465	1,369	2,336	1,855	2,340	3,044	1,470	-	-	-
1600	1,537	1,453	1,474	1,373	2,374	1,876	2,361	-	1,478	-	-	-
1700	1,545	1,461	1,482	1,382	2,374	1,901	2,382	-	1,486	-	-	-
1800	1,553	1,470	1,491	1,390	2,391	1,922	-	-	1,492	-	-	-
1900	1,562	1,474	1,499	1,398	2,407	1,943	-	-	1,499	-	-	-
2000	1,570	1,482	1,503	1,407	2,424	1,964	-	-	1,507	-	-	-
2100	1,574	1,491	1,511	1,415	2,437	1,985	-	-	1,516	-	-	-
2200	1,583	1,495	1,516	1,424	2,449	2,001	-	-	1,520	-	-	-
2300	1,591	1,503	1,520	1,432	2,462	2,018	-	-	1,624	-	-	-
2400	1,595	1,507	1,528	1,436	2,470	2,035	-	-	1,532	-	-	-
2500	1,604	1,511	1,532	1,444	2,483	2,052	-	-	1,537	-	-	-
2600	1,608	1,520	1,537	1,453	2,520	2,068	-	-	1,545	-	-	-
2700	1,616	1,528	1,545	1,461	2,533	2,085	-	-	1,553	-	-	-
2800	1,624	1,537	1,553	1,465	2,546	2,102	-	-	1,557	-	-	-
2900	1,629	1,545	1,562	1,474	2,558	2,114	-	-	1,566	-	-	-
3000	1,637	1,549	1,570	1,482	2,571	2,127	-	-	1,570	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1 – Удельная энтальпия газов i , кДж/м³

t, °C	O ₂	N ₂	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	CH ₄	Воздух сухой	C ₂ H ₄	H ₂ S	C ₂ H ₆
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	131,9	129,8	130,2	129,0	170,0	150,7	181,3	164,1	130,2	206,4	153,2	248,7
200	267,1	259,6	261,3	259,6	357,6	304,8	377,6	351,7	261,3	456,4	312,3	552,7
300	404,07	391,9	394,4	389,4	558,9	462,2	586,6	566,5	394,4	748,6	478,6	913,1
400	551,0	525,9	530,9	520,8	772,0	626,3	807,2	805,5	530,9	1075,2	655,1	1023,0
500	699,2	663,4	672,0	653,1	994,4	795,5	1034,1	1069,7	672,0	1431,9	833,2	1777,3
600	849,1	803,9	813,9	786,3	1225,9	969,7	1268,6	1356,5	813,9	1816,2	1024,9	2265,9
700	1005,3	946,6	961,3	923,0	1462,4	1148,9	1506,4	1664,7	958,4	2218,6	1222,1	2790,1
800	1158,9	1091,9	1108,7	1055,1	1678,1	1333,1	1745,1	1996,3	1105,3	2646,1	1426,9	3339,4
900	1318,8	1239,7	1258,6	1190,7	1951,9	1526,1	1993,3	2340,0	1258,6	3089,9	1605,2	3926,4
1000	1477,9	1390,0	1410,9	1331,4	2202,3	1725,0	2235,8	2700,5	1410,9	3546,2	1850,6	4530,1
1100	1639,6	1542,8	1565,9	1469,1	2459,3	1929,3	2487,0	3067,2	1565,9	4020,6	2072,5	5154,0
1200	1803,7	1698,2	1723,3	1612,8	2718,1	2130,2	2733,1	3436,5	1718,3	4500,8	2291,0	5790,3
1300	1964,9	1850,7	1883,2	1758,0	2977,1	2345,9	2988,1	3755,6	1877,8	-	-	-
1400	2127,7	2010,5	2039,8	1905,0	3241,4	2561,5	3247,3	4144,1	2033,9	-	-	-
1500	2292,3	2165,7	2198,1	2053,6	3504,4	2782,1	3510,6	4546,9	2204,4	-	-	-
1600	2458,5	2324,5	2358,0	2197,2	3770,6	3001,1	3778,2	-	2364,7	-	-	-
1700	2626,4	2484,0	2519,6	2348,8	4035,7	3231,4	4049,9	-	2526,7	-	-	-
1800	2796,0	2645,2	2682,9	2602,0	4304,0	3459,1	-	-	2690,4	-	-	-
1900	2967,2	2804,3	2847,9	2656,9	4572,0	3691,1	-	-	2847,9	-	-	-
2000	3140,1	2964,3	3006,1	2813,5	4848,3	3927,2	-	-	3014,5	-	-	-
2100	3305,9	3130,1	3174,0	2971,8	5116,3	4167,5	-	-	3182,8	-	-	-
2200	3481,7	3288,3	3334,4	3131,7	5388,4	4404,5	-	-	3343,6	-	-	-
2300	3659,3	3457,0	3495,6	3293,3	5660,6	4643,2	-	-	3505,2	-	-	-
2400	3828,4	3617,4	3667,6	3446,6	5920,1	4881,8	-	-	3677,7	-	-	-
2500	4008,9	3778,6	3830,9	3611,1	6209,0	5128,8	-	-	3841,4	-	-	-
2600	4180,1	3951,5	3995,0	3777,3	6552,3	5375,9	-	-	4016,8	-	-	-
2700	4362,6	4126,1	4171,3	3945,2	6837,0	5631,2	-	-	4195,2	-	-	-
2800	4546,7	4304,0	4350,1	4103,1	7125,9	5886,6	-	-	4362,6	-	-	-
2900	4722,7	4479,9	4530,1	4274,7	7419,0	6133,7	-	-	4542,7	-	-	-
3000	4911,	4647,3	4710,2	4446,4	7712,1	6380,7	-	-	4710,2	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Таблица Ж.1 – Состав и некоторые теплотехнические характеристики газообразного топлива

