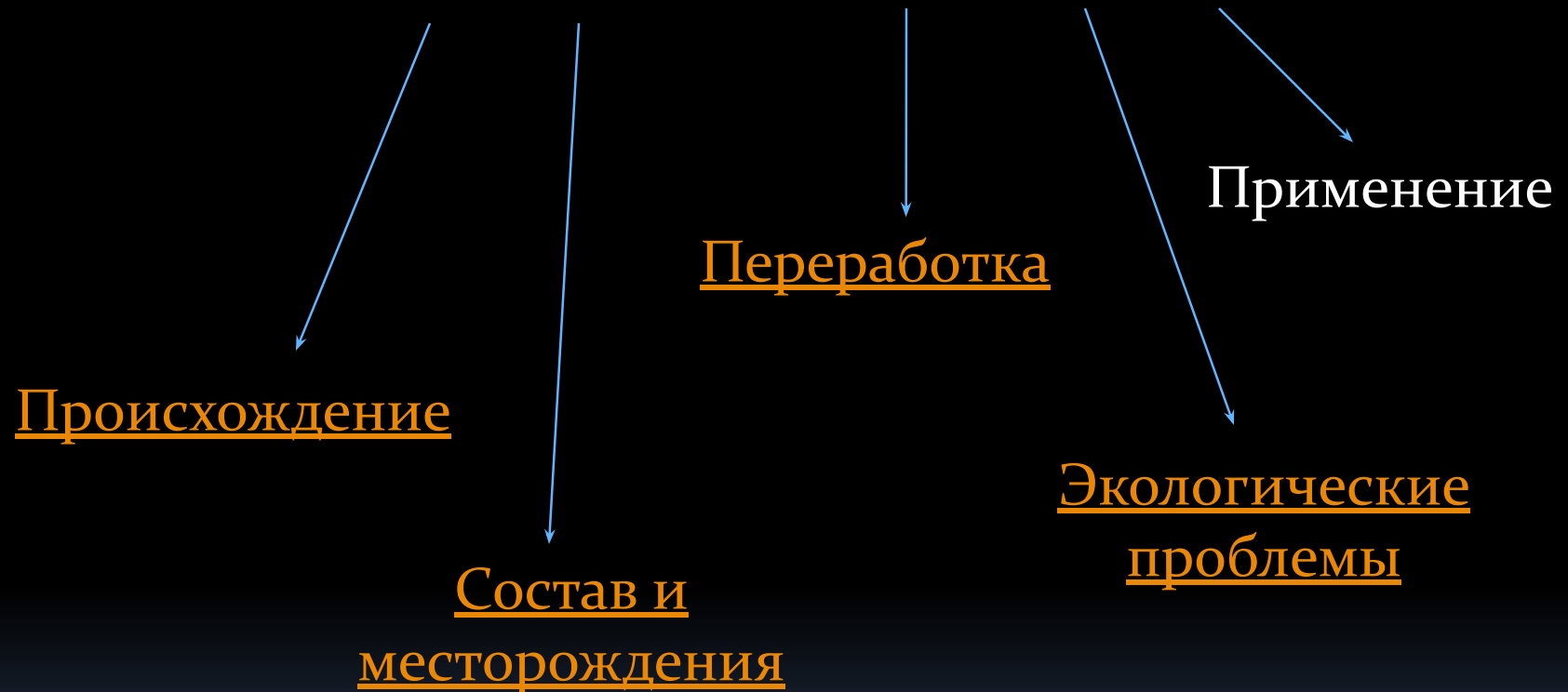
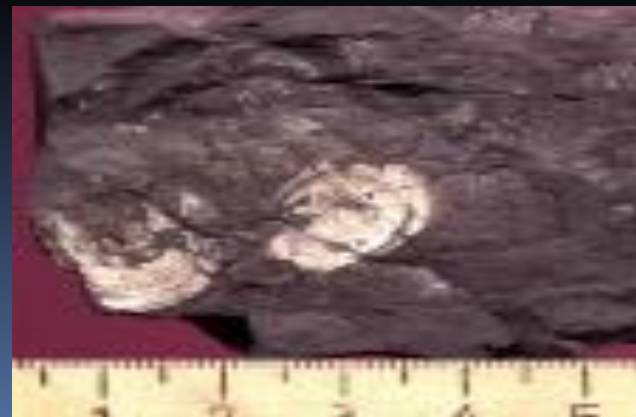


КАМЕННЫЙ УГОЛЬ



ТЕОРИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

- Уголь – это остатки растений, погибших многие миллионы лет назад, гниение которых было прервано в результате прекращения доступа воздуха.

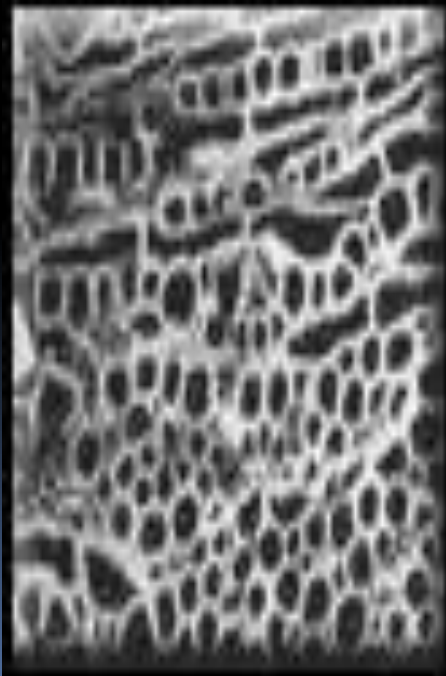


ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ УГЛЯ

гумолиты

сапропелиты

сапрогумолиты



УГЛЕФИЦИРОВАНИЕ



Характерные физические свойства каменного угля:

- содержание углерода (C,%) - 75-97;
- плотность (г/см³) – 1,28-1,53;
- механическая прочность (кг/см²) – 40-300;
- удельная теплоемкость C (Ккал/г град) – 0,26-0,32;
- коэффициент преломления света – 1,82-2,04.

СОСТАВ И ВАЖНЕЙШИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Каменный уголь представляет собой полезное ископаемое, которое образовалось миллионы лет назад из отмерших остатков растений в результате сложных процессов.



Состав каменного угля очень сложен: в нем содержатся как органические, так и неорганические вещества. Запасы угля на нашей планете значительно превышают запасы нефти. Небольшую его часть используют как топливо, в основном же он удовлетворяет нужды коксохимического производства. Переработка каменного угля в настоящее время становится одним из основных направлений в химической промышленности.

Состав Каменного угля



- Состав каменного угля очень сложен: в нем содержатся как органические, так и неорганические вещества.

По признакам различают:

- блестящие (витрен),
- полублестящие (кларен),
- матовые (дюрен),
- волокнистые (фюзен).

Эти составляющие чаще всего располагаются слоями, придавая каменным углям полосчатую структуру.



