

Лекція 8 ТЕХНОЛОГІЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА

Види палива та методи його переробки

Паливом називається горюча речовина, основною складовою частиною якої є вуглець та водень, при згоранні яких виділяється тепло.

Природні види палива за агрегатним станом поділяються на три групи:

- тверде (деревина, торф, горючі сланці, буре та кам'яне вугілля);
- рідке (нафта);
- газоподібне (природний та попутний газ).

Тверде паливо характеризується вмістом горючих компонентів (вуглецю і водню), золи та гігроскопічної вологи.

Горючі компоненти містяться в ньому у різних формах залежно від часу утворення. Основними компонентами деревини є целюлоза [гексозани— $(C_6H_{10}O_5)_n$], геміцелюлоза [пентазани— $(C_5H_8O_4)_n$] і лігнін (містить ароматичні вуглеводні з боковими ланцюгами оксо-, гідроксо- та метоксо- груп).

Інші види твердого палива—це продукти розкладу деревини і рослин. За хімічним складом твердого палива можна визначити його вік: чим паливо старіше, тим менше в ньому органічних речовин, оскільки процес утворення палива супроводжується розподілом водню між органічними речовинами так, що утворюються леткі, багаті на водень сполуки, які видаляються, а залишок збагачується вуглецем.

Природне тверде паливо містить багато цінних речовин, вартість яких часто перевищує вартість тепла утвореного при згорянні всього палива. Тому в сучасній промисловості всі види твердого палива не спалюють без попередньої його переробки.

Переробку твердого палива здійснюють в трьох напрямках:

1. піроліз (без доступу повітря), в процесі якого з твердого палива вилучаються органічні продукти, які є сировиною для виробництва багатьох органічних речовин;
2. газифікація (неповне окислення горючої маси), в результаті якої низькосортне тверде паливо перетворюється на висококалорійне газоподібне;
3. гідрогенізація (взаємодія горючої маси палива з воднем), в процесі якої з деяких видів твердого палива внаслідок перетворення високомолекулярних смолистих речовин утворюється рідке і навіть газоподібне паливо.

По походженню все паливо можна розділити на

- природне: тверді—вугілля, деревина, сланці, торф; рідкі—нафта; газоподібні—природні і попутні газ.
- Штучне:—це головним чином паливо, яке одержується при переробці природного палива: тверді—кокс, напівкокс, деревне вугілля; рідкі—бензин, газ, лігроїн і ін.; газоподібні—генераторні газ, коксовий газ, газ переробки нафти і ін.

Склад і властивості твердого палива визначають режим їх переробки, а також кількість і якість одержуваних продуктів. Тверде паливо містить горючу органічну масу і негорючу або мінеральну частину-баласт.

Органічна маса палива складається, в основному, з вуглецю, водню і кисню. Крім цих елементів в органічній масі можуть міститися, наприклад N_2 і S. Склад палива приведений в таблиці:

Таблиця 1

Склад різних видів палива

Паливо	Органічна маса, %			Волога, %	Зола, %	Сірка, %	Вихід летких, %	Теплотворна здатність кДж/кг
	С	Н	О + N					
Деревина	14	6,0	50,0	30-40	0,4	0,0	70	18850
Торф	59	6,0	35,0	25	4,5	0,4	70	23900
Буре вугілля	70	5,5	24,5	до 50	4,0	2-3	45-55	25500
Кам'яне вугілля	82	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6	8-50	33920
Антрацит	95	2,0	3,0	1,3	6,0	1-2	8	33500
Горючі сланці	75	10,0	15,0		50,0			33920

Співвідношення між окремими елементами, які входять в склад палива впливає на його властивості.

Негорюча частина палива складається з вологи і мінеральних речовин. Кількість вологи у паливі залежить не тільки від виду палива, але і від способу його зберігання і добування. Середній вміст вологи представлений в табл.

Мінеральну частину палива складають карбонати, силікати, фосфати, сульфати, сульфідні металів—Fe, Ca, Mg, Al, K, Na і ін. При спалюванні або газифікації палива мінеральні речовини залишаються у вигляді золи; при цьому багато з них піддаються розкладу з утворенням оксидів. При піролізі зола знаходиться в твердому залишку палива. Зольність окремих видів палива представлена в табл..

Сірка є важливою домішкою, яка впливає на властивості і якість продуктів, які одержуються в результаті його переробки. Вона входить в паливо у виді сульфідів—сульфідна сірка, сульфатів—сульфатна сірка і органічних сполук—органічна сірка. При спалюванні і газифікації палива сульфідна і органічна сірка окислюється, даючи сірчистий газ, а сульфатна у більшості випадків залишається в золі. При сухій перегонці палива сірка розподіляється між одержуваними продуктами, але основна кількість її залишається в твердому залишку. Кількість сірки в різних видах палива вказана в табл.