Газы	Состав газа, % (объемн.)								Теплота сгорания газа, кДж/м ³		Теорети- ческий расход воздуха L _{теор} , м ³ /м ³	Объем продуктов сгорания
	CO ₂	O ₂	C _m H _n	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀	Q _в	Q _н		
Водяной газ	6,3	0,2	-	38	51	0,5	4,0	-	11514	10467	2,2	2,7
Газ, полученный при газификации под высоким давлением (2,5МПа)	3	0,3	0,7	18	56	18	4,0	-	17124	15114	3,5	4,2
Коксовый газ из доменных углей	3	1	2	7	58	25	4	-	20306	18003	4,3	5,0
Паро-кислородный газ	20,3	0,2	0,5	34	39	3	3	-	10844	9923	2,1	2,7
Газ полукоксый из каменных углей	13	-	7	9	9	54	8	-	28219	25539	6,6	7,5
Природный газ	-	-	-	-	-	98	2	-	39523	35462	9,4	10,4
Смешанный газ(50% коксового и 50% доменного газов)	7	-	1	17	30	13	32	-	12100	10969	2,5	3,3
Генераторный газ из битуминозных топлив (прямой процесс газификации)	7	0,2	0,3	28	13	2,5	49	-	6406	6029	1,2	2,0
Смешанный генераторный газ из тощих топлив	6	-	-	27	13	0,6	53,4	-	5317	5024	1,0	1,8
Воздушный газ	1	-	-	32,5	0,5	-	66	-	4187	4145	0,8	1,6
Доменный газ	10,5	-	-	28	2,7	0,3	58,5	-	4020	3936	0,8	1,6

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 3.1 – Логарифмы констант равновесия реакций

T, K	$C+CO_2=2CO$	$CO+H_2O=CO_2+H_2$	$CH_4=C+2H_2$	$CH_4+CO_2=2CO+2H_2$	$CH_4+H_2O=CO+3H_2$
	$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$	$K_p = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$	$K_p = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}}$	$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}$
	lg K _p				
500	-8,792	2,37	-3,428	-12,219	-10,082
600	-5,769	1,451	-2,000	-7,769	-6,318
700	-3,614	0,974	-0,952	-7,566	-3,592
800	-2,004	0,625	-0,167	-2,151	-1,525
900	-0,756	0,361	0,481	-0,265	0,096
1000	0,237	0,156	1,009	1,246	1,401
1100	1,045	-0,007	1,438	2,482	2,475
1200	1,713	-0,138	1,798	3,511	3,373
1300	2,277	-0,247	2,104	4,381	4,134
1400	2,756	-0,338	2,367	5,124	4,785
1500	3,168	-0,415	2,597	5,765	5,350
1600	3,526	-0,480	2,798	6,324	5,844
1700	3,840	-0,536	2,976	6,815	6,279
1800	4,116	-0,584	3,134	7,250	6,666
1900	4,362	-0,626	3,276	7,638	7,012
2000	4,582	-0,663	3,403	7,985	7,322