Составные части каменного угля

- **Основная** - горючая, или органическая, масса угля (**ОМУ**), влага и минер. включения, образующие при сжигании золу;
- **Зольность** каменных углей составляет 5-30% по массе и более;
- **Главные составляющие золы:** оксиды Si, Fe и Al, редкие и рассеянные элементы (Ge, V, W, Ti и т. д.), а также драгоценные металлы (Au, Ag). Горючая масса содержит C, H, N, O и S, входящую также в состав минер.



Химический состав

По химическому составу каменный уголь представляет смесь высокомолекулярных полициклических ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей, при сжигании угля образующих золу. Ископаемые угли отличаются друг от друга соотношением слагающих их компонентов, что определяет их теплоту сгорания. Ряд органических соединений, входящие в состав каменного угля, обладает канцерогенными свойствами.



Зола

- Главные составляющие золы: оксиды Si, Fe и Al, редкие и рассеянные элементы (Ge, V, W, Ti и т.д.), а также драгоценные металлы (Au, Ag)
- Горючая масса содержит C, H, N, O и S, входящую также в состав минеральной части.

ОМУ

Широкое распространение получили представления о гибридном характере мол. структуры, состоящей из пространственных, плоскостных и линейных фрагментов. Последние включают преим. макроалифатич. Радикалы и О-, N- и S- содержащие функциональные группы (см. также *Гидрогенизация угля*).

Характеристика разных марок

ПРИМЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗНЫХ МАРОК КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Марка угля	Элементный состав*, %				Выход летучих в-в*, %	Уд. теп- лоемкость, КДж (кг · К)	Уд. тепло- сгора- ния, МДж/кг
	С	Н	Н	О + S			
Длиннопламенные (Д)	80	5,5	1,8	12,7	43	1,30	33,28
Газовые (Г) .	84	5,0	1,7	9,3	38	1,21	35,38
Жирные (Ж) . .	87	5,0	1,5	6,5	33	1,21	35,38
Коксовые (К) . . .	88	4,8	1,5	5,7	24	1,11	36,00
Отошенные спекающие- ся (ОС)	89	4,5	1,5	5,0	14	1,10	36,00
Тощие (Т)	91	4,0	1,0	4,0	12	1,09	35,59

* В расчете на горючую массу.

Основные месторождения

- **Эльгинское месторождение** (Саха). Наиболее перспективный объект для открытой разработки — находится на юго-востоке Республики Саха. Площадь месторождения 246 км². Месторождение представляет собой пологую брахисинклинальную асимметричную складку. Угленосны отложения верхней юры и нижнего мела. Основные угольные пласты приурочены к отложениям нерюнгринской (6 пластов мощностью 0,7-17 м) и ундыктанской (18 пластов мощностью также 0,7-17 м) свит. Угли в основном полублестящие линзовидно-полосчатые с очень высоким содержанием наиболее ценного компонента — витринита (78-98 %). По степени метаморфизма угли относятся к III (жирной) стадии. Марка угля Ж, группа 2Ж. Угли средне- и высокозольные (15—24 %), малосернистые (0,2 %), малофосфористые (0,01 %), хорошо спекающиеся ($Y = 28—37$ мм), с высокой теплотой сгорания (28 МДж/кг). Месторождение представлено мощными (до 17 метров) пологими пластами с перекрывающимися отложениями небольшой мощности (коэффициент вскрыши — около 3 куб м на тонну рядового угля), что очень выгодно для организации добычи открытым способом.
- **Элегестское месторождение** (Тува) обладает запасами около 1 млрд т коксующегося угля дефицитной марки «Ж» (общий объем запасов оценивается в 20 млрд т). 80 % запасов находится в одном пласте толщиной 6,4 м (лучшие шахты Кузбасса работают в пластах толщиной 2-3 м, в Воркуте уголь добывают из пластов тоньше 1 м). После выхода на проектную мощность к 2012 году на Элегесте ожидается -добыча 12 млн т угля ежегодно. Лицензия на разработку элегестских углей принадлежит Енисейской промышленной компании, которая входит в структуру «Объединенной промышленной корпорации» (ОПК). Правительственная комиссия по инвестиционным проектам РФ 22 марта 2007 года одобрила реализацию проектов по строительству железнодорожной линии «Кызыл-Курагино» в увязке с освоением минерально-сырьевой базы Республики Тува.