Леткими речовинами називаються газоподібні і рідкі продукти (при високій температурі останні знаходяться в пароподібному стані), які одержуються при нагріванні палива без доступу повітря. Разом з леткими речовинами видалається і волога. Вихід летких (втрати в масі палива при нагріванні його без доступу повітря при 850°C на протязі 7 хв з відніманням

вологи, яка є в паливі) дозволяє судити про доцільність його хімічної переробки для одержання рідких і газоподібних продуктів. Вихід летких для різних видів палива представлений в табл.

Теплотворна здатність—це кількість тепла, яку одержують при спалюванні одиниці маси або об'єму палива. Теплотворна здатність є енергетичною характеристикою палива і виражається в Дж; вона залежить від складу і вологості палива. Значення теплотворної здатності різних видів палива представлені в табл.1.

Коксування кам'яного вугілля.

За вмістом горючих продуктів та кількістю утворених летких речовин вугілля поділяється на кілька типів. В табл.2 наведено класифікацію типів вугілля Донецького басейну.

Таблиця 2.

Класифікація типів вугілля Донецького басейну.

Вугілля	Марка	Вихід летких речовин, %	Елементарний склад, %			
			С	Н	N	О
Довгополум'яне	Д	37-48	76-86	5-6	1,8	10-17
Газове	Г	35-45	78-89	4-5	1,7	7-6
Парове жирне	ПЖ	25-36	84-90	4-5	1,7	5-10
Коксове	К	18-27	87-92	4-5	1,5	3-8
Парове спікливе	ПС	12-20	89-94	4-5	1,5	2-5
Пісне	Т	8-17	90-95	3-4	1,2	2-5

Сировиною для коксування служать спікаючі вугілля, які дають міцний і пористий металургійний кокс, наприклад коксуючи вугілля марки К. Однак в промисловій практиці складається суміш—шихта, яка містить не тільки коксове вугілля, але і вугілля інших марок, наприклад шихта з донецького вугілля має приблизно такий склад: газове вугілля 20%, парове жирне—40%, коксове—20%, парове спікливе—20%. Включення в шихту вугілля різних марок дозволяє розширити сировинну базу коксохімічної промисловості, одержати якісний торт і забезпечити високий вихід смоли, сирого бензолу і коксового газу.

Коксування—це метод переробки палива, головним чином вугілля, який полягає в нагріванні його без доступу повітря до 900-1050⁰С. Паливо при цьому розкладається з утворенням летких речовин і твердого залишку—коксу.

Процес коксування починається при температурі вищій за 100⁰С. До 200⁰С видаляється волога і поглинуті вугіллям газу (СО₂, СН₄), а до 350⁰С починають розкладатися органічні речовини з виділенням СО, Н₂О та інших сполук. Під час подальшого нагрівання настає пластичний стан, відганяється смола. До 600⁰С утворюється напівкокс. До 1100⁰С відбувається крекінг і

конденсація первинних продуктів коксування, в результаті чого зростає вихід бензолу і його гомологів.

Якість утвореного коксу залежить від вмісту у вугіллі маслянистого та твердого бітумів: перший з них сприяє утворенню пластичного шару, а другий—спучуванню, що робить кокс пористим. Найкращий кокс утворюється тоді, коли максимум виділення летких речовин збігається з утворенням пластичного стану. При іншому режимі кокс утворюється мало пористим або механічно неміцним. Цей процес регулюють складом шихти.

Оскільки мінеральні домішки залишаються повністю в коксі і зумовлюють потребу збільшення в доменній печі кількості флюсів (а високий вміст золи в коксі зменшує його механічну міцність), то при високому вмісті мінеральних домішок у вугіллі його спочатку піддають попередньому збагаченню. Вміст вологи у вугіллі не повинен перевищувати 5% (при більшому вмісті вологи вугілля взимку змерзається).

Найбільш шкідливою домішкою до вугілля є сірка, оскільки половина її виноситься з леткими продуктами, а половина залишається в коксі. Збільшення вмісту сірки в коксі на 1% призводить до збільшення в доменній печі вмісту флюсів на 10-20% і до зменшення продуктивності її роботи на 20-30%. Тому сірковмісне вугілля обов'язково піддають флотаційному збагаченню, яке зменшує вміст сірки на 15-20%.

Продукти коксування і їх використання.