ПРИЛОЖЕНИЕ К

Таблица К.1 – Нормы качества кокса из углей Донецкого бассейна*

Показатели	Марка кокса					
	КД-I		КД-II		КД-III	
	Класс крупности, мм					
	<40	<25	<40	<25	<40	<25
Содержание влаги W^P , %:						
среднее.....	-	-	3,0		-	-
предельное.....	-	-	5,0		-	-
Зольность A^c , %:						
I группа:						
средняя.....	-	-	9,3		-	-
предельная.....	-	-	10,0		-	-
II группа:						
средняя.....	-	-	9,6		-	-
предельная.....	-	-	10,6		-	-
Содержание серы $S^c_{об}$, %:						
среднее.....	1,70		1,80		1,90	
предельное.....	1,79		1,89		1,99	
Содержание фосфора P^c , %	$\leq 0,015$		-		-	
Выход летучих V^f , %	1,2		1,2		1,2	
Механическая прочность						
M 40, %:						
I группа:						
средняя.....	-	-	82		-	-
предельная.....	-	-	80		-	-
II группа:						
средняя.....	-	-	77		-	-
предельная.....	-	-	75		-	-
III группа:						
средняя.....	-	-	72		-	-
предельная.....	-	-	70		-	-
Механическая прочность						
M 10, %:						
I группа.....	-	-	8,0		-	-
II группа.....	-	-	9,0		-	-
III группа.....	-	-	10,0		-	-
Предельное содержание в коксе мелочи (куски размером <25мм), %.....	3,0	4,0	3,0	4,0	3,0	4,0
Содержание кокса класса 25-40 мм в коксе, % предельное	9,0	16,0	9,0	16,0	9,0	16,0

* Нормы содержания фосфора, выхода летучих веществ, механической прочности M10 и содержания кокса класса 25-40 мм в коксе с размером кусков более 25мм не являются браковочными и служат для характеристики качества кокса.

ПРИЛОЖЕНИЕ Л

Таблица Л.1 - Средняя теплоемкость кокса, кДж/(кг·К)

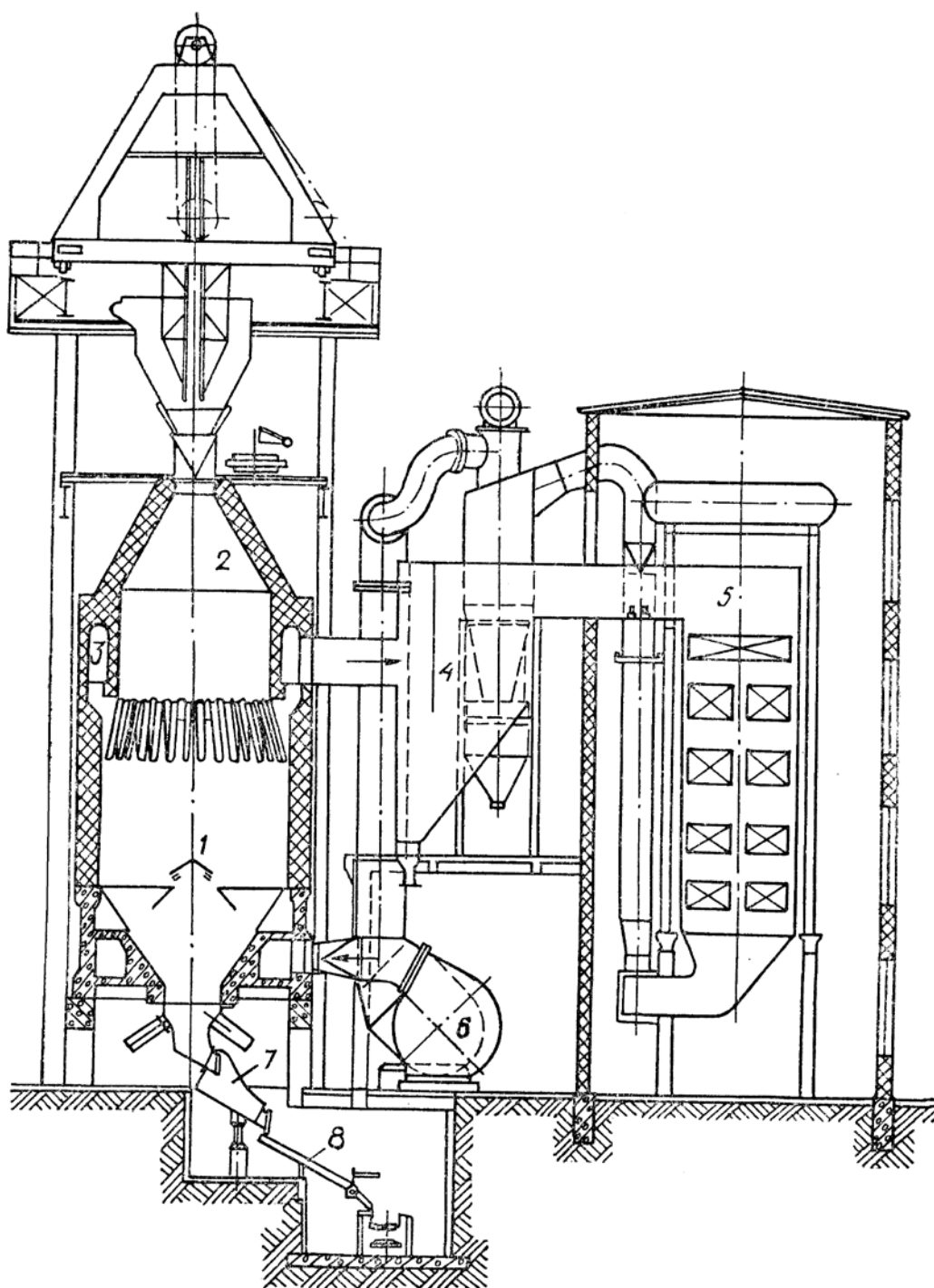
Температурные интервалы коксования, °С	Зольность А ^с кокса, %				
	7	9	11	13	15
0-800	1,4110	1,4026	1,3984	1,3900	1,3816
0-850	1,4361	1,4277	1,4193	1,4110	1,4068
0-900	1,4570	1,4486	1,4403	1,4319	1,4235
0-950	1,4779	1,4696	1,4612	1,4528	1,4444
0-1000	1,4447	1,4863	1,4738	1,4654	1,4570
0-1050	1,5114	1,4989	1,4905	1,4821	1,4738
0-1100	1,5282	1,5198	1,5114	1,5031	1,4947

ПРИЛОЖЕНИЕ М

Таблица М.1 – Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·°С), некоторых жидкостей в зависимости от температуры

Вещество	t, °С						
	0	25	50	75	100	125	150
Анилин	0,186	0,181	0,177	0,172	0,168	0,162	0,159
Ацетон	0,174	0,169	0,163	0,157	0,151	-	-
Бензин	0,145	-	0,110	-	-	-	-
Бензол	0,151	0,144	0,138	0,131	0,126	0,119	-
Вазелиновое масло	0,126	0,123	0,122	0,121	0,119	0,117	0,116
Вода	0,551	0,613	0,648	0,671	0,683	0,686	0,684
Глицерин	0,277	0,279	0,283	0,286	0,288	0,292	0,295
Касторовое масло	0,184	0,80	0,177	0,175	0,171	0,167	0,165
Керосин	0,121	-	0,089	-	-	-	-
Ксилол	0,136	0,131	0,127	0,121	0,117	0,113	-
Муравьиная кислота	0,261	0,256	0,251	0,247	-	-	-
Нитробензол	0,154	0,150	0,147	0,143	0,139	0,136	-
Спирт бутиловый	0,156	0,152	0,148	0,144	-	-	-
Спирт изопропиловый	0,154	0,150	0,145	0,142	-*	-	-
Спирт метиловый	0,214	0,211	0,207	0,205	-	-	-
Спирт этиловый 96%	0,188	0,184	0,177	0,171	-	-	-
Толуол	0,142	0,136	0,129	0,123	0,119	0,122	-
Уксусная кислота	0,177	0,171	0,166	0,162	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Н



1 – камера тушения; 2 – форкамера; 3 – газходы; 4 – пылеотделитель;
5 – котел; 6 – дымосос; 7 – разгрузочные устройства; 8 – рампа

Рисунок Н.1 – Камерная установка сухого тушения кокса системы Гипрококса

Навчальний посібник

Кравцов Владлен Васильович докт. техн. наук, професор
Бірюков Олексій Борисович, канд. техн. наук, доцент
Дробишевська Ірина Павлівна, асистент

ТЕПЛОТЕХНІКА ТЕРМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ТВЕРДИХ ПАЛИВ

(російською мовою)

Коректор

Бірюков Дмитро Борисович