Угольные бассейны на территории России

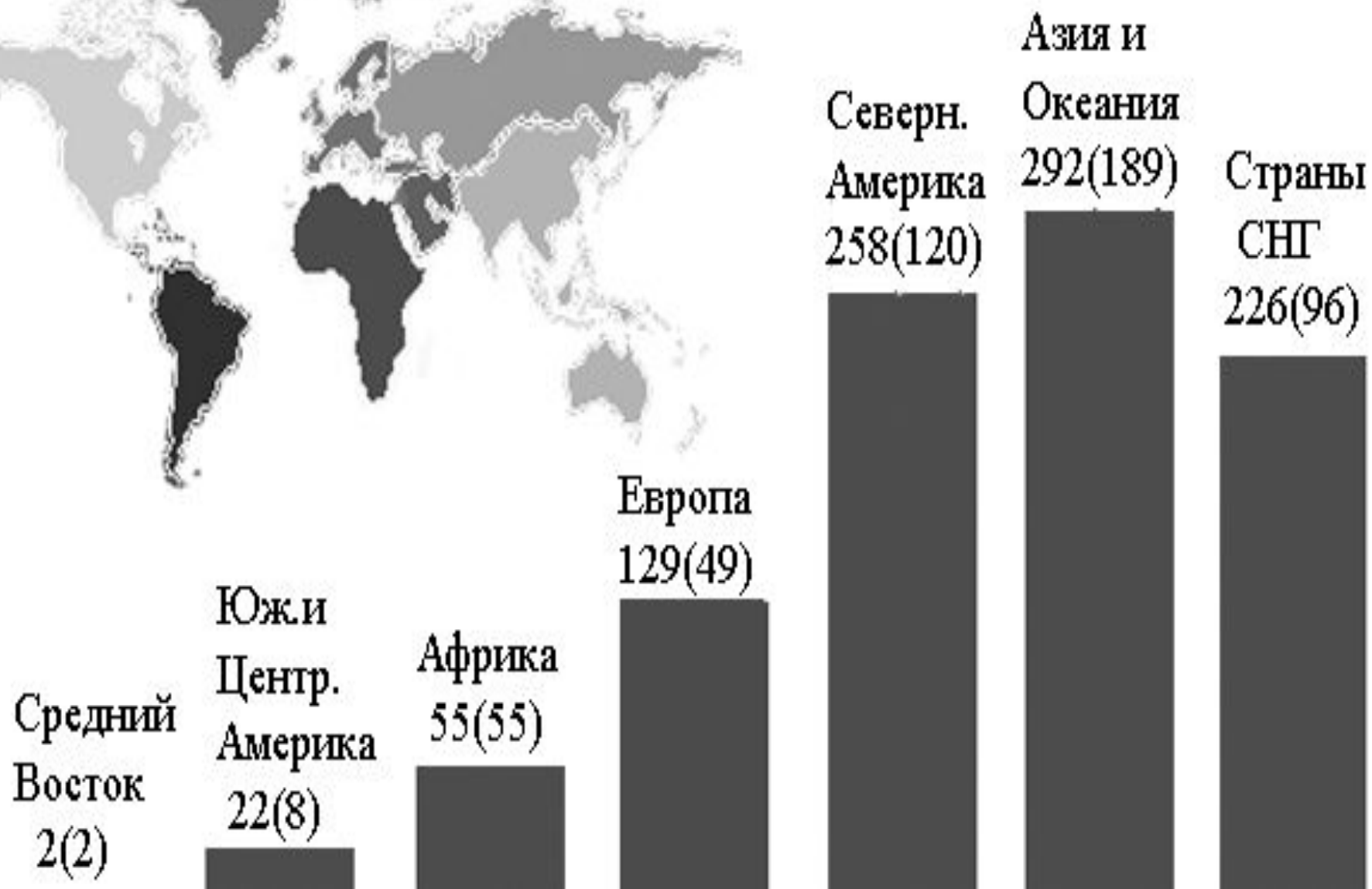


Основные месторождения



Доказанные запасы угля

(в скобках антрацит и битуминозный уголь)



ВАЖНЕЙШИЕ ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЯ



- Из угля при химической переработке получают до **300** наименований разнообразных продуктов.
- Получают высокоуглеродистые углеграфитовые материалы, горный воск, пластические массы, синтетическое, жидкое и газообразное высококалорийное топливо.

А так же ароматические продукты путём гидрогенизации и высоко азотистые кислоты для удобрений.

Кокс и побочные продукты каменного



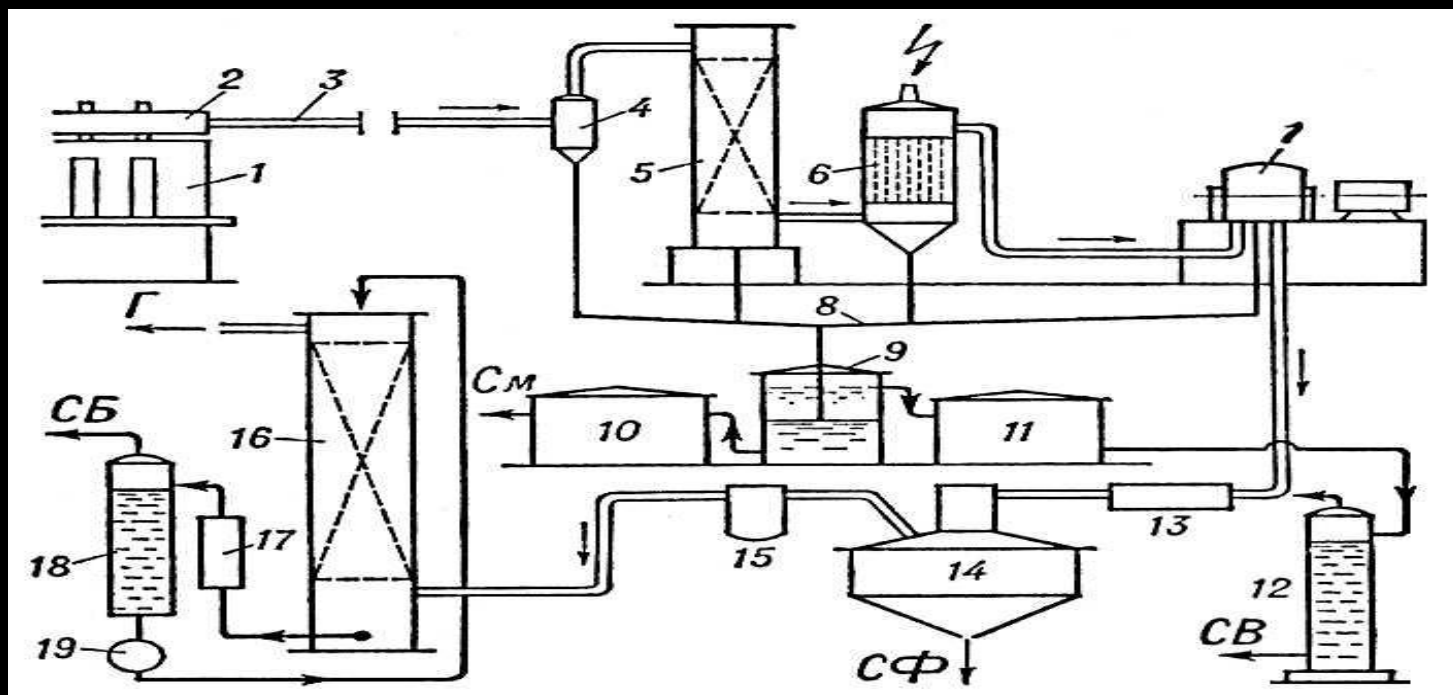
Батарея коксовых печей со стороны коксовыталькивателя

кокс сухой	78,0
смола.	3,5
бензол	1,0
аммиак	0,3
коксовый газ	16,0
сухой	
пирогенетическая	1,2
влага	
Итого	100,0

Кокс - серое, чуть серебристое, пористое и очень твердое вещество, более чем на 96% состоящее из углерода и получаемое при нагревании каменного угля или нефтяных пеков без доступа воздуха при 950-1050°C.

Процесс получения- кокса в результате переработки природных топлив называется **коксованием**.

Схема улавливания продуктов коксования:



1 — коксовая батарея; 2 — газосборник; 3 — газопровод; 4 — отделитель конденсата; 5 — газовый холодильник; 6 — электрофильтр (для отделения смолы); 7 — газодувка; 8 — трубопровод для отвода конденсата; 9 — отстойник; 10 — хранилище смолы; 11 — хранилище аммиачной воды; 12 — аммиачная колонна; 13 — подогреватель газа; 14 — сатуратор; 15 — каплеотбойник; 16 — бензольный скруббер; 17 — подогреватель насыщенного масла; 18 — бензольная колонна; 19 — холодильник для масла; СБ — сырой бензол; Г- обратный газ; См -смола; СФ — сульфат; СВ — сточные воды.

•1 Применение кокса

- для изготовления электродов

•2

- для фильтрования жидкостей

•6

- для восстановления железа из железных руд в доменном процессе выплавки чугуна.