Кокс представляє собою твердий матово-чорний пористий продукт. З 1 тони сухої шихти одержують 650-750 кг коксу. Він використовується головним чином у металургії, а також для газифікації, виробництва карбїду кальцію, електродів, як реагент і паливо в ряді галузей хімічної промисловості. Широке застосування коксу у металургії визначає основні вимоги, які до нього ставляться. Кокс повинен володіти достатньою механічною міцністю, так як в протилежному випадку він буде руйнуватися в металургійних печах під тиском стовпа шихти, що призведе до збільшення опору руху газів, розладнанню ходу доменної печі, зниженню її продуктивності і т.п. Кокс повинен мати теплотворну здатність 31400-33500 кДж/кг. Показниками якості коксу є горючість і реакційна здатність. Перший показник характеризує швидкість горіння коксу, другий—швидкість відновлення ним вуглекислого газу. Оскільки це процеси гетерогенні, швидкість їх визначається не тільки складом коксу, але і його пористістю, так як від неї залежить поверхня контакту взаємодіючих фаз. Якість коксу також характеризується вмістом в ньому сірки, золи, вологи і виходом летких.

Сірка, яка міститься у коксі, при доменній плавці переходить у чавун, погіршуючи його якість. Допустимий вміст сірки в коксі 1,2-1,7%. Зола у коксі—це баласт і вміст її рівний приблизно 10-11%. Вихід летких речовин з коксу складає біля 1%. Збільшення вологості коксу знижує його теплотворну здатність, у коксі допустимо до 5% вологи.

Коксовий газ одержується в кількості 310-340 м³ на тону сухого вугілля. Склад і вихід коксового газу визначається головним чином температурою

коксування. З камери, в якій проводиться коксування, виходить так званий прямий коксовий газ. Який містить газоподібні продукти, пари кам'яно-вугільної смоли, сирого бензолу і води. Після видалення з нього смоли, сирого бензолу, води і аміаку одержується так званий зворотний коксовий газ, який використовується як сировина для хімічних синтезів. Крім того, коксовий газ застосовується як промислове паливо для обігрівання коксових, сталеплавильних і інших печей.

Кам'яновугільна смола—в'язка чорно – бура, зі специфічним запахом рідини, яка містить біля 300 різноманітних речовин. Найбільш цінними компонентами смоли є ароматичні і гетероциклічні сполуки: бензол, толуол, ксилоли, фенол, крезол, нафталін, антрацен, фенатрен, пірідін, карбазол, кумарин і інші. Густина смоли 1,17-1,20 г/см³. Вихід смоли складає від 3 до 4% ваги коксуваного сухого вугілля. Склад смоли залежить головним чином від температури коксування, а вихід—від температури і природи вихідного вугілля. З підвищенням температури поглиблюється піроліз вуглеводнів, що знижує вихід смоли і збільшує вихід газу. В даний час з кам'яновугільної смоли виділяють біля 60 продуктів різних найменувань, куди входять суміші і індивідуальні речовини, які служать сировиною для синтезу барвників, фармацевтичних препаратів, інсектофунгіцидів, пластичних мас, хімічних волокон.

Сирій бензол—це суміш, яка складається з сірководню, бензолу, толуолу, ксилолів, кумарону і інших речовин. Вихід сирого бензолу складає $\approx 1,1\%$ від кількості вугілля. Вихід залежить від складу і властивостей вихідного вугілля і температурних умов процесу. При розгонці з сирого бензолу одержують індивідуальні ароматичні вуглеводні і суміші вуглеводнів, які служать сировиною для хімічної промисловості.

Надсмольна вода представляє собою слабкий водний розчин аміаку і амонійних солей з домішками фенолу, пірідінових основ і деяких інших продуктів. З над смольної води при її переробці виділяється аміак, який сумісно з аміаком коксового газу використовується для одержання сульфату амонію і концентрованої аміачної води.

Будова і робота коксових печей.

Коксування кам'яного вугілля здійснюється у печах об'єднаних до кількох десятків у коксову батарею. Печі нагріваються від спалювання газу в нагрівних простінках між двома печами. Довжина печі визначається потужністю коксовиштовхувальної машини і становить 12-13 м, а висота печі—можливістю рівномірного нагрівання і становить 4-4,3 м. Ширина печі становить 0,4 м, причому з боку коксовиштовхувальної машини вона на 3-5 см вужча. Один бік коксової батареї, де знаходиться коксовиштовхувальна машина, називається машинним, а інший, куди виштовхується кокс—коксовим.