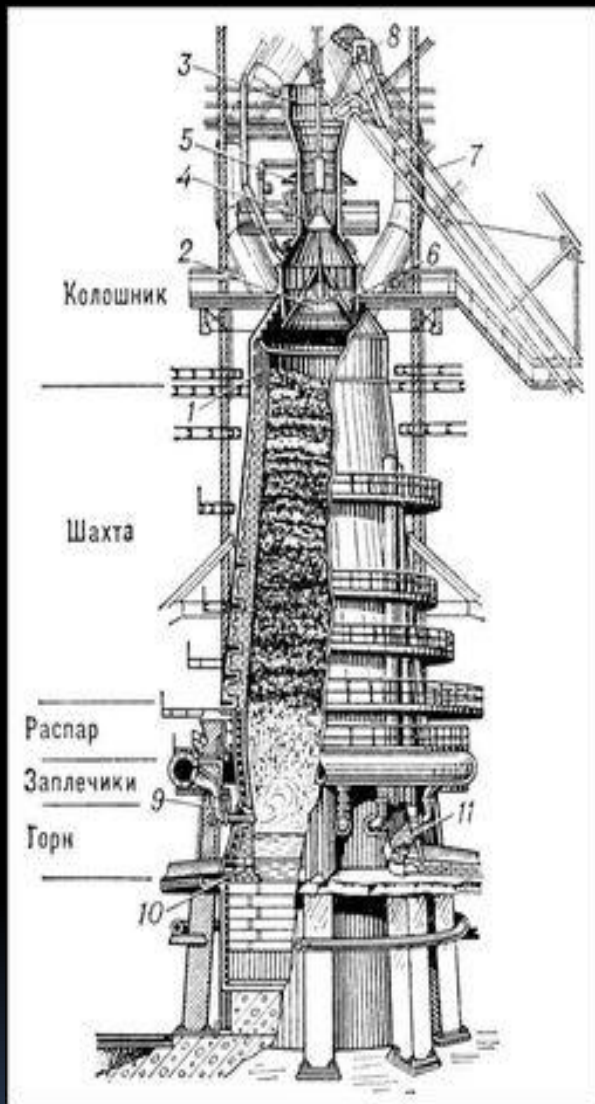
•3

- в химической промышленности

•4

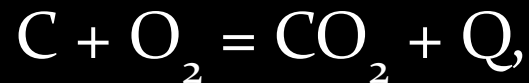
- в цветной металлургии

•5

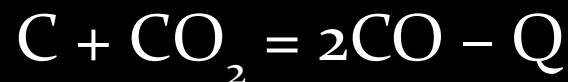


Доменная печь

В **доменной печи** кокс сгорает и образуется оксид углерода (IV):



который взаимодействует с раскаленным коксом с образованием оксида углерода (II):



Оксид углерода (II) и является восстановителем железа, сначала из оксида железа (III) образуется оксид железа (II, III), затем оксид железа (II) и, наконец, железо:



Кроме кокса при сухой перегонке каменного угля образуются также летучие продукты, при охлаждении которых до 25-75 С образуется каменноугольная смола, аммиачная вода и газообразные продукты.

Каменноугольная смола подвергается фракционной перегонке, в результате чего получают несколько фракций:

- **легкое масло** (температура кипения до 170 С) в нем содержится ароматические углеводороды (бензол, толуол, кислоты и др. вещества);

- **среднее масло** (температура кипения 170-230 С). Это фенолы, нафталин;

- **тяжелое масло** (температура кипения 230-270 С). Это нафталин и его гомологи

- **антраценовое масло** – антрацен, фенатрен и др.

В состав газообразных продуктов (коксового газа) входят:

- Бензол;
- Толуол;
- Ксиолы;
- Фенол;
- Аммиак и др. вещ.



Из коксового газа после очистки от аммиака, сероводорода и цианистых соединений **извлекают сырой бензол**, из которого выделяют отдельные углеводороды и ряд других ценных веществ.

Продукты, получаемые при обработке коксового газа

Из коксового газа углеводороды извлекают **промывкой** в скрубберах *жидкими поглотительными маслами*. После **отгонки** от масла, **разгонки** из фракции, **очистки** и **повторной ректификации** получают чистые товарные продукты, как-то: бензол, толуол, ксилолы и др.

Из непредельных соединений, содержащихся в сыром бензоле, получают кумароновые смолы, использующиеся для производства лаков, красок, линолеума и в резиновой промышленности.

Перспективным сырьем является также циклопентадиен, который также получают из каменного угля. Каменный уголь – сырье для получения *нафталина и других индивидуальных ароматических углеводородов*.

Важнейшими продуктами переработки являются пиридиновые основания и фенолы.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Уже начиная с добычи угля
происходит деформация биосферы



Основная проблема при **использовании** каменного угля – огромное количество выбросов, в частности парниковых газов. Выбрасывается около 44% от всех выбросов CO_2 . В течение года выброс происходит неравномерно.



- По уровню **производственного травматизма** угольная промышленность занимает в производственной сфере печальное лидирующее положение
- Для угольной отрасли характерен **низкий уровень** санитарно-гигиенической **безопасности** условий труда.



- Серьезные экологические проблемы возникают в районах **размещения** золошлаковых отходов угольных ТЭС и при хранении.

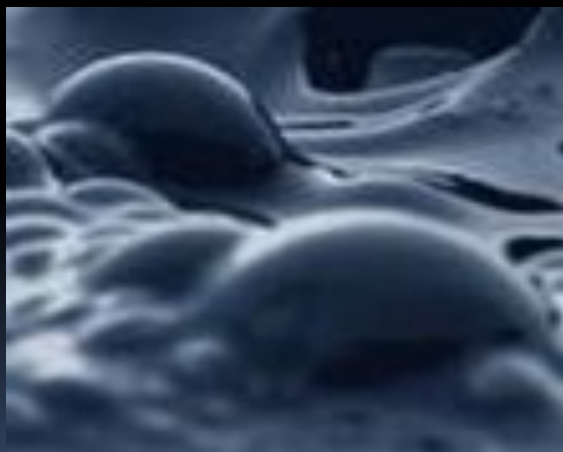


ПЕРЕРАБОТКА КАМЕННОГО УГЛЯ

КОКСОВАНИЕ

ПОЛУКОКСОВАНИЕ

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ



ГАЗОФИКАЦИЯ



КОКСОВАНИЕ

Коксование — процесс переработки жидкого и твёрдого топлива нагреванием без доступа воздуха. При разложении топлива образуются твёрдый продукт — кокс и летучие продукты.



Кокс - серое, чуть серебристое, пористое и очень твердое вещество, более чем на 96% состоящее из углерода и получаемое при нагревании каменного угля или нефтяных пеков без доступа воздуха при 950-1050°C.

Этот широко распространённый
технологический процесс состоит из 3
стадий:

- 1) подготовка к коксованию;
- 2) собственно коксование;
- 3) улавливание и переработка летучих
продуктов.