Кілька сортів вугілля, з яких виготовляється шихта, поміщають у силосні місткості, звідки вона за допомогою дозувальних пристроїв подається на валкові дробарки для подрібнення до такої міри, щоб 85-90% її мали розмір

менше 3 мм. Щоб на валкову дробарку не попадали залізні предмети, над транспортером встановлюється електромагніт. Подрібнена перемішана шихта з вугільної башти подається у завантажувальний вагон а потім через люки у верхній кришці печі попадає у нагріту піч, з якої вивантажили кокс. Оскільки футеровка печі нагріта, то процес коксування починається біля стінок і переміщається до середини.

Якщо розглядати стан матеріалу в камері під час періоду коксування, то видно, що біля стінок знаходиться шар вже утвореного коксу; далі по мірі зниження температури від стінок до вісі камери розміщуються шар напів-коксу, потім вугілля яке знаходиться в пластичному стані і на кінець, у центрі камери незмінна шихта. З часом температура по перерізу вирівнюється, шари переміщаються до вісі камери і поступово вугільна шихта прококсується. Леткі продукти безперервно видаляються через газозбирач. Процес коксування в сучасних печах, футерованих динасовою цеглою, триває 13-14 год. при 1400-1500⁰С. Після закінчення процесу газозбірники відключають, за допомогою машин відкривають дверці печі і машиною виштовхують коксовий пиріг у спеціальний вагон, який подає кокс на гасіння. Гасять його інертним газом у спеціальному приміщенні або водою. Після вивантаження коксу піч закривають і знову завантажують шихтою. Процес коксування відбувається за періодичною схемою, а оскільки у батареї кілька десятків печей, то вона працює безперервно і завантаження шихти і вивантаження коксу здійснюється через кожні 10-15 хв.

Після гасіння кокс транспортером подається на сортування. Після розділення коксу виділяють металургійний кокс з розміром кусків більше 25 мм, коксовий горішок—25-10 мм і коксовий дріб'язок—менше 10 мм. Так металургійного коксу утворюється 94%, коксового горішку—2,5% і коксового дріб'язку—3,5%.

Переробка продуктів коксування.

Суміш парів та газів, що виходить з коксової печі, називається прямим коксовим газом, а гази, що залишаються після конденсації смоли, води і вилучення сирого бензолу та амінів—зворотним коксовим газом.

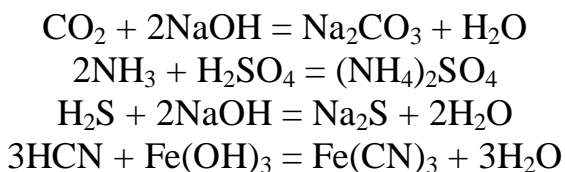
Усі продукти, що входять до складу прямого коксового газу, умовно поділяють на шість груп.

До I групи належать гази, які при атмосферному тиску мають досить низьку температуру кипіння і при кімнатній температурі не вступають у хімічні реакції:

Водень	-	Моноксид вуглецю	-	Етилен	-103,7
252,8		192,0		Етан	-88,6
Азот	-	Кисень	-183,0	Пропілен	-47,8
195,8		Метан	-161,6	Пропан	-42,1

Після відділення інших продуктів ці гази становлять основу зворотного коксового газу.

До II групи належать гази, що виявляють кислотні та основні властивості і відрізняються від інших летких продуктів здатністю поглинатися кислотами або основами:



III групу становлять продукти, які утворюють так званий сирий бензол. До цієї групи належать також ароматичні вуглеводні (бензол і його алкіл-похідні):

	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Бензол	+5,5	80,1	м-Ксилол	-53,0	139,1
Толуол	-95,0	110,6	п-Ксилол	+13,0	138,5
о-Ксилол	-28,0	144,4	Етилбензол	-93,0	136,2
Мезитилен	-52,7	164,6	Ізопропілбензол	96,5	152,5
Псевдокумол	-54,7	168,2	Дурол	80,0	192,0
Геміметітол	-15,0	175,0			

Всі ці речовини в рідкому стані добре взаємно розчинні і з водою не змішуються.

До IV групи входять багатоядерні ароматичні вуглеводні, які при охолодженні коксового газу розподіляються між кам'яновугільною смолою і сирим бензолом:

	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Нафталін	80,0	218	Аценафтен	95,0	278
α -Метилнафталін	33,0	241	Антрацен	216,0	351
2,6-Диметилнафталін	110,0	261	Фенантрен	100,0	340
Дифеніл	70,0	254	Флуорен	113,0	295

V групу становлять феноли та їх метил похідні

	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Фенол	42,5	181,2	п-Крезол	36	202
о-Крезол	30,1	190,8	1,3,5-Ксилелол	68	219
м-Крезол	4,0	202,8	1,2,4-Ксилелол	26	211

Вони добре розчинні в смолі та сирому бензолі, помітно розчинні у воді, тому розподіляються між всіма названими фракціями. Для виділення з розчину використовують їхню здатність взаємодіяти з водними розчинами лугів, утворюючи розчинні феноляти.

До VI групи належать органічні ароматичні аміни, що добре поглинаються сірчаною кислотою, а потім витісняються аміаком:

Піридин	-42	116	Хінолін	-15	237
α -Піколін	-70	113	Акридин	110	346

Переробка прямого коксового газу складається з таких операцій:

1. Виділення кам'яновугільної смоли (охолодження прямого коксового газу до 20-30⁰С);
2. Виділення над смольної води (конденсація парів води і смоли і розділення по густині);
3. Вилучення аміаку та органічних основ (обробка баштовою сірчаною кислотою з утворенням (NH₄)₂SO₄ при температурі 60⁰С);
4. Вилучення сирого бензолу (абсорбція сирого бензолу поглинальними маслами (кам'яновугільним або соляровим), при температурі 20-25⁰С);
5. Очищення газів від нафталіну, сульфідних та ціанідних сполук.

Схема переробки прямого коксового газу представлена на рис. 1.

Процес переробки прямого коксового газу починається у газозбірнику, в який інтенсивно вприскується холодна над смольна вода, і газ охолоджується приблизно до 80⁰С, дякуючи чому з нього частково конденсується смола. Одночасно у газозбірнику з газу видаляються тверді частинки вугілля. Для конденсації смоли необхідне охолодження газу до 20-30⁰С; воно може відбуватися в холодильниках різної конструкції—трубчастих, зрошувальних, безпосереднього змішування. В схемі приведеній на рис.1 використовуються трубчасті холодильники 2, в яких відбувається конденсація парів води і смоли. Зниження температури газу сприяє конденсації смоли і парів води, збільшує розчинність NH₃ в конденсуючій воді, що приводить до часткового поглинання аміаку з одержанням над смольної води, збільшує рушійну силу процесу абсорбції NH₃ в результаті зниження рівноважної пружності NH₃ над надсмольною водою. Крім цього, при низьких температурах відбувається зменшення об'єму газу, який проходить через апаратуру, що створює умови для зниження розходу енергії на його транспорт і зменшення діаметрів трубопроводів.

Смола і над смольна вода з холодильників стікає у збірник 3, де розділяється по густині. В холодильниках не вдається повністю сконденсувати смолу, так як вона частково перетворюється в туман. Смоляний туман видаляється з коксового газу електростатичним осадженням в електрофільтрах 4, які працюють при напрузі 60000-70000 В.

Для підсосу газу з печей і транспортування його через апаратуру встановлюється ексаустер (турбогазовування) 5.

Уловлювання NH₃, який залишився в газі після холодильників, проводиться у сатураторі 7 баштовою сірчаною кислотою, яка взаємодіє з аміаком, даючи кристали сульфату амонію. Разом з аміаком в сатураторі уловлюються пірідінові основи з утворенням сульфату пірідіну. Сатуратор—апарат барботажного типу. За рахунок попереднього нагріву коксового газу парою у трубчастому підігрівачі 6 і тепла реакції температура в сатураторі підтримується на рівні 60⁰С. Кристали (NH₄)₂SO₄ разом з маточником виводяться з сатуратора, відділяються від нього на центрифuzі і використовується як азотне добриво.

Коксовий газ очищений від аміаку, направляється на уловлювання сирого бензолу. Найбільш поширеним методом уловлювання сирого бензолу є абсорбція його поглинальними маслами при 20-25⁰С в скруберах. В якості поглиначів застосовується кам'яновугільне (фракція перегонки кам'яновугільної смоли, яка кипить при температурі 230-300⁰С) або солярове масло (фракція перегонки нафти, яка кипить при температурі 300-350⁰С). Газ, який поступає у бензольні скрубери 9, попередньо охолоджується водою в холодильниках безпосереднього змішування 8. При цьому з газу вимивається нафталін і наймілкіші бризки H₂SO₄, захоплені у сатураторі.

Звільнений від сирого бензолу коксовий газ, так званий зворотний коксовий газ у більшості випадків очищається від сірководню і інших сірко-вмісних сполук і поступає споживачу.

Розчин сирого бензолу у поглинальній маслі направляють у дистиляційну колону, де з нього відганяється сирий бензол, а масло після охолодження повертається на зрошування бензольних скруберів.

Надсмольна вода містить розчинений аміак, а також амонійні солі NH₄CN, (NH₄)₂S, (NH₄)₂CO₃, NH₄Cl, NH₄CNS, (NH₄)₂SO₄, які утворюються в результаті взаємодії аміаку з іншими компонентами коксового газу при його охолодженні. Переробка над смольної води полягає у виділенні з неї аміаку при нагріванні її парою і обробці вапняним молоком. Аміак відганяється з над смольної води гострою парою і використовується для одержання амоній сульфату. Феноли, які містяться у надсмольній воді, також відганяються гострою парою, а потім поглинаються розчином NaOH з утворенням фенолятів.

Сирий бензол представляє собою складну суміш, основна маса якої випаровується до 180⁰С. Середній вміст основних компонентів у сирому бензолі (%): сірковуглецю і легко киплячих вуглеводнів 1,6-3,4; бензолу 59,5-78,3; гомологів бензолу 12-21; сольвентів (суміш триметилбензолу, етил метилбензолу і ін) 3-10.

Одержання окремих компонентів з сирого бензолу засноване на різниці їх температур кипіння і здійснюється ректифікацією.

Кам'яновугільна смола містить біля 300 речовин. Вона підлягає розгонці, а потім із фракцій ректифікацією виділяється бензол і його гомологи, кристалізацією—нафталін і антрацен. Фенол одержується при обробці фракцій розчином NaOH з утворення феноляту натрію C₆H₅ONa, який при подальшій взаємодії з вуглекислим газом дає фенол. Піридінові основи видаляються з фракцій промивкою розбавленою сірчаною кислотою.

Залишок після перегонки смоли—кам'яновугільний пек використовується для виготовлення електродів для електролізерів і електричних печей, в дорожньому будівництві, як матеріал для ізоляції електричних і підземних трубопроводів.

Зворотний коксовий газ має приблизно такий склад (%): H₂ – 54-59; CH₄ – 23-28; CO – 5-7; важких вуглеводнів – 2-3; N₂ – 3-5; CO₂ – 1,5-2,5; O₂ – 0,3-0,8. Теплотворна здатність газу 16700-17200 кДж/м³.

Основні завдання, які стоять перед коксохімічною промисловістю:

1. Інтенсифікація процесу коксування шляхом створення печей безперервного коксування;
2. Розширення сировинної бази для коксування за рахунок використання недефіцитних марок вугілля;
3. Розширення асортименту продукції, що випускається;
4. Розробка раціональних схем найбільш повного і економічного виділення продуктів, які містяться в сирому бензолі, кам'яновугільні смоли і коксовому газі.
5. Одержання хімічно чистих індивідуальних речовин з сирого бензолу і кам'яновугільної смоли.

Газифікація твердого палива.

Газифікацією палива називається процес перетворення його в горючий газ шляхом окислення органічної частини палива киснем або кисневими сполуками (водяною парою або двооксидом карбону). В результаті газифікації утворюється генераторний газ і твердий залишок, який містить золу палива і невикористані органічні речовини. Апарати, які застосовуються для газифікації називаються генераторами.

Газифікація палива представляє собою метод перетворення твердого палива у газоподібне, а також є першою стадією хімічної переробки палива при виробництві синтетичних продуктів—аміаку, спиртів, рідкого палива.

Газоподібне паливо у порівнянні з твердим володіє рядом переваг:

- Воно згорає повністю, не дає твердих відходів, процес горіння легко регулюється;
- При спалюванні газоподібного палива витрачається невеликий надлишок повітря, дякуючи чому досягається висока температура, яка може ще більше підвищитися за рахунок підігріву газу, що спалюється;
- Газ можна передавати на далекі відстані по трубах, використовуючи мало енергії на його переміщення і не завантажуючи сухопутний або водний транспорт.

Газоподібне паливо використовується у промислових печах—скляних, керамічних, металургійних і ін., як котлове і моторне паливо і як паливо для комунальних потреб.

Газифікувати можна всі види природного і штучного твердого палива—дерево, соломку, торф буре і кам'яне вугілля, антрацит, горючі сланці, кокс, напівкокс, деревне вугілля. Таким чином газифікація представляє собою універсальний метод перетворення любого палива, в тому числі і низько-сортного, у високоякісне газоподібне паливо. Одночасно метод газифікації дає можливість використовувати величезні ресурси твердого палива, як сировини для синтетичних процесів.

Склад генераторного газу залежить від виду газифікованого палива, роду окислювача і умов проведення процесу. В залежності від складу дуття одержують газу—водяний, пароводяний, повітряний, парокисневий.

Повітряним газом називається газ, одержаний дією на паливо киснем повітря. Коли до повітря додають невелику кількість водяної пари, то одержують пароповітряний газ. Водяний газ одержують при дії на паливо водяної пари. Парокисневий газ—при дії на паливо суміші водяної пари і кисню.

У більшості випадків газифікація проводиться у апаратах безперервної дії, в яких процес протікає при русі струменю окислювача через щільний шар палива знизу вгору. Паливо переміщується протитечійно по відношенню до дуття. Зола, що утворюється, безперервно скидається (наприклад, при обертанні колосникової решітки) у зольний ящик, з якого періодично видаляється.

По мірі переміщення в генераторі паливо зазнає ряд змін. У верхній зоні при стиканні палива з генераторним газом що виходить з печі, відбувається його сушка. У середній зоні створюються умови, близькі до тих, які підтримуються в печах для піролізу твердого палива з внутрішнім обігрівом. Тут відбувається напівкоксування, а потім і коксування палива. У нижній зоні паливо реагує з окислювачем—це зона газифікації палива. На колосниковій решітці знаходиться шар золи, який охолоджується струменем дуття, яке поступає у генератор. Утворений у нижній зоні газ проходить через шар палива і виносить з генератора продукти коксування і напівкоксування і водяну пару. Газ, який не містить летких продуктів піролізу, одержують при газифікації деревного вугілля і коксу.

Газифікація твердого палива відноситься до числа гетерогенних процесів, які протікають між газоподібними і твердими речовинами.

В основі газифікації лежать такі реакції:

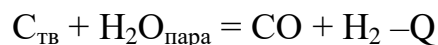


При певних умовах моноксид карбону реагує з киснем, а вуглекислий газ з коксом:



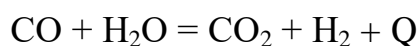
Реакції (1-3) екзотермічні, а (4) ендотермічна. При підвищенні температури перші три зміщуються у бік вихідних речовин, а четверта—в бік продуктів реакції. Практично найбільший вихід монооксиду карбону досягається при температурі вище 1000°C

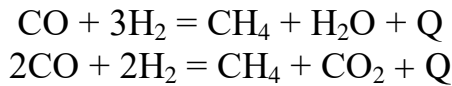
Для окислення карбону твердого палива можна використовувати не тільки кисень або повітря, а й інші кисневмісні речовини, наприклад водяну пару.



Ця реакція практично зміщується в правий бік тільки при $t > 1000^{\circ}\text{C}$.

У процесі газифікації залежно від температурного режиму та тиску можливі і інші реакції:





Реакція монооксиду карбону з водяною парою відбувається при порівняно низьких температурах, а вихід метану збільшується з пониженням температури і підвищенням тиску.

Залежно від температурного режиму газифікація відбувається з твердим золовидаленням або рідким шлакоутворенням. У першому випадку температура не повинна перевищувати температуру плавлення золи, а в другому—повинна бути вище температури тверднення рідкого шлаку. Склад утворених газів залежить від складу дуття. Характеристика і склад різних газів газифікації твердого палива наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика і склад різних газів газифікації твердого палива

Газ	Склад дуття	Вміст основних компонентів					Тепло творна здатн. кДж/м ³	К.к.д.
		CO	H ₂	CH ₄	N ₂	інші		
Повітряний	Повітря	33	—	—	65,0	2,0	18840	73
Змішаний	Повітря + пара	27	16	2,5	48,5	6,0	40193	75
Водяний	Пара	41	49	0,3	4,9	4,8	45217	60
Парокисневий	Кисень + пара	30	40	4,0	20,0	6,0	40193	100
Побутовий і технологічний	Кисень + пара	24	56	14,0	5,0	1,0	51916	83

Виробництво генераторних газів.

Переважає більшість газогенераторів працюють з твердим золовидаленням. Паливо подається згори і за допомогою розподільчого конуса рівномірно заповнює весь об'єм газогенератора. Продування газогенератора здійснюють знизу через центральну трубу, застосовуючи тільки повітря. Оскільки температура при продуванні газогенератора може перевищити температуру плавлення золи, то до повітря добавляють водяну пару з таким розрахунком, щоб вона не опускалася нижче 1000⁰С. У цьому випадку утворюється змішаний генераторний газ. У нижній частині генератора вмонтована обертаюча колосникова решітка, за допомогою якої видаляється певна кількість золи, а решта сприяє підтриманню розігрітого шару твердого палива на певній висоті.

Виробництво водяного газу.

Водяний газ має високу теплотворну здатність, крім того, він є сировиною для виробництва водню, а також для виробництва багатьох органічних речовин на основі монооксиду карбону і водню. Виробляють водяний газ у газогенераторах, в яких застосовують при продуванні спочатку повітря, а потім водяну пару. Якщо застосовують повітря, то паливо

розігривається і виникає можливість здійснення ендотермічної реакції; якщо водяну пару, то температура різко знижується і знову потрібне підігрівання. Щоб газогенератор працював у стабільному температурному режимі, періоди продування його повітрям і водяною парою мають бути дуже короткими. Крім того газу, які утворюються при нагріванні газогенератора містять багато вуглекислого газу і азоту, тому їх викидають у атмосферу. Весь процес виробництва водяного газу поділяється на шість фаз, тривалість яких різна.

Призначення окремих фаз наступні:

- I фаза—розігрів шару палива: в газогенератор подається повітря; утворений повітряний газ спалюється у рекуператорі, куди для цієї мети подається вторинне повітря; димові газу охолоджуються у паровому котлі і викидаються у атмосферу.
- II фаза—продувка газогенератора: в газогенератор подається знизу водяна пара до того часу, поки повітряний газ і продукти його горіння не будуть витіснені із апаратури, причому вторинне повітря не подається; газу викидаються в атмосферу.
- III фаза—виробництво водяного газу: продовжується подача водяної пари в газогенератор; водяний газ проходить через всі апарати, включаючи і промивну башту і поступає в газову магістраль.
- IV фаза—виробництво водяного газу: водяна пара подається в газогенератор зверху, перегрівается за рахунок тепла верхньої частини шарів палива і поступає в зону газифікації; водяний газ проходить через всі апарати в газову магістраль.
- V фаза—виробництво водяного газу: водяна пара подається знизу для того щоб у наступній фазі не відбулося змішування водяного газу з повітрям і утворення вибухової суміші.
- VI фаза—продувка газогенератора: в газогенератор подається знизу повітря, але так як апаратура заповнена водяним газом, то напрям газового потоку не змінюється у порівнянні з попередньою фазою—водяний газ поступає в магістраль.

Приблизні дані про тривалість фаз при 4-х хвилинному циклі:

I	- 65 с	IV	- 70 с
II	- 5 с	V	- 15 с
III	- 80 с	VI	- 5с

З цих даних видно, що тільки біля 75% всього часу роботи газогенератора витрачається на виробництво водяного газу.

Необхідно точно витримувати встановлену тривалість кожної фази. Так як одночасно приходиться переключати декілька запираючих пристроїв, вони блокуються; наприклад, клапан вторинного повітря може відкриватися тільки при відкритому клапані димової труби.

Виробництво побутового газу.

Побутовий і технологічний газу виробляють газифікацією твердого палива під тиском $(20-30) \cdot 10^5$ Па. Вироблений за таких умов газ

характеризується підвищеним вмістом метану (14-18%) і високою тепло-творною здатністю. Крім того тиск у $20 \cdot 10^5$ Па дає змогу транспортувати газ на відстань до 300 км без додаткових насосів.

Газогенератор підвищеного тиску має подвійні стінки між якими циркулює вода, що дає змогу зменшити одночасний вплив високої температури і тиску внаслідок швидкого охолодження водою внутрішнього циліндра. Утворена в простінках водяна пара разом з нагрітим до $450-500^{\circ}\text{C}$ і стисненим до робочого тиску киснем подається в газогенератор. Завантаження газогенератора і видалення золи відбувається періодично через шлюзи.

В усіх наведених газогенераторах газифікують тверде лускоподібне паливо. Найчастіше це буває металургійний кокс. Для газифікації пилоподібного палива застосовують такі газогенератори, які дають змогу вводити паливо через форсунки. Оскільки паливо дуже дрібне, то утворена зола частково виноситься газами, а частково осаджується. Добутий газ має високий вміст пилу. Продуктивність апаратів дуже висока, тому газифікація відбувається у факелі. В аналогічних апаратах, якщо застосовувати спеціальні форсунки, можна газифікувати і рідке паливо.

Підземна газифікація.

Газифікації доцільно піддавати дуже тонкі пласти або такі, де шари вугілля чергуються з шарами пустої породи. Для цього пробурюють дві свердловини і з'єднують їх штреком, в якому запалюють вугілля. Потім через одну свердловину продувають повітря, кисень, чи суміш кисню з повітрям, з другої ж виходить генераторний газ.

Добути різними методами газу зберігають у газгольдерах.