Стадии коксования

- Подготовка включает обогащение, измельчение до зёрен размером около 3 мм, смешение нескольких сортов угля, сушка полученной «шихты».
- Для коксования шихту загружают в коксовую печь. Каналы боковых простенок печей обогреваются продуктами сгорания газов. Продолжительность нагрева составляет 14-16 часов. Температура процесса — 900—1050 °С. Полученный кокс (75-78 % от массы исходного угля) в виде «коксового пирога» (спёкшейся в пласт массы) — выталкивается «коксовыталкивателями» в железнодорожные вагоны, в которых охлаждается («тушится») водой или инертным газом (азотом).
- Парогазовая смесь выделяющихся летучи продуктов (до 25 % от массы угля) отводится через газосборник для улавливания и переработки. Для разделения летучие продукты охлаждают впрыскиванием распыленной воды (от 700 °С до 80 °С) — при этом из паровой фазы выделяется большая часть смол, дальнейшее охлаждение парогазовой смеси проводят в кожухотрубчатых холодильниках (до 25-35 °С). Конденсаты объединяют и отстаиванием выделяют надсмольную воду и каменноугольную смолу. Затем сырой коксовый газ последовательно очищают от NH_3 и H_2S , промывают поглотительным маслом, серной кислотой.

Схема коксовой батареи

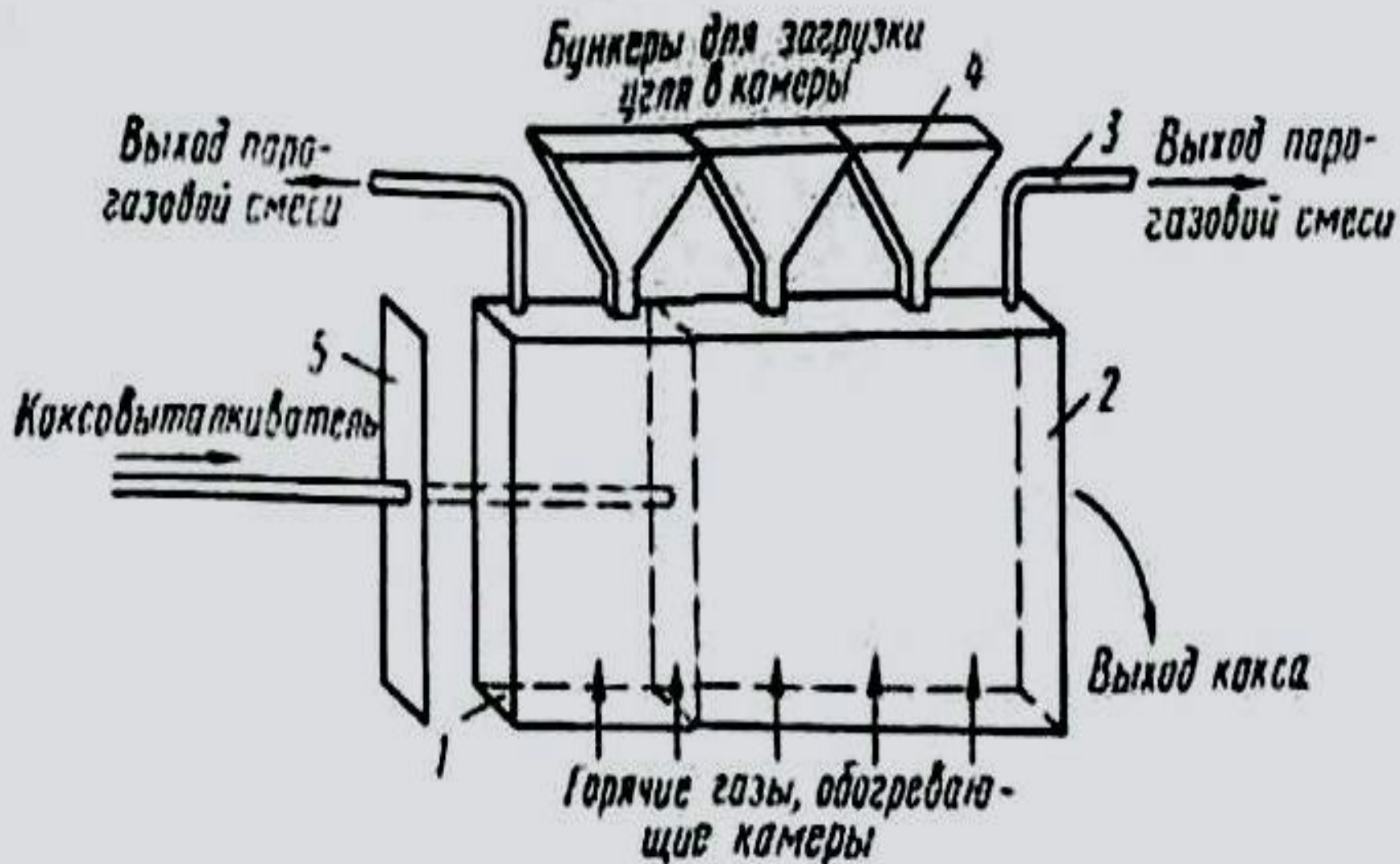


Схема коксования:

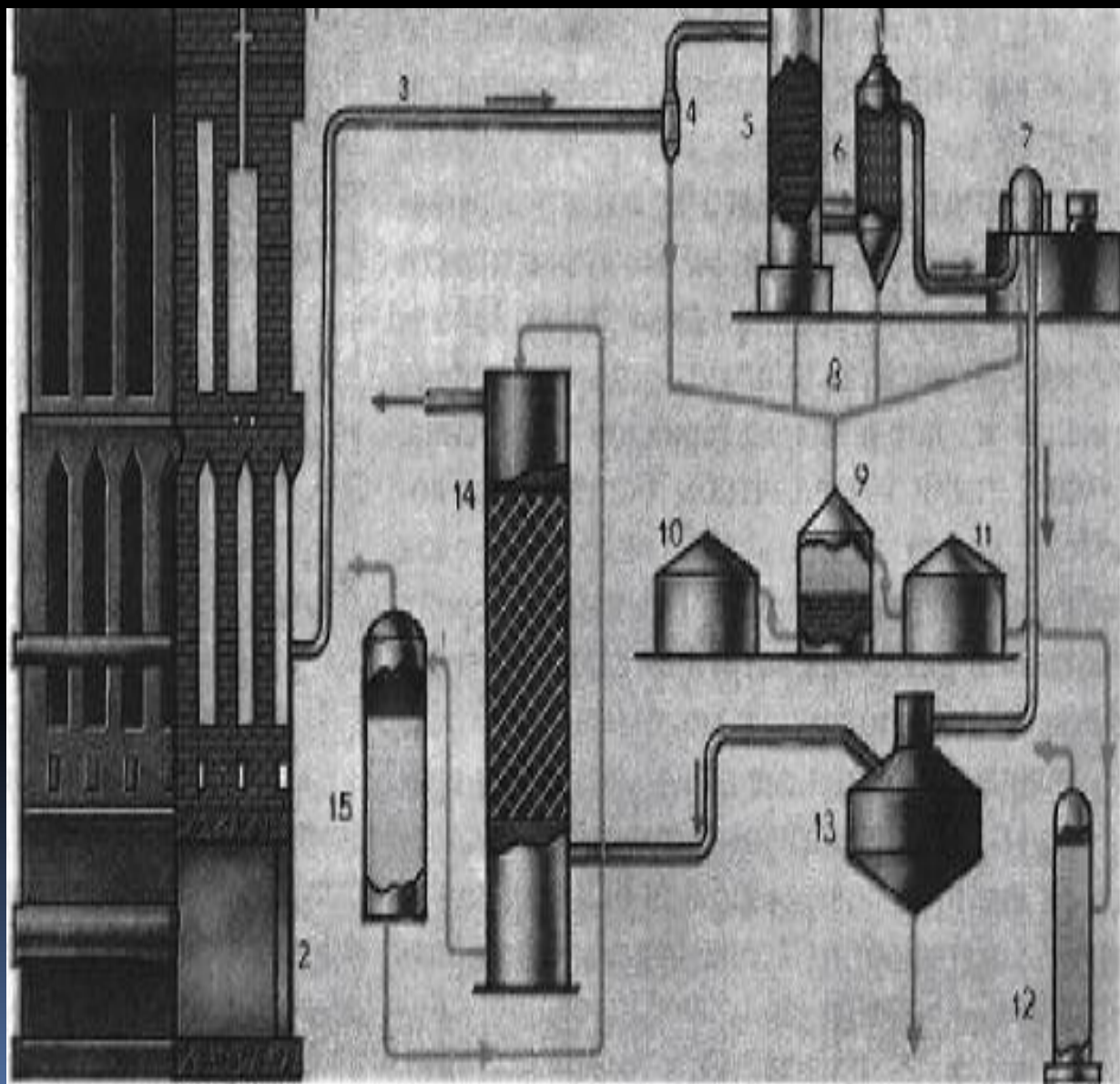


Схема коксования:

- 1 – коксовая батарея;
- 2 – сборный канал
продуктов горения;
- 3 – газопровод;
- 4 – отделитель
конденсата;
- 5 – газовый холодильник;
- 6 – электрофильтр;
- 7 – газодувка;
- 8 – трубопровод для
отвода конденсата;
- 9 – отстойник;
- 10 – хранилище смолы;
- 11 – хранилище
аммиачной воды;
- 12 – аммиачная колонна;
- 13 – сатуратор;
- 14 – бензольный
скруббер;
- 15 – бензольная колонка.

Способы очистки коксового газа от H_2S

Сухой

Сухая очистка коксового газа от сероводорода основана на применении твердых поглотителей – гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (болотной руды) и активированного угля.

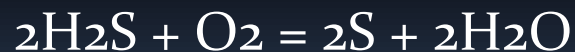
Этот метод обеспечивает глубокую (тонкую) очистку и служит вспомогательным при мокрой очистке. Он может использоваться для доочистки газа, который передается на дальнейшее

Мокрый

1. Методы, основанные на получении концентрированного газообразного H_2S с последующим окислением его в серу или серную кислоту:



2. Методы основаны на непосредственном окислении H_2S , содержащегося в коксовом газе, в элементарную серу:



3. Методы, основанные на одновременном улавливании аммиака и сероводорода.

Образование HCN при коксовании

При коксовании каменных углей образуются цианистые соединения: *дициан* $(CN)_2$ и *цианистый водород* HCN или *цианистоводородная кислота* (синильная кислота).

Содержание дициана в коксовом газе невелико, поэтому содержащиеся цианистые соединения в газе относят главным образом к цианистому водороду. В цианистый водород переходит до 2% азота, содержащегося в угле.

Цианистый водород – продукт вторичных реакций, протекающих между аммиаком, углеродом и углеводородами. Одной из таких реакций является взаимодействие аммиака с углеродом кокса:



С повышением температуры коксования, снижением влажности шихты и увеличением высоты коксовой камеры выход цианистого водорода повышается.



Очистка коксового газа от HCN

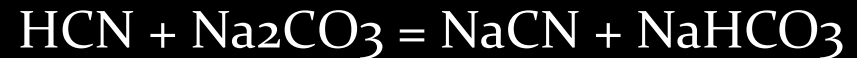
Сухой

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

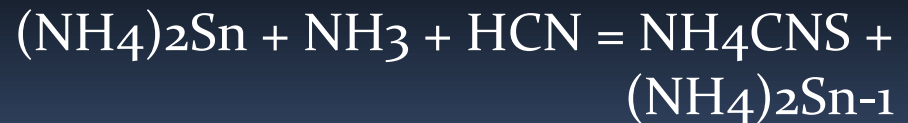
Мокрый

1. *Полисульфидная очистка* (полусульфидом натрия) с получением двухводной соли роданистого натрия.

Степень очистки - 95%:



2. *Полисульфидная очистка с получением роданистого аммония* (поглотитель полисульфид аммония). Степень очистки 80–85%:



Мышьяково - содовая сероочистка

Цех мышьяково-содовой сероочистки состоит из следующих отделений:

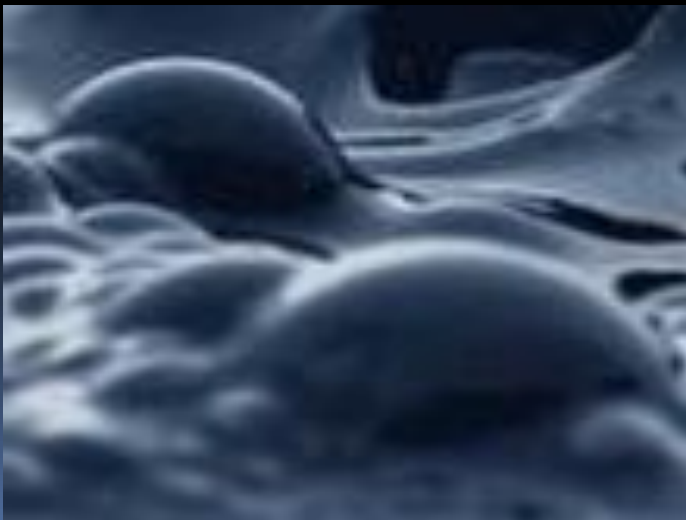
1. Улавливания сероводорода и регенерации поглотительного раствора;
2. Плавки и кристаллизации серы;
3. Приготовления содового и мышьякового раствора;
4. Нейтрализации отработанного раствора.



Вакуум - карбонатная сероочистка

Цех очистки коксового газа от сероводорода вакуум-карбонатным методом включает:

1. Отделение улавливания и регенерации насыщенного поглотительного раствора
2. Отделение получения серной кислоты методом мокрого катализа.

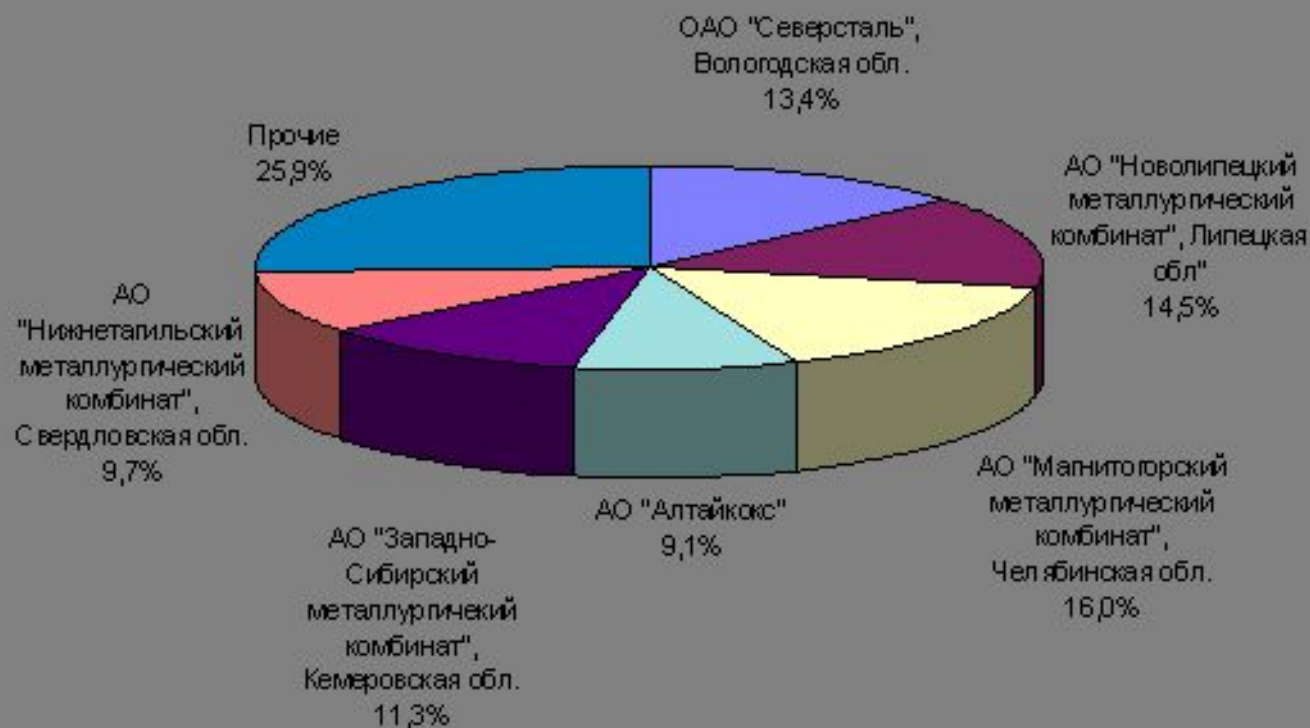


Для улавливания сероводорода из коксового газа используются водные растворы соды (Na_2CO_3) или поташа (K_2CO_3).

Из 1 т шихты с влажностью 6% в процессе коксования получают в среднем следующие продукты:

Продукты	кг	%
Кокс	730	73
Коксовый газ	140	14
Каменноугольная смола	30	3
Бензольные углеводороды (сырой бензол)	10	1
Аммиак	3	0,3
Надсмольная вода	80	8
Потери	7	0,7

Региональная структура производства кокса



ПОЛУКОКСОВАНИЕ

Процесс переработки твердых горючих ископаемых нагреванием без доступа воздуха при 500-600°C (при температуре, примерно вдвое более низкой, чем температура коксования) с целью получения гл. обр. твердого остатка (полукокса), а также летучих продуктов. Сырье - обычно бурые угли и горючие сланцы, реже - каменные угли и торф.



Методы полукоксования

Осуществляются в специальных печах и определяются способом передачи теплоты топливу:

- через стенку печи от горячих дымовых газов, движущихся по каналам, обогревающих систему (П. с внешним обогревом);
- путем непосредственного соприкосновения газообразного или твердого теплоносителя со слоем топлива (П. с внутр. обогревом).



ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ

Процесс превращения высокомолекулярных веществ органической массы угля (ОМУ) под давлением водорода в жидкие и газообразные продукты при 400-500 °С в присутствии различных веществ - орг. растворителей, катализаторов и т. д.



Научные основы этого процесса были разработаны в начале 20 в. В. Н. Ипатьевым, Н. Д. Зелинским, Ф. Бергиусом, Ф. Фишером и др.

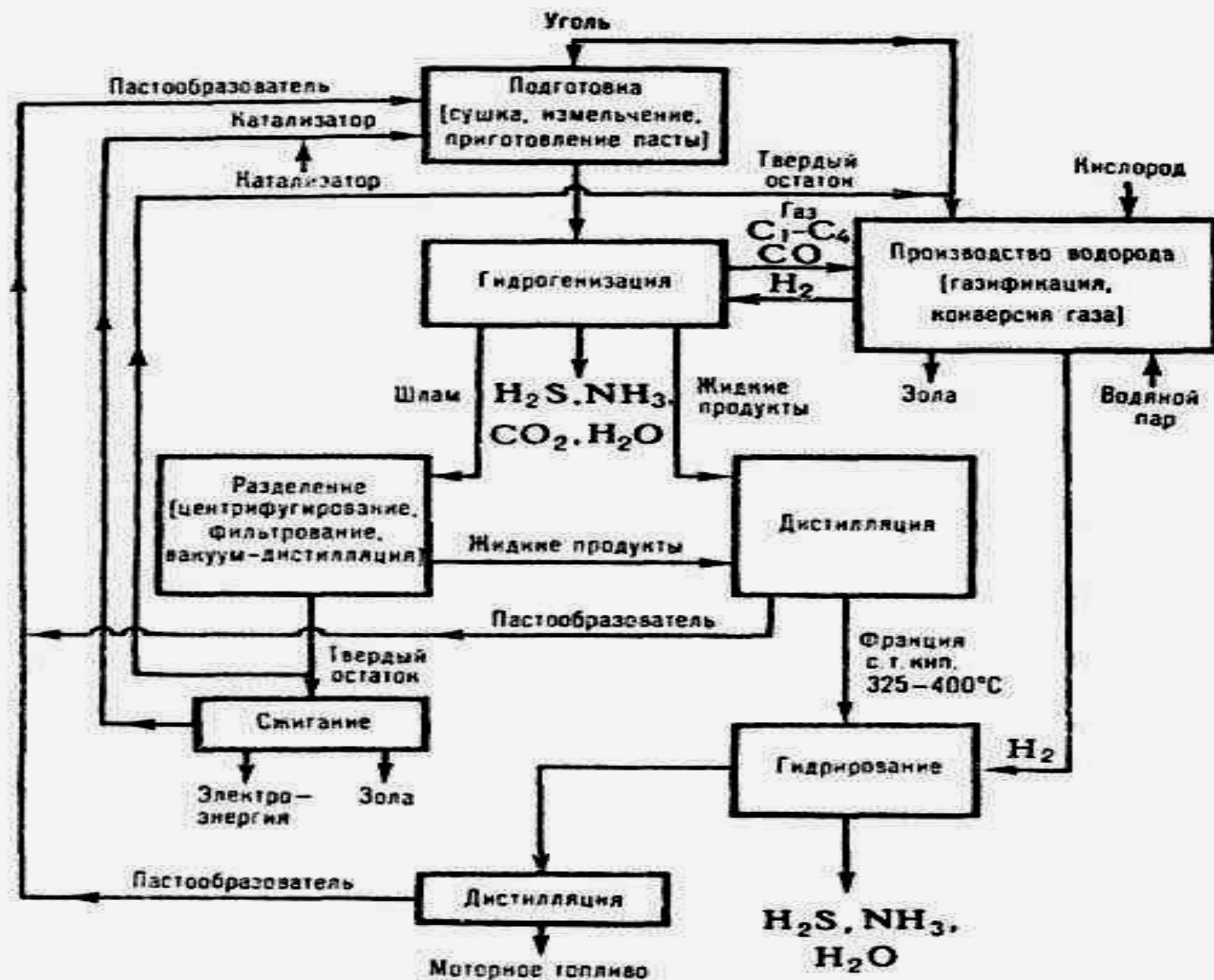
Прямая гидрогенизация угля является перспективным методом получения углеводородов. В настоящее время известно несколько освоенных промышленностью способов:

- *Процесс Бергюса* — некаталитическая прямая гидрогенизация;
- *Процесс Шрёдера* — гидрогенизация угля в смеси с 1 % масс. молибденового катализатора, в состав реакционной смеси входят: смесь жидких углеводородов — «нафта», ограниченные количества углеводородных газов C_1 - C_4 , лёгкого жидкого топлива C_5 - C_{10} , NH_3 , значительные количества CO_2 .

Стадии гидрогенизации угля

1. Подготовка угля;
2. Сушка (влага $\sim 1,5\%$);
3. Нанесение катализатора (из растворов солей в количестве 1-5% от массы угля);
4. Углемасляную пасту в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом нагревают в системе теплообмена и трубчатой печи и затем направляют на гидрогенизацию в реактор;
5. Гидрогенизацию осуществляют в трех или четырех последовательно расположенных цилиндрических пустотелых реакторах;
6. Продукты реакции разделяют в сепараторе на парогазовую смесь и тяжелый остаток – шлам.

Схема гидрогенизации угля



Продукты гидрогенизации

Из первого потока выделяют:

- жидкие продукты (масло, воду);
- газ (к-рый после отделения предельных углеводородов (C_1-C_4), NH_3 , H_2S , CO_2 и CO , H_2O обогащают 95-97%-ным H_2 и возвращают в процесс).

Шлам разделяют на:

- жидкие продукты (после отделения воды подвергают дистилляции на фракцию с т. кип. до 325-400 °С и остаток, который возвращают в процесс для приготовления пасты) ;
- твердый остаток.

ГАЗОФИКАЦИЯ



Процесс превращения твердых топлив (углей, торфа, сланцев) в горючий газ, состоящий гл. обр. из CO и H_2 , при высокой т-ре в присутствии окислителя (газифицирующего агента). Проводится в газогенераторах (поэтому получаемые газы называются генераторными).

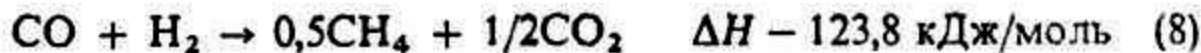
Газификацию твердых топлив можно рассматривать как неполное окисление углерода.

Основные реакции

Наиболее часто окислителями служат O_2 (реакция 1), CO_2 (2) и водяной пар (3):



Наряду с основными реакциями осуществляются следующие:



Д. И. Менделеев :

"... настанет, вероятно, со временем даже такая эпоха, что угля из земли вынимать не будут, а там в земле его сумеют превращать в горючие газы..."
(1888)

Позднее в 1912 году эту же идею высказал У. Рамзай. В. И. Ленин в статье "Одна из великих побед техники" высоко оценил идею Подземной газификации углей и ее преимущества перед шахтным методом добычи угля. СССР принадлежит приоритет в разработке (с 1930) и внедрении технических решений П. г. у.

Подземная газификация угля

Осуществляется под действием **высокой температуры** (1000-2000 °С) и подаваемого под давлением дутья - **различных окислителей** (как правило, воздуха, O_2 и водяного пара, реже- CO_2).

Для подвода дутья и отвода газа газификацию проводят в **скважинах, расположенных в определенном порядке и образующих так называемый подземный генератор.**

В нем идут те же хим. реакции, что и в обычных газогенераторах.

Газ, производимый путем П. г. у., применяют для энергетических нужд (в осн. как котельное топливо).

Себестоимость газа (в пересчете на условное топливо) ниже себестоимости угля, добываемого шахтным способом, и выше себестоимости угля открытой добычи



ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО ГАЗИФИКАЦИЕЙ УГЛЯ НА ВОЗДУШНОМ ДУТЬЕ

Станция	Состав сухого газа, % по объему								Теплота сгорания (низшая), МДж/м ³
	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	CH ₄	C _n H _m	N ₂	H ₂ S	
Подмосковная и Шатская (Подмосковный бассейн)	17-18	5-7	15-17	0,3-0,5	1,0-1,5	0,2	56-59	1,0-2,0	3,0-3,3
Ангренская (Узбекистан)	19,5	5,4	17	0,4	2,0	0,3	55	0,4	3,5
Южно-Абинская (Кузбасс)	8,0-14,5	10-20	10-15	0,2	1,6-3,9	0,1-0,5	53-63	0,01-0,02	2,85-4,85

Источники информации:

- <http://www.chem.asu.ru/org/cpk/spko6.pdf>;
- <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%B3%D0%BB%D0%B5%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F>;
- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1029.html>;
- Калея и ц И. В., Химия гидрогенпзационных процессов в переработке топлив, М., 1973; Кричко А. А., Лебедев В. В, Фарберов И. Л., Нетопливное использование углей, М, 1978. А. А. Кричко.;
- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1029.html>;
- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3625.html>;
- Федосеев С. Д., Чернышев А. Б., Полукоксование_и газификация твердого топлива, М., 1960; Кузнецов Д. Т , Эпергохимическое использование горючих сланцев, М., 1978; Наумов Л. С , Соболев Л Д , На орбите кокса, М., 1984, с. 16-17; ГлущенкоИМ, Химическая технология горючих ископаемых, К., 1985;
- Лавров Н. В., Шурыгин А. П., Введение в теорию горения и газификации топлива, М., 1962; Альтшулер В. С, К ли ри ко в Г. В., Медведев В. А., Термодинамика процессов получения газов заданного состава из горючих ископаемых, М., 1969; Эпик И., "Известия АН ЭССР. Сер. Геология", 1982, т. 31, № 2, с. 42-55; его же, "Известия АН ЭССР. Сер. Химия", 1983, т. 32, № 2, с. 81-97; Химические вещества из угля, пер. с нем., под ред. И. В. Калечица, М., 1980. Э.Э. Шпильрайн.



СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ

