

**ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ**



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**СОГЛАСОВАНО**

**УТВЕРЖДАЮ**

\_\_\_\_\_  
Проректор по международной  
деятельности  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
горный университет»  
\_\_\_\_\_ Борзенков В.Т.  
« » \_\_\_\_\_ 2022 г.

\_\_\_\_\_  
Проректор по образовательной  
деятельности  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
горный университет»  
\_\_\_\_\_ Петраков Д.Г.  
« » \_\_\_\_\_ 2022 г.

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КРАТКОСРОЧНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ПО  
ОСВОЕНИЮ ОБУЧАЮЩИМИСЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ  
ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ**

**«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ  
ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ»**

**Уровень программы:** общий

**Форма обучения:** очная (с применением дистанционных образовательных технологий – ДОТ)

**Модель использования ДОТ:** полностью дистанционное обучение

**Объем программы:** 38 часов

**Руководитель программы:** \_\_\_\_\_ к.т.н. Салтыкова С.Н.

**Составитель программы:** \_\_\_\_\_ к.т.н. Назаренко М.Ю.

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2022**



## **1. Общие положения**

### **1.1. Цель программы:**

Цель программы – знакомство с основами технологии подготовки, переработки и применения твердых (угли, горючие сланцы) и газообразных (природных, искусственных энергоносителей) и изучение теоретических вопросов, связанных с процессами их переработки.

### **1.2. Основные задачи программы:**

– **получение дополнительных знаний в области** основных технологий по подготовке, переработке и применению твердых и газообразных природных энергоносителей в различных областях промышленности;

– **получение дополнительных умений в области** определения физико – химических и теплофизических свойств энергоносителей и анализа механизмов химических реакций, происходящих в технологических процессах;

– **получение дополнительных навыков в области** расчетов основных технологических показателей, необходимых для проектирования установок по переработки природных энергоносителей и использования математических, физических и физико-химических методов для решения задач профессиональной деятельности.

### **1.3. Категория слушателей:**

Студенты и аспиранты образовательных организаций высшего образования минерально-сырьевого комплекса по различным направлениям подготовки и специальностям, за исключением 18.03.01 «Химическая технология», с уровнем владения английским языком – не ниже В2.

### **1.4. Планируемые результаты обучения:**

Перечень дополнительных профессиональных компетенций, качественное изменение которых осуществляется в результате реализации программы обучения:

– Способен осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса;

– Способен принимать конкретные технические решения для совершенствования технологических процессов с учетом экологических последствий их применения.

### **1.5. Требования к результатам освоения программы:**

С целью достижения указанных в пункте 1.4 дополнительных профессиональных компетенций, слушатели в процессе освоения краткосрочной программы должны:

#### **Знать:**

– основные технологические процессы, виды применяемого оборудования и правила его эксплуатации;

– основные технологические схемы нефтепереработки.

#### **Уметь:**

– осуществлять контроль выполнения требований технологического регламента;

– проводить работы по совершенствованию действующих и освоению новых технологических процессов.

#### **Владеть:**

– навыками контроля работы технологического объекта по обеспечению требований технологического регламента;

– навыками анализа и систематизации научно-технической документации.

## 1.6. Календарный учебный график проведения дистанционных занятий

Условные обозначения:

Теоретическое обучение	час
Итоговая аттестация	ИА

Форма обучения	Дни недели/ауд.час					
	1	2	3	4	5	6
Очная (с применением дистанционных образовательных технологий)	4	4	4	4	2	2, ИА

## 1.7. Учебный план:

Наименование модуля	Всего, часов	В том числе			
		Лекционные занятия	Практические занятия	Самостоятельная работа	Итоговая аттестация
Введение. Современное состояние мирового топливно-энергетического комплекса	2	2	-	-	-
Модуль 1. Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке	10	2	2	6	-
Модуль 2. Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение	12	2	4	6	-
Модуль 3. Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов	12	2	4	6	-
Итоговая аттестация	2	-	-	-	2
<b>Всего</b>	<b>38</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>18</b>	<b>2</b>

## 1.6. Объем программы и виды учебной работы:

Вид учебной работы	Часы
Лекционные занятия	8
Практические занятия	10
Итоговая аттестация	2
<b>Всего учебных занятий</b>	<b>20</b>
Самостоятельная работа, включая подготовку к итоговой аттестации	18
<b>Общий объем программы</b>	<b>38</b>

## 2. Содержание обучения:

### 2.1. Содержание обучения по программе:

Наименование разделов профессионального модуля, тем	Содержание учебного материала	Объем часов
Введение. Современное состояние мирового топливно-энергетического комплекса	– Современное состояние мирового топливно-энергетического комплекса; – Основные сферы использования природных энергоносителей;	2

Наименование разделов профессионального модуля, тем	Содержание учебного материала	Объем часов
	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Новые перспективные технологии переработки природных энергоносителей и углеводородного сырья.</li> </ul>	
<p>Модуль 1. Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Основные виды твердых природных энергоносителей (древесное топливо, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, антрацит);</li> <li>– Физико – химические свойства (влажность, зольность, выход летучих веществ и др.) и состав (элементный, рациональный) твердых природных энергоносителей;</li> <li>– Теплота сгорания топлив, определение калориметрической температуры;</li> <li>– Технологии подготовки твердых природных энергоносителей (обогащение, окомкование, брикетирование, классификация и др.) для их дальнейшей переработки;</li> <li>– Основные термические технологии переработки твердых природных энергоносителей с получением газообразного, жидкого и твердого товарного продукта;</li> <li>– Технологические характеристики (агрегат, температура, атмосфера и др.) процессов термической переработки твердых природных энергоносителей;</li> <li>– Материальные и тепловые балансы процессов термической переработки твердых природных энергоносителей.</li> </ul>	10
<p>Модуль 2. Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Основные виды естественных и искусственных горючих углеводородных газов;</li> <li>– Физико – химические свойства (абсолютная и относительная плотность, критическая температура и давление, влажность и др.) и углеводородный состав горючих углеводородных газов;</li> <li>– Теплота сгорания топлив (высшая и низшая), удельная теплоемкость, определение калориметрической температуры;</li> <li>– Современные технологии подготовки и переработки горючих углеводородных газов;</li> <li>– Основные методы анализа физико-химических, теплофизических и эксплуатационных свойств и углеводородного состава горючих газов;</li> <li>– Технология получения сжиженного природного газа;</li> <li>– Опасные свойства газов: взрываемость, пределы воспламеняемости, влияние на здоровье человека и окружающую среду.</li> </ul>	12
<p>Модуль 3. Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Процессы обогащения и коксования низкосортных углей;</li> <li>– Современные способы переработки горючих сланцев (газификация, УТТ, полукоксование);</li> <li>– Показатели качества полупродуктов и продуктов термической переработки твердых природных энергоносителей;</li> </ul>	12

Наименование разделов профессионального модуля, тем	Содержание учебного материала	Объем часов
	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Основные виды отходов при добыче, подготовке и переработке твердых природных энергоносителей;</li> <li>– Характеристика твердых зольных отходов термической переработки природных энергоносителей;</li> <li>– Утилизация твердых зольных отходов;</li> <li>– Современные технологии газификации углей и горючих сланцев;</li> <li>– Химизм процесса и технологическая схема получения искусственных горючих углеводородных газов;</li> <li>– Технологическая схема переработки горючих углеводородных газов. Материальные и тепловые балансы процесса;</li> <li>– Современные технологии переработки жидкого углеводородного сырья;</li> <li>– Химизм процесса и технологическая схема получения искусственных горючих нефтезаводских углеводородных газов;</li> <li>– Область применения искусственных газов.</li> </ul>	

**2.2. Рабочие программы модулей – представлены в Приложении 1 к образовательной программе.**

### **2.3. Формы аттестаций по программе:**

Для оценки качества усвоения знаний и умений предусмотрены текущий и итоговый виды контроля.

Текущий контроль успеваемости осуществляется на основе тестов, которые содержат контрольные вопросы по каждому изучаемому модулю и должны быть сданы обучающимися в ходе программы.

Тесты составляются преподавателем с помощью Google Forms; ссылка на тест высылается слушателям программы по электронной почте.

Форма итоговой аттестации по программе – зачет.

Зачет проводится на платформе Cisco Webex; ссылка для подключения к видеосвязи высылается слушателям программы по электронной почте.

К зачету допускаются только те слушатели, которые успешно сдали все тесты по изученным модулям.

На аттестации предусмотрена система прокторинга, позволяющая подтвердить личность слушателя и объективно оценить его знания. Этому способствуют включенная веб-камера и микрофон на протяжении всей аттестации. При обрыве связи слушателю будет назначено новое время для сдачи итоговой аттестации.

## 2.4. Оценочные материалы:

### Примерный перечень вопросов для подготовки к текущему контролю:

#### Модуль 1. Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке

№ п/п	Вопрос	Варианты ответа
1	2	3
1	Продукты полного горения твердого топлива состоят из	1. CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> 2. CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> 3. H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> 4. CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub>
2	Какое твердое топливо не относится к органическим полезным ископаемым?	1. горючие сланцы 2. торф 3. древесина 4. антрацит
3	Искусственное твердое топливо, получаемое при коксовании жидких нефтяных остатков без доступа воздуха при высоких температурах, называется	1. полукоксом 2. нефтяным коксом 3. антрацитом 4. золой
3	Важнейшим свойством каменных углей является	1. повышенная зольность 2. невысокая плотность 3. высокое содержание летучих 4. способность к спеканию
4	Нагрев топлива до определенной температуры без доступа воздуха называется	1. обжигом 2. спеком 3. шлакованием 4. сухой перегонкой
5	Характерной особенностью бурых углей является	1. разложения неорганической массы 2. отсутствие спекаемости 3. низкий выход летучих 4. спекаемость
6	Процесс выветривания основан на способности угля	1. поглощать кислород 2. измельчаться 3. коксоваться 4. брикетироваться
7	От чего зависит окислительная способность бурых углей?	1. от содержания пирита 2. от содержания водорода 3. от содержания сероводорода 4. от содержания влаги
8	Бурый уголь содержит по сравнению с торфом	1. больше кислорода 2. меньше углерода 3. больше кислорода и меньше углерода 4. меньше кислорода и больше углерода
9	Спекаемость углей заключается в	1. нагревании при низкой температуре с кислородом 2. в добавке связующего 3. проведении реакции с водородом 4. нагревании без доступа воздуха

**Модуль 2. Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение**

№ п/п	Вопрос	Варианты ответа
1	2	3
1	Отношение плотности газа к плотности воздуха называется	1. абсолютной плотностью 2. предельной плотностью 3. степенью достижимости 4. относительной плотностью газа
2	Газы, выделяемые при добыче нефти, называются ...	1. сжиженными 2. коксовыми 3. попутными 4. природными
3	Целью одоризации газа является	1. определение температуры вспышки 2. определение калориметрической температуры 3. определение вязкости газа 4. обнаружение утечки газа
4	Количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг твердого (или жидкого) топлива или 1 м <sup>3</sup> газообразного топлива при нормальных условиях называется	1. теплотой сгорания 2. калориметрической температурой 3. условным топливом 4. относительным количеством теплоты
5	К искусственным газам не относится	1. доменный газ 2. попутный газ 3. сланцевый газ 4. коксовый газ
6	Газы, добываемые из чисто газовых месторождений называются	1. природным газом 2. попутным газом 3. сланцевым газом 4. генераторным газом
7	К горючим компонентам природного газа не относится	1. метан 2. водород 3. оксид углерода 4. азот
8	Количество теплоты, которое может быть получено при полном сгорании 1 м <sup>3</sup> газа при нормальных условиях называется	1. теплотворная способность 2. жаропроизводительность 3. горючая масса 4. влагосодержание
9	На величину калориметрической температуры влияют следующие факторы:	1. подогрев воздуха и топлива 2. процентное содержание кислорода в воздухе 3. теплота сгорания топлива 4. все выше перечисленные пункты
10	Балластом природного газа не является	1. оксид углерода 2. азот 3. водяные пары 4. углекислый газ



**Модуль 3. Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов**

№ п/п	Вопрос	Варианты ответа
1	2	3
1	Что оказывает негативное влияние на процесс спекания?	1. влажность топлива 2. повышенное содержание углерода 3. процесс сушки 4. процесс выветривания
2	Твердое топливо с высоким содержанием минеральных веществ называется	1. горючим сланцем 2. бурым углем 3. каменным углем 4. антрацитом
3.	В ходе процесса превращения горючей массы твердого топлива в газообразную фазу под действием кислорода получают	1. водород 2. водяной пар 3. серную кислоту 4. генераторный газ
4.	Подземная газификация была предложена	1. Д.И. Менделеевым 2. В.Л. Руссо 3. В.Г. Шуховым 4. Б.В. Львовым
5	Газ, получаемый в газогенераторе и отвечающий следующему составу (50 % CO и 50 % H <sub>2</sub> ), называется	1. доменным 2. водяным 3. калашниковым 4. коксовальным
6	Реакция CO <sub>2</sub> + C→2CO начинается	1. в первой зоне 2. в окислительной зоне 3. в пятой зоне 4. в третьей зоне
7	Третья зона газогенератора называется	1. окислительной 2. переходной 3. восстановительной 4. плавильной
8	Скорость горения топлива зависит от ...	1. гранулометрического состава 2. температуры процесса 3. реакционных свойств топлива 4. доставки кислорода к поверхности топлива
9	Синтез-газ – это промежуточный продукт, получаемый в результате переработки углеводородного сырья в процессе ...	1. пиролиза 2. крекинга 3. газификации 4. изомеризации
10	Процесс переработки ТГИ с целью получения горючих газов называется ...	1. газификацией 2. коксованием 3. пиролизом 4. крекингом

**Примерная шкала оценки знаний в рамках текущего контроля**

Количество правильных ответов, %	Оценка
0-49	Не зачтено
50-100	Зачтено

## **Примерный перечень вопросов для подготовки к итоговому контролю:**

### **Модуль 1. Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке**

1. Дайте определение понятию «топливо».
2. Для чего предназначено энергетическое и технологическое топливо?
3. Приведите примеры искусственного вида топлива различного агрегатного состояния.
4. Из чего состоят горючая и негорючая части топлива?
5. Что такое балласт топлива?
6. Что является главной горючей составляющей всех видов топлив?
7. В каких видах сера входит в состав топлив?
8. В чем отличие рабочей, сухой, аналитической и горючей масс топлива?
9. Дайте определение теплоты сгорания топлива.
10. В чем отличие высшей теплоты сгорания топлива от низшей?
11. Для чего используется высшая теплота сгорания топлива? Низшая?
12. Как можно найти теплоту сгорания твердого или жидкого топлива если известен его элементарный состав?
13. Что называется условным топливом?
14. Как найти топливный эквивалент?
15. Какие температуры используются в теплотехнике в качестве температурных характеристик?

### **Модуль 2. Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение**

1. Дайте определение понятию «газообразное топливо».
2. Приведите пример состава газообразного топлива?
3. Приведите примеры искусственного вида газообразного топлива.
4. Назовите негорючие компоненты в составе природного газа?
5. Назовите горючие компоненты в составе природного газа?
6. Как получают искусственные газы?
7. Как получается коксовый газ?
9. Что такое генераторный газ?
10. Сжиженный газ.
11. На какие группы можно разделить природные газы?
12. Состав попутного газа?
13. Что называется условным топливом?
14. Какое вещество добавляют в природный газ для появления запаха?
15. Какие температуры используются в теплотехнике в качестве температурных характеристик?

### **Модуль 3. Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов**

1. Какая температура называется калориметрической?
2. Что называется жаропроизводительностью?
3. От чего зависит калориметрическая температура?
4. Что происходит с калориметрической температурой при увеличении коэффициента расхода воздуха?
5. Какую температуру называют нормальной калориметрической температурой?
6. Дайте характеристику торфу.
7. С каким выходом летучих веществ ископаемые угли можно отнести к антрацитам?
8. Дайте характеристику горючим сланцам.
9. В каких состояниях находится влага в ископаемых углях?
10. Какая влага наименее прочно связана с углем?

11. Из чего состоит общая влага угля?
12. Какую влагу называют гигроскопической?
13. При какой температуре определяется влажность аналитической пробы угля?
14. На что влияет показатель влажности углей?
15. От чего зависит плотность углей?

### Критерии оценки итогового контроля

Оценка	Описание
<b>Зачтено</b>	Посещение более 50 % занятий; обучающийся верно ответил более чем на 50 % вопросов; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое.
<b>Не зачтено</b>	Посещение менее 50 % занятий; обучающийся верно ответил менее чем на 50% вопросов; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

**2.5. Учебно-методические материалы (в том числе конспекты лекций) – представлены в Приложении 2 к образовательной программе.**

#### **2.6. Вид документа, подтверждающий прохождение обучения:**

После успешного окончания обучения выдается сертификат федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» о прохождении международной краткосрочной образовательной программы «Химическая технология переработки энергоносителей».

В случае невыполнения требований по посещаемости и/или итоговой аттестации слушателю выдается справка об обучении.

### **3. Организационно-педагогические условия реализации программы:**

#### **3.1. Материально-технические условия реализации программы:**

Рабочее место преподавателя оборудовано персональным компьютером (ноутбуком) с веб-камерой, микрофоном, доступом к сети Интернет. На компьютере установлено программное обеспечение Cisco Webex.

Удаленное рабочее место слушателя снабжено персональным компьютером (ноутбуком) с веб-камерой, микрофоном, доступом к сети Интернет. На компьютере установлено программное обеспечение Cisco Webex.

#### **3.2. Кадровое обеспечение образовательного процесса по программе:**

Фамилия, Имя, Отчество	Образование (вуз; год окончания; специальность)	Должность, ученая степень, звание, стаж работы в данной или аналогичной области, лет	Количество научных и учебно- методических публикаций
<b>Руководитель программы</b>			
Салтыкова Светлана Николаевна	Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина (ЛПИ), 1981 г., металлургия цветных металлов; профессиональная переподготовка по программе «Химическая технология и экспертиза природных энергоносителей и углеродных материалов» (250 час.), 2018 г.	Горный университет, доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, доцент, к.т.н., 29 лет	50 научных статей, 10 учебно- методических работ

Фамилия, Имя, Отчество	Образование (вуз; год окончания; специальность)	Должность, ученая степень, звание, стаж работы в данной или аналогичной области, лет	Количество научных и учебно- методических публикаций
<b>Профессорско-преподавательский состав программы</b>			
Назаренко Максим Юрьевич	Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2014 , химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов	Горный университет, доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, к.т.н., 4 года	55 научных статей, 10 учебно-методических работ
Георгиева Эльвира Юрьевна	Ленинградский горный институт им. Плеханова (ЛГИ), 1987, электропривод и автоматика промышленных установок и технологических комплексов, профессиональная переподготовка по программе «Химическая технология и экспертиза природных энергоносителей и углеродных материалов» (250 час.), 2018 г.	Горный университет, доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, к.т.н., 12 лет	30 научных статей, 12 учебно-методических работ

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1**  
**к образовательной программе по освоению**  
**обучающимися дополнительных профессиональных компетенций**  
**«Химическая технология переработки энергоносителей»**

**Рабочая программа модуля**  
**«Введение»**

**1. Структура модуля**

Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе				Форма контроля
		Лекционные занятия	Практические занятия	Лабораторная работа	Самостоятельная работа	
<b>Введение</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	–	–	–	–
Установочная лекция специалистов кафедры «Современное состояние мирового топливно – энергетического комплекса»	2	2	–	–	–	–

**2. Матрица формирования профессиональных компетенций**

Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
Современное состояние мирового топливно – энергетического комплекса	2	Способен осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса

**3. Содержание модуля**

**Введение.**

**(2 час.)**

Модуль включает 2 часа лекции руководителя программы.

*Содержание лекции.*

Современное состояние мирового топливно – энергетического комплекса. Основные виды природных энергоносителей: угли, сланцы, нефть, газ. Понятия «энергетическое» и «технологическое» топливо. Природное и искусственное топливо. Месторождения и запасы углеводородного и углеродного сырья в мире. Крупнейшие месторождения угля, нефти и газа в России.

Основные сферы использования природных энергоносителей (химическая, энергетическая, металлургическая и др.). Рост потребления топливно – энергетических ресурсов. Крупнейшие потребители. Нефтяная и угольная промышленность России. Доля отдельных теплоносителей в России. Топливо – энергетический баланс. Основные проблемы переработки твердых природных энергоносителей.

Новые перспективные технологии переработки твердых природных энергоносителей и углеводородного сырья. Особенности и тенденции в нефтегазоперерабатывающей промышленности России. Газохимия. Производство продуктов органического синтеза. Газификация углей.

#### 4. Учебно-методическое обеспечение модуля

##### Модуль «Ведение»

1. Андриянцева С.А. Теоретические основы химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов [Электронный ресурс]: Методические указания к лабораторным работам/ Андриянцева С.А., Глазунова И.В. – Электрон. текстовые данные. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2016. – 17 с. URL: <http://www.bibliocomplectator.ru/book/?id=74416>

2. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с

3. Harold Schobert. Energy and Society. An introduction. – Pennsylvania State University, USA. Taylor and Francis, 2002. – 624 p

4. Research on pyrolysis mechanism of Huadian oil shale / L. Ren, D. Xia, Y. Xu, M. Guo, H. Sun, X. // Energy Procedia. - 2015.-№66.- P. 13-16

5. Pan N., Li D., Lu W., Dai F. Kinetic study on the pyrolysis behavior of Jimsar oil shale// Oil Shale. 2019. Vol.36. №4. P. 462-482

#### Рабочая программа модуля

### «Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке»

#### 1. Структура модуля

Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
		Лекционные занятия	Практические занятия	Самостоятельная работа	
<b>Модуль 1. Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>текущий</b>
Уголь: основные месторождения, свойства и состав. Горючие сланцы. Процессы подготовки углей к термической переработке	2	2	–	–	–
Рациональный состав углей: пересчет горючей массы на рабочую массу	2	–	2	–	–
Физико-химические свойства жидких продуктов переработки твердых горючих ископаемых (каменноугольной смолы)	4	–	–	4	–
Определение теплоты сгорания твердых природных энергоносителей	2	–	–	2	–

## 2. Матрица формирования профессиональных компетенций

Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке	10	1) Способен осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса; 2) Способен принимать конкретные технические решения для совершенствования технологических процессов с учетом экологических последствий их применения

### 3. Содержание модуля

#### Модуль 1. Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке (10 час.)

Модуль включает 2 часа лекций, 2 часа практических занятий и 6 часов самостоятельной работы.

Содержание модуля состоит из 1 *части*: особенности бурых и каменных углей.

В данный раздел включены:

– лекция «Уголь: основные месторождения, свойства и состав. Горючие сланцы. Процессы подготовки углей к термической переработке»;

– практическое занятие «Рациональный состав углей: пересчет горючей массы на рабочую массу»;

– самостоятельные занятия «Методы анализа основных физико – химических свойств углей»; «Определение теплоты сгорания твердых природных энергоносителей».

*Содержание лекций, практических занятий, и самостоятельных занятий.*

Органическое ископаемое топливо. Энергетическое и технологическое топливо. Основные виды твердых природных энергоносителей (древесное топливо, каменный и бурые угли, горючие сланцы, торф, антрацит). Марки бурых и каменных углей. Искусственное твердое топливо (полукокс, кокс, торфяные брикеты, древесный уголь и др.). Рациональный состав твердых природных энергоносителей (углерод, водород, кислород, азот, сера). Горючая и негорючая части топлива. Балласт топлива. Первичные, вторичные и третичные минеральные примеси углей. Основная характеристика золы. Поведение минеральных примесей углей при термической переработке. Рабочая, аналитическая, сухая, горючая и органическая массы угля и пересчет элементарного состава угля на различные массы.

Физико – химические свойства углей. Влажность углей. Формы содержания влаги в углях. Максимальная влагоемкость. Адсорбционная влага. Влага воздушно – сухого топлива. Гигроскопическая влага. Определение влажности аналитической пробы. Кажущаяся, действительная и насыпная плотности углей. Угол естественного откоса. Определение зольности углей. Выход летучих веществ. Деление углей по величине выхода летучих веществ. Зависимость выхода летучих веществ от углефикации топлива. Влияние выхода летучих веществ и состава на процесс воспламенения и горения угля. Спекаемость углей. Сера в топливе: органическая, пиритная (или сульфидная) и сульфатная.

Технологии подготовки твердых природных энергоносителей (обогащение, окомкование, брикетирование, классификация и др.) для их дальнейшей переработки. Производство окатышей. Величина удельной поверхности частиц. Факторы, оказывающие влияние на процесс окомкования. Коксуемость и показатель коксуемости. Брикетирование твердых горючих ископаемых. Способы брикетирования. Связующие вещества. Гипотеза молекулярного прилипания В.М. Наумовича. Три стадии сцепления частиц. Основные технологические параметры брикетирования твердых горючих ископаемых. Оптимальные

параметры брикетирования. Гранулометрический состав. Влияние гранулометрического состава на процесс брикетирования. Влияние влаги на механизм образования брикета. Время и скорость брикетирования. Физико – механические способы переработки твердого топлива. Упрощенная технологическая схема обогащения угля. Гравитационный способ обогащения угля. Сухое и мокрое обогащение. Флотационное обогащение. Центральные и индивидуальные системы пылеприготовления. Дробление и точность помола. Пылеприготовительное оборудование (шаровая барабанная мельница, среднеходная валковая мельница, молотковая мельница, мельницы вентиляторы).

Теплота сгорания топлива. Высшая и низшая теплота сгорания. Формула Д.И. Менделеева для вычисления теплоты сгорания твердого топлива при известном элементарном составе. Условное топливо. Топливный эквивалент.

#### 4. Перечень занятий семинарского типа

Наименование занятия семинарского типа	Вид занятия	Кол-во час.
Рациональный состав углей: пересчет горючей массы на рабочую массу	практическое занятие	2

#### 5. Учебно-методическое обеспечение модуля

##### Модуль 1. «Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке»

1. Иванова И.В. Теория горения топлива. Технический анализ твердого топлива: учебное пособие / И.В. Иванова, А.Ф. Смоляков, И.Н. Дюкова, А.А. Куликов. – Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2016. – 32 с.

2. Кузнецов Б.Н. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / Кузнецов Б.Н., Шендрик Т.Г., Щипко М.Л. – Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2012. – 212 с.

3. Гаврилов Ю.В., Королева Н.В., Синицин С.А. Переработка твердых природных энергоносителей: Учебное пособие / под ред. Н.Г. Дигурова; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2001 – 160 с.

4. Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Часть I: учебное пособие / В.М. Потехин, А.М. Сыроежко, Б.В. Пекаревский. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2010. – 156 с.

5. Михайловский В.П., Мартемьянова Э.Н., Ушаков В.В. Расчеты горения топлива, температурных полей и тепловых установок технологии бетонных и железобетонных изделий: учебное пособие / В.П. Михайловский, Э.Н. Мартемьянова, В.В. Ушаков. – Омск: СибАДИ, 2011. – 262 с.

6. Глазунова И.В. Технический анализ твердых горючих ископаемых [Электронный ресурс]: Методические указания к лабораторным работам/ Глазунова И.В. – Электрон. текстовые данные. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2017. – 21 с. <http://www.bibliocomplectator.ru/book/?id=74417>

7. Oil shale pyrolysis products / В. Maaten, О. Jarvic, О. Pihl, А. Konist, А. Siirde // Oil Shale.- 2019. - Vol.36. - №2. - P. 305-317

8. Fomitsov M. Low-temperature supercritical conversion of kukersite oil shale // Oil Shale. - 2019.- Vol.36. -№2S. - P. 171-178



**Рабочая программа модуля  
«Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение»**

**1. Структура модуля**

Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
		Лекционные занятия	Практические занятия	Самостоятельная работа	
<b>Модуль 2. Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение</b>	<b>12</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>текущий</b>
Современные технологии подготовки и переработки горючих углеводородных газов	2	2	–	–	–
Природные газы: состав, физические свойства и основные преимущества использования	2	–	–	2	–
Определение высшей и низшей теплоты сгорания горючих углеводородных газов	2	–	2	–	–
Определение калориметрической температуры горючих углеводородных газов	2	–	2	–	–
Определение физических и теплофизических свойств газа и пределов воспламеняемости	4	–	–	4	–

**2. Матрица формирования профессиональных компетенций**

Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение	12	1) Способен осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса; 2) Способен принимать конкретные технические решения для совершенствования технологических процессов с учетом экологических последствий их применения.

**3. Содержание модуля**

**Модуль 2. Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение (12 час.)**

Модуль включает 2 часа лекций, 4 часа практических занятий и 6 часов самостоятельной работы.

Содержание модуля состоит из 1 *части*: термическая переработка твердых природных энергоносителей - углей.

Основные понятия о горючих углеводородных газах и способах их применения.

В данный раздел включены:

– лекция «Современные технологии подготовки и переработки горючих углеводородных газов»;

– практические занятия «Определение высшей и низшей теплоты сгорания горючих углеводородных газов», «Определение калориметрической температуры горючих углеводородных газов»;

– самостоятельные занятия «Природные газы: состав, физические свойства и основные преимущества использования», «Определение физических и теплофизических свойств газа и пределов воспламеняемости».

*Содержание лекций, практических занятий, лабораторных занятий и самостоятельных занятий.*

Органическое ископаемое топливо. Понятие «топливо». Классификация топлив по принципу выделения энергии. Энергетическое и технологическое топливо. Основные виды горючих углеводородных газов (природный газ, попутные газы нефтяных месторождений). Искусственное горючие углеводородные газы (нефтяной, полукоксый, коксовый, генераторный, доменный газы и газ подземной газификации углей). Элементный состав горючих углеводородных газов (углерод, водород, кислород, азот, сера). Горючая и негорючая части топлива. Примеси горючих газов: влага, пыль, смолы. Характеристика компонентов природного газа. Классификация природных газов. Токсические свойства горючих газов. Классификация генераторных газов (воздушный газ, водяной газ, паровоздушный генераторный газ). Преимущества природного газа перед другими видами топлива.

Теплота сгорания топлива. Высшая и низшая теплотворная способность газа. Формула Д.И. Менделеева для вычисления теплоты сгорания топлива при известном элементарном составе. Условное топливо. Топливный эквивалент. Плотность сухого газа. Относительная плотность сухого газа. Абсолютная плотность газа. Факторы от которых зависит плотность газа. Параметры горючих газов. Объем горючих газов. Давление. Критические параметры газа. Критическая температура. Критический удельный объем. Относительная и абсолютная влажность газа. Идеальный и реальный газ. Молекулярная масса природного газа.

Технологии очистки горючих углеводородных газов для их дальнейшей переработки и применения. Сушка горючих газов. Очистка горючих газов от сероводорода и диоксида углерода. Адсорбционные процессы. Окислительные процессы. Требования к качеству природных горючих газов, подаваемых в магистральные газопроводы. Основные объекты газоперерабатывающих заводов. Отбензинивание газов (компрессорный, адсорбционный и конденсационный методы). Газофракционирующие установки. Использование сжиженных углеводородных газов в системе газоснабжения. Хранилища сжиженных углеводородных газов (стальные резервуары, горизонтальные цилиндрические резервуары, сферические резервуары). Продукты переработки природных газов.

Методы анализа основных показателей качества природного газа. Химические и физические методы газового анализа. Денсиметрический, термокондуктометрический, термохимический, манометрический, вискозиметрический, оптический, магнитный, сорбционный, масс – спектрометрический методы анализа. Хроматографический метод разделения и анализа газовых смесей. Распределительная, адсорбционная, ионообменная, эксклюзивная (молекулярно – ситовая) и осадочная хроматография. Газовая и жидкостная хроматографии. Принципиальная схема газовой хроматографии. Метод абсолютной калибровки. Метод внутренней нормализации. Определение плотности газа. Определение влажности газа. Определение содержания серы в газе. Определение теплоты сгорания газа.

Температура горения: калориметрическая температура, жаропроизводительность топлива, теоретическая температура горения. Факторы, влияющие на калориметрическую температуру. Коэффициент расхода воздуха на горение. Нормальная калориметрическая температура. Теоретическая температура горения. Расчет калориметрической температуры.

#### 4. Перечень занятий семинарского типа

Наименование занятия семинарского типа	Вид занятия	Кол-во час.
Определение высшей и низшей теплоты сгорания горючих углеводородных газов	практическое занятие	2
Определение калориметрической температуры горючих углеводородных газов	практическое занятие	2

#### 5. Учебно-методическое обеспечение модуля

1. Антонина З. Химические технологии. Учебное пособие для химико-технологических специальностей профессиональных центров// Йыхви. – 2012. – 376с.

2. Блохин А.И., Зарецкий А.И., Стельмах Г.П. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев / А.И. Блохин, М.И. Зарецкий, Г.П. Стельмах. М. : Светлый СТАН, 2001. -189 с.

3. Иванова, И.В. Теория горения топлива. Технический анализ твердого топлива [Электронный ресурс]: учебное пособие / И.В. Иванова, А.Ф. Смоляков, И.Н. Дюкова, А.А. Куликов. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2016. – 32 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/74025>.

4. Абрамкин, Н. И. Физико-химическая геотехнология: процессы сжигания и газификация угля в подземных условиях : учебное пособие / Н. И. Абрамкин, Г. А. Янченко. — Москва : МИСИС, 2019. — 97 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/116905>.

5. Адамян, В. Л. Теория горения и взрыва : учебное пособие для спо / В. Л. Адамян. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 288 с.— Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/153682>.

6. Ounam M., Abourriche A., Mansouri S., Mouiya M., Benhammou A., Abouliatin Y., Hafiane Y. El., Hannache H., Birot M., Pailler R., Naslain R. Comparison of chemical and physical activation processes at obtaining absorbents from Moroccan oil shale // Oil Shale. 2020. Vol.37. №2. P. 139-157

7. Bai J., Song K., Li K.. The affinity of rare earth elements in Huadian and Luozigon oil shales of China // Oil Shale. 2018. Vol.35. №2. P. 154-167

#### Рабочая программа модуля

**«Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов»**

#### 1. Структура дисциплины модуля

Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
		Лекционные занятия	Практические занятия	Самостоятельная работа	
<b>Модуль 3. Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов</b>	12	2	4	6	текущий

Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
		Лекционные занятия	Практические занятия	Самостоятельная работа	
Современные технологии переработки низкосортных видов твердых горючих ископаемых	2	2	–	–	–
Расчет горения твердого топлива	2	–	2	–	–
Составление теплового и материального балансов процессов термической переработки углей	2	–	2	–	–
Расчет количества выбросов загрязняющих веществ при сжигании разных марок угля	2	–	–	2	–
Отходы термической переработки твердых природных энергоносителей. Основные способы утилизации	2	–	–	2	–
Подготовка к итоговой аттестации	2	–	–	2	–

## 2. Матрица формирования профессиональных компетенций

Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов	12	1) Способен осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса; 2) Способен принимать конкретные технические решения для совершенствования технологических процессов с учетом экологических последствий их применения.

## 3. Содержание модуля

### Модуль 3. Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов (12 час.)

Модуль включает 2 часа лекций, 4 часа практических занятий и 6 часов самостоятельной работы.

Содержание модуля состоит из 1 части: термическая переработка низкосортных твердых природных энергоносителей - углей.

В данный раздел включены:

- лекция «Современные технологии переработки низкосортных видов твердых горючих ископаемых»;
- практические занятия «Расчет горения твердого топлива», «Составление теплового и материального балансов процессов термической переработки углей»;
- самостоятельные занятия «Расчет количества выбросов загрязняющих веществ при сжигании разных марок угля», «Отходы термической переработки твердых

природных энергоносителей. Основные способы утилизации», «Подготовка к итоговой аттестации».

*Содержание лекций, практических занятий, лабораторных занятий и самостоятельных занятий.*

Характеристика низкосортных видов твердых природных энергоносителей. Марки бурых углей. Физико – химические характеристики горючих сланцев. Месторождения горючих сланцев России. Элементный, химический и минеральный состав горючих сланцев. Классификация горючих сланцев. Современные способы переработки горючих сланцев. Полукоксование горючих сланцев. Продукты полукоксования. Коксование и основные продукты процесса. Газификация горючих сланцев. Агрегаты термической переработки горючих сланцев. Установки (устройства) с твердым теплоносителем. Установки полукоксования с псевдооживленным слоем. Газогенераторы. Примеры используемых технологий переработки горючих сланцев. Подземная газификация. Технологическая цепочка процесса подземной газификации. Поведение горючих сланцев при термической переработке. Битумизация. Показатели качества полупродуктов и продуктов термической переработки твердых природных энергоносителей. Сланцевое масло.

Газификация твердого топлива. Газификация в слоевых газогенераторах по непрерывному методу. Газификация в газогенераторах по периодическому методу. Газификация в «кипящем слое». Подземная газификация топлива. Газогенераторы для газификации торфа и бурых углей. Газогенератор со швельшахтой. Газогенераторы для каменных углей. Механизированный газогенератор. Развитие методов газификации топлива. Очистка генераторного газа. Колошниковые газы. Коэффициент полезного действия газификации. Синтез Фишера – Тропша.

Основные виды отходов при добыче, подготовке и переработке твердых природных энергоносителей. Зола и шлак. Первичные, вторичные и третичные минеральные примеси. Характеристика твердых зольных отходов термической переработки природных энергоносителей. Состав зольных отходов термической переработки топлива. Преобразование минеральных примесей топлива. Плавкость и вязкость шлака. Температуры плавления минеральных компонентов природных энергоносителей.

Существующие способы утилизации твердозольных отходов. Применение золы для производства стройматериалов: цементов, кирпичей, минеральной ватты и др. Использование золы для строительства дорог (масс – стабилизация мягких почв, фундаменты дорог). Производство удобрений с использованием твердых отходов переработки природных энергоносителей.

Материальные и тепловые балансы процессов термической переработки твердых природных энергоносителей. Определение расхода кислорода на горение топлива. Расчет коэффициента избытка воздуха. Количество газообразных продуктов горения. Дымовые газы.

#### **4. Перечень занятий семинарского типа**

<b>Наименование занятия семинарского типа</b>	<b>Вид занятия</b>	<b>Кол-во час.</b>
Расчет горения твердого топлива	практическое занятие	2
Составление теплового и материального балансов процессов термической переработки углей	практическое занятие	2

#### **5. Учебно-методическое обеспечение модуля**

1. Иванова, И.В. Теория горения топлива. Технический анализ твердого топлива [Электронный ресурс]: учебное пособие / И.В. Иванова, А.Ф. Смоляков, И.Н. Дюкова,

А.А. Куликов. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2016. – 32 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/74025>.

2. Лурье Л.А. Ископаемые угли и технология их брикетирования – М.: Профтехиздат, 1961. – 288 с.

3. Филоненко Ю.Я., Кауфман А.А., Филоненко В.Ю. Теоретические основы технологии коксования каменных углей: учебное пособие /Ю.Я. Филоненко, А.А. Кауфман, В.Ю. Филоненко. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. – 191 с.

4. Гаврилов Ю.В., Королева Н.В., Синицин С.А. Переработка твердых природных энергоносителей: Учебное пособие / под ред. Н.Г. Дигурова; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2001 – 160 с.

5. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов / Р.З. Магарил. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.

6. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.

7. Vali E., Valgma I., Reinsalu E. Usage of Estonian oil shale // Oil Shale. 2018. Vol.25. №2 Special. P. 101-114

8. Huang Y., Fan C., Han X., Jiang X. A TGA-MS investigation of the effect of heating rate and mineral matrix on the pyrolysis of kerogen in oil shale// Oil Shale. 2016. Vol.33. №2. P. 125-141

9. Bai F., Zhao J., Liu Y. An investigation into the characteristics and kinetics of oil shale oxy-fuel combustion by thermogravimetric analysis// Oil Shale. 2019. Vol.36. №1. P. 1-18

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2**

**к образовательной программе по освоению  
обучающимися дополнительных профессиональных компетенций  
«Химическая технология переработки энергоносителей»**

**Методические указания для обучающихся по освоению программы  
с применением ДОТ**

Процесс изучения материала программы предусматривает активное использование современных инновационных образовательных технологий. Формы обучения: индивидуальные и групповые. Методы обучения:

- работа с преподавателем;
- самостоятельная работа.

При освоении курса используются следующие виды форм обучения для достижения запланированных результатов обучения и формирования компетенций:

- совместное погружение в проблемное поле;
- обсуждение сложных вопросов и проблем;
- разборы конкретных ситуаций и т.д.

Процесс освоения курса предусматривает следующие работы:

1. Лекционные, практические занятия;
2. Самостоятельная работа;
3. Контрольные мероприятия (итоговая аттестация).

**Методические указания для обучающихся по лекционным занятиям  
по модулю с применением ДОТ**

Лекционные занятия проводятся посредством видеоконференцсвязи. Преподаватель заранее обеспечивает слушателей ссылкой на подключение. Занятие проходит при включенных веб-камерах, динамиках и микрофонах компьютеров преподавателя и слушателей.

Взаимодействие со слушателями осуществляется посредством видеосвязи или текстового чата в системе.

Лекция является наиболее экономичным способом передачи учебной информации, т.к. при этом обширный материал излагается концентрированно, в логически выдержанной форме, с учетом характера профессиональной деятельности обучаемых. Лекция закладывает основы научных знаний в обобщенной форме. На лекционных занятиях преподаватель:

- знакомит обучающихся с общей методикой работы над курсом;
- дает характеристику учебников и учебных пособий, знакомит слушателей со списком литературы;
- рассказывает о требованиях к аттестации;
- рассматривает основные теоретические положения курса;
- разъясняет вопросы, которые возникли у обучающихся в процессе изучения курса.

Лекционное занятие преследует 5 основных дидактических целей:

- информационную (сообщение новых знаний);
- развивающую (систематизация и обобщение накопленных знаний);
- воспитывающую (формирование взглядов, убеждений, мировоззрения);
- стимулирующую (развитие познавательных и профессиональных интересов);
- координирующую с другими видами занятий.

## **Методические указания для обучающихся по практическим занятиям по модулю с применением ДОТ**

Практические занятия проводятся посредством видеоконференцсвязи. Преподаватель заранее обеспечивает слушателей ссылкой на подключение. Занятие проходит при включенным веб-камерах, динамиках и микрофонах компьютеров преподавателя и слушателей.

Для того чтобы практические занятия приносили максимальную пользу, необходимо помнить, что упражнение и решение заданий проводятся по вычитанному на лекциях материалу и связаны, как правило, с детальным разбором отдельных вопросов лекционного курса. Следует подчеркнуть, что только после усвоения лекционного материала с определенной точки зрения (а именно с той, с которой он излагается на лекциях) он будет закрепляться на практических занятиях как в результате обсуждения и анализа лекционного материала, так и с помощью решения проблемных ситуаций, задач. При этих условиях обучающийся не только хорошо усвоит материал, но и научится применять его на практике, а также получит дополнительный стимул (и это очень важно) для активной проработки лекции.

При самостоятельном решении заданий нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических положений курса. Если обучающийся видит несколько путей решения проблемы, то нужно сравнить их и выбрать самый рациональный. Полезно до начала вычислений составить краткий план решения проблемы. Решение проблемных заданий или примеров следует излагать подробно, вычисления располагать в строгом порядке, отделяя вспомогательные вычисления от основных. Решения при необходимости нужно сопровождать комментариями, схемами, чертежами и рисунками.

Следует помнить, что решение каждого учебного задания должно доводиться до окончательного логического ответа, которого требует условие, и по возможности с выводом. Полученный ответ следует проверить способами, вытекающими из существа данного задания. Полезно также (если возможно) решать несколькими способами и сравнить полученные результаты. Решение заданий данного типа нужно продолжать до приобретения твердых навыков в их решении.

При подготовке к практическим занятиям следует использовать литературу из представленного списка, а также руководствоваться приведенными указаниями и рекомендациями. На практических занятиях приветствуется активное участие в обсуждении конкретных ситуаций, способность на основе полученных знаний находить наиболее эффективные решения поставленных проблем, уметь находить полезный дополнительный материал по тематике занятий.

Домашние задания сдают преподавателю в срок и в полном объеме, высылая по электронной почте.

В процессе подготовки изучают рекомендованные преподавателем источники литературы, а также самостоятельно осуществляют поиск релевантной информации.

## **Методические указания для обучающихся по самостоятельной работе по модулю с применением ДОТ**

Достижение целей эффективной подготовки обучающихся и развитие профессиональных компетенций невозможно без их целеустремленной самостоятельной работы. Самостоятельная работа обучающихся является составной частью учебной работы и имеет целью закрепление и углубление полученных знаний и навыков, поиск и приобретение новых знаний, в том числе с использованием автоматизированных обучающих систем, а также выполнение учебных заданий, подготовку к предстоящим занятиям, текущему контролю и итоговой аттестации.

Основная цель данного вида занятий состоит в обучении методам самостоятельной работы с учебным материалом, научной литературой, с ситуационными задачами, развитие способности самостоятельно повышать уровень профессиональных знаний, реализуя



специальные средства и методы получения нового знания, и использовать приобретенные знания и умения в практической деятельности. Состав самостоятельной работы:

1. Подготовка к лекционным и практическим занятиям:

- чтение текста (учебника, первоисточника, литературы и т.д.);
- подготовка вопросов для самостоятельного изучения.

2. Подготовка к итоговой аттестации:

- повторение всего учебного материала модуля;
- аналитическая обработка текста; периодического, продолжающегося издания или сборника как составная часть его основного текста.

### **Методические указания для обучающихся по итоговой аттестации с применением ДОТ**

В период подготовки к итоговой аттестации обучающихся вновь обращаются к пройденному учебному материалу. При этом они не только закрепляют полученные знания, но и получают новые. Подготовка обучающегося к аттестации включает в себя три этапа:

- самостоятельная работа в течение программы;
- непосредственная подготовка в дни, предшествующие итоговой аттестации по темам программы;
- подготовка к ответу на вопросы.

Подготовка к аттестации осуществляется на основании списка вопросов по изучаемой программе, конспектов лекций, учебников и учебных пособий, научных статей, информации среды интернет. Литература для подготовки к аттестации рекомендуется преподавателем. Для полноты учебной информации и ее сравнения лучше использовать не менее двух источников. Обучающийся вправе сам придерживаться любой из представленных в литературе точек зрения по спорной проблеме (в том числе отличной от преподавателя), но при условии достаточной научной аргументации.

В ходе подготовки к аттестации обучающимся необходимо обращать внимание не только на уровень запоминания, но и на степень понимания излагаемых проблем. Аттестация проводится по вопросам, охватывающим весь пройденный материал. Оценка качества подготовки обучающихся осуществляется в двух основных направлениях: оценка уровня освоения программы и оценка уровня сформированности компетенций обучающихся. Предметом оценивания являются знания, умения и практический опыт обучающихся.

Положительно будет оцениваться стремление обучающихся изложить различные точки зрения на рассматриваемую проблему, выразить свое отношение к ней, применить теоретические знания по современным проблемам.

### **Учебно-методические материалы (в том числе конспекты лекций)**

#### **Модуль «Классификация твердых природных энергоносителей и основных технологий по их подготовке и переработке»**

#### **Конспект лекции №1**

#### **«Уголь: основные месторождения, свойства и состав. Горючие сланцы. Процессы подготовки углей к термической переработке»**

##### *Раздел I «Уголь: основные месторождения, свойства и состав»*

Органическое ископаемое топливо (твердое, жидкое, газообразное) является в настоящее время и по прогнозам до 2030 г. основным источником энергии (теплоты) для промышленного использования, а также для транспортных двигателей. Под *топливом* понимают вещества, выделяющие в результате тех или иных преобразований тепловую

энергию, которая используется в технических целях. По принципу выделения энергии различают две группы топлив: *химическое*, выделяющее энергию в результате окисления горючих элементов, и *ядерное*, выделяющее энергию при делении ядер. В настоящее время в мире преимущественно используется химическое или органическое топливо, являющееся источником около 70 % всей вырабатываемой энергии. При использовании топлив находят применение как выделяемая энергия – теплота, так и их химические свойства. Поэтому топлива могут быть разделены на *энергетические* и *технологические*.

*Энергетическое топливо* предназначено для сжигания с целью непосредственного получения тепловой энергии или ее преобразования в механическую и (или) электрическую энергии. *Технологическое топливо* используется для ведения высокотемпературных технологических процессов (нагрев, обжиг, плавление и др.) и химической переработки для получения искусственного топлива (кокса) и технических продуктов (например, при сжигании кокса в доменных печах используются восстановительные свойства углерода).

По агрегатному состоянию все топлива делятся на *твердые*, *жидкие* и *газообразные*, а по способу получения или добычи – на *природные* и *производные (искусственные)*. Кроме древесины, все виды природных топлив представляют собой горючие ископаемые. Искусственное топливо получают путем переработки природного топлива.

**Древесное топливо.** К нему относят дрова, отходы деревообрабатывающих производств: опилки, стружка, щепа и др.; отходы сельского хозяйства: солома, подсолнечная лузга, льняная костра и многие другие. Древесное топливо считают топливом местного значения. Элементарный состав древесины в среднем отвечает химической формуле клетчатки  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , т.е. состоит из 51 % – С, 6 % – Н, 0,7 % – N и 42,3 % – О. Древесина является веществом, из которого образовались другие виды естественного твердого топлива при ее разложении в недрах земли без доступа воздуха в условиях высокой влажности. Разлагаясь, древесина постепенно беднела кислородом и обогащалась углеродом.

Торф относится к местным видам топлива. Он является продуктом разложения растительности во влажных условиях без доступа воздуха. По своему составу и многим техническим свойствам торф мало отличается от древесины: так в его горючей массе содержится немного больше углерода и меньше кислорода, что объясняется большей степенью его разложения – обуглероживания. Торф также почти не содержит серы, имеет высокую влажность и небольшую теплоту сгорания. Низшая рабочая удельная теплота сгорания фрезерного торфа с влажностью (45÷55) % составляет 8,5 МДж/кг. Зольность торфа ввиду засорения массы механическими примесями болотных вод выше зольности дров и составляет (5÷15) %. Содержание летучих веществ в торфе меньше, чем в древесине вследствие большей степени разложения растительного вещества.

Бурые угли относят к самым молодым углям. Их цвет меняется от бурого до черного, они лишены блеска, имеют пористую структуру, небольшую механическую прочность. Бурые угли содержат (40÷50) % летучих горючих веществ, горят длинным пламенем. Ввиду пористой структуры имеют большую влажность и зольность, обуславливающие их высокий балласт, достигающий 50 % и выше. Марки бурых углей обозначают буквой Б и в зависимости от влажности бурые угли делят на группы: Б1 – с влажностью свыше 40 %, Б2 – с влажностью от 30 % до 40 % и Б3 – с влажностью менее 30 %. Бурые угли некоторых месторождений имеют повышенное содержание серы, достигающее 8 %. В зависимости от содержания балласта удельная теплота сгорания бурых углей колеблется от 9,0 МДж/кг до 18,5 МДж/кг. Бурые угли относятся к местным видам топлива, так как содержат много балласта, не выдерживают дальних перевозок и длительного хранения.

Каменные угли – угли с выходом летучих веществ более 9 %, с большей низшей теплотой сгорания рабочего топлива (23,0÷28,0) МДж/кг. Большинство каменных углей

относится к спекающимся углям. Содержание балласта в каменных углях относительно невелико – до 20 %. Каменные угли бывают следующих марок в зависимости от выхода летучих веществ (%) на горючую массу, спекаемости и характера нелетучего остатка: длиннопламенный (Д) – 37; газовый (Г) – 37; газовый жирный (ГЖ) – (31÷37); жирный (Ж) – 33; коксовый жирный (КЖ). – (25÷31); отощенный спекающийся (ОС) – 17; тощий (Т) – (25÷37); слабоспекшийся (С) – (17÷36).

К антрацитам относят ископаемые угли с выходом летучих веществ до 9 %. Различают полуантрациты (*ПА*), переходные от тощих каменных углей к антрацитам, и антрациты (*А*). Низшая теплота сгорания рабочего топлива составляет (21÷27) МДж/кг. Для них характерны металлический блеск, слоистая структура, большая твердость.

Горючие сланцы образовались в виде слоистых отложений на дне бывших водоемов в течение длительного времени. Для горючих сланцев характерны высокая зольность, достигающая 65 % на сухую массу, повышенная сернистость и высокое содержание летучих веществ – до 90 % на горючую массу. Низшая удельная теплота сгорания рабочей массы их невысока, всего (6,0÷10,0) МДж/кг.

Топливо состоит из *горючей* и *негорючей* частей. В горючую часть твердого и жидкого топлива входят углерод С, водород Н и сера S, а также условно кислород О и азот N; в негорючую часть – зола *А*, представляющая смесь минеральных веществ, и влага *W*, составляющие его балласт *В*. Они попадают в топливо из недр земли, а также при транспортировке и хранении топлива на складах.

Минеральные примеси уменьшают содержание горючих веществ в единице массы топлива и снижают удельную теплоту его сгорания. Основными минеральными примесями твёрдых топлив являются: кремнезём  $\text{SiO}_2$  (до 50 %); глинозём  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 25 %); оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (до 25 %); сульфиды (преимущественно  $\text{FeS}_2$ ); карбонаты  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ; сульфаты  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ; фосфаты, хлориды, соли щелочных металлов. Помимо перечисленных основных компонентов, в минеральных примесях твердого топлива могут присутствовать соединения многих редких элементов: германия, кобальта, никеля, палладия, платины, урана и др.

Содержание химических элементов и других составляющих топлива исчисляется в процентах от единицы массы или объема, исходя из определенной части (массы) топлива. В зависимости от состава и вида топлива различают рабочую, аналитическую, сухую, горючую и органическую массы топлива. Каждой массе присваивается соответствующий индекс: рабочей – *p*, сухой – *c*, горючей – *z*, органической – *o*, аналитической – *a*.

Для твердых топлив применимы все пять масс. О составе топлива на соответствующую массу судят по индексу элементов. Топливо в том виде, в котором оно приходит к потребителю, называется *рабочим*. На лабораторный анализ топливо поступает воздушно-сухим, т.е. высушенным до постоянного веса на воздухе в естественных условиях. Масса такого топлива называется *аналитической*. При полном высушивании топлива (при  $t \geq 105$  °С) получают *сухую* массу. Под горючей массой топлива понимают топливо, не содержащее механических компонентов и влаги (балласта). Органическая масса топлива в отличие от горючей не содержит колчеданную серу.

Несгоревшая часть топлива образует очаговые остатки, которые, в зависимости от условий сжигания и от местонахождения в разных частях топки и газоходах, могут принимать форму шлака или золы

Зола – это твёрдый негорючий порошкообразный остаток, получившийся после завершения преобразований в минеральной части топлива в процессе его горения. Различают летучую золу – пылевидные фракции, уносимые уходящими газами, и провал – более крупные фракции золы, покидающие зону горения через холодную воронку. Шлак – это минеральная масса, подвергшаяся высокотемпературному нагреву, в результате которого она приобрела значительную прочность за счёт оплавления и спекания. Зольность, как техническая характеристика, представляет собой массу золы, отнесённую, как правило, к сухой массе топлива и выраженную в процентах  $A^d$ .

Минеральные примеси, в зависимости от их происхождения, подразделяются на первичные, вторичные и третичные. Состав и содержание первичных примесей, внесённых в топливо с исходным органическим углеобразующим материалом, и вторичных, которые попадают в топливо в процессе углеобразования, для каждого конкретного месторождения довольно стабильны. Они равномерно распределены в топливе, и их механическое отделение практически неосуществимо.

Третичные (внешние) минеральные примеси попадают в топливо в процессе разработки месторождения, добычи топлива, его транспортировки и хранения (пустая порода, земля, песок). Третичные примеси обычно неравномерно распределены в топливе и могут сравнительно легко отделяться от топлива (например, в процессе его обогащения).

При сжигании топлива многие компоненты его минеральных примесей подвергаются химическим преобразованиям, в результате которых масса и состав образующейся золы всегда отличаются от массы и состава исходных минеральных примесей топлива. При рассмотрении реакций, происходящих в процессе преобразования минеральных примесей топлива, можно сделать следующие общие выводы:

1. В процессе горения химический состав минеральной части топлива значительно изменяется, поэтому масса и состав золы никогда не равны массе и составу минеральных веществ;

2. Среди реакций, протекающих в минеральной массе при озолении углей, преобладают реакции разложения, поэтому зольность угля почти всегда получается несколько меньше, чем содержание минеральной массы;

3. Каждая из приведенных реакций протекает на определенных стадиях озоления угля и в определенном интервале температур. В соответствии с этим масса и состав золы, полученной при озолении одного и того же угля при разных температурах (например, 800 °C и 1500 °C), будут значительно различаться.

Теплотой сгорания топлива называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг твердого (или жидкого) топлива или 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива при нормальных условиях. Ее можно определять экспериментально и теоретически, если известен элементарный состав топлива.

Экспериментально теплоту сгорания топлива находят в калориметрической установке. Точно взвешенную навеску испытуемого топлива сжигают в среде сжатого кислорода в калориметрической бомбе и определяют количество выделившейся теплоты. Однако условия сжигания топлива в калориметрической бомбе в значительной степени отличаются от реальных условий их использования в двигателях внутреннего сгорания, парогенераторах, печах и пр.

При сгорании топлив в калориметрической бомбе образуются газообразные продукты, в состав которых входят водяные пары, образующиеся в результате окисления водорода топлива и испарения содержащейся в нем влаги. Температура продуктов сгорания в бомбе близка к температуре окружающей среды, т.е. значительно ниже значения температуры точки росы, поэтому происходит конденсация водяных паров и, следовательно, выделяется соответствующее количество теплоты, при учете которой из опыта находят *высшую теплоту сгорания*  $Q^p$ .

На практике обычно температура продуктов сгорания, покидающих теплоэнергетическую установку, выше температуры точки росы, и вода, содержащаяся в них, выходит в виде пара, с которым бесполезно теряется и теплота конденсации. Поэтому для оценки реальной теплотворной способности топлив используется понятие *низшей теплоты сгорания*  $Q^p_n$ , которая представляет собой количество теплоты, выделившейся при полном сгорании 1 кг топлива, без учета теплоты, выделившейся при конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания.

Высшая теплота сгорания используется для сравнения тепловой ценности отдельных топлив, низшая – во всех технических расчетах.

Различие теплот сгорания топлив разных видов, сортов и марок весьма велико. Так, теплота сгорания твердых топлив колеблется от  $(8 \cdot 10^3 \div 12 \cdot 10^3)$  кДж/кг у торфа, до  $(25 \cdot 10^3 \div 26 \cdot 10^3)$  кДж/кг у каменных углей; жидких топлив – от  $40 \cdot 10^3$  кДж/кг у мазутов и до  $47 \cdot 10^3$  кДж/кг у бензинов. Еще больший разброс в теплотах сгорания у газов: если у доменного газа  $Q^p_n = 33,3 \cdot 10^3$  кДж/м<sup>3</sup>, то у попутных газов нефтяных месторождений она поднимается до  $47 \cdot 10^3$  кДж/м<sup>3</sup>.

В силу этого обстоятельства – учет и планирование расхода топлива, контроль за его экономным потреблением сильно затруднены не только в общегосударственных масштабах, но и в пределах любого предприятия. Поэтому для сравнения тепловой ценности различных топлив, вариантов замен одного топлива другим, составления норм расхода топлива и планирования его потребности введены такие технико-экономические понятия, как условное топливо и топливные эквиваленты.

*Условным* называется топливо, имеющее теплоту сгорания  $Q_y = 29\,302$  кДж/кг. Эта величина принята как отправная для планирования расхода и отчета об использовании топлива. Относительная ценность различных топлив рассматривается в сравнении с условным с помощью топливных эквивалентов. *Топливным эквивалентом* *Эт* называется отношение низшей теплоты сгорания рабочей массы реального топлива к теплоте сгорания условного топлива. Топливный эквивалент применяют при планировании расхода топлива и в отчетности.

## *Раздел 2 «Процессы подготовки углей к термической переработке»*

Для повышения качества природного топлива и получения искусственного топлива применяют физико-механические и термические способы переработки. К первым способам относятся обогащение и брикетирование, ко вторым – полукоксование и коксование.

Брикетирование твердых горючих ископаемых (ТГИ) представляет собой процесс механической переработки мелочи в кусковое топливо – брикеты, имеющие определенные геометрическую форму, размеры и массу. Различают два способа брикетирования ТГИ: без связующих веществ, при повышенном давлении прессования (выше 80 МПа), и со связующим веществом, при малых давлениях прессования (15÷25 МПа). По первому способу брикетируются молодые (мягкие) бурые угли и торф, по второму – мелочь каменных и старых (твердых) бурых углей, антрацитовый штыб, полукоксовая и коксовая мелочь.

В течение многих лет в производстве брикетов использовались различные связующие. Их можно классифицировать по нескольким категориям – в зависимости от температуры, при которой формируются брикеты, или от температуры первичной термообработки брикетов или же температуры окончательной обработки. Стоимость связующих веществ, обеспечивающих низкотемпературное протекание процесса брикетирования, намного выше, чем цена на связующие, предусматривающие высокотемпературную обработку, но при низкотемпературном брикетировании уменьшаются капитальные затраты и сложность установки. Прочность брикета зависит от силы сцепления связующего материала с поверхностью угольных частичек (силы адгезии) и прочности пленки связующего вещества (силы когезии). Высокотемпературные процессы проходят при температурах от 450 °С до 850 °С, в результате чего происходит спекание частиц в брикет. Низкотемпературные процессы происходят при температурах до 250°С.

Существует несколько гипотез образования брикета при наложении давления на измельченные ТГИ. Более научно-обоснованной является гипотеза молекулярного прилипания, разработанная В.М.Наумовичем. В соответствии с этой гипотезой, соединение частичек ТГИ при наложении значительного внешнего давления осуществляется в результате так называемого молекулярного прилипания, зависящего от природы частичек и размера соприкасающихся поверхностей. На действие этих сил значительно влияет капиллярная влага. Наличие капиллярно-конденсационной влаги

ослабляет силы сцепления между частичками, поэтому одной из технологических операций по подготовке ТГИ к брикетированию является удаление влаги, например у торфа и бурых углей до  $(16\div 17)\%$ .

Брикет из мелочи с применением связующих образуется в результате процесса сцепления частичек, состоящего из трех стадий: адсорбции связующего вещества частичками ТГИ с проявлением на их поверхности тонкой пленки жидкого вещества, сближения частичек ТГИ и установления между ними контакта при прессовании, затвердевания спрессованной массы в виде брикетов различной формы.

Основные технологические параметры брикетирования ТГИ: влажность, крупность, давление прессования, температура шихты и продолжительность прессования. Эти параметры находятся между собой в определенной зависимости. Зависимость механической прочности брикетов от каждого отдельного параметра брикетирования часто носит экстремальный характер. Значение параметра, при котором получают прочные брикеты, принимается за оптимальное.

Характеристика крупности топлива называется гранулометрическим составом. Гранулометрический состав – это количественная характеристика, отражающая распределение топлива по размеру кусков. Для определения гранулометрического состава используется метод ситового анализа, суть которого заключается в расसेве пробы топлива на стандартных ситах. Часть топлива, которая остаётся на сите в процессе рассева, называется остатком и выражается в процентах от взятой навески.

Обогащение угля достигается путём удаления пустой породы и уменьшения содержания влаги. В настоящее время применяют два способа обогащения: гравитационный и флотационный.

Гравитационный способ обогащения основан на отделении пустой породы и других негорючих примесях, плотность которых отличается от плотности угля, под действием силы тяжести (гравитации). В зависимости от среды, в которой производят разделение исходного материала, различают сухое и мокрое обогащение. В первом случае разделение исходного материала на составные части происходит в потоке воздуха, во втором – воды. Поскольку масса разделяемых частиц исходного материала (уголь, пустая порода, посторонние примеси) зависит не только от плотности частиц, но и от их размера, то уголь предварительно измельчают в дробилке и с помощью грохота разделяют на фракции. Отделённая мелочь, называемая “отсевом”, используется в качестве энергетического топлива. При мокром обогащении разделение дробленого материала производится в движущемся горизонтальном потоке воды под действием пульсирующих восходящих струй воды. Частицы породы, как наиболее тяжёлые (плотность более  $2,0\text{ г/см}^3$ ), опускаются в нижние слои потока, образуя шлам, а куски топлива ( $1,4\text{ г/см}^3$  и менее) поднимаются в верхнюю часть потока и выводятся из установки. Полученный обогащённый продукт (концентрат) обезвоживают в грохотах и сушилках и используют в технологических установках и в слоевых топках, а шлам и промежуточный продукт сжигают в пылеугольных топках.

Для мелких фракций углей применяется флотационное обогащение. Флотация основана на различии смачиваемости водой поверхности частиц топлива и пустой породы. Измельчённый материал (размер частиц от  $0,3$  до  $0,5$  мм) подается в поток воды, через который продувается воздух. Плохо смачиваемые водой (гидрофобные) частицы топлива прилипают к пузырькам воздуха и увлекаются ими вверх, а хорошо смачиваемые водой (гидрофильные) частицы пустой породы опускаются вниз.

При длительном хранении твердого топлива под влиянием физико-химического воздействия воздуха, атмосферных осадков и влаги качество твердого топлива ухудшается. Этот процесс называется выветриванием. Различают физическое и химическое выветривание.

Физическое выветривание происходит в результате резких изменений температуры, вызывающих растрескивание частиц топлива и их измельчение. При

химическом выветривании происходит медленное окисление горючих элементов топлива кислородом атмосферного воздуха, а также кислородом и углекислым газом, содержащимися в атмосферных осадках. Химическое выветривание вызывает изменение состава топлива и понижает его теплотворную способность. (Например, при хранении угля в штабелях в течение 6 месяцев его теплота сгорания снижается на 2÷5 %). При этом наиболее подвержено окислению топливо с пористой структурой (например, торф, бурые и молодые каменные угли).

Теплота, выделяемая при медленном окислении, обычно рассеивается в окружающую среду, не вызывая заметного повышения температуры топлива. Однако при определённых условиях, например, в случае местного ухудшения теплоотвода, теплота накапливается в слое топлива, и его температура повышается. С ростом температуры увеличивается и скорость окисления, процесс самоускоряется и может вызвать самовоспламенение топлива.

Для каждого топлива (кроме антрацита, который сам не возгорается) существует так называемая критическая температура, по достижении которой происходит его самовоспламенение. Определяется эта температура экспериментально. Для бурых и каменных углей она составляет (60÷70) °С.

Меры по предупреждению самовозгорания: уплотнение наружной поверхности штабеля катками (для предотвращения попадания воздуха внутрь штабеля); побелка поверхности штабеля известковым раствором (в целях уменьшения нагревания штабеля от солнечного излучения); строгое соблюдение технических условий хранения (высота и ширина штабеля, расстояние между штабелями, срок хранения).

## Практическое занятие №1

### «Рациональный состав углей: пересчет горючей массы на рабочую массу»

Содержание химических элементов и других составляющих топлива исчисляется в процентах от единицы массы или объема, исходя из определенной части (массы) топлива. В зависимости от состава и вида топлива различают рабочую, аналитическую, сухую, горючую и органическую массы топлива. Каждой массе присваивается соответствующий индекс: рабочей –  $p$ , сухой –  $s$ , горючей –  $z$ , органической –  $o$ , аналитической –  $a$ .

Для твердых топлив применимы все пять масс. О составе топлива на соответствующую массу судят по индексу элементов. Топливо в том виде, в котором оно приходит к потребителю, называется *рабочим*. Его состав наиболее полно отражает состояние топлива. Элементарный состав рабочей массы записывается в следующем виде:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S_{л}^p + A^p + W^p = 100 \text{ \%}.$$

На лабораторный анализ топливо поступает воздушно-сухим, т.е. высушенным до постоянного веса на воздухе в естественных условиях. Масса такого топлива называется *аналитической*. Ее элементарный состав представляется в виде:

$$C^a + H^a + O^a + N^a + S_{л}^a + A_a + W_a = 100 \text{ \%}.$$

При полном высушивании топлива (при  $t \geq 105$  °С) получают *сухую* массу. Уравнение элементарного состава сухой массы топлива имеет вид:

$$C^c + H^c + O^c + N^c + S_{л}^c + A_c = 100 \text{ \%}.$$

Под горючей массой топлива понимают топливо, не содержащее механических компонентов и влаги (балласта). Уравнение элементарного состава горючей массы топлива:

$$C^r + H^r + O^r + N^r + S_{л}^r = 100 \text{ \%}.$$

Органическая масса топлива в отличие от горючей не содержит колчеданную серу. Элементарный состав этой массы может быть выражен равенством

$$C^{\circ} + H^{\circ} + O^{\circ} + N^{\circ} + S_{л}^{\circ} = 100 \text{ \%}.$$

Очевидно, что при переходе от рабочей к органической массе доля химических элементов в составе топлива увеличивается, т.е.

$$C^{\circ} > C^{\Gamma} > C^c > C^a > C^P.$$

Пересчет элементарного состава с горючей массы топлива на его рабочую массу и обратно производится по формулам:

$$C^P = C^{\Gamma} \frac{100 - (A^P + W^P)}{100}$$

$$H^P = H^{\Gamma} \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} \text{ и т.д.}$$

Для обратного пересчета из рабочей массы в горючую используется множитель  $\frac{100}{100 - (A^P + W^P)}$ .

Множители для пересчета состава топлива с одной массы на другую приводятся в таблице 1.

Таблица 1

**Множители (коэффициенты) для пересчета состава топлив**

Заданная масса	Искомая масса		
	рабочая	сухая	горючая
рабочая	1	$\frac{100}{100 - W^P}$	$\frac{100}{100 - (A^P + W^P)}$
сухая	$\frac{100 - W^P}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^P}$
горючая	$\frac{100 - (A^P + W^P)}{100}$	$\frac{100 - A^P}{100}$	1

Если топливо содержит большое количество карбонатов (более 2 %), например, горючие сланцы, то коэффициент пересчета (множитель) принимается с учетом разложения карбонатов. В этом случае за горючую массу принимают следующее выражение:

$$\Gamma = 100 - (A_{испр} + W^P) - (CO_2)_к,$$

где  $(CO_2)_к$  – содержание углекислоты карбонатов, %;  $A_{испр}$  – зольность топлива за вычетом сульфатов, образовавшихся при разложении карбонатов с поправкой на сгорание колчеданной серы:

$$A_{испр} = A^P - A_c \left( 1 - \frac{W^P}{100} \right).$$

Поправку  $A_c$  равной в интервале (2,0÷4,1). Пересчет элементарного состава рабочей массы топлива с влажностью  $W_1^P$  на массу с влажностью  $W_2^P$  производится умножением исходных составляющих на множитель  $\frac{100 - W_2^P}{100 - W_1^P}$ . То же самое имеет место при изменении

зольности топлива с  $A_1$  до  $A_2$ :  $\frac{100 - A_2}{100 - A_1}$ .



**Пример 1.** При лабораторных исследованиях был получен элементный состав кузнецкого угля марки СС на горючую массу:  $C^r = 84,0\%$ ;  $H^r = 4,5\%$ ;  $O^r = 9,0\%$ ;  $N^r = 2,0\%$ ;  $S_{\text{п}}^r = 0,5\%$ . Влажность и зольность на рабочую массу равны  $W^p = 12,0\%$  и  $A^p = 11,4\%$ . Определить элементный состав на рабочую массу топлива.

**Решение.** Для пересчета с горючей массы на рабочую используем коэффициент пересчета:

$$K = \frac{100 - (A^p + W^p)}{100} = \frac{100 - (11,4 + 12,0)}{100} = 0,766.$$

Тогда:

$$C^p = C^r K = 84,0 \cdot 0,766 = 64,34\%;$$

$$H^p = H^r K = 4,5 \cdot 0,766 = 3,45\%;$$

$$N^p = N^r K = 2,0 \cdot 0,766 = 1,53\%;$$

$$O^p = O^r K = 9,0 \cdot 0,766 = 6,90\%;$$

$$S^p = S^r K = 0,5 \cdot 0,766 = 0,38\%;$$

Проверка: суммарный элементный состав топлива на рабочую массу должен равняться 100 %:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S_{\text{п}}^p + A^p + W^p = 100\%.$$

$$64,34 + 3,45 + 6,90 + 1,53 + 0,38 + 12,0 + 11,40 = 100\%.$$

**Пример 2.** Задан следующий элементный состав на горючую массу кузнецкого угля марки СС ухудшенного состава:  $C^r = 80,2\%$ ;  $H^r = 3,3\%$ ;  $O^r = 14,0\%$ ;  $N^r = 2,1\%$ ;  $S_{\text{п}}^r = 0,4\%$ . Известно, что зольность сухой массы  $A^c = 22,12\%$ . Определить элементный состав топлива на рабочую массу при  $W^p = 15,0\%$ .

**Решение.** В соответствии с таблицей 2 коэффициент пересчета масс имеет вид  $\frac{100 - (A^p + W^p)}{100}$ . Для его использования пересчитаем зольность с сухой массы на рабочую:

$$A^p = A^c \frac{100 - W^p}{100} = 22,12 \frac{100 - 15,0}{100} = 18,80\%.$$

Тогда

$$K = \frac{100 - (A^p + W^p)}{100} = \frac{100 - (15,0 + 18,8)}{100} = 0,662.$$

Определяем элементный состав топлива на рабочую массу:

$$C^p = C^r K = 80,2 \cdot 0,662 = 53,09\%;$$

$$H^p = H^r K = 3,3 \cdot 0,662 = 2,18\%;$$

$$N^p = N^r K = 2,1 \cdot 0,662 = 1,39\%;$$

$$O^p = O^r K = 14,0 \cdot 0,662 = 9,27\%;$$

$$S^p = S^r K = 0,4 \cdot 0,662 = 0,27\%;$$

Проверяем полный элементный состав рабочей массы:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S_{\text{п}}^p + A^p + W^p = 100\%.$$

$$53,09 + 2,18 + 9,27 + 1,39 + 0,27 + 18,8 + 15,0 = 100\%.$$

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «топливо».

2. Для чего предназначено энергетическое и технологическое топливо?
3. Приведите примеры искусственного вида топлива различного агрегатного состояния.
4. Из чего состоят горючая и негорючая части топлива?
5. Что такое балласт топлива?
6. Что является главной горючей составляющей всех видов топлив?
7. В каких видах сера входит в состав топлив?
8. В чем отличие рабочей, сухой, аналитической и горючей масс топлива?

### Задачи для самостоятельного решения

**Задание 1.** Сушка березовского угля с составом рабочей массы:  $W^p = 33,0\%$ ;  $A^p = 4,7\%$ ;  $C^p = 44,3\%$ ;  $H^p = 3,0\%$ ;  $O^p = 14,4\%$ ;  $N^p = 0,4\%$ ;  $S_{л}^p = 0,2\%$ . Определите состав рабочей массы подсушенного до  $W^p = 10,0\%$  топлива.

**Задание 2.** Содержание углерода в рабочей массе экибастузского угля составляет 43,4% при влажности рабочей массы 7,0% и зольности 38,1%. Определите содержание углерода в сухой массе при увеличении рабочей зольности топлива до 45,0%.

**Задание 3.** Определите состав горючей массы нерюнгринского угля, если известен состав рабочей массы:  $W^p = 9,5\%$ ;  $A^p = 12,7\%$ ;  $C^p = 66,1\%$ ;  $H^p = 3,3\%$ ;  $O^p = 7,5\%$ ;  $N^p = 0,7\%$ ;  $S_{л}^p = 0,2\%$ .

**Задание 4.** Определите рабочий состав эстонских сланцев, если известен элементный состав горючей массы:  $C^r = 72,13\%$ ;  $H^r = 10,16\%$ ;  $O^r = 12,13\%$ ;  $N^r = 0,33\%$ ;  $S_{л}^r = 5,25\%$ . Рабочая масса имеет:  $W^p = 13,0\%$ ;  $A^p = 40,0\%$ ;  $(CO_2)^p_k = 16,5\%$ .

**Задание 5.** Определите состав рабочей массы челябинского угля марки 3Б, если состав его горючей массы:  $C^r = 71,0\%$ ;  $H^r = 5,3\%$ ;  $O^r = 20,1\%$ ;  $N^r = 1,9\%$ ;  $S_{л}^r = 1,7\%$ . Зольность сухой массы топлива 43,0%, а влажность угля на рабочую массу 17,0%.

**Задание 6.** Определите состав рабочей массы ленинградских горючих сланцев, если состав их горючей массы следующий: углерод – 74,0, водород – 9,5%, сера – 6,1%, азот – 0,4%, кислород – 10,0% ( $W^p = 11,5\%$ ;  $A^p = 46,0\%$ ;  $(CO_2)^p_k = 16,4\%$ ).

**Задание 7.** Определить состав горючей массы кизеловского угля марки Г, если состав его рабочей массы:  $C^p = 48,5\%$ ;  $H^p = 3,6\%$ ;  $S_{л}^p = 6,1\%$ ;  $N^p = 0,8\%$ ;  $O^p = 4,0\%$ ; зольность сухой массы  $A^c = 33,0\%$  и влажность рабочая  $W^p = 6,0\%$ .

**Задание 8.** Определить состав рабочей массы угля марки Б3, если состав его горючей массы:  $C^r = 71,1\%$ ;  $H^r = 5,3\%$ ;  $S_{л}^r = 1,9\%$ ;  $N^r = 1,7\%$ ;  $O^r = 20,0\%$ ; зольность сухой массы  $A^c = 36\%$  и влажность рабочая  $W^p = 18,0\%$ .

**Задание 9.** Определить состав рабочей массы угля марки Д, если состав его горючей массы:  $C^r = 78,5\%$ ;  $H^r = 5,6\%$ ;  $S_{л}^r = 0,4\%$ ;  $N^r = 2,5\%$ ;  $O^r = 13,0\%$ ; зольность сухой массы  $A^c = 15,0\%$  и влажность рабочая  $W^p = 12,0\%$ .

**Задание 10.** В мельнице-вентиляторе подсушивается уголь марки Б2 состава:  $C^{p_1} = 28,7\%$ ;  $H^{p_1} = 2,2\%$ ;  $S_{л}^{p_1} = 2,7\%$ ;  $N^{p_1} = 0,6\%$ ;  $O^{p_1} = 8,6\%$ ;  $A^{p_1} = 25,2\%$  и  $W^{p_1} = 32\%$ . Определить состав рабочей массы подсушенного топлива, если известно, что влажность топлива после подсушки  $W^{p_2} = 15,0\%$ .

**Задание 11** Был получен элементный состав бурого угля марки на горючую массу:  $C^r = 80,0\%$ ;  $H^r = 6,5\%$ ;  $O^r = 11,0\%$ ;  $N^r = 2,0\%$ ;  $S_{л}^r = 0,5\%$ . Влажность и зольность на рабочую массу равны  $W^p = 12,0\%$  и  $A^p = 11,4\%$ . Определить элементный состав на рабочую массу топлива.

### Самостоятельное занятие №1

#### «Физико-химические свойства жидких продуктов переработки твердых горючих ископаемых (каменноугольной смолы)»

В практике нефтепереработки принято иметь дело с величинами относительной плотности. Это безразмерная величина, численно равная отношению массы

нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4 °С, взятой в том же объеме. В отличие от плотности относительным удельным весом называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4 °С в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, так как вес вещества пропорционален его массе.

Плотность – масса единицы объема:

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

При расчете физико-химических свойств нефтепродуктов принято пользоваться относительной плотностью, представляющей собой отношение плотностей жидкого нефтепродукта и дистиллированной воды при определенных температурах

$$d_{t_1}^{t_2} = \frac{\rho_{\text{нефтепродукта}}^{t_2}}{\rho_{\text{воды}}^{t_1}},$$

где  $t_1$  – температура нефтепродукта, °С;  $t_2$  – температура воды, °С.

В России стандартными температурами при определении плотности являются для воды 4 °С и для нефтепродуктов 20 °С ( $d_4^{20}$ ).

В некоторых зарубежных странах за стандартную температуру принята одинаковая температура нефтепродукта и воды, равная 60 °F, что соответствует 15,6 °С ( $d_{15}^{15}$ ).

Взаимный пересчет значений  $d_4^{20}$  и  $d_{15}^{15}$  производится с помощью следующих уравнений:

$$d_{15}^{15} = d_4^{20} + \frac{0,0035}{d_4^{20}},$$

$$d_{15}^{15} = 0,0093 + 0,994d_4^{20},$$

$$d_{15}^{15} = d_4^{20} + 5\alpha,$$

где  $\alpha$  – средняя температурная поправка на 1 °С, которая вычисляется по следующей формуле:

$$\alpha = 0,001828 - 0,00132d_4^{20},$$

или определяется по таблице 2.

Таблица 2

Средние температурные поправки  $\alpha$  для нефтепродуктов

$d_4^{20}$	$\alpha \cdot 10^{-3}$	$d_4^{20}$	$\alpha \cdot 10^{-3}$	$d_4^{20}$	$\alpha \cdot 10^{-3}$
0,6700÷0,6799	0,937	0,7800÷0,7899	0,792	0,8900÷0,9999	0,647
0,6800÷0,6899	0,924	0,7900÷0,7999	0,778	0,9000÷0,9099	0,633
0,6900÷0,6999	0,910	0,8000÷0,8099	0,765	0,9100÷0,9199	0,620
0,7000÷0,7099	0,897	0,8100÷0,8199	0,752	0,9200÷0,9299	0,607
0,7100÷0,7199	0,884	0,8200÷0,8299	0,738	0,9300÷0,9399	0,594
0,7200÷0,7299	0,870	0,8300÷0,8399	0,725	0,9400÷0,9499	0,581
0,7300÷0,7399	0,857	0,8400÷0,8499	0,712	0,9500÷0,9599	0,567
0,7400÷0,7499	0,844	0,8500÷0,8599	0,699	0,9600÷0,9699	0,554
0,7500÷0,7599	0,831	0,8600÷0,8699	0,686	0,9700÷0,9799	0,541
0,7600÷0,7699	0,818	0,8700÷0,8799	0,673	0,9800÷0,9999	0,522
0,7700÷0,7799	0,805	0,8800÷0,8999	0,660	0,9900÷0,1,0000	0,515

Температурная зависимость плотности нефтей и нефтепродуктов описывается уравнениями Д.И. Менделеева (в интервале температур от 0 °С до 150 °С):

$$d_4^t = d_4^{20} - \alpha(t - 20),$$

и уравнением А.К. Мановяна (до 300 °С):

$$d_4^t = 1000d_4^{20} - \frac{0,58}{d_4^{20}}(t-20) - \frac{|t-1200(d_4^{20}-0,68)|}{1000}(t-20).$$

Для определения относительной плотности жидких нефтепродуктов при высоких температурах можно воспользоваться графиками, представленными на рисунках 1 и 2.

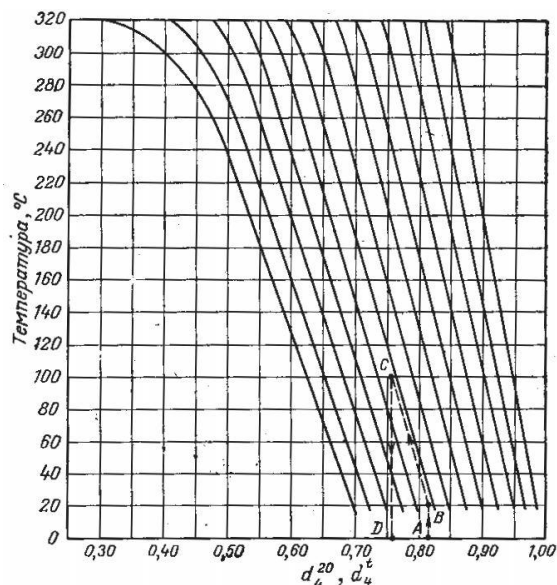


Рис. 1 График для определения относительной плотности жидких нефтепродуктов  $d_4^t$  при известной их плотности  $d_4^{20}$

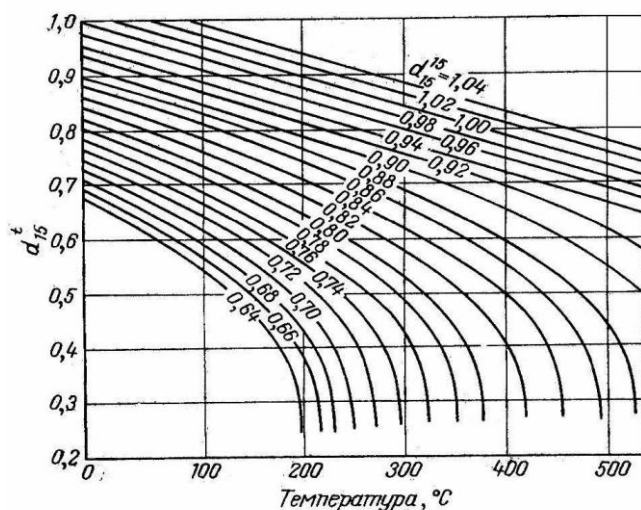


Рис. 2 График для определения относительной плотности жидких нефтепродуктов  $d_4^t$  при ВЫСОКИХ температурах при известной их плотности  $d_{15}^{15}$

Абсолютная плотность жидкого нефтепродукта при температуре  $T$  (К) определяется по уравнению:

$$\rho_T = \frac{\rho_{298}}{1 + \beta(T - 293)},$$

где  $\beta$  – коэффициент объемного расширения, определяемый по графику на рисунке 3, или по уравнению (для нефтепродуктов первичной перегонки  $d_{15}^{15} = 0,51 \div 1,0$ ; не содержащих ароматических углеводородов, смолисто – асфальтеновых веществ и твердого парафина):

$$\beta = A + 2B(t - 15),$$

$$\lg(A \cdot 10^5) = 1,09 + \frac{0,7}{d_{15}^{15}},$$

$$\lg(B \cdot 10^5) = \frac{2,10}{d_{15}^{15}} - 0,69.$$

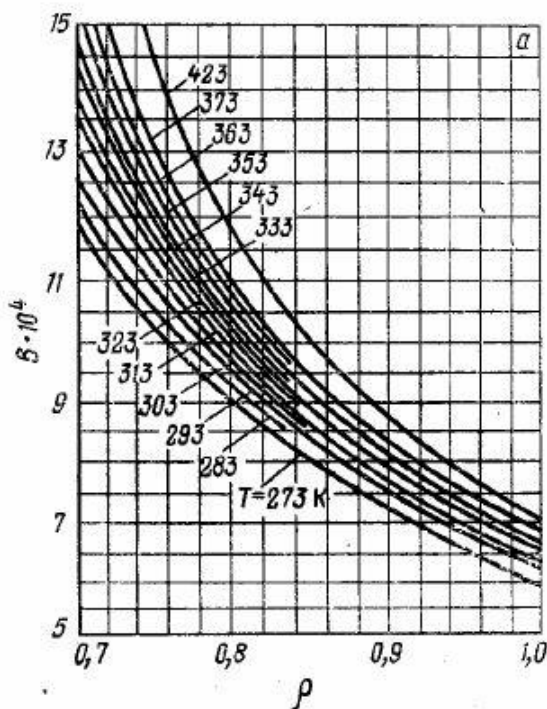


Рис. 3 Зависимость коэффициента объемного расширения нефтепродуктов по относительной плотности (по Крэггу)

Относительный удельный вес нефтяных и природных газов определяется как отношение веса газа к весу такого же объема воздуха при одинаковых условиях:

$$\rho = \frac{m_g}{m_{\text{возд}}}.$$

Если считать газ идеальным, то при 273 К, давлении 101,3 кПа и объеме 22,4 л масса  $m_g$  газа равна его молекулярной массе  $M$ . В таких же условиях масса 22,4 л воздуха составляет 28,9 г, поэтому относительная плотность газа относительно воздуха равна

$$\rho = \frac{M}{28,9} \text{ (г/л)}.$$

Если давление и температура отличаются от нормальных, то плотность газа можно рассчитать по формуле:

$$\rho_z = \rho_t \times \frac{273}{t + 273} \times P \text{ или } \rho_z = \frac{273}{22,4} \times \frac{MP}{T}$$

Плотность смеси нефтепродуктов можно рассчитать по следующим выражениям: если известны массовая доля:

$$\frac{100}{\rho_{\text{см}}} = \sum_1^n \frac{x_i}{\rho_i^{20}}$$

объёмная доля:

$$100\rho_{см} = \sum_1^n (V\rho_4^{20})_i$$

или масса компонентов:

$$\frac{G_{смеси}}{\rho_{смеси}} = \sum_1^n \frac{G_i}{\rho_4^{20} i}$$

Молекулярная масса нефтей и нефтепродуктов – это усредненная величина, поскольку нефти – сложные смеси органических соединений различного строения и молекулярной массы. Молекулярная масса изменяется в широких пределах, но для большинства нефтей она колеблется в пределах (220÷300). Она возрастает, так же, как и плотность, для нефтяных фракций с повышением температуры кипения.

По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярный вес их ( $M_{cp}$ ) плавно увеличивается от 90 (для фракций 50 °С÷100 °С) до 480 (для фракции 550 °С÷600 °С). Для упрощенных расчетов можно пользоваться формулой Войнова:

$$M_{cp} = 60 + 0,3 \times t_{cp} + 0,001 \times t_{cp}^2$$

где  $t_{cp}$  — средняя температура кипения, определяемая по данным стандартной разгонки.

Молекулярные веса отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности. Поэтому для смесей нефтепродуктов можно рассчитать средний молекулярный вес, зная молекулярный вес отдельных компонентов и их содержание в смеси.

Молекулярный вес важен при изучении состава отдельных, лучше всего достаточно узких фракций, например, отобранных через 50 °С. Величина молекулярного веса лежит в основе современных методов группового анализа нефтяных фракций. Кроме того, молекулярный вес имеет значение при переходе от йодных или бромных чисел к реальному содержанию ненасыщенных соединений в нефтепродуктах. Для этого бывает достаточно располагать приближенным молекулярным весом.

Для одноименных по температуре кипения фракций различных нефтей, обычно содержащих углеводороды всех классов, молекулярные веса различаются мало, зато прочие свойства могут изменяться очень сильно. Масляные фракции нефти отбираются не по температуре кипения, а по удельному весу или вязкости, и одинаковые в этом отношении фракции могут сильно различаться по молекулярному весу.

**Пример 1.** Определить относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$  по известной плотности  $d_4^{20} = 0,7610$ .

**Решение.** Найдем искомую плотность несколькими способами:

1) используя следующую формулу

$$d_{15}^{15} = d_4^{20} + \frac{0,0035}{d_4^{20}} = 0,7610 + \frac{0,0035}{0,76100} = 0,7656.$$

2) используя следующую формулу:

$$d_{15}^{15} = 0,0093 + 0,994d_4^{20} = 0,0093 + 0,994 \cdot 0,7610 = 0,7657.$$

3) используя следующую формулу:

$$d_{15}^{15} = d_4^{20} + 5\alpha = 0,7610 + 5 \cdot 0,000823 = 0,7651,$$

где  $\alpha$  – коэффициент вычисленный по уравнению

$$\alpha = 0,001828 - 0,00132d_4^{20} = 0,001828 - 0,00132 \cdot 0,7610 = 0,000823.$$

или

$$d_{15}^{15} = d_4^{20} + 5\alpha = 0,7610 + 5 \cdot 0,000818 = 0,7651,$$

где  $\alpha$  – коэффициент, взятый из таблицы 11, где  $\alpha = 0,000818$ .

**Пример 2.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта, имеющего относительную плотность  $d_4^{20} = 0,7330$ , при  $72^\circ\text{C}$ .

**Решение.** Для решения данной задачи воспользуемся следующим уравнением:

$$\begin{aligned}d_4^t &= 1000d_4^{20} - \frac{0,58}{d_4^{20}}(t-20) - \frac{|t-1200(d_4^{20}-0,68)|}{1000}(t-20) = \\ &= 1000 \cdot 0,7330 - \frac{0,58}{0,7330}(72-20) - \frac{|72-1200(0,7330-0,68)|}{1000}(72-20) = \\ &= 691,42\end{aligned}$$

По графикам, изображенным на рисунках 2 и 3  $d_4^{72} = 0,725$ , тогда  $d^{72} = 1000 \cdot 0,725 = 725 \text{ кг/м}^3$ .

### Контрольные вопросы

1. Что такое относительная плотность?
2. Как связаны между собой относительная плотность и удельный вес?
3. Какая температура воды является стандартной для определения относительной плотности в России?
4. Какая температура нефтепродукта является стандартной для определения относительной плотности в России?
5. По какой формуле можно вычислить относительную плотность нефтепродукта при определенной температуре?
6. Как определить абсолютную плотность нефтепродукта?
7. Как определяется относительная плотность смеси нефтепродуктов?
8. Что такое молекулярная масса нефтепродукта?

### Задачи для самостоятельного решения

**Задание 1.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15} = 0,7321$

**Задание 2.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$ , если у него  $d_4^{20} = 0,6890$

**Задание 3.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15} = 0,8232$

**Задание 4.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$ , если у него  $d_4^{20} = 0,7610$

**Задание 5.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15} = 0,8950$

**Задание 6.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$ , если у него  $d_4^{20} = 0,812$

**Задание 7.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15} = 0,7124$

**Задание 8.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$ , если у него  $d_4^{20} = 0,6930$

**Задание 9.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15}=0,8458$

**Задание 10.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$ , если у него  $d_4^{20}=0,710$

**Задание 11.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15}=0,7215$

**Задание 12.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$ , если у него  $d_4^{20}=0,845$

**Задание 13.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15}=0,6918$

**Задание 14.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_{15}^{15}$ , если у него  $d_4^{20}=0,709$

**Задание 15.** Определите относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если у него  $d_{15}^{15}=0,7210$

**Задание 16.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 65 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,721$ .

**Задание 17.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 30 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,744$ .

**Задание 18.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 50 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,75$ .

**Задание 19.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 60 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,692$ .

**Задание 20.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 55 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,911$ .

**Задание 21.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 65 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,723$ .

**Задание 22.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 40 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,885$ .

**Задание 23.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 90 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,825$ .

**Задание 24.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 85 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,760$ .

**Задание 25.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 70 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,813$ .

**Задание 26.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 52 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,742$ .

**Задание 27.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 110 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,692$ .

**Задание 28.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 46 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,863$ .

**Задание 29.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 90 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,795$ .

**Задание 30.** Определите абсолютную плотность нефтепродукта при 85 °С двумя способами, если нефтепродукт имеет относительную плотность  $d_4^{20}=0,840$ .

**Задание 31.** Смешали 500 кг нефтяной фракции с температурой кипения 85 °С и 700 кг фракции с температурой кипения 115 °С. Определите средний молекулярный вес смеси и её температуру кипения.



**Задание 32.** Смесь состоит из 60 кг н-пентана, 40 кг н-гексана и 20 кг н-гептана. Определите среднюю молекулярную массу смеси.

**Задание 33.** Определите среднюю молекулярную массу широкой фракции, состоящей из 20 % бензина с  $M = 110$ , 40 % лигроина с  $M = 150$ , 20 % керосина с  $M = 20$  и 20 % газойля с  $M = 250$ .

**Задание 34.** Смесь приготовили из 50 кг н-октана, 10 кг н-декана и 45 кг нефтепродукта с плотностью  $d_4^{20} = 0,896$ . Определите среднюю молекулярную массу смеси.

**Задание 35.** Определите плотность крекинг-газа при 400 С и 160 МПа, если его молекулярная масса равна 30.

**Задание 36.** Молекулярная масса бензиновой фракции 160. Определите относительную плотность  $\rho_4^{20}$  этой фракции.

**Задание 37.** Определите среднюю молекулярную массу смеси бензола с изооктаном, если мольная доля бензола составляет 0,51, изооктана 0,49.

**Задание 38.** Смесь состоит из 1500 кг бензола и 2500 кг н-октана. Определить среднюю молекулярную массу смеси.

## Самостоятельное занятие №2

### «Определение теплоты сгорания твердых природных энергоносителей»

Главным показателем энергетической ценности топлива является теплота его сгорания.

Теплотой сгорания топлива называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг твердого (или жидкого) топлива или 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива при нормальных условиях. Ее можно определять экспериментально и теоретически, если известен элементарный состав топлива.

Экспериментально теплоту сгорания топлива находят в калориметрической установке. Точно взвешенную навеску испытуемого топлива сжигают в среде сжатого кислорода в калориметрической бомбе и определяют количество выделившейся теплоты. Однако условия сжигания топлива в калориметрической бомбе в значительной степени отличаются от реальных условий их использования в двигателях внутреннего сгорания, парогенераторах, печах и пр.

При сгорании топлив в калориметрической бомбе образуются газообразные продукты, в состав которых входят водяные пары, образующиеся в результате окисления водорода топлива и испарения содержащейся в нем влаги. Температура продуктов сгорания в бомбе близка к температуре окружающей среды, т.е. значительно ниже значения температуры точки росы, поэтому происходит конденсация водяных паров и, следовательно, выделяется соответствующее количество теплоты, при учете которой из опыта находят *высшую теплоту сгорания*  $Q_v^p$ .

На практике обычно температура продуктов сгорания, покидающих теплоэнергетическую установку, выше температуры точки росы, и вода, содержащаяся в них, выходит в виде пара, с которым бесполезно теряется и теплота конденсации. Поэтому для оценки реальной теплотворной способности топлив используется понятие *низшей теплоты сгорания*  $Q_n^p$ , которая представляет собой количество теплоты, выделившейся при полном сгорании 1 кг топлива, без учета теплоты, выделившейся при конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания. Она меньше высшей на величину неиспользованной теплоты, выделяющейся при конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания:

$$Q_n^p = Q_v^p - 25(9H^p + W^p),$$

где  $Q_n^p, Q_v^p$  – соответственно низшая и высшая теплота сгорания рабочей массы топлива, кДж/кг;  $25(9H^p + W^p)$  – общая теплота, выделяемая при конденсации водяных паров,

образующихся в результате сгорания водорода топлива в количестве  $H^p$  (%) и испарившейся в процессе сгорания влаги топлива в количестве  $W^p$  (%). Множитель 25 – это энтальпия 1 кг паров при давлении 0,1 МПа, исчисленная на 1 % состава топлива.

Теплота сгорания горючих газов определяется в такой же калориметрической установке или в калориметре, в котором теплота сгорающего топлива полностью поглощается водой, проходящей через калориметр.

Высшая теплота сгорания используется для сравнения тепловой ценности отдельных топлив, низшая – во всех технических расчетах.

Теплоту сгорания твердого и жидкого топлив, кДж/кг, при известном их элементарном составе приближенно можно вычислить по эмпирическим формулам, из которых наиболее распространена формула Д.И. Менделеева:

– низшая удельная теплота сгорания рабочей массы топлива (МДж/кг):

$$Q_{H}^p = 0,339C^p + 1,030H^p - 0,109(O^p - S^p) - 0,025(9H^p + W^p);$$

– высшая удельная теплота сгорания рабочей массы топлива (МДж/кг):

$$Q_{e}^p = 0,339C^p + 1,030H^p - 0,109(O^p - S^p),$$

где  $C^p$ ,  $H^p$ ,  $O^p$ ,  $S^p$ ,  $W^p$  – содержание в рабочей массе топлива отдельных химических элементов в процентах.

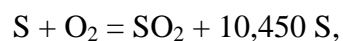
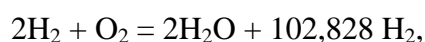
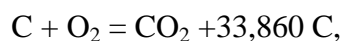
При определении низшей удельной теплоты сгорания последний член суммы учитывает теплоту, поглощенную при испарении влаги топлива и при переходе в пар воды, образовавшейся при горении водорода. Более точно теплоту сгорания определяют экспериментально.

Низшую объемную теплоту сгорания (кДж/м<sup>3</sup>) газообразного топлива определяют сложением тепловых эффектов реакций горения горючих газов, содержащихся в сухом топливе, по формуле

$$Q_{H}^c = 126CO + 108H_2 + 350CH_4 + 234 H_2S.$$

При сгорании других горючих газов, не учтенных в приведенной формуле, выделяется следующая объемная теплота (кДж/м<sup>3</sup>): этана  $C_2H_6$  – 63 600, пропана  $C_3H_8$  – 89 400, бутана  $C_4H_{10}$  – 118 800, пентана  $C_5H_{12}$  – 166 700, этилена  $C_2H_4$  – 59 000.

Выделение теплоты при горении топлива объясняется тепловым эффектом реакций горения:



где 33,860; 102,828; 10,450 – тепловые эффекты (МДж/кг) реакции горения C, H<sub>2</sub> и S соответственно.

Но не все составляющие, входящие в состав рабочей массы топлива, выделяют теплоту при горении. Влага топлива при переходе в пар поглощает теплоту; сера, входящая в состав сульфатов, при их диссоциации также поглощает теплоту.

Различие теплот сгорания топлив разных видов, сортов и марок весьма велико. Так, теплота сгорания твердых топлив колеблется от  $(8 \cdot 10^3 \div 12 \cdot 10^3)$  кДж/кг у торфа, до  $(25 \cdot 10^3 \div 26 \cdot 10^3)$  кДж/кг у каменных углей; жидких топлив – от  $40 \cdot 10^3$  кДж/кг у мазутов и до  $47 \cdot 10^3$  кДж/кг у бензинов. Еще больший разброс в теплотах сгорания у газов: если у доменного газа  $Q_{H}^p = 33,3 \cdot 10^3$  кДж/м<sup>3</sup>, то у попутных газов нефтяных месторождений она поднимается до  $47 \cdot 10^3$  кДж/м<sup>3</sup>.

В силу этого обстоятельства – учет и планирование расхода топлива, контроль за его экономным потреблением сильно затруднены не только в общегосударственных масштабах, но и в пределах любого предприятия.

Поэтому для сравнения тепловой ценности различных топлив, вариантов замен одного топлива другим, составления норм расхода топлива и планирования его потребности введены такие технико-экономические понятия, как условное топливо и топливные эквиваленты.

*Условным* называется топливо, имеющее теплоту сгорания  $Q_y = 29\,302$  кДж/кг. Эта величина принята как отправная для планирования расхода и отчета об использовании топлива.

Относительная ценность различных топлив рассматривается в сравнении с условным с помощью топливных эквивалентов. *Топливным эквивалентом*  $\mathcal{E}m$  называется отношение низшей теплоты сгорания рабочей массы реального топлива к теплоте сгорания условного топлива:

$$\mathcal{E}m = \frac{Q_n^p}{Q_y}$$

Топливный эквивалент применяют при планировании расхода топлива и в отчетности. Топливные эквиваленты позволяют производить перерасчеты расходов топлива из условного в реальное, и наоборот, на основании соотношений:

$$B_p = \frac{B_y}{\mathcal{E}m},$$

где  $B_p$  и  $B_y$  – расходы соответственно реального и условного топлив, кг/с (кг/ч, т/год и т.п.).

Пересчет теплот сгорания топлив на рабочую, сухую, аналитическую и горючую массы осуществляется по следующим формулам:

$$Q_n^p = Q_g^p - 25(9H^p + W^p),$$

$$Q_n^c = Q_g^c - 226H^c,$$

$$Q_n^z = Q_g^z - 226H^z,$$

$$Q_n^p = Q_n^c \frac{100 - W^p}{100} - 25W^p,$$

$$Q_n^p = Q_n^z \frac{100 - W^p - A^p}{100} - 25W^p.$$

Здесь индексы «р», «с», «г» относятся к рабочей, сухой и горючей массам топлива.

При изменении влажности от  $W_1^p$  до  $W_2^p$  и зольности с  $A_1$  до  $A_2$  топлива для определения теплоты сгорания используют следующие зависимости:

$$Q_{n2}^p = (Q_{n1}^p + 25W_1^p) \frac{100 - W_2^p}{100 - W_1^p} - 25W_2^p,$$

$$Q_{n2}^p = Q_{n1}^z \frac{100 - A_2^p}{100 - A_1^p}.$$

При одновременно изменении влажности и зольности:

$$Q_{n2}^p = (Q_{n1}^p + 25W_1^p) \frac{100 - W_2^p - A_2^p}{100 - W_1^p - A_1^p} - 25W_2^p.$$

Для приближенных расчетов, а также для проверки элементного состава топлива (если задана  $Q_n^p$ ) низшую теплоту сгорания, кДж/кг, определяют по формуле:

$$Q_{H^p}^p = 339C^p + 1030H^p - 109(O^p - S^p) - 25W^p;$$

$$Q_{H^r}^r = 339C^r + 1030H^r - 109(O^r - S^r).$$

Расхождение полученной низшей теплоты сгорания горючей массы топлива, полученной в калориметрической бомбе, не должно превышать  $\pm 628$  кДж/кг для топлив с зольностью менее 25 % и  $\pm 837$  кДж/кг – для других топлив.

При сжигании смеси двух твердых или жидких топлив, заданных массовыми долями ( $q^1$  – массовая доля одного из топлив в смеси), теплота сгорания 1 кг смеси подсчитывается по формуле:

$$Q_n^p = \frac{Q_n^p q}{Q_n^p (1-q)}.$$

Если же смесь задана в долях по тепловыделению каждого топлива ( $q_1$  – доля одного из топлив в смеси), то для перехода к массовым долям используется следующая зависимость:

$$g_1 = \frac{q_1 Q_{n2}^p}{q_1 Q_{n2}^p + (1-q_1) Q_{n1}^p}.$$

При сжигании смеси твердого или жидкого топлива с газообразным, расчет ведется на 1 кг твердого или жидкого топлива с учетом количества газа ( $x$ , м<sup>3</sup>), приходящегося на 1 кг твердого или жидкого топлива:

$$Q_n^p = Q_{n1}^p + x Q_{n2}^p.$$

Если смесь задана в долях тепловыделения  $q$ , то количество газа, м<sup>3</sup>, приходящегося на 1 кг твердого или жидкого топлива, может быть найдено по следующей зависимости:

$$x = \frac{1-q}{q} \frac{Q_{n1}^p}{Q_{n2}^p}.$$

На основе вышесказанного, теплоту сгорания смеси можно получить, зная исходные данные по основному топливу  $Q_{n1}^p$  и  $q_1$ :

$$Q_n^p = Q_{n1}^p \frac{1}{q_1}.$$

**Пример 1.** Для кузнецкого угля марки СС, следующего состава на горючую массу:  $C^r = 84,0$  %;  $H^r = 4,5$  %;  $O^r = 9,0$  %;  $N^r = 2,0$  %;  $S_{л}^r = 0,5$  %, (влажность и зольность на рабочую массу равны  $W^p = 12,0$  % и  $A^p = 11,4$  %), определить  $Q_n^p, Q_n^c, Q_n^s$ , если низшая теплота сгорания рабочей массы равна  $Q_n^p = 23\,990$  кДж/кг.

**Решение.** Определение рабочей низшей теплоты сгорания для данного угля:

$$Q_n^p = Q_n^p - 25(9H^p + W^p) = 23990 + 25(9 \cdot 3,45 + 12,0) = 25\,071 \text{ кДж/кг}.$$

Определение низшей теплоты сгорания сухой массы для данного угля:

$$Q_n^c = (Q_n^p + 25W^p) \frac{100}{100 - W^p} - 226H^c = (23990 + 25 \cdot 12,0) \frac{100}{100 - 12,0} - 226 \cdot 3,92 =$$

$$= 27\,604 - 886 = 26\,718 \text{ кДж/кг}.$$

Определение низшей теплоты сгорания горючей массы для данного угля:

$$\begin{aligned} Q_n^c &= (Q_g^p + 25W^p) \frac{100}{100 - W^p - A^p} - 226H^p = \\ &= (23990 + 25 \cdot 12,0) \frac{100}{100 - 12,0 - 11,4} - 226 \cdot 4,5 = \\ &= 30695 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

**Пример 2.** Насколько увеличится высшая и низшая теплота сгорания рабочей массы угольной пыли назаровского угля при переходе от замкнутой схемы сушки к разомкнутой с окончательной влажностью пыли 10,0 %. Исходная низшая теплота сгорания рабочей массы топлива равна 13 020 кДж/кг. Состав рабочей массы топлива:  $W^p = 39,0$  % и  $A^p = 7,3$  %,  $C^p = 37,6$  %;  $H^p = 2,6$  %;  $S_{\text{п}}^p = 0,4$  %;  $N^p = 0,4$  %;  $O^p = 14,4$  %

**Решение.** Определяем низшую теплоту сгорания пыли:

$$\begin{aligned} Q_n^{nl} &= (Q_n^p + 25W^p) \frac{100 - W^{nl}}{100 - W^p} - 25W^{nl} = \\ &= (13020 + 25 \cdot 39,0) \frac{100 - 10,0}{100 - 39,0} - 25 \cdot 10,0 = 20403 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

Находим высшую теплоту сгорания исходного топлива и пыли:

$$Q_g^p = Q_n^p + 25(9H^p + W^p) = 13020 + 25(9 \cdot 2,6 + 39,0) = 14586 \text{ кДж/кг;}$$

$$Q_g^{nl} = Q_g^p \frac{100 - W^{nl}}{100 - W^p} = 14586 \frac{100 - 10,0}{100 - 39,0} = 21520 \text{ кДж/кг.}$$

Другой вариант определения высшей теплоты сгорания пыли:

$$Q_g^{nl} = Q_n^{nl} + 25(9H^{nl} + W^{nl}) = 20403 + 25(9 \cdot 3,84 + 10,0) = 21520 \text{ кДж/кг,}$$

где

$$H^{nl} = H^p \frac{100 - W^{nl}}{100 - W^p} = 2,6 \frac{100 - 10,0}{100 - 39,0} = 3,84 \text{ \%}.$$

**Пример 3.** Определить теплоту сгорания газообразного топлива, имеющего следующий состав:  $CH_4 = 94,0$  %;  $C_2H_6 = 2,8$  %;  $C_3H_8 = 0,4$  %;  $C_4H_{10} = 0,3$  %;  $C_5H_{12} = 0,1$  %;  $N_2 = 2,0$  %;  $CO_2 = 0,4$  %.

**Решение.** Определим теплоту сгорания газа следующим образом:

$$Q_n^c = 0,01 \left[ Q_{H_2S} H_2S + Q_{CO} CO + Q_{H_2} H_2 + \sum (Q_{C_m H_n} C_m H_n) \right],$$

где  $Q_{H_2S}$ ,  $Q_{CO}$  и т.д. – теплота сгорания отдельных составляющих, входящих в состав газообразного топлива, кДж/м<sup>3</sup>.

$$\begin{aligned} Q_n^c &= 0,01 \left[ Q_{H_2S} H_2S + Q_{CO} CO + Q_{H_2} H_2 + \sum (Q_{C_m H_n} C_m H_n) \right] = \\ &= 0,01(0 + 0 + 0 + 35818 \cdot 94,0 + 63248 \cdot 2,8 + 91251 \cdot 0,4 + \\ &+ 118646 \cdot 0,3 + 146077 \cdot 0,1) = 36321 \text{ кДж/м}^3. \end{aligned}$$

**Пример 4.** При работе на сниженных нагрузках в топке котла сжигается 25 т/ч твердого топлива с  $Q_n^p = 20934$  кДж/кг и  $15 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/ч газа  $Q_n^p = 40 \cdot 10^3$  кДж/кг. Определите условную теплоту сгорания смеси топлив.

**Решение.** При сжигании твердого или жидкого топлива в смеси с газообразным расчет ведется по условной теплоте сгорания, отнесенной к 1 кг твердого или жидкого топлива:  $Q_n^p = Q_n^p + xQ_n^p$ , где  $x$  – количество газа, м<sup>3</sup>, приходящегося на 1 кг твердого или жидкого топлива,

$$x = \frac{15 \cdot 10^3}{25 \cdot 10^3} = 0,6.$$

Тогда  $Q_n^p = 20\,934 + 0,6 \cdot 40 \cdot 10^3 = 44\,934$  кДж/кг.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение теплоты сгорания топлива.
2. В чем отличие высшей теплоты сгорания топлива от низшей?
3. Для чего используется высшая теплота сгорания топлива? Низшая?
4. Как можно найти теплоту сгорания твердого или жидкого топлива если известен его элементарный состав?
5. Что называется условным топливом?
6. Как найти топливный эквивалент?

### Задачи для самостоятельного решения

**Задание 1.** Проверить правильность определения элементного состава топлива, если известны данные лабораторных исследований:  $C^c = 62,17\%$ ;  $H^c = 4,10\%$ ;  $O^c = 5,17\%$ ;  $N^c = 1,29\%$ ;  $S_{п}^c = 3,27\%$ ,  $W^p = 7,90\%$ ;  $A^p = 22,10\%$  и  $Q_n^p = 22\,776$  кДж/кг.

**Задание 2.** При открытом способе добычи угля прошло увеличение его зольности с 38,1 % до 48,0 % в рабочей массе и влажности с 7,0 % до 11,0 %. Определите насколько изменится низшая теплота сгорания угля, если ее исходное значение составляло  $Q_n^p = 16\,747$  кДж/кг.

**Задание 3.** Определить теплоту сгорания смеси твердого топлива с низшей теплотой сгорания  $Q_{n1}^p = 13\,020$  кДж/кг и мазута с  $Q_{n2}^p = 38\,800$  кДж/кг при тепловой доле твердого топлива в смеси  $q=0,30$ .

**Задание 4.** На ТЭЦ сжигается доменный газ и мазут. Доля тепловыделения доменного газа  $q = 0,6$ . Определите количество газа на 1 кг мазута и теплоту сгорания смеси на 1 кг мазута. Мазут имеет  $Q_{n1}^p = 38\,870$  кДж/кг, а доменный газ  $Q_{n2}^p = 3710$  кДж/кг.

**Задание 5.** Используя данные, представленные в таблице 3, определите  $Q_n^p \cdot Q_n^c \cdot Q_n^c$  для углей различных месторождений.

Таблица 3

Расчетные характеристики углей различных месторождений

№ п/п	Бассейн, месторождение	Состав рабочей массы топлив, %							Теплота сгорания, $Q_n^p$ , МДж/кг
		W <sup>p</sup>	A <sup>p</sup>	S <sup>p</sup>	C <sup>p</sup>	H <sup>p</sup>	N <sup>p</sup>	O <sup>p</sup>	
1	Донецкий (марка Д)	13,0	24,4	3,1	47,0	3,4	1,0	8,0	18,5
2	Донецкий (марка Г)	11,0	28,5	3,5	47,2	3,3	0,6	5,5	18,88
3	Донецкий (марка Т)	6,0	25,4	2,4	61,1	2,9	1,0	1,2	23,40
4	Донецкий (марка А)	8,5	30,2	1,6	56,4	1,1	0,5	1,7	19,97
5	Кузнецкий	9,0	18,2	0,3	61,5	3,6	1,7	5,9	23,57
6	Карагандинский	10,0	38,7	0,8	41,8	2,7	0,6	5,4	16,24
7	Воркутинское	5,5	28,4	0,9	55,5	3,6	1,7	4,4	22,02
8	Челябинский	17,0	32,4	0,9	35,9	2,6	1,0	10,2	13,44
9	Березовское	33,0	4,7	0,2	44,2	3,1	0,4	14,4	16,20
10	Нерюнгринское	10,0	19,8	0,2	60,0	3,1	0,6	6,3	22,48

## Учебно-методические материалы (в том числе конспекты лекций)

### Модуль «Горючие углеводородные газы: подготовка, переработка и применение»

#### Конспект лекции №1

#### «Современные технологии подготовки и переработки горючих углеводородных газов»

##### Раздел 1 «Основные виды и свойства горючих углеводородных газов»

Органическое ископаемое топливо (твердое, жидкое, газообразное) является в настоящее время и по прогнозам до 2030 г. основным источником энергии (теплоты) для промышленного использования, а также для транспортных двигателей. Под *топливом* понимают вещества, выделяющие в результате тех или иных преобразований тепловую энергию, которая используется в технических целях. По принципу выделения энергии различают две группы топлив: *химическое*, выделяющее энергию в результате окисления горючих элементов, и *ядерное*, выделяющее энергию при делении ядер. В настоящее время в мире преимущественно используется химическое или органическое топливо, являющееся источником около 70 % всей вырабатываемой энергии. При использовании топлив находят применение как выделяемая энергия – теплота, так и их химические свойства. Поэтому топлива могут быть разделены на *энергетические* и *технологические*.

По агрегатному состоянию все топлива делятся на *твердые*, *жидкие* и *газообразные*, а по способу получения или добычи – на *природные* и *производные (искусственные)*. Кроме древесины, все виды природных топлив представляют собой горючие ископаемые. Искусственное топливо получают путем переработки природного.

Естественное газообразное топливо – это прежде всего природный горючий газ, который находит все больше применение в народном хозяйстве. Его легко транспортировать на далекие расстояния по газопроводам.

Природный газ характеризуют высокие топливные качества: отсутствие балласта, легкая воспламеняемость, высокая теплота сгорания. Природный газ добывают из недр земли. Кроме чисто газовых скважин некоторые выходы газа на поверхность сопутствуют залежам нефти – это так называемые попутные газы. Состав природного горючего газа характеризуется высоким содержанием метана  $\text{CH}_4$ , достигающим в некоторых месторождениях (98÷99) %. Кроме метана природный газ содержит этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ , пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ , бутан  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и в небольших количествах диоксид углерода  $\text{CO}_2$  и азот  $\text{N}_2$ .

Таким образом, наиболее калорийными газовыми компонентами являются пропан и бутан. Однако в природном газе их доля незначительна: чаще всего менее 1 % и максимально – (3÷5) %. Искусственные пропанобутановые смеси в некоторых отраслях техники используются в качестве технического топлива. В тепловых установках строительной индустрии они не применяются.

Для природного газа характерен состав, % по объему:  $\text{CO}_2$  – 0,4;  $\text{CH}_4$  – 95,1;  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 1,1;  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 0,3;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – 0,03;  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  – 0,02;  $\text{N}_2$  – 3,5;  $Q^c_{\text{H}}=35250$  кДж/м<sup>3</sup>.

Природные газы могут встречаться в земной коре в свободном виде, в виде скоплений в горных породах, а также в растворенном виде в подземных водах и в нефти.

В настоящее время пока еще нет четкой ясности о природе происхождения газа. Существует две теории происхождения газа: теория минерального происхождения и теория органического происхождения.

Автором первой теории является Д.И. Менделеев. Он установил, что нефть и газ образовались в результате воздействия морской воды на углеродистое железо. Это воздействие осуществлялось в условиях высоких давлений и температур. В результате чего образовались газообразные углеводороды. Однако минеральная теория не нашла широкого распространения, т.к. в составе нефти встречаются вещества органического происхождения. В то же время пока еще не доказано присутствие углеродистого железа в недрах земли. Поэтому более признанной является теория органического происхождения нефти.

Так в теории Энглера-Гефера указывалось на то, что нефть и газ образовались за счет разложения животных организмов. Причем это разложение организмов происходило при высоких температурах и давлениях без доступа воздуха.

По другой теории основой происхождения нефти считались растительные остатки. В результате сложных превращений эти растительные остатки образовали сильно обуглероженные вещества (торф, каменный уголь) и затем воздействие водяного пара привело к образованию нефти.

Однако обе эти теории не нашли широкого распространения, т.к. ни одна из них не дает четкого представления о происхождении газа.

Большое количество ученых склоняются в своих суждениях к тому, что в образовании нефти и газа принимали участие, как животные, так и растительные остатки. Под влиянием сложных химических процессов эти остатки превращались в гнилостный ил (сапропель). В свою очередь, гнилостный ил, погруженный в воды, содержащий различные соли, подвергался дальнейшим превращениям и в результате образовались смолистые вещества. Высокие температуры и давления привели к еще более глубоким биохимическим превращениям и образованию, в результате, сложных углеводородных смесей. Таким образом, химические и биохимические процессы, которые ускоряли жизнедеятельность различных бактерий, приводили к образованию различных газов (водорода, метана и др.).

Таким образом, природные газы образовались в течение миллионов лет из масс биологического происхождения.

Горючие природные газы – результат биохимического и термического разложения органических остатков. Чаще месторождения природного газа сосредоточены в пористых осадочных породах (пески, песчаники, галечники), подстеленных или покрытых плотными (например, глинистыми), породами. Во многих случаях «подошвой» для них служат нефть и вода.

В сухих месторождениях газ находится преимущественно в виде чистого метана с очень малым количеством этана, пропана и бутанов. В газоконденсатных, помимо метана, в значительной доле содержатся этан, пропан, бутан и других более тяжелые углеводороды, вплоть до бензиновых и керосиновых фракций. В попутных нефтяных газах находятся легкие и тяжелые углеводороды, растворенные в нефти.

Согласно требованиям ГОСТ 5542-87, горючие свойства природных газов характеризуются числом Воббе, которое представляет собой отношение теплоты сгорания (низшей или высшей) к корню квадратному из относительной (по воздуху) плотности газа.

Пределы колебания числа Воббе весьма широки, поэтому для каждой газораспределительной системы (по согласованию между поставщиком газа и потребителем) требуется установить номинальное значение числа Воббе с отклонением от него не более  $\pm 5\%$ , чтобы учесть неоднородность и непостоянство состава природных газов.

По этим причинам при переводе тепловых установок с одного газа на другой необходимо обращать внимание на близость не только значений чисел Воббе обоих газов, которые обеспечивают постоянство тепловой мощности всех горелок, но и всех их физико-химических характеристик. Подсчет чисел Воббе производится по ГОСТ 22667–82 (табл. 3.2), в котором приведены все необходимые для этого данные (высшая и низшая теплота сгорания газов и их относительная плотность) с учетом коэффициента сжимаемости  $Z$  различных газов и паров.

Применение природного газа в качестве топлива дает следующие преимущества: дешевизна, удобство регулирования режимов горения, уменьшение эксплуатационных расходов, компактность устройств и установок для сжигания газа, высокая экономичность и гигиеничность, экологическая чистота.

Важнейшими физическими свойствами газов являются молярная масса, плотность, вязкость и влажность. От свойств простых горючих и балластных газов, входящих в состав газового топлива, зависят его теплофизические свойства.



Молярная масса  $M$ , кг/кмоль – это отношение массы вещества к его количеству. Плотность  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup> – это масса газа, приходящаяся на 1 м<sup>3</sup> занимаемого им объема. Вязкость – это способность газа оказывать сопротивление взаимному перемещению частиц.

Влажностью называется содержание в газе водяного пара. Насыщение водяными парами газа может быть только до определенного предела, который зависит от температуры и давления. Температура, при которой газ, находящийся под определенным давлением, насыщен до предела водяными парами, называется точкой росы. Охлаждение от этой точки приводит к конденсации водяных паров. Различают абсолютную, удельную и относительную влажность газа.

Абсолютной влажностью (влажностью) газа называется количество или масса водяных паров, содержащихся в единице объема газа. Единица измерения абсолютной влажности – г/м<sup>3</sup>.

Удельной влажностью газа называется количество или масса водяного пара, приходящаяся на единицу массы влажного газа. Единица измерения удельной влажности – г/кг.

Относительной влажностью газа (степенью насыщения газа водяными парами) называется отношение абсолютной влажности газа к максимально возможной при заданных температуре и давлении.

## *Раздел 2 «Современные технологии подготовки и переработки горючих углеводородных газов»*

Под горючими газами обычно подразумевают смеси газообразных горючих веществ: низкомолекулярных углеводородов (алканов и алкенов С1–С4), водорода, окиси углерода и сероводорода, разбавленных такими негорючими газами, как диоксид углерода, азот, аргон, гелий и пары воды. Горючие газы принято подразделять (классифицировать) в зависимости от происхождения на следующие группы: природные (сухие), состоящие преимущественно из метана, добываемые из чисто газовых месторождений; нефтяные(жирные), состоящие из метана и его низкомолекулярных гомологов (С1–С5), добываемые попутно с нефтью; газоконденсатные, по составу аналогичные нефтяным, добываемые из газоконденсатных месторождений; искусственные, к которым относятся: нефтезаводские, получаемые при переработке нефти; газы переработки твердых топлив (коксовый, генераторный, доменный и др.).

По содержанию серосодержащих компонентов горючие газы делятся:

– на слабосернистые с содержанием сероводорода и тиоловой серы менее 20 мг/м<sup>3</sup> и 36 мг/м<sup>3</sup> соответственно (то есть ниже допустимых норм по отраслевому стандарту ОСТ51.40 – 83 «Газы горючие природные, подаваемые в магистральные газопроводы»), которые не подвергаются специальной сероочистке;

– сернистые (условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые), содержащие сероводород и тиоловую серу более 20 мг/м<sup>3</sup> и 36 мг/м<sup>3</sup> соответственно, подлежащие обязательной очистке от сернистых соединений и переработке последних в газовую серу (только при переработке малосернистых газов допускается сжигание газов регенерации на факелах).

Сероводород и диоксид углерода являются кислыми коррозионно агрессивными компонентами горючих газов, которые во влажной среде способствуют внутренней коррозии труб и оборудования и приводят к ухудшению топливных качеств газа. Поэтому эти примеси следует удалять перед транспортировкой и переработкой горючих газов.

Влага, содержащаяся в газе, вызывает различные осложнения в работе газовой аппаратуры. Пары воды в условиях промышленной подготовки и при транспортировании способны конденсироваться и, что особенно опасно, образовывать твердые кристаллогидраты, которые приводят к возникновению аварийных ситуаций. По этой причине горючие природные газы подлежат, кроме очистки от кислых компонентов, обязательной осушке до допустимых норм. На практике о влагосодержании горючих газов

судят по их точке росы, понимая под этим термином температуру, ниже которой водяной пар конденсируется (выпадает в виде «росы»).

Транспортируемый по газопроводам газ, к сожалению, всегда содержит какое-то количество влаги, что приводит к образованию конденсата, снижает количество перекачиваемого газа, вызывает коррозию трубопровода. Влажность газов характеризует количество водяных паров, содержащихся в единице количества газа. Различают понятия абсолютной и относительной влажности газа. Абсолютную влажность можно рассматривать как массовую абсолютную влажность и как объемную абсолютную влажность. В первом случае влажность определяется как отношение количества водяного пара к количеству газа, во втором – как отношение количества водяного пара к объему газа. Относительную влажность газов определяют как отношение фактически содержащегося количества водяных паров к максимально возможному при определенных условиях.

Осушка горючих газов. В газовой промышленности для осушки природных газов наиболее широко используют абсорбционный процесс с применением преимущественно в качестве абсорбента высококонцентрированных растворов гликолей — диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ). В последнее время применяют также пропиленгликоль (ПГ). По таким показателям, как летучесть, следовательно, и расход абсорбента, осушительная способность, склонность к пенообразованию, устойчивость к окислению и термическому разложению, коррозионная активность и некоторым другим, ДЭГ и ТЭГ более предпочтительны и потому находят в абсорбционных процессах осушки газов преимущественное применение по сравнению с моноэтиленгликолем. Процесс осушки газов включает 2 стадии: абсорбцию и десорбцию влаги — и осуществляется соответственно в двух аппаратах колонного типа с тарелками (или насадками) — абсорбере и десорбере. Абсорбция проводится при температуре около 20°C и повышенном давлении — (2÷6) МПа, а десорбция — при пониженном давлении и повышенной температуре (160÷190) °C.

Для очистки горючих газов от кислых компонентов или одного из них промышленное применение в настоящее время нашли следующие основные процессы:

- абсорбционные, основанные на использовании жидких поглотителей физических или химических абсорбентов или их смесей (комбинированных абсорбентов);
- адсорбционные, с использованием твердых поглотителей (активированных углей, природных или синтетических цеолитов и др.);
- окислительные, основанные на химическом превращении сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов) в элементарную серу (Джаммарко – Ветрокок –, Стретфорд-процессы) или комбинированном использовании процессов щелочной очистки газов и каталитической окислительной регенерации щелочного раствора (типа Мерокс-процесса).

В физических абсорбционных процессах в качестве абсорбентов применяют диметиловый эфир полиэтиленгликоля (селексол-процесс), N-метилпирролидон, пропиленкарбонат (флюор-процесс) трибутилфосфат, ацетон, метанол и др. В качестве химических абсорбентов (хемосорбентов) широко используют амины, щелочь, аммиак, карбонат калия и др. Из комбинированных абсорбционных процессов, использующих в качестве поглотителя смесь физических и химических поглотителей, наиболее широкое практическое распространение получил процесс «Сульфинол» с использованием сульфолана и диизопроаноламина. В отечественной газовой промышленности и нефтепереработке преобладающее применение получили процессы этаноламиновой очистки горючих газов. Из аминов преобладающее применение нашли в нашей стране моноэтаноламин (МЭА), за рубежом — диэтаноламин (ДЭА). Среди аминов МЭА наиболее дешевый и имеет такие преимущества, как высокая реакционная способность, стабильность, высокая поглотительная емкость, легкость регенерации. Однако ДЭА превосходит МЭА по таким показателям, как избирательность, упругость паров, потери от

уноса и химических необратимых взаимодействий, энергоемкость стадии регенерации и некоторым другим.

Газы могут использоваться по 3 направлениям:

- в качестве топлива в силу дешевизны и широкого применения;
- в качестве исходного сырья для получения ряда продуктов (химия, парфюмерия, пищевые технологии);
- для бытовых целей.

Природный газ широко используется в качестве топлива в основных отраслях промышленности. Промышленные газы используются в качестве ВЭРов, служат источником сырья для сопутствующих производств, а в целом ряде случаев просто выбрасываются в атмосферу.

Очищенный и осушенный природный газ сжимается на компрессорных станциях и транспортируется к потребителям. Он широко используется как бытовое и промышленное топливо, служит сырьем для производства таких химических продуктов, как водород, аммиак, сажа, ацетилен, формальдегид.

Природный газ, поступающий на переработку, содержит кроме метана большое количество высших углеводородов. Тяжелые углеводороды представляют собой ценное сырье для химической и других отраслей промышленности, поэтому перед использованием природного газа их целесообразно выделять. Однако в большинстве случаев осуществляется лишь первичная грубая очистка, необходимая для транспортирования газа на большие расстояния, а также для выделения основной массы газового бензина.

Другой характеристикой нестабильности состава газа является качество конденсата, содержащего в основном углеводороды  $C_6$  и выше (до  $40 \text{ г/м}^3$ ). В ряде случаев к качеству природного газа, поступающего на переработку, предъявляются более жесткие требования. К процессам такой переработки относятся, например, высокотемпературная конверсия, термоокислительный пиролиз с получением ацетилена и синтез-газа. Практика эксплуатации установок термоокислительного пиролиза показала, что повышение концентрации высших углеводородов в природном газе приводит к отложению сажи в подогревателях и к нестабильности работы реакторов вследствие проскоков пламени. Кроме того, возрастает содержание сажи и высших ацетиленов в конвертированном газе. Установлено также, что наибольшее влияние на стабильность работы реакторов оказывают углеводороды  $C_6$  и выше.

В результате первичной обработки природного и попутного газов наиболее чистый газ получают при его фракционировании методом глубокого охлаждения. Углеводороды  $C_4$  и выше можно выделять также абсорбцией высококипящими углеводородами или адсорбцией активированным углем. Однако в процессе абсорбции газ загрязняется парами абсорбента, а технологическое оформление адсорбционных методов, обеспечивающих тонкую очистку, является относительно громоздким. Рассмотрим очистку методом конденсации тяжелых углеводородов с использованием вихревого эффекта и очистку методом каталитического деструктивного гидрирования.

Процесс термоокислительного пиролиза природного газа, а также некоторые другие процессы в промышленных условиях проводятся при давлении, близком к атмосферному. Природный газ поступает на распределительные станции под давлением (1,175-4,89) МПа. При этом давление природного газа целесообразно использовать для получения холода с целью охлаждения газа и конденсации углеводородов. Однако применение детандеров затруднительно вследствие высоких требований, предъявляемых к чистоте газа, поступающего в детандер.

Вихревым эффектом, или эффектом Ранка-Хилша, называется разделение потока на холодный и горячий при его расширении в вихревой трубе. Поток газа входит в трубу через тангенциальное сопло со скоростью, равной скорости звука. В результате вращения газа внутри трубы часть его поворачивает по направлению к диафрагме. При этом осевые

слои газа охлаждаются, а наружные нагреваются. Эффект охлаждения может значительно превышать эффект Джоуля-Томсона, наблюдаемый при обычном дросселировании. Так, при расширении газа от  $(2,94-5,87) \cdot 10^3$  до  $0,98 \cdot 10^5$  Па от 20 до 80 % газа охлаждается на 20-80 °С по сравнению с его начальной температурой, остальное количество газа соответственно нагревается.

Эффект Ранка возрастает пропорционально отношению давлений газа до и после вихревой трубы  $P_1/P_2$ , если  $P_1/P_2 < 4-5$ . При дальнейшем увеличении отношения эффект увеличивается несколько медленнее, а при  $P_1/P_2 > 11-13$  и совсем прекращается. Снижение эффекта пропорционально уменьшению абсолютной температуры. Общий эффект охлаждения при расширении газа в вихревой трубе равен сумме эффектов Джоуля-Томсона и Ранка. Максимальный эффект охлаждения наблюдается тогда, когда доля холодного потока  $\mu = 0,2-0,3$ , а максимальная холодопроизводительность – при  $\mu = 0,5-0,6$ . Для регулирования соотношения потоков служит вентиль на горячем конце трубы. Холодильный коэффициент полезного действия вихревой трубы при расширении газа от  $5,88 \cdot 10^3$  до  $0,98 \cdot 10^5$  Па в 14 раз выше, чем при дросселировании, но в 3,2 раза ниже, чем в детандере.

Технологическая схема установки для очистки природного газа от тяжелых углеводородов представляет собой следующее: природный газ под давлением входит в межтрубное пространство теплообменника, где охлаждается отходящим потоком очищенного газа. Здесь же происходит конденсация углеводородов. Затем через сепаратор с тангенциальным входом газ поступает в вихревую трубу, где его давление снижается в 2-5 раз. Примерно 50-80 % газа отбирается в качестве очищенного потока, проходит сепаратор и поступает снизу вверх в трубное пространство теплообменника. Горячий поток газа с высоким содержанием примесей выходит под несколько большим давлением. Давление тем выше, чем меньше доля горячего потока. В зависимости от конкретных условий в дальнейшем для технологических целей используется либо смешанный поток, либо только холодный. Горячий же поток может быть направлен на сжигание.

Необходимым условием надежной работы установки является стабильность скорости потока газа через сопло и, следовательно, постоянство давления  $P_1$  на входе в установку, причем  $P_2/P_1 < \beta$  (где  $\beta-2$  – критический перепад давлений). При уменьшении потребления газа его расход регулируют сбросом части газа на сжигание.

Конденсат, накапливающийся в межтрубном пространстве теплообменника и в сепараторах, периодически сливается в емкость. Часть его испаряется при подаче подогретого природного газа и направляется на сжигание. Конденсат, выделяющийся до вихревой трубы в теплообменнике и в сепараторе, обогащен более тяжелыми углеводородами; конденсат после вихревой трубы, выделяющийся в сепараторе, содержит относительно большое количество легколетучих компонентов.

Получаемый конденсат после испарения его легколетучей части может быть использован как моторное топливо (октановое число 69,9).

Степень очистки природного газа зависит от температурного режима установки. В вихревой трубе происходит не только конденсация, но и абсорбция углеводородов конденсатом, поэтому степень очистки газа здесь значительно выше, чем при простой конденсации. Средняя концентрация углеводородов  $C_5$  в очищенном газе снижается в 2,5-3 раза, во столько же раз уменьшаются пределы колебаний его состава.

Газофракционирование – получение индивидуальных легких углеводородов или углеводородных фракций высокой чистоты из нефтезаводских газов. Газофракционирующие установки (ГФУ) подразделяются по типу перерабатываемого сырья на ГФУ предельных и ГФУ непредельных газов. Установки состоят из блоков: выделения углеводородов  $C_3$  и выше из газообразного сырья конденсационно-компрессионным или абсорбционным методом; дезтанизации сырья; ректификации жидких углеводородов; очистки сырья и готовой продукции.

Сырье поступает на ГФУ в газообразном и жидком (головки стабилизации) виде.

На ГФУ предельных газов подаются газы с установок первичной перегонки, каталитического риформинга, гидрокрекинга. На ГФУ непредельных газов - с установок термического и каталитического крекинга, коксования. Характеристики сырья ГФУ приводятся в табл.4.

На ГФУ предельных газов вырабатываются следующие углеводородные фракции (чистотой 90–96 %):

– этановая – применяется как сырье пиролиза, в качестве хладагента на установках депарафинизации масел, выделения п-силола и др.;

– пропановая – используется как сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ, хладагент для многих технологических установок;

– изобутановая – служит сырьем установок алкилирования и производства синтетического каучука;

– н-бутановая – применяется как сырье пиролиза, производства синтетического каучука, в зимнее время добавляется к товарным автомобильным бензинам для обеспечения требуемого давления паров, в летнее время используется как компонент бытового сжиженного газа;

– изопентановая – служит сырьем для производства изопренового каучука, компонентом высокооктановых бензинов;

– пентановая – применяется в качестве сырья для процессов изомеризации и пиролиза, получения амиловых спиртов.

На ГФУ непредельных газов выделяются следующие фракции: пропан-пропиленовая – применяется в качестве сырья для производства полимербензина, синтетических моющих средств, бутиловых спиртов, фенола и ацетона (через изопропилбензол), может использоваться как сырье алкилирования; бутан-бутиленовая – применяется в качестве сырья установок алкилирования, производства метилэтилкетона, полиизобутилена и полибутилена, синтетического каучука и др.

## Практическое занятие №1

### «Определение высшей и низшей теплоты сгорания горючих углеводородных газов»

Газообразное топливо представляет собой смесь горючих и негорючих газов, содержащую некоторое количество примесей. К горючим газам относятся углеводороды ( $\text{CH}_4$  и др.) водород ( $\text{H}_2$ ) и оксид углерода ( $\text{CO}$ ). Негорючие компоненты – азот ( $\text{N}_2$ ), диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) и кислород ( $\text{O}_2$ ) – составляют балласт газообразного топлива. К примесям относят водяные пары, сероводород, пыль. Искусственные газы могут содержать аммиак, смолу и другие примеси.

Газы бывают естественные (природные) и искусственные. Искусственные газы получают путем переработки на заводах или как побочный продукт какого – либо производства, например, *коксовый газ*: получается при термической переработке кокса ( $900\text{ }^\circ\text{C} \div 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ); *сланцевый газ*: получается без подъема сланцев на поверхность при нагреве  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  без доступа воздуха; *генераторные газы*: получают путем нагрева твердого топлива в присутствии кислорода воздуха; *доменный газ*: получается как побочный продукт доменного производства (на 1 тонну чугуна получается  $3000\text{ м}^3$  газа); *нефтяной газ*: разделяется при пиролизе нефти; *сжиженный газ*: смесь пропана и бутана.

Природные газы можно подразделить на три группы:

1. Газы, добываемые из чисто газовых месторождений (природный газ). Они в основном состоят из метана и являются тощими или сухими. Тяжелых углеводородов (от пропана и выше) сухие газы содержат менее  $50\text{ г/м}^3$ ;

2. Газы, выделяемые из скважин нефтяных месторождений совместно с нефтью (попутный газ). Помимо метана они содержат значительное количество более тяжелых углеводородов (обычно свыше  $150\text{ г/м}^3$ ) и являются жирными газами. Жирные газы представляют собой смесь сухого газа, пропан-бутановой фракции и газового бензина. В

попутных газах нефтяных месторождений содержание метана ниже (до 45 %), однако возрастает доля тяжелых углеводородов (до 40 %);

3. Газы, добываемые из конденсатных месторождений, состоят из смеси сухого газа и паров конденсата, который выпадает при снижении давления (процесс обратной конденсации). Пары конденсата представляют собой смесь паров тяжелых углеводородов, содержащих C5 и выше (бензина, лигроина, керосина).

### Характеристика компонентов природного газа

В состав природного газа в качестве горючих элементов входят: метан  $\text{CH}_4$  – до 98,9 %, углеводороды метанового ряда (0,3÷10) % – этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ , пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ , бутан  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и другие, а также в виде следов сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Балластом являются азот  $\text{N}_2$ , углекислый газ  $\text{CO}_2$  и водяные пары.

*Метан* ( $\text{CH}_4$ ) – это бесцветный газ без запаха, легче воздуха. Горюч, но всё же его можно хранить с достаточной лёгкостью.

*Этан* ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) – бесцветный газ без запаха и цвета, чуть тяжелее воздуха. горюч, но не используется как топливо.

*Пропан* ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) – бесцветный газ без запаха, ядовит. У него имеется полезное свойство: пропан сжижается при небольшом давлении, что позволяет легко отделять его от примесей и транспортировать.

*Бутан* ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) – по свойствам близок к пропану, но имеет более высокую плотность. Вдвое тяжелее воздуха.

*Углекислый газ* ( $\text{CO}_2$ ) – бесцветный газ без запаха, но с кислым вкусом. В отличие от других компонентов природного газа, углекислый газ не горит. Углекислый газ – один из самых малотоксичных газов. Даже большие количества углекислого газа никак не влияют на здоровье человека. Однако он препятствует поглощению кислорода при содержании в атмосфере от 3 % до 10 % по объёму. При такой концентрации начинается удушье и даже смерть.

*Сероводород* ( $\text{H}_2\text{S}$ ) – бесцветный тяжелый газ с запахом тухлых яиц. Очень ядовит, даже при очень маленькой концентрации вызывает паралич обонятельного нерва.

### Расчет теплоты сгорания

Теплотворная способность газа – количество теплоты, которое может быть получено при полном сгорании  $1 \text{ м}^3$  газа при нормальных условиях.

Различают высшую и низшую теплотворность газообразного топлива.

*Высшая теплотворная способность газа* – количество теплоты, полученное при полном сгорании  $1 \text{ м}^3$  газа, включающее в себя теплоту, выделяющуюся при конденсации водяных паров продуктов сгорания.

*Низшая теплотворность газа* – количество теплоты, полученное в процессе горения, без учета теплоты конденсации водяных паров – продуктов сгорания.

Практически при сжигании газа водяные пары не конденсируются, а удаляются с другими продуктами сгорания, поэтому расчет будем вести по низшей теплотворной способности газа.

Теплота сгорания (высшая или низшая) сухого газообразного топлива (газа) определяется по следующей формуле:

$$Q^c = \frac{(Q_1 x_1 + Q_2 x_2 + \dots + Q_k x_k)}{100},$$

где  $Q^c$  – теплота сгорания сухого газа,  $\text{кДж/м}^3$ ;  $Q_1, Q_2, Q_k$  – теплота сгорания компонентов, составляющих газообразное топливо,  $\text{кДж/м}^3$ ;  $x_1, x_2, x_n$  – объемные доли компонентов, составляющих газообразное топливо, %.

Плотность сухого газа определяют как сумму произведений плотностей компонентов, составляющих газообразное топливо, на их объемные доли:

$$p = \frac{(p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_k x_k)}{100},$$

где  $p$  – плотность сухого газа, кг/м<sup>3</sup>;  $p_1, p_2, p_k$  – плотности компонентов, кг/м<sup>3</sup>.

Относительная плотность сухого газа по воздуху равна:

$$p_{отн}^c = \frac{p^c}{p_в},$$

где  $p_в = 1,293$  – плотность воздуха при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение теплоты сгорания газообразного топлива.
2. На какие группы можно подразделить газообразное топливо?
3. Как можно найти теплоту сгорания газообразного топлива?
4. Как определить плотность сухого газа?
5. Чему равна относительная плотность сухого воздуха?

### Задачи для самостоятельного решения

**Задание 1.** Используя данные таблиц 4 – 6 определите теплоту сгорания и относительную плотность газов различных месторождений. Решение запишите в виде таблицы 7.

Таблица 4

Месторождения и состав природного газа

№ п/п	Месторождение газа	Состав газа, % по объему							
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub> + редкие
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Медвежье	99,0	0,1	0,005	0	0	0,095	0	0,8
2	Оренбургское	85,0	4,9	1,6	0,75	0,55	0,6	1,3	5,0
3	Вуктылское	74,8	8,8	3,9	1,8	6,4	0	0	4,3
4	Шебелинское	93,3	4,0	0,6	0,4	0,3	0,1	0	1,3
5	Степановское	95,1	2,3	0,7	0,4	0,8	0,2	0	0,5
6	Ленинградское	86,9	6,0	1,6	1,0	0,5	1,2	0	2,8
7	Северо-Ставропольское	98,7	0,33	0,12	0,04	0,01	ОД	0	0,7
8	Пунгинское	86,1	2,0	0,6	0,34	0,35	8,5	0	2,0
9	Угерское	98,3	0,45	0,25	0,3	0	0,1	0	0,6
10	Губкинское	98,4	0,13	0,01	0,005	0,01	0,15	0	13
11	Комсомольское	97,2	0,12	0,01	0	0,01	0,1	0	2,5
12	Юбилейное	98,4	0,07	0,01	0	0	0,4	0	1,1
13	Мессояхское	97,6	0,10	0,03	0,01	0,01	0,60	0	1,6
14	Соленинское	95,8	2,9	0,07	0,2	0,15	0,4	0	0,5
15	Березовское	94,8	1,2	0,3	0,1	0,06	0,5	0	3,0
16	Майское	97,7	0,7	од	0,02	0	0,90	0	1,0
17	Газлинское	93,0	3,1	0,7	0,6	0	0,1	0	2,5
18	Ачакское	93,0	3,6	0,95	0,25	0,31	0,4	0	1,3
19	Тенгенское	89,4	6,0	2,0	0,7	0,4	1,0	0	0,5
20	Заполярье	98,5	0,2	0,05	0,012	0,001	0,5	0	0,7
21	Уренгойское	97,64	од	0,01	0	0	0,3	0	1,95
22	Жирновское	81,6	6,5	3,0	1,9	1,4	4,0	0,1	1,5
23	Ромашкинское	40,0	19,5	18,0	7,5	4,9	од	0	10,0
24	Туймазинское	39,5	20,0	18,5	7,7	4,2	0,1	0	10,0
25	Шкаповское	37,5	18,2	16,8	6,8	3,8	0,1	0	16,8
26	Ключевское	78,5	6,0	6,5	4,8	3,6	0,2	0	0,4

## Теплота сгорания чистых горючих газов (при 0 °С, и 101,3 кПа)

Газ	Теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup>	
	высшая	низшая
Метан CH <sub>4</sub>	39,86	35,84
Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70,42	63,73
Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	101,74	93,37
Бутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	133,98	123,77
Изобутан C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	131,89	121,84
Оксид углерода CO	12,64	12,64
Сероводород H <sub>2</sub> S	25,46	23,49

Таблица 6

## Физические характеристики газов (при 0 °С, и 101,3 кПа)

Состав газа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Относительная плотность по воздуху
Метан CH <sub>4</sub>	0,7168	0,5545
Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,3566	1,049
Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,019	1,562
Бутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,703	2,091
Изобутан C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2,668	2,064
Азот N <sub>2</sub>	1,2505	0,9673
Двуокись углерода CO <sub>2</sub>	1,9768	1,5291
Сероводород H <sub>2</sub> S	1,5392	1,1906

Таблица 7

Результаты расчета характеристик газообразного топлива  
(при 0 °С, и 101,3 кПа)

Низшая теплота сгорания, Q <sub>п</sub> <sup>p</sup> , кДж/м <sup>3</sup>	Высшая теплота сгорания, Q <sub>в</sub> <sup>p</sup> , кДж/м <sup>3</sup>	Плотность, ρ <sup>c</sup> , кг/м <sup>3</sup>	Относительная плотность, ρ <sub>отн</sub> <sup>c</sup>
1			
2			
.			
.			
28			

## Практическое занятие №2

## «Определение калориметрической температуры горючих углеводородных газов»

В теплотехнике в качестве температурных характеристик процесса полного горения топлива используются три разновидности температуры горения: калориметрическая температура горения  $t_{\text{калор}}$ , жаропроизводительность топлива  $t_{\text{жар}}$ , теоретическая температура горения  $t_{\text{теор}}$ .

## Температура горения топлива

Калориметрической температурой горения называется та температура, которую приобрели бы образующиеся продукты горения при полном сгорании топлива и при условии, что тепло не уходит в окружающее пространство, т. е. остается в продуктах горения. Если печь работает на низкокалорийном газе, который подогревается, то учитывается также физическое тепло, вносимое им. Подогрев газа и воздуха часто



осуществляют и при достаточной температуре горения с целью экономии топлива и улучшения условий горения.

Калориметрическую температуру сгорания с минимальным (стехиометрическим) количеством окислителя и без подогрева компонентов горения называют *жаропроизводительностью*.

На величину калориметрической температуры влияют следующие факторы:

- 1) подогрев воздуха и топлива;
- 2) процентное содержание кислорода в воздухе;
- 3) коэффициент расхода воздуха на горения;
- 4) теплота сгорания топлива.

Подогрев воздуха и топлива ведет к увеличению калориметрической температуры сгорания, особенно для топлив с низкой теплотой сгорания. С увеличением коэффициента расхода воздуха выше теоретического ( $\alpha > 1$ ) калориметрическая температура снижается, т.к. возрастает объем продуктов сгорания. Использование воздуха, обогащенного кислородом, ведет к увеличению калориметрической температуры горения вследствие уменьшения количества продуктов сгорания. В большинстве случаев увеличение теплоты сгорания топлива способствует повышению калориметрической температуры горения.

Калориметрическая температура горения может быть использована для характеристики топлива, если эта температура определяется при нормальных условиях, а именно:

- а) начальная температура топлива и воздуха составляет 0 °С;
- б) полное горение происходит с теоретическим количеством сухого естественного воздуха;
- в) процесс диссоциации продуктов сгорания отсутствует;
- г) в камере горения поддерживается нормальное давление 0,1 МПа (760 мм.рт.ст.).

Рассчитанная в этих условиях температура называется *нормальной калориметрической температурой* или иначе жаропроизводительностью.

Калориметрическую температуру рассчитывают исходя из предположения, что реакции горения являются необратимыми и идут лишь в одну сторону до образования конечных продуктов окисления углекислого газа и воды. В действительности эти реакции являются обратимыми, и при температурах выше 1800 °С эндотермические реакции диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  начинают оказывать ощутимое влияние на снижение температуры горения. Температура, рассчитанная с учетом диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , получила название *теоретической* и является ниже калориметрической.

При сжигании топлива в воздухе, обогащенном кислородом, калориметрическая и теоретическая температуры горения получаются выше и разница между ними достигает значительных величин. В этих случаях расчет теоретической температуры горения следует производить по более сложной методике. Однако нужно отметить, что наличие интенсивной теплопередачи при горении топлива резко снижает температуру продуктов сгорания и максимальные действительные температуры в металлургических печах редко превышают 1800 °С. Топливо сжигают в печах, с некоторым избытком воздуха, что уменьшает диссоциацию и сводит ее влияние к минимуму.

В процессе сжигания топлива в топках или печах выделяется тепло, часть которого излучается на поверхность нагреваемых предметов и стен камеры сжигания; часть тепла остается в продуктах сгорания, в результате чего они приобретают какую-то конечную температуру, с которой покидают топочную камеру. Величина этой температуры зависит от количества топлива, сжигаемого в данной топке в единицу времени, от теплоты сгорания топлива, а также и от подогрева воздуха и газа, т.е. от калориметрической температуры. Конечная температура продуктов сгорания зависит и от условий теплопередачи. Чем благоприятнее условия передачи тепла от газов к поверхности нагрева, тем ниже температура отходящих из топки газов. Таким образом, конечная температура продуктов сгорания топлива является результатом борьбы противоречивых

факторов, т.е. зависит от условий сжигания топлива и от условий теплопередачи. Действительная температура горения устанавливается на таком уровне, при котором имеет место равновесие между приходом тепла от сжигания топлива и расходом тепла по условиям теплопередачи, и обеспечивает передачу тепла в таком количестве, которое освобождается при снижении температуры продуктов сгорания от калориметрической до конечной. Сознательно воздействуя на приходную и расходную части тепла в процессе горения топлива, можно изменять в ту или другую сторону эту равновесную действительную температуру горения топлива. Поскольку процесс горения топлива физически неотделим от процесса теплопередачи, то действительная температура горения топлива всегда ниже калориметрической и теоретической. Формулировка понятия действительной температуры горения связана с некоторыми трудностями, т.к. газовая среда, заполняющая камеру сжигания топлива, не имеет одинаковой температуры по всему объему камеры. Следовательно, можно говорить лишь о какой-то средней температуре горения внутри факела или внутри топки. При рассмотрении понятия действительной температуры горения топлива имеют в виду теплопередачу газов при этой температуре, но процесс теплопередачи имеет место как в процессе горения топлива, так и после него. Поэтому целесообразно говорить не о средней температуре горения, а о средней температуре излучателя в камере горения. Минимальной температурой излучателя будет конечная температура продуктов сгорания топлива в камере сжигания.

По практическим данным средняя температура газового излучателя в процессе горения топлива далека от калориметрической и более близка к конечной температуре газов. Без существенной погрешности пока можно принимать за среднюю температуру излучателя конечную температуру газов, покидающих камеру сжигания. Допускаемая при этом ошибка может быть компенсирована некоторым увеличением коэффициента излучения газов, который равен отношению конечной температуры газов к калориметрической температуре и называется пирометрическим коэффициентом:

$$h_{\text{пир}} = \frac{t_k}{t_{\text{кал}}}$$

Практические значения  $h_{\text{пир}}$  изменяются от 0,6 до 0,8. Следовательно, действительная температура горения примерно равна  $0,7 \times t_{\text{кал}}$  и определяется тепловым балансом печи (топки).

### Расчет калориметрической температуры

Калориметрическая температура сгорания находится из теплового баланса, отнесенного к единице количества топлива (1 кг или 1 м<sup>3</sup>):

$$\begin{aligned} Q_H^p + J_B + J_T &= V_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma} \cdot t_{\Gamma} \text{ или} \\ Q_H^p + V_B \cdot C_B \cdot t_B + C_T \cdot t_T &= \\ [V_{\text{RO}_2} \cdot C_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 \cdot C_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + (\alpha - 1) V_B^0 \cdot C_B] t_K \end{aligned}$$

Правая часть уравнения представляет собой теплосодержание продуктов сгорания при температуре  $t_K$ :

$$t_K = \frac{Q_H^p + C_B \cdot V_B \cdot t_B + C_T \cdot t_T}{V_{\text{RO}_2} \cdot C_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 \cdot C_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + (\alpha - 1) \cdot V_B^0 \cdot C_B}, \text{ } ^\circ\text{C}$$

где  $Q_H^p$  – низшая теплота сгорания топлива;  $\alpha$  – коэффициент избытка воздуха;  $J_B$  – теплосодержание воздуха, подаваемого на горение:  $J_B = V_B \cdot C_B \cdot t_B$ ;  $J_T$  – теплосодержание топлива,  $J_T = C_T \cdot t_T$ .

Поскольку теплоёмкость продуктов сгорания зависит от температуры, то для определения калориметрической температуры  $t_K$  ею сначала задаются, а затем, если есть необходимость – уточняют.

Жаропроизводительность топлива определяется из следующего выражения:

$$t_{ж} = \frac{Q_H^P}{V_{III} \cdot C_T} = \left( \frac{Q_H^P}{V_{III}} \right) \cdot \frac{1}{C_T}, \text{ } ^\circ\text{C}.$$

**Пример 1.** Состав газа  $\text{CH}_4^c - 84,5 \%$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6^c - 8,8 \%$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8^c - 1,9 \%$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}^c - 0,9 \%$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{12}^c - 0,3 \%$ ;  $\text{CO}_2^c - 0,8 \%$ ;  $\text{N}_2^c - 7,8 \%$ . Влагосодержание  $d_T = 10 \text{ г/м}^3$ ; температура подогрева воздуха  $t_B = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,1$ .

**Решение.** Пересчет сухого топлива на влажное проведем следующим образом:

$$W = \frac{d_T \cdot 100}{803,6 + d_T} = \frac{10 \cdot 100}{803,6 + 10} = 1,2291;$$

$$K = \frac{100 - W}{100} = \frac{100 - 1,2291}{100} = 0,9877;$$

$$\text{CH}_4^{\text{БЛ}} = K \cdot \text{CH}_4^c = 0,9877 \cdot 84,5 = 83,46 \%;$$

$$\text{C}_2\text{H}_6^{\text{БЛ}} = K \cdot \text{C}_2\text{H}_6^c = 0,9877 \cdot 3,8 = 3,75 \%;$$

$$\text{C}_3\text{H}_8^{\text{БЛ}} = K \cdot \text{C}_3\text{H}_8^c = 0,9877 \cdot 1,9 = 1,88 \%;$$

$$\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{БЛ}} = K \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}^c = 0,9877 \cdot 0,9 = 0,89 \%;$$

$$\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{БЛ}} = K \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}^c = 0,9877 \cdot 0,3 = 0,296 \%;$$

$$\text{CO}_2^{\text{БЛ}} = K \cdot \text{CO}_2^c = 0,9877 \cdot 0,8 = 0,79 \%;$$

$$\text{N}_2^{\text{БЛ}} = K \cdot \text{N}_2^c = 0,9877 \cdot 7,8 = 7,704 \%.$$

Теоретически необходимое количество воздуха находим следующим образом:

$$\begin{aligned} V_B^o &= 0,0476 \cdot [0,5 \cdot \text{CO} + 0,5 \cdot \text{H}_2 + 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S} + \Sigma(m + \frac{n}{4}) \cdot \text{C}_m\text{H}_n - \text{O}_2] = 0,0476 \cdot [2 \cdot 83,5 + \\ &+ (2 + \frac{6}{4}) \cdot 3,75 + (3 + \frac{8}{4}) \cdot 1,98 + (4 + \frac{10}{4}) \cdot 0,89 + (5 + \frac{12}{4}) \cdot 0,3] = \\ &= 0,0476 \cdot (167 + 13,125 + 9,4 + 5,78 + 2,4) = 0,0476 \cdot 197,71 = 9,41 \text{ м}^3/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Действительное количество воздуха находим следующим образом:

$$V_B = \alpha \cdot V_B^o = 1,1 \cdot 9,41 = 10,35 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Теоретическое количество азота находится следующим образом:

$$V_{\text{N}_2}^o = 0,79 \cdot V_B^o + \frac{N_2}{100} = 0,79 \cdot 9,41 + 0,078 = 7,51 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Количество трехатомных газов находится следующим образом:

$$V_{\text{RO}_2} = 0,01 \cdot (\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{S} + \Sigma m \text{C}_m\text{H}_n) = 0,01 \cdot (0,79 + 83,5 + 2 \cdot 3,75 + 3 \cdot 1,88 + 4 \cdot 0,89 + 5 \cdot 0,3) = 1,025 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Теоретическое количество водяных паров находится следующим образом:

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O}}^o &= 0,01 \cdot [\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 + \Sigma \frac{n}{2} \text{C}_m\text{H}_n + 0,124 \cdot d_T + 0,0161 \cdot V_o] = 0,01 \\ &(2 \cdot 83,5 + 0,124 \cdot 10 + 3 \cdot 3,75 + 4 \cdot 1,88 + 5 \cdot 0,89 + 6 \cdot 0,3 + 0,15) = 0,01 \\ &(167 + 1,24 + 11,28 + 7,52 + 4,5 + 1,8 + 0,15) = 1,935 \text{ м}^3/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Действительное количество водяных паров находится следующим образом:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 0,0162 (\alpha - 1) V_{\text{B}}^{\circ} = 1,935 + 0,0161 \cdot (1,1-1) \cdot 9,41 = 1,95 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Избыточное количество  $\text{O}_2$  находится следующим образом:

$$V_{\text{O}_2} = (\alpha-1) \cdot V_{\text{B}}^{\circ} \cdot 0,21 = (1,1-1) \cdot 9,41 \cdot 0,21 = 0,198 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Объём продуктов горения находится следующим образом:

$$V_{\text{III}} = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^{\circ} + V_{\text{H}_2\text{O}} + (\alpha - 1) V_{\text{B}}^{\circ} = 1,025 + 7,51 + 1,95 + 0,1 \cdot 9,41 = 11,42 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Действительное количество азота находится следующим образом:

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{N}_2}^{\circ} + (\alpha - 1) V_{\text{B}}^{\circ} \cdot 0,79 = 7,51 + 0,1 \cdot 9,41 \cdot 0,79 = 8,25 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Процентное содержание компонентов смеси:

$$r_{\text{RO}_2} = \frac{V_{\text{RO}_2}}{V_{\text{III}}} \cdot 100\% = \frac{1,025}{11,42} \cdot 100\% = 8,94\%$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{III}}} \cdot 100\% = \frac{1,95}{11,42} \cdot 100\% = 17,07\%$$

$$r_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_{\text{III}}} \cdot 100\% = \frac{8,25}{11,42} \cdot 100\% = 72,27\%$$

$$r_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{III}}} \cdot 100\% = \frac{0,198}{11,42} \cdot 100\% = 1,72\%$$

Итого: 100 %

Плотность продуктов горения находится следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{III}} &= \\ &= \frac{44\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O} + 28\text{N}_2 + 32\text{O}_2}{22,4 \cdot 100} = \frac{44 \cdot 8,94 + 18 \cdot 17,07 + 28 \cdot 72,24 + 32 \cdot 1,72}{2240} = \\ &= \frac{293,36 + 307,3 + 2022,72 + 55,04}{2240} = \frac{27,78}{2240} = 1,2403 \text{ кг/м}^3 \end{aligned}$$

Теплота сгорания топлива находится следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_H^p &= 127,7 \cdot \text{CO} + 108 \cdot \text{H}_2 + 358 \cdot \text{CH}_4 + 590 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 + 555 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 + 636 \cdot \text{C}_2\text{H}_6 + 913 \cdot \text{C}_3\text{H}_8 + \\ &+ 1185 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10} + 1465 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12} + 234 \cdot \text{H}_2\text{S} = 358 \cdot 83,5 + 636 \cdot 3,75 + 913 \cdot 1,88 + 1185 \cdot 0,89 + \\ &+ 1465 \cdot 0,3 = 29893 + 2385 + 1716 + 1055 + 440 = 35489 \text{ кДж/м}^3. \end{aligned}$$

Калориметрическая температура горения находится следующим образом:

$$C_B = 1,3302 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) \text{ при } 400 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{CO}_2} &= 2,4971 \\ C_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,9984 \\ C_{\text{N}_2} &= 1,5031 \\ C_{\text{O}_2} &= 1,5923 \end{aligned} \right\} \text{ при } 2300 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_K = \frac{Q_H^p + V_B \cdot C_B \cdot t_B}{V_{\text{III}} \cdot C_{\text{III}}}$$

$$= \frac{Q_H^p + V_B \cdot C_B \cdot t_B}{V_{CO_2} \cdot C_{CO_2} + V_{H_2O} \cdot C_{H_2O} + V_{N_2} \cdot C_{N_2} + V_{O_2} \cdot C_{O_2}} =$$

$$= \frac{35489 + 400 \cdot 10,35 \cdot 1,3302}{1,025 \cdot 2,4971 + 1,95 \cdot 1,9984 + 1,5031 \cdot 8,25 + 1,5923 \cdot 0,198} = \frac{40996}{19,17} = 2138 \text{ }^\circ\text{C}$$

Действительная температура горения находится следующим образом:

$$t = \eta \cdot t_K = 0,7 \cdot 2138 = 1497 \text{ }^\circ\text{C},$$

где  $\eta$  – пирометрический коэффициент для камерных топок ( $\eta$  принимается равным от 0,65 до 0,7).

### Контрольные вопросы

1. Какие температуры используются в теплотехнике в качестве температурных характеристик?
2. Какая температура называется калориметрической?
3. Что называется жаропроизводительностью?
4. От чего зависит калориметрическая температура?
5. Что происходит с калориметрической температурой при увеличении коэффициента расхода воздуха?
6. Какую температуру называют нормальной калориметрической температурой?

### Задачи для самостоятельного решения

**Задание 1.** Используя данные таблиц 8 – 9 дайте характеристику газов различных месторождений.

Таблица 8

#### Состав газов различных месторождений

№	Месторождение	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
1	Промысловское	97,32	0,3	0,08	-	-	0,4	1,9	-
2	Верховское	98,5	0,6	0,1	-	-	0,1	0,7	-
3	Коробковское	94,6	1,1	0,55	0,24	0,41	0,7	2,4	-
4	Дашава – Киев	98,9	0,3	0,1	0,1	-	0,2	0,4	-
5	Брянск – Москва	92,8	3,9	1,1	0,4	0,1	0,1	1,6	-
6	Гоголево -Полтава	85,8	0,2	0,1	0,1	-	0,1	13,7	-
7	Шебелинка-Москва	94,1	3,1	0,6	0,2	0,8	-	1,2	-
8	Газли – Коган	95,4	2,6	0,3	0,2	0,	0,2	1,1	-
9	Карабулак – Грозный	95,4	2,6	0,3	0,2	0,2	0,2	1,1	-
10	Кумертау-Магнитогорск	68,5	14,5	7,6	3,5	1,0	1,4	3,5	-
11	Ярино – Пермь	81,7	5,3	2,9	0,9	0,3	0,1	8,8	-
12	Кулешовка-Куйбышев	38,0	25,1	12,5	3,3	1,3	1,1	18,7	-

Таблица 9

#### Данные для расчетов

Температура подогрева воздуха $t_B, \text{ }^\circ\text{C}$	Влагосодержание топлива $d_T, \text{ г/м}^2$	Коэффициент избытка воздуха $\alpha$
100	10	1,1
110	11	1,2
120	12	1,3
130	13	1,4
140	14	1,5

Температура подогрева воздуха $t_B, ^\circ\text{C}$	Влагосодержание топлива $d_T, \text{г/м}^2$	Коэффициент избытка воздуха $\alpha$
150	15	1,1
160	16	1,2
170	17	1,3
180	18	1,4
190	19	1,5
200	20	1,1
210	10	1,2
220	11	1,3
230	12	1,4
240	13	1,5
250	14	1,1
260	15	1,2
270	16	1,3
280	17	1,4
290	18	1,5
300	19	1,1
320	20	1,2
340	10	1,3
360	11	1,4
380	12	1,5
400	13	1,1
420	14	1,2
440	15	1,3

### Самостоятельное занятие №1

#### «Природные газы: состав, физические свойства и основные преимущества использования»

**Цель занятия:** закрепить пройденный лекционный материал.

Газообразное топливо представляет собой смесь горючих и негорючих газов, содержащую некоторое количество примесей. К горючим газам относятся углеводороды ( $\text{CH}_4$  и др.) водород ( $\text{H}_2$ ) и оксид углерода ( $\text{CO}$ ). Негорючие компоненты – азот ( $\text{N}_2$ ), диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) и кислород ( $\text{O}_2$ ) - составляют балласт газообразного топлива. К примесям относят водяные пары, сероводород, пыль. Искусственные газы могут содержать аммиак, смолу и другие примеси. Газы бывают естественные (природные) и искусственные.

Искусственные газы получают путем переработки на заводах или как побочный продукт какого-либо производства. Коксовый газ: получается при термической переработке кокса ( $900\div 1200$ )  $^\circ\text{C}$ . Сланцевый газ: получается без подъема сланцев на поверхность при нагреве  $1200^\circ\text{C}$  без доступа воздуха. Генераторные газы: получают путем нагрева твердого топлива в присутствии кислорода воздуха. Доменный газ: получается как побочный продукт доменного производства (на 1 тонну чугуна получается  $3000 \text{ м}^3$  газа). Нефтяной газ: разделяется при пиролизе нефти. Пиролиз – нагрев нефти при атмосферном давлении до  $700^\circ\text{C}$ . Сжиженный газ: смесь пропана и бутана.

Природные газы можно подразделить на три группы:

- газы, добываемые из чисто газовых месторождений (природный газ). Они в основном состоят из метана и являются тощими или сухими. Тяжелых углеводородов (от пропана и выше) сухие газы содержат менее  $50 \text{ г/м}^3$ .

- газы, выделяемые из скважин нефтяных месторождений совместно с нефтью (попутный газ). Помимо метана они содержат значительное количество более тяжелых

углеводородов (обычно свыше  $150 \text{ г/м}^3$ ) и являются жирными газами. Жирные газы представляют собой смесь сухого газа, пропан-бутановой фракции и газового бензина. В попутных газах нефтяных месторождений содержание метана ниже (до 45 %), однако возрастает доля тяжелых углеводородов (до 40 %).

– газы, добываемые из конденсатных месторождений, состоят из смеси сухого газа и паров конденсата, который выпадает при снижении давления (процесс обратной конденсации). Пары конденсата представляют собой смесь паров тяжелых углеводородов, содержащих C5 и выше (бензина, лигроина, керосина).

Если газ транспортируют на большие расстояния, то его предварительно осушают. Большинство искусственных газов имеет резкий запах, что облегчает обнаружить утечки газа из трубопроводов и арматуры. Природный газ не имеет запаха. До подачи в сеть его одорируют, т.е. придают ему резкий неприятный запах, который ощущается при концентрации в воздухе, равной 1% (этилмеркаптан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ).

Топливо состоит из *горючей* и *негорючей* частей. В горючую часть твердого и жидкого топлива входят углерод С, водород Н и сера S, а также условно кислород О и азот N; в негорючую часть – зола А, представляющая смесь минеральных веществ, и влага W, составляющие его балласт В. Они попадают в топливо из недр земли, а также при транспортировке и хранении топлива на складах.

Природный газ бесцветен и не имеет запаха (в том случае, если не имеет в своём составе сероводорода), он легче воздуха. Горюч и взрывоопасен. Метан ( $\text{CH}_4$ ) – это бесцветный газ без запаха, легче воздуха. Горюч, но всё же его можно хранить с достаточной лёгкостью. Этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) – бесцветный газ без запаха и цвета, чуть тяжелее воздуха. горюч, но не используется как топливо. Пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) – бесцветный газ без запаха, ядовит. У него имеется полезное свойство: пропан сжижается при небольшом давлении, что позволяет легко отделять его от примесей и транспортировать. Бутан ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) – по свойствам близок к пропану, но имеет более высокую плотность. Вдвое тяжелее воздуха. Углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) – бесцветный газ без запаха, но с кислым вкусом. В отличие от других компонентов природного газа, углекислый газ не горит. Углекислый газ – один из самых малотоксичных газов. Даже большие количества углекислого газа никак не влияют на здоровье человека. Однако он препятствует поглощению кислорода при содержании в атмосфере от 3% до 10% по объёму. При такой концентрации начинается удушье и даже смерть. Сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) – бесцветный тяжелый газ с запахом тухлых яиц. Очень ядовит, даже при очень маленькой концентрации вызывает паралич обонятельного нерва.

Газы при сжатии могут быть превращены в жидкое состояние, если при этом температура не превышает определенной величины, характерной для каждого газа. Температура, выше которой данный газ не может быть сжижен любым повышением давления, называется критической температурой газа. Давление, необходимое для сжижения газа при этой критической температуре, называется критическим давлением. Объем газа, соответствующий критической температуре, называется критическим объемом, а состояние газа, отвечающее критической температуре, критическому давлению и критическому объёму, – критическим состоянием газа. При критическом состоянии плотность пара над жидкостью становится равной плотности жидкости. Критические параметры и тепловые характеристики однородных газов являются справочными данными.

Примеси горючих газов. Влага. Как природные, так и искусственные горючие газы могут содержать в своём составе большее или меньшее количество воды в виде пара. Насыщение природных газов парами воды происходит в самом газовом месторождении вследствие контактов газов с пластовыми водами. Искусственные газы насыщаются водяными парами в процессе их производства. Источниками образования этих паров являются: влага, содержащаяся в топливе, пирогенетическая влага, образующаяся в результате разложения топлива, и неразложенный водяной пар, применяемый иногда в

процессе производства искусственного газа. Наличие влаги в газе приводит в местах, подверженных промерзаниям, к образованию в трубах снегообразной массы (кристаллогидратов), которая может не только уменьшить сечение газопровода, но и закупорить его полностью. Это заставляет прокладывать газопроводы ниже уровня промерзания грунта, оборудовать газопроводы конденсатосборниками. Водяные пары способствуют коррозии газопроводов и стальной аппаратуры и арматуры. Поэтому перед подачей горючих газов в газораспределительные сети их осушают. Искусственные газы в большинстве случаев осушают до состояния насыщения газа при температуре (25÷30) °С, а природный газ подвергают и более глубокой осушке. Содержание водяных паров в газе при данных температуре и давлении ограничено определенным пределом. Пары воды могут насыщать газ только до их определенного давления, которое равно упругости насыщенного водяного пара при данной температуре.

**Нафталин.** В сыром коксовом газе в значительных количествах присутствует нафталин. При охлаждении газа происходит конденсация и выпадение нафталина до тех пор, пока его содержание не достигнет предела насыщения при данной температуре. Выпадающий в газопроводах нафталин приводит к уменьшению сечения газопровода и закупорке его нафталиновыми пробками. Поэтому для более полного удаления нафталина применяют промывку газа масляными фракциями каменноугольной смолы, поглощающими нафталин.

**Пыль, смола.** В искусственных газах, получаемых из твердого топлива, при выходе газа из печей и генераторов содержится некоторое количество угольной пыли, а в газах, получаемых из битуминозных видов твердого топлива, - смола. Пыль и смола выпадают при транспортировке газа и препятствуют сжиганию его в газовых горелках. Поэтому в большинстве случаев искусственные газы перед выдачей в сеть потребителей проходят газоочистку.

Большинство попутных газов содержит значительное количество углеводородов  $C_3$  и выше. Качественная характеристика нефтяного газа различных месторождений неодинакова и изменяется в процессе эксплуатации скважин. Этим же объясняются различия составов газов одного и того же месторождения в различных источниках.

Большинство попутных газов содержит в основном алкановые углеводороды (от метана до декана) и незначительное количество циклоалканов. В некоторых попутных газах присутствуют следы ароматических углеводородов. Частым спутником попутных газов является воздух, количество которого зависит от герметичности системы сбора газа на промыслах. Кроме того, в газах иногда присутствуют азот, диоксид углерода, сероводород, меркаптаны, сероуглерод, гелий и другие редкие газы, влага. В некоторых попутных газах содержится до 5% сероводорода и до 30% диоксида углерода.

Содержание метана и этана в попутных газах изменяется в широких пределах, и суммарное их количество может достигать величины более 90 % (об.). Углеводороды от пропана и выше обычно извлекаются при переработке газов; их содержание в зависимости от месторождения составляет в среднем 250-700 г/м<sup>3</sup>. Углеводородов выше бутанов обычно содержится не более 3 % (об.), хотя иногда их содержание может быть и значительным. Газы, богатые пропаном и высшими алканами, принято называть жирными. Они являются источником получения сжиженных газов, индивидуальных углеводородов для нефтехимического синтеза, а также так называемого газового бензина. Газы, содержащие преимущественно метан и этан, именуется сухими. Они используются главным образом как бытовое и промышленное топливо, частично их можно использовать в производстве технического углерода (как сырье или технологическое топливо), ацетилена, водорода и продуктов органического синтеза.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятию «газообразное топливо».
2. Приведите примеры искусственных газов?



3. Какие бывают виды природного газа?
4. Из чего состоят горючая и негорючая части газообразного топлива?
5. Дайте характеристику примесям в газообразном топливе?
6. Что является главной горючей составляющей газообразных топлив?
7. В каких видах сера входит в состав газообразного топлива?
8. Чему равна относительная плотность воздуха?

### Литература

1. Потехин, В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата : учебник / В. М. Потехин. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 568 с. — ISBN 978-5-8114-2623-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/167472>.

2. Жирнов, Б. С. Переработка углеводородных газов : учебное пособие : в 2 частях / Б. С. Жирнов. — Уфа : УГНТУ, 2019 — Часть 1 — 2019. — 95 с. — ISBN 978-5-7831-1844-9. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/179275>.

3. Corre, Olivier & Loubar, K. Natural Gas : Physical Properties and Combustion Features // Natural Gas. — 2010. — 10.5772/9823 [https://www.researchgate.net/publication/221909212\\_Natural\\_Gas\\_Physical\\_Properties\\_and\\_Combustion\\_Features](https://www.researchgate.net/publication/221909212_Natural_Gas_Physical_Properties_and_Combustion_Features)

### Самостоятельное занятие №2

#### «Определение физических и теплофизических свойств газа и пределов воспламенения»

**Цель занятия:** закрепить пройденный лекционный материал.

Токсичность природных газов. Горючие газы чисто газовых месторождений, если они не содержат сероводорода, могут рассматриваться как безвредные, так как других ядовитых примесей они не содержат вообще либо содержат в неопасных количествах. Тем не менее предельные углеводороды, входящие в большом количестве в состав природных газов, являются сильными наркотиками. Сила воздействия предельных углеводородов ослабляется из-за ничтожной растворимости в крови, поэтому при обычных условиях (нормальном давлении) углеводороды ряда метана физиологически индифферентны.

При очень высоких концентрациях они могут вызывать удушье вследствие понижения содержания кислорода в воздухе.

Горючие газы газонефтяных месторождений по токсичности представляют большую опасность, так как в их состав может входить значительное количество высокомолекулярных углеводородов, а с увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода увеличивается его токсичность. Так, например, пропан вызывает головокружение при двухминутном пребывании человека в атмосфере, содержащей 10 % этого газа, тогда как гексан вызывает головную боль и при содержании его в воздухе около (0,5÷0,7) %.

Искусственные горючие газы рассматриваются как опасные, особенно при содержании в них значительных количеств окиси углерода и сероводорода. Наиболее токсичными являются доменный и генераторный газы вследствие высокого содержания в них окиси углерода. Коксовый газ также ядовит, так как в нем, помимо окиси углерода, содержатся в большем или меньшем количестве такие ядовитые примеси, как сероводород, цианистые соединения, окислы азота и др.

Почти все природные газы и некоторые искусственные (водяной газ, генераторный газ из кокса) совсем не имеют запаха или имеют весьма слабый запах. Для своевременного обнаружения утечки газа топливные газы, не имеющие запаха, одорируют. Вещества, применяемые для искусственной одоризации газа, называют одорантами.

Преимущества природного газа перед другими видами топлива. Преимущества: 1.Стоимость добычи ниже, производительность труда выше; 2.Обеспечивается полнота сгорания, легче условия труда; 3. Улучшается состояние воздушного бассейна по сравнению с твердым топливом; 4. Высокий КПД агрегатов; 5. Возможность автоматизации процессов горения. Технологические преимущества: 1.Содержит наименьшее количество примесей; 2. Обеспечивается более точная установка температуры и поддержание на заданном уровне; 3. Быстрый разогрев, быстрое остывание, быстрая остановка; 4. Нет потерь от механического недожога; 5. Горелки можно располагать в любой точке топки; 6. Требуется минимальный избыток воздуха  $\alpha = (1,05 \div 1,15)$ . Недостатки: Взрывоопасен (4,16 % от объема помещения), пожароопасен (при 17 % и более), удушающе действует на человека, трудно обнаружить утечку.

Газовые смеси (как и смеси жидкостей и паров) характеризуются массовыми или молярными концентрациями компонентов. Объёмный состав газовой смеси примерно совпадает с молярным, так как объёмы 1 кмоль идеальных газов при одинаковых физических условиях по закону Авогадро имеют одно и то же численное значение, в частности при 273 К и 0,1013 МПа составляют 22,41 м<sup>3</sup>. Для характеристики газовой смеси следует знать её среднюю молекулярную массу, среднюю плотность (в кг/м<sup>3</sup>) или относительную плотность по воздуху.

Абсолютная плотность газа ( $\rho$ ) – отношение массы сухого газа ( $m$ ) к его объёму ( $v$ ):  $\rho = m / v$ , выражаемое в килограммах на кубический метр (кг/м<sup>3</sup>) или в граммах на кубический сантиметр (г/см<sup>3</sup>). Выражается она и как отношение молекулярной массы газа в молях ( $M$ ) к объёму моля ( $V_m$ ):  $\rho = M/V_m = M/22,4$  л. Плотность природного газа определяют как сумму произведений плотностей компонентов, составляющих газообразное топливо, на их объёмные доли. Относительная плотность газов – отношение плотности газа к плотности воздуха является безразмерной величиной. При атмосферном давлении и температуре 20°С плотность сухого воздуха составляет 1,205 кг/м<sup>3</sup>, поэтому, например относительная плотность; азота – 0,96; сероводорода – 1,2; углекислого газа – 1,5. Относительная плотность природных углеводородных газов зависит от их молекулярной массы: у метана – 0,55, этана – 1,04, пропана - 1,5, *изобутана* и *n*-бутана – 2,0.

В общем виде, плотность газа зависит от его химического состава, молекулярной массы, давления и температуры: уменьшается с ростом температуры и растёт с повышением давления и молекулярной массы.

При контакте с воздухом, а точнее с его составляющей - кислородом, природные газы способны образовать легковоспламеняемую детонирующую смесь, которая может вызвать взрыв большой силы даже от малейшего источника огня, например, искры от проводки или пламени спички, свечи. При контакте с воздухом, а точнее с его составляющей - кислородом, природные газы способны образовать легковоспламеняемую детонирующую смесь, которая может вызвать взрыв большой силы даже от малейшего источника огня, например, искры от проводки или пламени спички, свечи.

Если способная воспламениться горючая газозвушная смесь находится в замкнутом объёме, например в помещении, аппарате или трубопроводе достаточно большого диаметра, то при появлении в какой-либо точке этого объёма открытого пламени, электрической искры или нагретого тела, температура которого достаточна для воспламенения газа, происходит взрыв. Взрыв представляет собой явление чрезвычайно быстрого воспламенения и сгорания сразу всего объёма имеющейся газозвушной смеси. Быстрое сгорание топлива при взрыве сопровождается очень быстрым повышением температуры и, как следствие, скачкообразным повышением давления нагретых газов. Это практически мгновенное и резкое увеличение давления в замкнутом объёме, который занимала горючая смесь до взрыва, может привести к разрушительным последствиям.

В продуктах горения любых горючих газов, в том числе и природных и сжиженных, содержащих углеродистые соединения, в случае недостатка воздуха для полного сгорания и при нарушениях условий правильного сжигания появляется окись

углерода. Окись углерода - чрезвычайно сильный отравляющий газ. Поэтому продукты сгорания газового топлива, как твердого, так и жидкого, могут быть токсически весьма опасными. Это надо иметь в виду особенно в тех случаях, когда у агрегатов, использующих газовое топливо, продукты сгорания выводятся не во внешнюю атмосферу, а непосредственно в производственное помещение. На добывающих предприятиях работают небольшие печи и котлы. При сжигании углеводородных топлив при температуре свыше  $1500^{\circ}\text{C}$  образуются весьма вредные для человека окислы азота. Их содержание в воздухе из-за большой ядовитости должно быть предельно ограничено.

Теплотой сгорания топлива называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг твердого (или жидкого) топлива или  $1\text{ м}^3$  газообразного топлива при нормальных условиях. Ее можно определять экспериментально и теоретически, если известен элементарный состав топлива.

Экспериментально теплоту сгорания топлива находят в калориметрической установке. Точно взвешенную навеску испытуемого топлива сжигают в среде сжатого кислорода в калориметрической бомбе и определяют количество выделившейся теплоты. Однако условия сжигания топлива в калориметрической бомбе в значительной степени отличаются от реальных условий их использования в двигателях внутреннего сгорания, парогенераторах, печах и пр.

При сгорании топлив в калориметрической бомбе образуются газообразные продукты, в состав которых входят водяные пары, образующиеся в результате окисления водорода топлива и испарения содержащейся в нем влаги. Температура продуктов сгорания в бомбе близка к температуре окружающей среды, т.е. значительно ниже значения температуры точки росы, поэтому происходит конденсация водяных паров и, следовательно, выделяется соответствующее количество теплоты, при учете которой из опыта находят *высшую теплоту сгорания*  $Q^p_v$ .

На практике обычно температура продуктов сгорания, покидающих теплоэнергетическую установку, выше температуры точки росы, и вода, содержащаяся в них, выходит в виде пара, с которым бесполезно теряется и теплота конденсации. Поэтому для оценки реальной теплотворной способности топлив используется понятие низшей теплоты сгорания  $Q^p_n$ , которая представляет собой количество теплоты, выделившейся при полном сгорании 1 кг топлива, без учета теплоты, выделившейся при конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания.

Высшая теплота сгорания используется для сравнения тепловой ценности отдельных топлив, низшая – во всех технических расчетах.

Различие теплот сгорания топлив разных видов, сортов и марок весьма велико. Так, теплота сгорания твердых топлив колеблется от  $(8 \cdot 10^3 \div 12 \cdot 10^3)$  кДж/кг у торфа, до  $(25 \cdot 10^3 \div 26 \cdot 10^3)$  кДж/кг у каменных углей; жидких топлив – от  $40 \cdot 10^3$  кДж/кг у мазутов и до  $47 \cdot 10^3$  кДж/кг у бензинов. Еще больший разброс в теплотах сгорания у газов: если у доменного газа  $Q^p_n = 33,3 \cdot 10^3$  кДж/м<sup>3</sup>, то у попутных газов нефтяных месторождений она поднимается до  $47 \cdot 10^3$  кДж/м<sup>3</sup>.

В силу этого обстоятельства – учет и планирование расхода топлива, контроль за его экономным потреблением сильно затруднены не только в общегосударственных масштабах, но и в пределах любого предприятия. Поэтому для сравнения тепловой ценности различных топлив, вариантов замен одного топлива другим, составления норм расхода топлива и планирования его потребности введены такие технико-экономические понятия, как условное топливо и топливные эквиваленты.

### Контрольные вопросы

1. При контакте с каким компонентом воздуха природные газы способны образовывать легко воспламеняемую детонирующую смесь?
2. При каком условии в продуктах горения газообразного топлива появляется угарный газ?

3. Какую теплотворную способность можно определить в калориметрической бомбе?
4. Преимущества природного газа перед другими видами топлива?
5. Назовите недостатки использования природного газа?
6. Назовите условия возникновения взрыва?
7. Назовите токсичные компоненты природного газа?
8. От чего зависит относительная плотность природного газа?

### Литература

1. Кривошеин, Д. А. Безопасность жизнедеятельности : учебное пособие для вузов / Д. А. Кривошеин, В. П. Дмитренко, Н. В. Горькова. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 340 с. — ISBN 978-5-8114-8226-9. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/173146>.
2. Bakar, Wanazelee & Ali, Rusmidah. Natural Gas. // Natural Gas. – 2010. - 10.5772/9804. URL: [https://www.researchgate.net/publication/221909211\\_Natural\\_Gas](https://www.researchgate.net/publication/221909211_Natural_Gas)

### Учебно-методические материалы (в том числе конспекты лекций)

#### Модуль «Переработка низкосортных видов твердых природных энергоносителей и технологии получения и применения искусственных углеводородных газов»

#### Конспект лекции №1

#### «Современные технологии переработки низкосортных видов твердых горючих ископаемых»

##### *Раздел 1 «Основные процессы термической переработки углей»*

Термическая переработка, или сухая перегонка, топлива представляет собой процесс его нагревания без доступа воздуха до такой температуры, при которой происходит разложение органической массы и выделение горючих газов. В зависимости от конечной температуры нагрева, различают полукоксование, или низкотемпературное коксование, которое завершается при температуре (500÷550) °С, и высокотемпературное коксование, заканчивающееся при  $t = (1000÷1100)$  °С.

В процессе полукоксования происходит интенсивное выделение газообразных углеводородов и образование первичных смол, которые подвергаются затем технологической переработке с целью получения жидких моторных топлив, смазочных масел, фенола, пека. Твердый остаток – полукокс – является топливом с повышенной реакционной способностью (так называемое “бездымное топливо”).

Для полукоксования используются угли, дающие при сухой перегонке значительное количество жидких смолопродуктов. Таким топливом являются бурые угли, горючие сланцы и молодые каменные угли. Газ полукоксования имеет сравнительно малую теплоту сгорания (9÷15) МДж/м<sup>3</sup> и используется как местное топливо.

При высокотемпературном коксовании полностью завершаются процессы разложения органических веществ топлива и выделения газо- и парообразных соединений. Твердый остаток (кокс) состоит из углерода и минеральных примесей (золы). Содержание летучих веществ в коксе незначительно. Кокс является ценным технологическим топливом металлургических процессов. Попутный продукт высокотемпературного коксования - коксовый газ - состоит из водорода, оксида углерода и углеводородов. Теплота сгорания (16,7÷18) МДж/м<sup>3</sup>.

Физические свойства кокса (твердость, механическая прочность) зависят от состава органических соединений и вида топлива, применяемого для коксования. Топливо, имеющее в своем составе компоненты, которые при нагревании без доступа воздуха (при температуре (350÷470) °С) сначала расплавляются, а затем при выделении летучих веществ становятся более тугоплавкими и затвердевают, относится к спекающимся, или

коксуемым. Из такого топлива при коксовании образуется механически прочный спекшийся или сплавленный кокс, применяемый в металлургии.

Для газификации применяют все известные виды твердого топлива, начиная от дров и кончая антрацитом. Однако не все сорта топлива пригодны для газификации. Требования к качеству топлива для газификации в значительной степени определяются способом газификации. Например, для газификации топлива в слоевых газогенераторах с мокрым золоудалением топливо должно иметь тугоплавкую золу, во избежание шлакования газогенератора, а для газификации топлива в газогенераторах с жидким шлакоудалением легкоплавкость золы является положительным фактором.

Целевое назначение процесса коксования – производство металлургического кокса. Каменный уголь специальных марок (коксуемый уголь) или смесь углей (шихту) нагревают без доступа воздуха примерно до 1000 °С в специальных коксовых печах.

Коксование сопровождается глубокими химическими превращениями органической массы углей, при которых, как и в процессах термического расщепления нефтепродуктов, образуются кокс, жидкие продукты коксования и газ. Уголь беднее водородом, чем нефть, и поэтому выход кокса очень велик (75-80 %), а выход жидких продуктов незначителен (4-5 %).

Органическая масса углей состоит из углеводородов, кислород-, серо- и азотсодержащих соединений сложного строения. Последние три класса веществ разлагаются при коксовании с выделением воды, оксидов углерода, H<sub>2</sub>S, сероуглерода, аммиака, а также низших кислород-, серо- и азотсодержащих органических соединений (фенол, тиофен, пиридин и их гомологи) и их более сложных аналогов с конденсированными ядрами. Углеводороды, первоначально содержащиеся в угле и полученные при разложении веществ других классов, подвергаются глубоким химическим превращениям. В их основе лежат те же реакции пиролиза и ароматизации, как и при термических превращениях нефтепродуктов. В результате получается широкая гамма ароматических углеводородов: бензол, толуол, ксилолы, три- и тетраметилбензолы, нафталин, антрацен, фенантрен, их гомологи и еще более многоядерные углеводороды. Высокая температура коксования обуславливает полную ароматизацию образующихся жидких продуктов: в них содержание соединений других классов (олефинов) не превышает 3-5 %.

Коксовый газ обогащен термодинамически более стабильными углеводородами и водородом. В нем содержится 60 % водорода, 25 % метана и 2-3 % этилена. Как органическое сырье он интереса не представляет, его используют как газообразное топливо и для получения водорода.

Процесс коксования угля происходит в камерных печах, обогреваемых через стенку топочными газами. С целью более равномерного нагревания шихты камеры делают узкими (400-450 мм) и располагают несколько десятков таких камер параллельно друг другу. Так получается коксовая батарея, в которой между парой камер имеются обогревательные простенки для движения горячих топочных газов.

Коксовый газ, выходящий из печи, содержит пары летучих органических соединений, воды, аммиака. Дальнейшая переработка газа состоит в конденсации малолетучих веществ и улавливании NH<sub>3</sub>, пиридиновых оснований и несконденсировавшихся соединений.

Ароматические соединения, образовавшиеся при коксовании, находятся в каменноугольной смоле и в сыром бензоле. Выход каменноугольной смолы составляет 32-34 кг, а сырого бензола – 10-11 кг на 1 т сухого угля. Выделение и очистка ароматических соединений проводятся на широких или более узких фракциях, полученных при ректификации продуктов. В случае сырого бензола и смолы коксования одной из стадий является выделение фенолов путем обработки фракций водным раствором щелочи, а из щелочного раствора фенолы регенерируют при помощи диоксида углерода:



Этот коксохимический метод был первым для получения фенола, крезолов и ксиленолов.

Следующим этапом является очистка фракций от олефинов. Так как в коксохимических продуктах содержание олефинов невелико, применяется сернокислотный способ, состоящий в обработке фракций 90-93 %-й  $H_2SO_4$ . При этом часть олефинов дает кислые алкилсульфаты и переходит в кислый слой, а остальные полимеризуются. Заключительной стадией процесса очистки является ректификация, целью которой является получение товарных продуктов.

Для выделения ароматических углеводородов с конденсированными циклами (нафталин, антрацен, фенантрен) используется метод кристаллизации. Из антраценовых фракций каменноугольной смолы (270-330 °С) сплавлением с КОН и последующим гидролизом выделяют ценное для органического синтеза вещество – карбазол.

Нафталин до сих пор получают из нафталиновой фракции каменноугольной смолы (210-230 °С). Ее кристаллизуют в охлаждаемых водой барабанных кристаллизаторах. Сырой продукт отжимают от масел при нагревании на гидравлических прессах, получая так называемый прессованный нафталин (температура кристаллизации не менее 78 °С, содержание нафталина 96-98 %). После обработки  $H_2SO_4$  и перегонки получают чистый кристаллический нафталин.

## *Раздел 2 «Газификация углей: агрегаты и параметры процесса»*

Газообразное топливо получают из твердого путем его сухой перегонки (коксовый или полукоксовый газ) или безостаточной газификации в газогенераторах. При продувании в газогенераторе через слои раскаленного топлива воздуха получают воздушный газ. При продувании слоя топлива воздухом и водяным паром получают смешанный генераторный газ. При продувании слоя топлива водяным паром получают водяной газ. В этом случае для компенсации эндотермичности процесса взаимодействия углерода топлива с водяным паром осуществляют экзотермический процесс продуванием топлива воздухом (горячее дутье) и, таким образом, получение водяного газа осуществляют в два периода. Эндотермичность процесса возможно компенсировать также добавкой к водяному пару кислорода. Технические показатели процесса, получаемые при различных способах газификации, зависят от качества топлива, режима работы и других факторов, специфических для каждой газогенераторной установки. Тем не менее при всем разнообразии данных имеется возможность выбрать наиболее типичные показатели для наиболее употребительных видов топлива, которые приводятся ниже.

Газификация в слоевых газогенераторах по непрерывному методу. По этому способу производят паровоздушный газ, получивший самое широкое распространение в промышленности в качестве искусственного топлива. В качестве дутья в газогенератор подается смесь воздуха и пара. В этом случае водяной пар, проходя вместе с воздухом через окислительную зону, перегревается за счет тепла зоны и тем самым снижает температуру в ней. Вступив в восстановительную зону, перегретый пар разлагается с образованием горючих компонентов. Так как реакции разложения водяного пара протекают с поглощением тепла, то при этом происходит снижение температуры в зоне восстановления. Таким образом, применение паровоздушного дутья позволяет использовать излишек тепла, образующийся в окислительной зоне для повышения теплоты сгорания газа, устраняя явления шлакования. Это последнее обстоятельство и позволяет удалять шлак в твердом виде через водяной затвор газогенератора.

Газификация в газогенераторах по периодическому методу. По этому способу получают водяной газ. Так как процесс получения водяного газа состоит в попеременном продувании слоя топлива воздухом и паром, газогенератор с сухим золоудалением оказался наиболее подходящим агрегатом для этой цели. Процесс получения водяного газа ведется периодически. Сначала в газогенератор вдувается один воздух. Благодаря сгоранию топлива слой нагревается до нужной температуры. После достижения нужного

нагрева слоя топлива вдувание в газогенератор воздуха прекращается и начинается подача пара. За счет тепла, аккумулированного слоем за время подачи воздуха, происходит разложение пара с образованием водяного газа. Подача пара продолжается до тех пор, пока температура в слое топлива не снизится до такого уровня, при котором разложение пара прекратится или сильно сократится. После этого прекращается подача пара и возобновляется подача воздуха и т. д. Для тепловой работы слоя большое значение имеет направление парового дутья. При подаче пара в одном направлении снизу вверх неизбежно происходит охлаждение нижней части слоя и перемещение зоны газификации вверх. При паровом дутье сверху вниз пар до поступления в зону газификации перегревается за счет тепла верхней части слоя, что благоприятно отражается на протекании процесса газификации и одновременно приводит к выравниванию температуры слоя. По указанной причине оказывается рациональным паровое дутье осуществлять поочередно то снизу вверх, то сверху вниз.

Газификация в «кипящем слое». По этому способу получают: а) паровоздушный газ; б) парокислородный газ. Газификации в «кипящем слое» подвергается мелкозернистое топливо высокой реакционной способности. Дутье, подаваемое в газогенератор, обеспечивает скорости потока в  $(2\div 3)$  м/с, при которых топливо, находящееся на колосниковой решетке, приходит в движение, по внешнему виду напоминающее кипение жидкости. В качестве дутья применяют парокислородную смесь, либо воздух.

Подземная газификация топлива. В настоящее время для подготовки подземных газогенераторов применяют бесшахтный способ, по которому подготовленные работы сводятся к бурению скважин с поверхности земли до угольного пласта и последующей сбойке (соединению) их с применением либо сжатого воздуха под высоким давлением, либо электрического тока высокого напряжения, либо других методов, исключающих необходимость выполнения подземных работ.

Газификаторы для газификации торфа и бурых углей. На рис. 1 изображен газогенератор со швельшахтой с двумя отъемами газа, который часто применяется для газификации торфа, щепы и бурых углей. Швельшахтой 1 называется шахта меньшего сечения, расположенная над основной шахтой 2. Газы, поднимающиеся из основной шахты 2 в швельшахту, нагревают топливо до оптимальных температур, при которых получается наибольшее количество ценной смолы, образующейся при газификации торфа и бурых углей.

Если топливо содержит значительное количество влаги (например, торф), то через швельшахту направляется весь газ, образовавшийся в основной шахте; если же топливо сухое, то часть газов отбирается у основания швельшахты, и только основной газ проходит через нее. Сечение газогенератора круглое.

Торф и особенно бурый уголь всегда более богаты золой, чем древесное топливо; накапливающуюся золу необходимо удалять из генератора без расстройств его хода. Кроме того, многие угли имеют легкоплавкую золу; во время газификации зола, размягчаясь, склеивает куски топлива и приваривается в виде настывей к стенкам шахты и колосникам. Поэтому конструкция газогенератора предусматривает непрерывное удаление золы и возможность разбивать и удалять образовавшиеся настыви.

В нижней части газогенератора (рис. 1) имеется чугунная чаша 3, которая посредством червячной передачи 4 медленно вращается (со скоростью около 1 об/час). Неподвижная основная шахта подвешена на колоннах и нижней своей частью входит в чашу 3, в которую налита вода; образующийся гидравлический затвор не позволяет дутью вырваться из газогенератора. Воздух и водяной пар подаются в газогенератор через воздухопровод 5. Колосники 6 состоят из отдельных образующих конус колец. Через зазоры между кольцами поступают воздух и водяной пар и равномерно распределяются по сечению газогенератора.

Все колосниковое устройство прикреплено к чаше и вращается вместе с ней. Выступы колосников заставляют вращаться прилегающую к ним золу с углем, препятствуя образованию больших настывлей; если же они и образуются, то их разбивают при помощи ломиков, которые вводятся в газогенератор через шуровочные отверстия 7.

Зола по конической части колосников опускается в воду на дно чаши. Удаляют золу из газогенератора автоматически; для этого в чашу опускают лопатку 8, которая скрепляется с ней неподвижным корпусом газогенератора. При движении чаши зола набегает на лопатку и ссыпается по желобу в вагонетку, установленную сбоку чаши.

Газогенераторы для каменных углей. Вследствие сравнительно малой влажности каменных углей, а также малого развития пояса подготовки топлива (сушка, сухая перегонка) высота слоя топлива в газогенераторе не превышает 3 м. Механизированный газогенератор. Характерная особенность его - вращающаяся шахта и неподвижная колосниковая решетка. Для облегчения движения золы чаша может вращаться вместе с шахтой. Газогенератор снабжен автоматическим питателем.

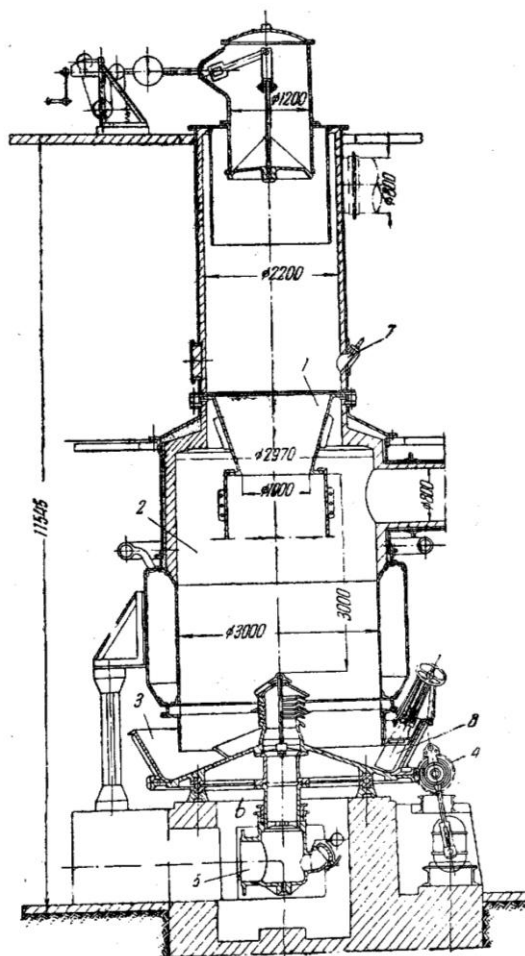


Рис. 1. Газогенератор со швельшахтой

Шуровка верхнего слоя производится охлаждаемым водой, качаемым по отношению к колосниковой решетке газогенератора. Движение шахты и шуровщика способствуют тщательному размешиванию всего слоя угля. Неподвижная крышка газогенератора соединена с вращающейся шахтой посредством водя затвора. Генераторный газ отводится через отверстие.

Производительность газогенератора определяется интенсивностью газификации, т. е. количеством топлива, газифицированного в час на каждый квадратный метр сечения газогенератора колосниковой решетки ( $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ ) Интенсивность газификации в зависимости от рода топлива и конструкции газогенератора колеблется от 160



кг/м<sup>2</sup>·час до 520 кг/м<sup>2</sup>·час. Диаметр шахт газогенераторов достигает 3,6 м. Коэффициент полезного действия (70÷85) %.

Развитие методов газификации топлива. Для получения водяного газа преимущественно применяется высококалорийное топливо – кокс и антрацит. Стремление заменить их битуминозными углями привело к производству двойного газа, т. е. смеси водяного газа со светильным, образованным в результате сухой перегонки. Двойной газ получается в специальных генераторах, имеющих швельшахту. В швельшахте происходит сухая перегонка топлива, а в нижней шахте получается водяной газ. Наличие в газе углеводородов и смол сообщает ему ценные свойства – повышенную теплотворность (до 3500 ккал/нм<sup>3</sup>) и увеличение светимости пламени.

Смесь водяного, светильного и генераторного газов, получаемая в генераторах непрерывного действия, носит название тройного водяного газа. Для бытовых целей применяется также комбинированный газ - смесь водяного (двойного и тройного) газа с отбросными высококалорийными газами (например, нефтяным) или с естественным газом.

Невысокая теплотворность генераторного газа обуславливается значительным содержанием в нем азота. При обогащении кислородом воздуха, вдуваемого в генератор, содержание азота в газе уменьшается и калорийность его повышается. Насколько улучшается качество газа при применении кислородного дутья, можно судить по следующим данным. Теплотворность газа, полученного из торфа, 2200 ккал/ нм<sup>3</sup> при работе генератора на дутье с 40% кислорода и 2600 ккал/нм<sup>3</sup> при 60% кислорода вместо (1400÷1500) ккал/нм<sup>3</sup> при работе на обычном паро - воздушном дутье.

В последнее время для передачи газа на большие расстояния приобретает значение газификация топлива под высоким давлением (20÷30) ат. С повышением давления равновесные состояния газовых реакций в генераторе характеризуются увеличением в газовой фазе количества более сложных молекул, в частности метана. Генераторный газ, очищенный от СО<sub>2</sub>, с повышенным содержанием метана имеет теплотворность выше 4000 ккал/нм<sup>3</sup>, поэтому передача его на дальние расстояния выгодна.

Один из методов повышения производительности генератора - газификация топлива с жидким шлакоудалением. Нижняя часть шахты генератора делается в виде горна, из которого периодически выпускается расплавленная зола. Повышенная температура в реакционной зоне ускоряет газификацию и увеличивает производительность генератора до 1000 кг/м<sup>2</sup> ·час. Твердое топливо можно газифицировать не только в виде кусков, но также в виде мелочи и пыли, причем вследствие значительно развитой активной поверхности частиц интенсивность газификации их увеличивается.

Метод газификации мелкозернистого топлива, разработанный институтом газа и искусственного жидкого топлива, заключается в следующем. Топливо подается сверху в шахту специального газогенератора. Навстречу падающему потоку мелкозернистого топлива движется воздух, вдуваемый в нижнюю часть газогенератора. Вследствие высокой температуры частицы топлива горят во время их полета через шахту или во взвешенном состоянии. Интенсивность газификации достигает 1300 кг/м<sup>2</sup> час. Второй способ газификации мелочи носит название газификации в кипящем слое. Сущность его заключается в следующем. Топливо подается шнеком на колосниковую решетку газогенератора. Воздух для газификации подается через прозоры между колосниками со скоростью (2÷3) м/сек. При такой скорости частицы топлива приходят в движение, по внешнему виду напоминаящие кипение. При этом происходит их быстрая газификация (до 2400 кг/м<sup>2</sup> · час).

### *Раздел 3 «Получение искусственных газов газификацией твердого топлива»*

Газификация - высокотемпературный процесс взаимодействия углерода топлива с окислителями, проводимый с целью получения горючих газов ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ). В качестве окислителей, которые иногда называют газифицирующими агентами, используют кислород (или обогащенный им воздух), водяной пар, диоксид углерода либо смеси указанных веществ. В зависимости от соотношения исходных реагентов, температуры, продолжительности реакции и других факторов можно получать газовые смеси самого разного состава.

Впервые промышленная реализация газификации твердых топлив была осуществлена в 1835 г. в Великобритании. К середине XX в. этот процесс получил широкое развитие в большинстве промышленных стран мира. Например, в СССР в 50-е годы работало свыше 350 газогенераторных станций, на которых было установлено около 2500 газогенераторов. Эти станции вырабатывали ежегодно 35 млрд  $m^3$  энергетических и технологических газов. Как известно, в последующие 20-25 лет в мировом энергетическом балансе происходили изменения, обусловленные ростом добычи и потребления нефти, попутных и природных газов. Вследствие этого конкурентоспособность искусственных энергетических и технологических газов, получаемых из твердых топлив, резко снизилась, и их производство практически повсеместно (за исключением ЮАР) было прекращено. Однако в последние годы в связи с сокращением ресурсов нефтяного и газового сырья процесс газификации твердых горючих ископаемых вновь привлек к себе внимание, искусственные газы опять начинают рассматриваться как одна из существенных составляющих теплового баланса.

В настоящее время выявились наиболее экономически эффективные области применения рассматриваемого метода:

- газификация сернистых и многозольных топлив с последующим сжиганием полученных газов на мощных тепловых электростанциях. В углях содержится около 10 млн т серы, большая часть которой при сжигании выбрасывается в атмосферу в виде токсичных оксидов серы и серооксида углерода. При газификации сернистых углей образуется сероводород, который можно сравнительно легко извлечь и затем переработать в товарную серу или серную кислоту;

- газификация твердых топлив для крупномасштабного производства заменителей природного газа. Это направление имеет наибольшее значение для местного газоснабжения районов, удаленных от месторождений природного газа и нефти или от магистральных трубопроводов;

- газификация твердых топлив с целью получения синтез-газа, газов-восстановителей и водорода для нужд химической, нефтехимической и металлургической промышленности.

Процесс газификации зависит от многих факторов, влияющих на состав получаемого газа и его теплоту сгорания. В связи с этим до сих пор отсутствует единая общепринятая классификация методов осуществления рассматриваемого процесса. Ниже приведены возможные варианты классификации:

- по виду дутья (газифицирующего агента): воздушное, воздушно-кислородное, паровоздушное, парокислородное;
- по давлению: при атмосферном давлении, при повышенном давлении;
- по размеру частиц топлива: газификация крупнозернистого (кускового), мелкозернистого и пылевидного топлива;
- по конструктивным особенностям реакционной зоны; в неподвижном плотном слое топлива, в псевдооживленном слое топлива, в пылеугольном факеле;
- по способу выведения золы: в твердом виде, в виде жидкого шлака;
- по способу подвода тепла: при частичном сжигании топлива в газогенераторе, при смешении топлива с предварительно нагретым твердым, жидким или газообразным

теплоносителем (регенеративный нагрев), при подводе тепла через стенку аппарата (рекуперативный нагрев);

– по назначению получаемого газа: получение газов с заданной теплотой сгорания (низкой – до 6700 кДж/м<sup>3</sup>, средней – 12000-18000 кДж/м<sup>3</sup> и высокой – 30000-35000 кДж/м<sup>3</sup>); получение газов заданного состава;

– по способу обогащения конечного газа метаном: безостаточная газификация топлива в СО, СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub> в сочетании с отдельной стадией метанирования СО и СО<sub>2</sub> водородом; газификация с полным выделением летучих и максимальным образованием метана в слое топлива; гидрогазификация.

Газификации может быть подвергнуто большинство известных видов твердых горючих ископаемых. При этом можно получить газ заданного состава или заданной теплоты сгорания, так как эти показатели в значительной степени определяются температурой, давлением и составом применяемого дутья.

Газ с низкой теплотой сгорания образуется при использовании воздушного или паровоздушного дутья. В соответствии с этим его называют воздушным или паровоздушным (смешанным). Он характеризуется высоким содержанием балласта – азота [40—50 % (об.)], что обуславливает низкую теплоту сгорания такого газа. Основная область применения таких газов сжигание в топках промышленных печей. После конверсии содержащегося в них оксида углерода и очистки от СО<sub>2</sub>, получают азотоводородную смесь – исходное сырье для синтеза аммиака.

Газы со средней теплотой сгорания получают в процессах паровой или парокислородной газификации твердых топлив под давлением до 2-2,5 МПа. По составу они представляют собой смеси оксидов углерода и водорода с небольшими количествами метана и других углеводородов: 30-35 % (об.) СО<sub>2</sub>, 10-13 % (об.) СО, 38-40 % (об.) Н<sub>2</sub>, 10-12 % (об.) СН<sub>4</sub>, 0,5-1,5 % (об.) С<sub>n</sub>Н<sub>2n</sub>. По экономическим соображениям такие газы применяют в ограниченных масштабах. Их используют главным образом как химическое сырье, а также начинают применять в металлургии в качестве газов-восстановителей.

Технология получения указанных газов первоначально была основана на использовании паровоздушного дутья, причем воздух предварительно обогащался кислородом до 40 % (об.). Наряду с этим повысить теплоту сгорания газа можно, проводя газификацию при повышенном давлении. Другой способ получения газов со средней теплотой сгорания – газификация твердых топлив с применением парового дутья и предварительно нагретого до 1100 °С твердого теплоносителя. В качестве последнего можно использовать золу, остающуюся после сжигания части топлива в выносной топке. Подобный вариант позволяет получать газ, состоящий в основном из СО и Н<sub>2</sub> в соотношении, близком к 1:1, однако этот способ опробован пока лишь на небольших опытно-промышленных установках.

Газы с высокой теплотой сгорания, приближающиеся по этому показателю к природному газу, в настоящее время в промышленных масштабах пока не производят. Однако технология их получения в ряде случаев отработана на достаточно крупных опытно-промышленных установках. Основа повышения теплоты сгорания газа – обогащение его метаном за счет проведения газификации при повышенном давлении, благодаря чему интенсифицируется взаимодействие углерода и его оксидов с водородом, образующимся в слое топлива. Продуктом этих реакций является метан. Разработано несколько вариантов многоступенчатых газогенераторов, в которых предусмотрены максимальное извлечение летучих продуктов из топлива и последующая газификация углеродного остатка с применением водородсодержащих газов в качестве газифицирующего агента (гидро – газификация). Наряду с этим газ, обогащенный метаном, может быть получен из низко- и среднекалорийного газа путем гидрирования содержащихся в нем оксидов углерода в выносном реакторе (вне газогенератора). Газы заданного состава предназначены для непосредственного синтеза химических продуктов

и представляют собой смеси водорода с азотом или оксидом углерода либо технический водород.

На первых этапах развития газификации аппараты, применяемые в этом процессе, имели сравнительно высокий плотный слой топлива и неподвижную колосниковую решетку. Шлак выгружали вручную, вследствие чего производительность газогенераторов была невелика. Воздушное дутье подавали за счет естественной тяги, поэтому получаемые газы характеризовались невысокой теплотой сгорания, а сам процесс газификации имел очень ограниченное распространение. Широкое промышленное применение этот метод получил в первой четверти XX в. благодаря разработке газогенераторов с вращающейся колосниковой решеткой. Это позволило механизировать трудоемкий процесс удаления шлака и повысить производительность аппаратуры. Газогенераторы такого типа широко использовались в большинстве промышленно развитых стран вплоть до 60-х годов, обеспечивая практически полностью потребность в технологических, энергетических и бытовых горючих газах. Схема газогенератора с вращающейся решеткой изображена на рис. 2.

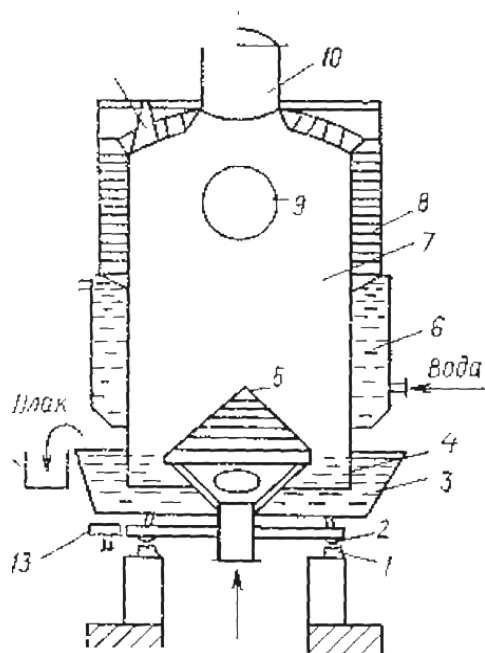


Рис.2. Газогенератор с вращающейся колосниковой решеткой:

- 1 – рельсовая опора, 2 – каток, 3 – чаша; 4 – «фартук», 5 – колосниковая решетка; 6 – водяная рубашка, 7 – шахта, 8 – футеровка, 9 – газослив, 10 – загрузочное устройство, 11 – шуровочное отверстие; 12 – шлакоприемник, 13 – привод

На катках 2, движущихся по рельсовой опоре 1, установлена металлическая чаша 3, вращающаяся от привода 13. В центре чаши располагается колосниковая решетка 5 из чугунных пластин с отверстиями, имеющая форму шатра. Чаша 3 заполнена водой, предназначенной для охлаждения поступающего в нее шлака, кроме того, она служит гидравлическим затвором, изолирующим внутреннее пространство аппарата от атмосферы. В воду, находящуюся в чаше, погружена нижняя часть 4 («фартук») шахты 7 газогенератора. Глубина погружения «фартука» определяет допустимое давление в аппарате. Шахта опирается на фундамент с помощью опор, расположенных в ее средней части (на рисунке не показаны). Шахта имеет в верхней части устройство 10 для загрузки топлива, штуцер 9 для вывода газа (газослив), футеровку 8 и водяную рубашку 6. На колосниковой решетке находится плотный слой топлива, высота которого почти достигает штуцера 9.

Снизу по трубопроводу подают дутье. Для более равномерного распределения дутья по сечению верхний колосник решетки (называемый «головкой», или «чепцом») располагают не в ее центре, а несколько смещая в сторону. В слое топлива, прилегающем непосредственно к колосниковой решетке, происходит его сгорание, в результате чего

развиваются высокие температуры и выделяется тепло, требуемое для газификации. Это так называемая зона окисления. Полученный здесь поток раскаленных газообразных продуктов сгорания поступает в верхние слои топлива (в зону восстановления), где происходят основные реакции газификации, приводящие к образованию целевых продуктов (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Вследствие сильной эндотермичности реакций образования оксида углерода и водорода газы охлаждаются до 300-500 °С и затем поступают в верхние слои, где за счет их тепла происходят полукоксование (сухая перегонка) и подсушка топлива. В этой зоне выделяются смола и летучие продукты, а также вся влага, содержащаяся в топливе, т. е. здесь происходит подготовка топлива к газификации. Шлак, остающийся на колосниковой решетке, при ее вращении опускается вниз, охлаждается в чаше с водой и выводится из аппарата в приемник 12. В рассмотренном газогенераторе происходило периодическое налипание шлака на стенки. Его удаляли вручную при помощи металлических штанг, пропускаемых сквозь шуровочные отверстия 11. При переработке спекающихся топлив для предотвращения слипания непрерывно перемешивали слой топлива мешалкой, способной одновременно перемещаться и в вертикальной плоскости. Для газификации молодых топлив, имеющих большой выход летучих, зону подготовки выполняли высотой 4-5 м (она называлась «шпельшахтой»).

До середины XX в. большое распространение имел процесс получения водяного газа в аппаратах периодического действия. Водяной газ, представляющий собой в основном смесь CO и H<sub>2</sub> с небольшой примесью других компонентов, широко использовали для энергетических целей, как сырье для синтеза аммиака и искусственного жидкого топлива, для бытовых нужд, а также для таких высокотемпературных процессов, как резка и сварка металлов. Основная особенность используемых для этой цели газогенераторов - отсутствие водяного затвора (вместо него установлен сухой шлакоудалитель). Зольная чаша была заменена герметичным кожухом с одним или двумя бункерами, из которых шлак периодически удаляли. Необходимое тепло получали, продувая через слой топлива воздух (фаза горячего дутья), благодаря чему развивались высокие температуры (850-900 °С). Затем в газогенератор подавали перегретый до 600-700 °С водяной пар, который, взаимодействуя с раскаленным топливом, образовывал целевой продукт-водяной газ (фаза холодного дутья). После снижения температуры до ~650 °С прекращали подачу пара и возобновляли воздушное дутье. Продолжительность фазы горячего дутья составляла ~1 мин, холодного ~3 мин.

В 20-х годах некоторое распространение получили безрешетчатые газогенераторы с плотным слоем топлива и жидким шлакоудалением. Это позволяло перерабатывать высокозольные топлива.

Рассмотренные способы газификации твердого топлива в плотном слое при атмосферном давлении в настоящее время почти утратили промышленное значение из-за невысокой производительности реакционной аппаратуры. Единственным вариантом такого процесса, достаточно широко используемым в промышленности, является газификация горючих сланцев. Как известно, при переработке сланцев образуется большое количество ценной смолы, для отгонки которой газогенератор снабжают высокой шпельшахтой. Под ней расположена зона газификации полукокса, предназначенная для получения газа, который, поднимаясь в шпельшахте, выполняет функцию внутреннего теплоносителя. Нижняя часть аппарата (рис.3) имеет вращающуюся чашу 1, заполненную водой, и колосниковую решетку 2, над которой располагается зона газификации полукокса, опускающегося из шпельшахты 4.

Ввиду высокой зольности полукокса тепло, выделяющееся при его газификации на воздушном дутье, обеспечивает лишь 60 % тепла, необходимого для полукоксования сланца в шпельшахте. Поэтому в шпельшахте размещена топка 5, в горелке 6 которой сжигают некоторую часть обратного газа (очищенного от паров смолы). Дымовые газы через дюзы 7 поступают в слой топлива и смешиваются с газообразными продуктами,

поднимающимися из зоны газификации. Парогазовая смесь выводится из аппарата через газослив 9, а полукокс опускается в зону газификации.

Наиболее распространена в настоящее время газификация крупнозернистого топлива в плотном слое методом Lurgi, осуществляемым при повышенном давлении. Этот метод применяется на заводах разных стран мира, на которых эксплуатируется более 60 газогенераторов Lurgi. Ранее было показано, что увеличение давления позволяет существенно повысить теплоту сгорания получаемого газа за счет протекания реакций метанирования. Эти реакции экзотермичны, благодаря чему при  $P = 2,8-3$  МПа можно сократить потребность в кислороде на 30-35 %. Кроме того, одновременно возрастает производительность газогенератора (пропорционально давлению) и повышается КПД газификации.

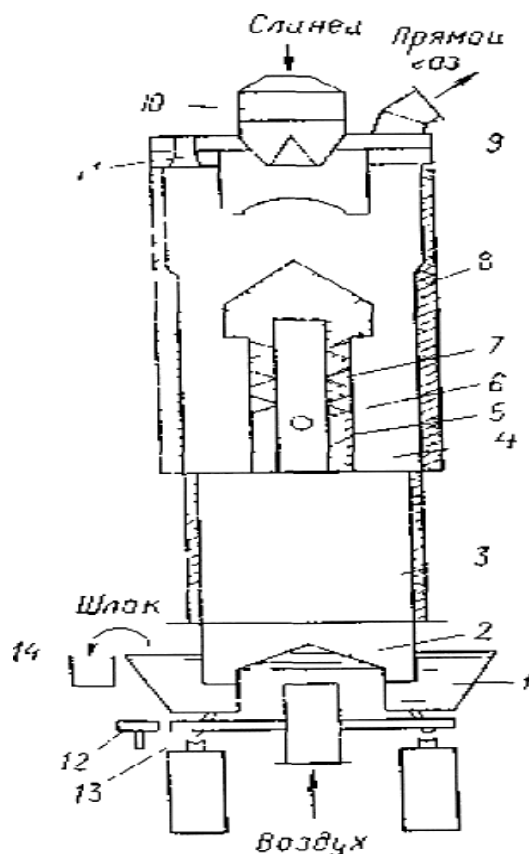


Рис. 3. Газогенератор для переработки сланцев:

- 1 – чаша, 2 – колосниковая решетка, 3 – зона газификации, 4 – шпельшахта, 5 – топка, 6 – горелка, 7 – дюзы, 8 – футеровка, 9 – газослив, 10 – загрузочное устройство, 11 – штуровочное отверстие, 12 – привод, 13 – каток, 14 – шлакоприемник

В газогенераторе Lurgi (рис. 4) исходный уголь (размер частиц 5-30 мм) из бункера 2 периодически загружают в шахту 7 газогенератора, снабженную водяной рубашкой 12.

При помощи охлаждаемого вращающегося распределителя 5 и перемешивающего устройства 6 топливо равномерно распределяется по сечению аппарата. Парокислородное дутье подают под вращающуюся колосниковую решетку 11, на которой находится слой золы, способствующий равномерному распределению газифицирующего агента. При вращении колосниковой решетки избыточное количество золы с помощью ножей 8 сбрасывают в бункер 14. Образующийся в аппарате газ проходит скруббер 10, где предварительно очищается от угольной пыли и смолы (в случае необходимости смолу можно вернуть в шахту газогенератора). Вращение распределителя 5 и колосниковой решетки 11 осуществляется от приводов 4 и 9. В шахте газогенератора поддерживают давление ~3 МПа, поэтому, чтобы обеспечить безопасную загрузку топлива и выгрузку золы, каждый из бункеров 2 и 14 снабжают двумя конусообразными затворами (1, 3, 13 и 15). При загрузке топлива в бункер 2 затвор 1 открыт, а затвор 3 закрыт. Для передачи

топлива в шахту затвор 1 закрывают, по обводной газовой линии соединяют бункер с шахтой газогенератора (для выравнивания давления) и открывают затвор 3. Перед следующей загрузкой топлива в бункер 2 закрывают затвор 3, сбрасывают газ в линию низкого давления, продувают бункер азотом или водяным паром, а затем открывают затвор 1. Аналогично осуществляют выгрузку золы из бункера 14. Типичный газогенератор Lurgi имеет диаметр 4-5 м, высоту 7-8 м (без бункеров) и производительность по углю 600-1000 т в сутки. Наряду с отмеченными выше достоинствами метода Lurgi следует указать, что в этом процессе приходится компримировать кислород, а не конечный газ, что значительно проще в технологическом отношении. Недостатки метода Lurgi:

- жесткие ограничения по размерам частиц – не менее 5 мм (так как при большом содержании мелочи снижается производительность аппарата);
- наряду с газификацией происходит термическое разложение топлива с образованием продуктов полукоксования, которые необходимо извлекать из газа и перерабатывать;
- низкая степень разложения водяного пара (30-40 %), вследствие чего остальное его количество при охлаждении газа конденсируется с образованием химически загрязненной воды, требующей тщательной очистки.

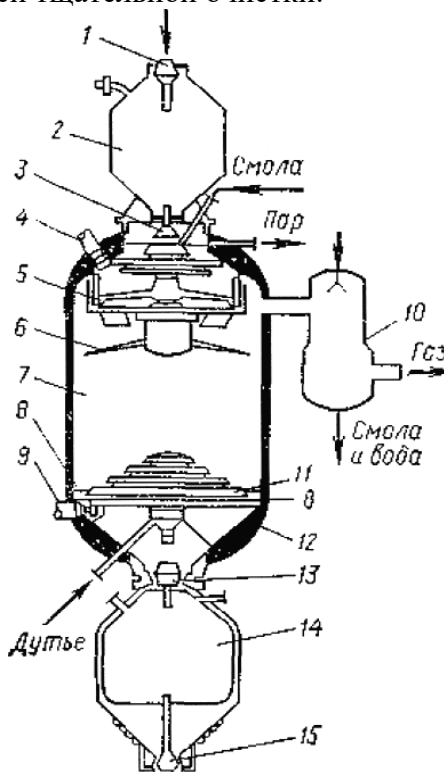


Рис.4. Газогенератор Lurgi:

1, 3, 13, 15 – затворы, 2, 14 – бункеры, 4, 9 – приводы, 5 – распределитель угля, 6 – перемешивающее устройство, 7 – шахта, 8 – ножи, 10 – скруббер, 11 – колосниковая решетка, 12 – водяная рубашка

## Практическое занятие №1 и №2

### «Расчет горения твердого топлива», «Составление теплового и материального балансов процессов термической переработки углей»

Промышленные виды топлива горят в результате химических реакций окисления их горючей части кислородом воздуха. Поэтому первой задачей расчета горения является определение расхода воздуха на горение топлива. Затем определяют количество и состав продуктов горения – дымовых газов, образующихся в результате горения топлива, и, наконец, находят температуру дымовых газов.

Первый этап этих расчетов – определение расхода кислорода. Расход кислорода рассчитывают исходя из стехиометрических соотношений реакций окисления отдельных

компонентов горючей части топлива, их атомных и молекулярных масс. Для твердого и жидкого топлив эти расчеты ведут по соотношениям массы веществ, участвующих в реакциях, а для газообразного топлива – по объемным соотношениям. Расход воздуха определяют, учитывая в нем наличие азота и водяных паров. Расход кислорода и, следовательно, расход воздуха, соответствующий точным стехиометрическим соотношениям реакций горения, является теоретически необходимым расходом воздуха. В действительности же при сжигании топлива подают в топку всегда несколько больше воздуха в сравнении с теоретическим, так как часть кислорода не успевает прореагировать с горючими частями топлива из-за несовершенства процесса смешения топлива с воздухом.

Отношение действительного расхода воздуха  $G_d$  к теоретическому  $G_m$  называют коэффициентом избытка воздуха и обозначают буквой  $\alpha$ :

$$\alpha = G_d / G_m .$$

Значение  $\alpha$  зависит от вида топлива и степени совершенства топочного устройства. Наибольшая полнота смешения с воздухом достигается у газового топлива. Поэтому его можно сжечь с минимальным избытком воздуха:  $\alpha = 1,05 \dots 1,1$ . Мазут при сжигании распыляют специальными форсунками, что обеспечивает образование развитой поверхности взаимодействия диспергированных капель мазута с воздухом. Однако даже в тонкодиспергированном мазуте не удается достичь идеального (молекулярного) смешения его капель с воздухом. Поэтому для сжигания мазута требуется повышенный избыток воздуха:

$\alpha = (1,1 \div 1,2)$ . Несколько больший избыток воздуха необходим при сжигании пылевидного топлива –  $\alpha = (1,2 \div 1,25)$ . Наименее развитая поверхность взаимодействия с воздухом образуется при сжигании твердого кускового топлива. Поэтому здесь избытки воздуха значительны:  $\alpha = (1,4 \div 1,8)$ . Значения  $\alpha$  для твердых топлив в зависимости от типа топочного устройства приведены в справочных руководствах по сжиганию топлива.

Далее при расчете горения топлива определяют количество и состав дымовых газов, образующихся в результате этого процесса. Они также получаются из стехиометрических соотношений реакций взаимодействия горючих составных частей топлива с кислородом воздуха с учетом закона равенства массы реагирующих веществ и продуктов реакции. В составе и количестве дымовых газов, естественно, учитывается (к продуктам реакции плюсятся) избыточный кислород, весь азот и влага, вовлеченная с воздухом.

Существуют аналитические формулы для расчета горения топлива. Однако пользование ими не раскрывает возможных ошибок расчета, в связи с чем расчет по стехиометрическим соотношениям, по крайней мере для учебных целей, предпочтительнее. Существуют также многочисленные эмпирические формулы для определения расхода воздуха и количества дымовых газов. Все они основаны на установленной тесной корреляционной связи между теплотворностью топлива, расходом воздуха и количеством продуктов горения. Погрешность расчета при пользовании ими составляет (2÷3) %. Ими удобно пользоваться в тех случаях, когда не требуется определять состав продуктов горения. Примеры таких формул приведены в таблицах 10 и 11

Таблица 10

**Эмпирические формулы для определения расхода воздуха и количества дымовых газов**

Топливо	Расход воздуха	Количество газообразных продуктов горения дымовых газов
Твердое и жидкое	$V_B = 1,015 \alpha K_1 \frac{Q_H^P + 6W^P}{1000}$	$V_o = [K_2 + (\alpha - 1)K_2] \frac{Q_H^P + 6W^P}{1000} + 1,24 \frac{W^P}{100}$



Топливо	Расход воздуха	Количество газообразных продуктов горения дымовых газов
Газообразное	$V_B = 1,015\alpha K_1 \frac{Q_i^P}{1000}$	$V_d = [K_2 + (\alpha - 1)K_1] \frac{Q_i^P}{1000} + \frac{B + 0,12d}{100}$

Здесь  $\alpha$  – коэффициент избытка воздуха; Б – содержание в топливе  $CO_2 + O_2 + N_2$ , %;  $d$  – влажность газообразного топлива, г/нм<sup>3</sup>;  $K_1, K_2$  – эмпирические коэффициенты (таблица 11).

Таблица 11

Значение эмпирических коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$

Коэффициент	Дрова	Торф	Уголь	Антрацит	Жидкое топливо	Природный газ
$K_1$	1,05	1,05	1,09	1,1	1,1	1,1
$K_2$	1,21	1,19	1,16	1,14	1,19	1,24

Третьим этапом расчета горения является определение температуры горения топлива и требуемого избытка воздуха. Различают теоретическую (калориметрическую) и практическую температуры горения топлива. Максимальная калориметрическая температура развивается при сжигании топлива с  $\alpha = 1$ . Эту характеристику Д.И. Менделеев называл жаропроизводительностью топлива.

Теоретическая – это та температура, которую приобрели бы дымовые газы, если бы все тепло от полного сгорания топлива воспринималось бы только дымовыми газами. В действительности теоретическая температура при сжигании топлива в топках и печах никогда не достигается. Это происходит потому, что сжигание топлива в промышленных условиях сопровождается определенными потерями: часть твердого топлива вообще не успевает сгорать и удаляется из топок и печей вместе с золой и шлаком. Такие потери называют механическим недожогом.

В большинстве случаев топливо не сгорает до полной степени окисления его горючих составных частей – в дымовых газах наряду с  $CO_2$  и  $H_2O$  появляются продукты неполного сгорания  $CO$  и  $H_2$  с соответствующим понижением тепловых эффектов процесса горения. Вследствие этого появляются потери тепла от химического недожога топлива. Затем часть тепла теряется через ограждающие конструкции топочного устройства. Кроме потерь тепла, часть его передается нагреваемому материалу непосредственно так называемой прямой отдачей, т.е. излучением, минуя нагрев дымовых газов, температура которых и по этой причине не может быть равной теоретической. Поэтому практическая (действительная) температура горения  $t_n$  всегда ниже калориметрической  $t_k$  (теоретической). Факторы, которые обуславливают снижение теоретической температуры горения топлива при его сжигании в котельных и промышленных тепловых установках, учитывают калориметрическим коэффициентом  $\eta_k$  (в некоторых источниках называют пирометрическим коэффициентом горения  $\eta_n$ ).

$$t_n = \frac{t_k}{\eta_k}$$

Для топок паровых котлов в зависимости от степени экранирования поверхности нагрева котла  $\eta_k$  колеблется в пределах (0,15÷0,5).

Таблица 12

Значение  $\eta_k$  для различных устройств

Устройство	$\eta_k$
Вращающиеся печи	0,68÷0,80
Шахтные печи	0,55÷0,65

Устройство	$\eta_k$
Туннельные печи	0,77÷0,82
Кольцевые печи	0,58÷0,60
Периодические печи	0,65÷0,70

Калориметрическую температуру горения топлива с приемлемой для инженерных расчетов точностью определяют из уравнения теплового баланса горения 1 кг твердого или жидкого топлива:

$$Q_n^p + V_6 C_6 t_6 \alpha + C_m t_m = V_0 \alpha t_0 C_0,$$

где  $Q_n^p$  – низшая теплотворность топлива, кДж/кг (справочная величина);  $V_6$  – теоретический расход воздуха на горение 1 кг (при газообразном топливе – на 1 м<sup>3</sup>) топлива, м<sup>3</sup>/кг (принимается по результатам предыдущих расчетов);  $C_6$  – теплоемкость воздуха,  $C_6=1,3$  кДж/м<sup>3</sup>°C;  $t_6$  – температура воздуха, поступающего на горение топлива, °C;  $t_m$  – температура топлива, поступающего на горение (при твердом топливе этой величиной можно пренебречь);  $C_m$  – теплоемкость топлива (справочная величина для мазута  $C_m=2,51$  кДж/(кг°С);  $V_0$  – теоретическое количество продуктов горения от сжигания 1 кг (при газовом топливе – 1 м<sup>3</sup>) топлива (принимается по результатам предыдущих расчетов), м<sup>3</sup>/кг;  $C_0$  – теплоемкость дымовых газов. Для проектных расчетов допустимо пользоваться приближенными формулами расчета теплоемкости дымовых газов.

$$C_0 = 0,25 + 0,000014 t_0,$$

$$C_0 = 0,323 + 0,000018 t_0.$$

**Пример 1.** Рассчитайте процесс горения природного газа Тюменского месторождения. Объемный состав газа (по справочным данным), (%): CH<sub>4</sub> – 95,5; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 0,8; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 0,4; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 0,08; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 0,00; CO<sub>2</sub> – 0,22; N<sub>2</sub> – 3,0. Всего 100 %. Влагосодержание воздуха, согласно климатологическим таблицам и *I-d*-диаграмме, составляет  $d=10$  г на 1 кг сухого воздуха. Природный газ сжигается во вращающейся керамзитобжигательной печи. Требуемая температура обжига  $t_{II}=1150$  °C.

**Решение.** Порядок расчета и его результаты располагают в виде таблицы 13. Расчет ведут по стехиометрическим соотношениям химических уравнений реакций горения (графа 3, строки 1÷7). Во избежание большого количества дробных цифр расчет ведут на 100 м<sup>3</sup> топлива. В этом случае количество отдельных его составных частей в 100 м<sup>3</sup> газа будет численно равно процентным соотношениям его состава (графа 2, строки 1÷7). Азот и диоксид углерода являются неорганическими компонентами топлива. Поэтому они без изменения количества переходят в состав дымовых газов, что условно обозначено стрелками в графе 3 (строки 6 и 7).

Отношение 79:21 (строка 9) соответствует объемному содержанию азота и кислорода в атмосферном воздухе, выраженному в %. Множитель 0,001 (строка 10) соответствует переводу граммов влагосодержания в килограммы. По справочным данным плотность воздуха 1,293; плотность водяного пара 0,805, выраженные в кг/м<sup>3</sup>.

Итог, подсчитанный в строке 11, табл. 15, определяет количество продуктов горения (графа 10) и расход воздуха (графа 11) при теоретическом количестве воздуха, без его избытка ( $\alpha=1$ ), когда весь кислород участвует в реакциях процесса горения. Практически при сжигании природного газа часто приходится повышать избыток воздуха для понижения температуры горения, которая при сжигании газа в промышленной печи регламентируется технологическими условиями, а при сжигании его в топке сушильной установки или парового котла лимитируется температуростойкостью ее футеровки.

Требуется найти коэффициент избытка воздуха, необходимого для обеспечения температуры горения 1150 °C.

## Расчет горения природного газа Тюменского месторождения

№	Ход расчета		Расход кислорода в м <sup>3</sup> на 100 м <sup>3</sup> газа	Состав и количество продуктов горения, м <sup>3</sup>					Расход воздуха, м <sup>3</sup>
	Состав, %	Реакция горения		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Всего	
1	CH <sub>4</sub> – 95,5	CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	191	95,5	191	-	-	286,5	-
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 0,8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +3,5O <sub>2</sub> =2CO <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> O	2,8	1,6	2,4	-	-	4	-
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 0,4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +5O <sub>2</sub> =3CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> O	2,0	1,2	1,6	-	-	2,8	-
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – 0,08	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +6,5O <sub>2</sub> =4CO <sub>2</sub> +5H <sub>2</sub> O	0,52	0,32	0,4	-	-	0,72	-
5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> – 0,00	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +8O <sub>2</sub> =5CO <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-
6	CO <sub>2</sub> – 0,22	CO <sub>2</sub> топливо= CO <sub>2</sub> продукты	-	0,22	-	-	-	0,22	-
7	N <sub>2</sub> – 3,0	N <sub>2</sub> топливо= N <sub>2</sub> продукты	-	-	-	-	3,0	3,0	-
8	100	Итого	196,32	98,84	195,4	-	3,0	297,24	-
9	Вовлекается N <sub>2</sub> с воздухом (при α=1)		-	-	-	-	738,5	738,5	-
10	Вовлекается H <sub>2</sub> O с воздухом (при α=1)		-	-	15,01	-	-	15,01	-
11	Итого при α=1		-	98,84	210,41	-	741,5	1050,75	949,83
12	При α=1,6 избыточное количество кислорода					117,79		117,79	-
13	Вовлекается N <sub>2</sub> с воздухом (при α=1,6)						1181,6	1181,6	-
14	Вовлекается H <sub>2</sub> O с воздухом (при α=1,6)				240,16			240,16	-
15	Итого при α=1,6		196,32	98,84	219,416	117,79	1184,6	1620,7	1519,8

Необходимый коэффициент избытка воздуха определяют из уравнения теплового баланса процесса горения 1 м<sup>3</sup> газа по формуле:

$$Q_n^p + V_g C_g t_g \alpha + C_m t_m = V_d \alpha t_k C_d,$$

где  $Q_n^p$  – низшая теплота сгорания рабочего топлива газа (для газа Тюменского месторождения  $Q_n^p = 36400$  кДж/м<sup>3</sup>);  $V_g$  – теоретический расход воздуха, м<sup>3</sup> (в нашем случае  $V_g = 9,498$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (графа 11, строка 11));  $C_g$  – объемная теплоемкость воздуха (по справочным данным  $C_g = 1,3$  кДж/м<sup>3</sup>°C;  $t_g$  и  $t_m$  – температура соответственно воздуха и природного газа, поступающего на горение  $t_g$  и  $t_m$ , принимаем равными 10 °C;  $C_m$  – объемная теплоемкость газового топлива колеблется в пределах (1,55÷1,72) кДж/м<sup>3</sup>°C, принимаем  $C_m = 1,7$  кДж/м<sup>3</sup>°C;  $V_d$  – теоретическое количество продуктов горения от сжигания 1 м<sup>3</sup> газового топлива (в нашем случае  $V_d = 10,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (графа 10, строка 11));  $t_k$  – калориметрическая температура горения, °C;

$$t_n = \frac{t_k}{\eta_k},$$

где  $t_n$  – требуемая практическая температура горения, назначаемая по условиям технологии (задана  $t_n = 1150$  °C);  $\eta_k$  – калориметрический коэффициент процесса горения (коэффициент прямой отдачи). Для вращающихся печей по опытным данным  $\eta_k = 0,8$ ;  $C_d$  – объемная теплоемкость продуктов горения (дымовых газов). Она может быть подсчитана как средневзвешенная теплоемкость газовой смеси по формулам термодинамики.

Для проектных расчетов объемной теплоемкости продуктов горения (кДж/м<sup>3</sup>°C) допустимо пользоваться приближенной формулой:

$$C_{\delta} = 1,335 + 0,0000755 t_{\delta}.$$

Подсчитываем  $t_k = 1150 / 0,8 = 1437,5$  °С. Принимаем  $t_{\delta} = t_k$ ,  
тогда  $C_{\delta} = 1,335 + 0,0000755 \cdot 1437,5 = 1,464$  кДж/(м<sup>3</sup>°С).

Из уравнения теплового баланса выразим и найдем коэффициент избытка воздуха:

$$Q_n^p + V_{\delta} C_{\delta} t_{\delta} \alpha + C_m t_m = V_{\delta} \alpha t_{\delta} C_{\delta},$$

$$\alpha = \frac{Q_n^p + C_m t_m}{V_{\delta} t_{\delta} C_{\delta} - V_{\delta} C_{\delta} t_{\delta}} = 3 \frac{6400 + 10 \cdot 1,7}{10,7 \cdot 1437,5 \cdot 1,464 - 9,5 \cdot 1,3 \cdot 10} = 1,6.$$

При  $\alpha = 1,6$  продолжаем расчет горения топлива (табл.5) (строки 12÷15). Итоговые цифры в строке 15 графы 10 получают суммированием результатов строк 8,12÷14, а по графе 11 строки 15 – действительный расход воздуха:

$$100V_{\delta} = 100V_{\delta}^1 \alpha = 949,83 \cdot 1,6 = 1519,73 \text{ м}^3.$$

### Контрольные вопросы

1. Назовите основные виды твердого, жидкого и газообразного топлива.
2. Дайте характеристику древесного топлива (влажность, зольность, состав, теплотворная способность).
3. Где в настоящее время в основном используются древесное топливо?
4. Дайте характеристику торфу (влажность, зольность, состав, теплотворная способность).
5. На какие марки и по какому принципу делятся бурые угли?
6. На какие марки и по какому принципу делятся каменные угли?
7. Что такое антрацит?
8. Что такое пылевидное топливо?
9. Назовите формулу теплового баланса горения топлива.

### Задачи для самостоятельного решения

**Задание 1.** Определите количество и состав дымовых газов, расход воздуха необходимый на горение угля для достижения температуры  $T_{\text{п}} = 1200$  °С и составьте материальный баланс процесса. Состав и характеристика угля представлены в таблице 14. Дополнительно известно, что 45 % углерода сгорает до CO, остальные 55 % до CO<sub>2</sub>, сера на 20 % сгорает до SO<sub>2</sub>, а остальное до SO<sub>3</sub>. Начальная температура воздуха 10 °С, начальная температура угля – 10 °С. Влажностное содержание воздуха 20 г на 1 кг сухого воздуха. Теплоемкость воздуха по массе 1,005 кДж/кг°С. Калориметрический коэффициент печи, в которой происходит процесс горения, равен 0,7.

Для проектных расчетов объемной теплоемкости продуктов горения (кДж/кг°С) допустимо пользоваться приближенной формулой:

$$C_{\delta} = 1,05 + 0,00006 t_{\delta}.$$

Таблица 14

### Состав и характеристика угля

№	W, %	A, %	Состав, % мас.					Q <sub>n</sub> <sup>p</sup> , кДж/кг
			S	C	H	N	O	
1	10,00	16,00	5,20	80,00	5,50	1,80	7,50	33280,00
2	9,00	18,00	3,20	84,00	5,00	1,70	6,10	35380,00
3	12,00	17,00	3,00	87,00	5,00	1,50	3,50	35380,00
4	10,00	18,00	2,70	88,00	4,80	1,50	3,00	36000,00
5	11,00	19,00	2,50	89,00	4,50	1,50	2,50	36000,00
6	15,00	15,00	2,00	91,00	4,00	1,00	2,00	35590,00

## Самостоятельное занятие №1

### «Расчет количества выбросов загрязняющих веществ при сжигании разных марок угля»

Основные направления воздухоохраных мероприятий для действующих производств включают технологические и специальные мероприятия, направленные на сокращение объемов выбросов и снижение их приземных концентраций.

Технологические мероприятия включают:

- использование более прогрессивной технологии по сравнению с применяющейся на других предприятиях для получения той же продукции;
- увеличение единичной мощности агрегатов при одинаковой суммарной производительности;
- применение в производстве более "чистого" вида топлива;
- применение рециркуляции дымовых газов;
- внедрение наиболее совершенной структуры газового баланса предприятия.

К специальным мероприятиям, направленным на сокращение объемов и токсичности выбросов объекта и снижение приземных концентраций загрязняющих веществ, относятся:

- сокращение неорганизованных выбросов;
- очистка и обезвреживание вредных веществ из отходящих газов;
- улучшение условий рассеивания выбросов.

В данной работе наиболее «экологичный» вид топлива будет определяться с помощью сравнительного анализа выбрасываемых загрязняющих веществ при их использовании.

При сгорании топлива выделяются различные вредные вещества:

количество твердых частиц определяется по формуле:

$$n_b = 0,01 \cdot B \cdot A^r \cdot f, \text{ (т)}$$

где  $B$  – расход топлива,  $A^r$  – зольность в %,  $f$  – коэффициент характеризующий долю частиц в выносе;

количество оксидов серы определяется по формуле:

$$n_{SO_2} = 0,02 \cdot B \cdot S^r \cdot (1 - N_{SO_1}), \text{ (т)}$$

где  $S^r$  – сернистость в %,  $N_{SO_1}$  – кол-во оксида серы увязываемого с золой: для кузнецких и печерских,  $N_{SO_1} = 0,1$ ; для подмосковных и ачинских  $N_{SO_1} = 0,2$ ;

количество оксидов углерода определяется по формуле:

$$n_{CO} = 0,001 \cdot B \cdot Q \cdot K_{CO} \cdot (1 - 0,001q_4), \text{ (т)}$$

$K_{CO}$  – коэффициент характеризующий сколько оксидов углерода выделяется на 1 тепла,  $q_4$ -неполнота сгорания в %;

количество оксидов азота определяется по формуле:

$$N_{NO_x} = 0,0002 \cdot B \cdot V_0 \cdot \alpha \cdot (1 - 0,01q_4), \text{ (т)}$$

где  $V_0$ - характеризует сколько оксидов азота образуется при сгорании при  $\alpha = 1$ ,  $\alpha$  – коэффициент избытка воздуха.

### Контрольные вопросы

1. Назовите основные характеристики углей?
2. Какие вредные выбросы в атмосферу образуются при горении угля?
3. Как определить количество оксидов серы выбрасываемых в атмосферу при горении угля?

4. Перечислите специальные мероприятия, направленные на сокращение объемов и токсичности выбросов объекта и снижение приземных концентраций загрязняющих веществ при использовании твердых горючих ископаемых.

5. Как вычислить количество твердых частиц образующихся при горении угля?

### Задачи для самостоятельного решения

Таблица 15

#### Установленные предприятию лимиты выбросов и фактические выбросы за отчетный год, руб./т

	Твердые вещества	Оксид серы	Оксид углерода	Оксид азота
В пределах лимита, руб./т	0,05	30	0,3	25
Сверх лимита, руб./т	0,12	140	1,5	120

Таблица 16

#### Характеристика топки

Номер топки	Тип топки	$\alpha$	f	K <sub>CO</sub> , кг/ГДж	q <sub>4</sub> , %
6	Слоевая	1,4	0,0011	16	3,2

Таблица 17

#### Характеристика топки

Расчетная потребность котельной в топливе, ГДж/год	Тип топки	Возможные марки углей
6000	6	21÷25

Таблица 18

#### Характеристика угля

№	Угольный бассейн, объединение, шахта	A <sup>r</sup> , %	S <sup>r</sup> , %	V <sub>0</sub> при $\alpha=1$	Q <sub>1</sub> , МДж/кг
1	Подмосковный, Скопинское, ш. №57	36,5	6,8	3,15	10,80
2	Подмосковный, Новомосковскуголь, ш. Зубовская	41,6	3,7	2,57	9,29
3	Кузнецкий, разрез Томусинский	14,6	0,5	7,07	24,40
4	Кузнецкий, разрез Междуреченский	15,6	0,3	7,21	25,87
5	Печерский, Интауголь	31	3,2	5,62	14,54

Таблица 19

#### Результаты расчетов и выводы

Рассматриваемые сорта углей	1	2	3	4	5
Затраты на топливо, руб.	6000	6000	6000	6000	6000
Годовая потребность в натуральном исчислении В, т.	55,55	45,85	45,9	31,93	42,07
Выброс вредных веществ, т/год					
– твердые частицы Птв					
– оксиды серы Пso					
– оксид углерода Пco					
– оксиды азота Пno					
Выброс вредных веществ в пределах лимитов, т/год.					
– твердые частицы					
– оксиды серы					

– оксид углерода					
– оксиды азота					
Выброс вредных веществ сверх лимитов, т/год.					
– твердые частицы					
– оксиды серы					
– оксид углерода					
– оксиды азота					
Плата за выброс вредных веществ в пределах лимитов, т/год.					
– твердые частицы					
– оксиды серы					
– оксид углерода					
– оксиды азота					
Плата за выброс вредных веществ сверх лимитов, т/год.					
– твердые частицы					
– оксиды серы					
– оксид углерода					
– оксиды азота					
Общий размер платы предприятия за выбросы в атмосферу, руб.					
Полные расходы предприятия по вариантам, руб.					
Сорт наиболее выгодного для предприятия угля					
Уменьшение расходов предприятия при переходе на наиболее выгодный вариант, руб.					
Сорт наиболее невыгодного (дорогостоящего) варианта (№ по табл. характеристик углей).					
Разница в расходах предприятия по наиболее выгодному и наиболее дорогому вариантам, руб.					

## Самостоятельное занятие №2

### «Отходы термической переработки твердых природных энергоносителей. Основные способы утилизации»

**Цель занятия:** закрепить пройденный лекционный материал.

#### *Раздел 1 «Технологии переработки горючих сланцев»*

В настоящее время основным источником сырья для химической и энергетической промышленности являются уголь, нефть и природный газ. Многие страны из-за постоянного роста энергопотребления и уменьшения известных запасов легкодоступной нефти стремятся диверсифицировать структуру своей энергетики – использовать местные, в том числе нетрадиционные и низкосортные виды топлива. Возможность эффективного использования местных низкосортных источников углеводородов, таких как горючие сланцы, способна увеличить общие ресурсы энергоносителей страны. По запасам горючих сланцев Россия занимает одно из первых мест в мире, ее опережают только США и Бразилия.

Горючие сланцы – это органическая горная порода, полезные свойства которой определяются, прежде всего, наличием в их составе преобразованного органического вещества высших растений и простейших организмов, обобщенно называемыми керогеном, в которой преобладает минеральная часть (кальциты, доломит, гидрослюда, монтмориллонит, каолинит, полевые шпаты, кварц, пирит и т.д.). Горючие сланцы по внешнему виду представляют собой твердый материал от желтого до коричневого цвета, без запаха, характеризуются низкой калорийностью, содержанием водорода и высоким содержанием золы (42 ÷ 60%), содержащей большое количество CaO. Образование большого количества смолы при полукоксовании (20 % ÷ 70% в расчете на органическую часть) – главная особенность горючих сланцев, отличающая их от углей.

Основные показатели качества и технологические свойства, определяющие практическое значение горючих сланцев, связаны с содержанием в них органического вещества и обусловлены его происхождением и степенью преобразований. Горючие сланцы разных месторождений значительно отличаются друг от друга по внешнему виду, составу и свойствам. Особенностью горючих сланцев является переослаивание в нем богатых и бедных слоев органического вещества.

Углерод является основным элементом, определяющим теплоту сгорания горючих ископаемых. Содержание его в органическом веществе горючих сланцев может колебаться от 55 % до 85 %. Водород – второй по важности теплотворный элемент, который играет существенную роль в энергетическом потенциале керогена, поскольку его теплота сгорания (129,8 МДж/кг) почти в 4 раза выше, чем у углерода (34 МДж/кг). Содержание водорода колеблется в пределах (7÷12) %. По сравнению с другими твердыми горючими ископаемыми органическое вещество горючих сланцев отличается повышенным содержанием водорода и тем самым, лучшей способностью переходить в жидкие и газообразные продукты при термическом разложении: выход летучих (50÷95) %; смолы (15÷75) %. С увеличением содержания в керогене углерода, возрастает и содержание водорода, а соотношение С/Н составляет (7,5 ÷ 9,5). По этому показателю горючие сланцы близки к нефти: нефть (6,0÷7,5); торф – (9,0÷11,0); бурые угли – (11,0÷15,0); каменные угли – (13,0÷20,0). Содержание кислорода в керогене может колебаться от 5 % до 30 %. Азот является постоянным компонентом керогена и составляет (0,5÷5,0) %. Содержание серы колеблется в пределах от долей процента до (1,7÷11,0) %.

На долю минеральной составляющей горючих сланцев приходится, как правило, его большая часть. Основную объем составляют известковые, глинистые и кремнистые минералы. Химический состав минеральной части сланцев чрезвычайно разнообразен:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и др., также присутствует целый ряд редких и рассеянных элементов: W, Ge, Co, Cu, Mo, Pb и др.

Свойства горючего сланца (зольность, влажность, пористость, плотность, энергоемкость и т.д.) отличаются от свойств углей. Влажность сланцев в среднем – (10÷17) %, энергоемкость – (8 ÷ 10) МДж/кг, зольность – (47 ÷ 60) %, выход летучих – (70 ÷ 80) %. Теплота сгорания горючих сланцев может колебаться в широких пределах: от (4÷5) МДж/кг до (20÷25) МДж/кг. Наиболее высокой теплотой сгорания – более 15 МДж/кг – характеризуются горючие сланцы отдельных слоев и пластов Эстонского, Ленинградского, Рубежинского, Болтышского месторождений, некоторые сланцы Австралии, Новой Зеландии. Большинство горючих сланцев мира имеют среднюю (8÷12) МДж/кг или низкую – (5÷8) МДж/кг теплоту сгорания.

Общепринятой классификации горючих сланцев нет, но по свойствам основного продукта переработки сланца – сланцевой смолы может быть выделено три группы месторождений. В первую группу входят сланцы месторождений следующих стран США, Бразилии, Китая, Австралии, Казахстан, Украина. При термической переработке из этих сланцев получают продукты по своим свойствам близкие к нефти, поэтому возможна их переработка на оборудовании нефтеперерабатывающих заводов. Вторая группа включает сланцы, смолы которых отличаются высоким содержанием серы и сернистых соединений (Волжские и Морокканские сланцы). В третью группу входят Прибалтийские и Любанские (Белорусские) сланцы. Эти горючие сланцы при полукоксовании дают продукты, которые невозможно получить из нефти, угля и других сланцев. Они содержат большое количество кислородсодержащих веществ (до 20% на органическую часть), большая часть из которых – фенолы.

Основными способами переработки горючих сланцев на данный момент являются процессы термической переработки горючих сланцев, к которым относят полукоксование, коксование, и газификацию. Под полукоксованием горючих сланцев (470 ÷ 600) °С понимают нагревание твердого топлива без доступа воздуха. При этом органическое



вещество горючих сланцев разделяется на парообразные углеводороды, способные при охлаждении конденсироваться в смолу, и на газообразные неконденсирующиеся соединения. Кроме того, образуется водяной пар и получается полукокс. В качестве установок используются сланцевые генераторы и установки с твердым теплоносителем. Целевой продукт процесса полукоксования – полукокс. Коксованием твердого топлива принято называть нагревание без доступа воздуха при температурах (700 ÷ 900) °С. Коксование сланца происходит в камерной печи, предназначенной для получения газа. Сланцевый кокс из-за высокого содержания минерального вещества находит весьма ограниченное применение. Под газификацией понимают превращение органического вещества топлива с помощью газифицирующих агентов в газ. Для переработки горючих сланцев используют два типа газификации: газификация в газогенераторах и подземная газификация. В качестве газифицирующих агентов применяют обычно воздух, водяной пар и диоксид углерода.

Агрегаты термической переработки сланцев – это промышленные печи (реторты) с внутренним и внешним подводом тепла (обогревом) для крупного (крупнокускового, крупномерного) и мелкого сланца (мелочи). В состав одной промышленной установки может входить несколько однотипных агрегатов или технологических ниток. Также используются такие агрегаты для переработки мелкозернистого сланца - как установки (устройство) с твёрдым теплоносителем» (УТТ) и установки полукоксования с псевдоожиженным слоем» (процесс КС). Наиболее перспективным способом переработки горючих сланцев, оказывающим наименьший вред окружающей среде, является переработка в газогенераторах. Существуют генераторы с поперечным потоком (поперечно продуваемым слоем) теплоносителя, с центральным вводом (газового) теплоносителя, с радиально-поперечным потоком (генераторы с кольцевой камерой полукоксования, точнее – с кольцевым сечением камеры).

Одним из распространенных способов переработки горючих сланцев также является – подземная газификация (США). Подземная газификация способ разработки месторождений горючих сланцев, основанный на физико-химических превращениях сланца в жидкие и газообразные продукты с помощью воздуха, водяного пара, кислорода или их смесей при высокой температуре. Важнейшая черта всех способов подземной газификации – их автотермичность, что позволяет поддерживать процесс без подвода тепла извне, за счёт экзотермических реакций части горючих компонентов залежи (углерода, водорода) с кислородом дутья. Технологическая цепочка подземной газификации горючего сланца в местах его залегания состоит из следующих процессов:

- подготовки пласта, предназначенного для газификации;
- розжига пласта;
- газификации пласта;
- улавливания генерируемого газа;
- доведения генераторного газа до необходимых кондиций.

Под действием высокой температуры из молекул органического вещества сланцев (керогена) выделяются в первую очередь наиболее слабо связанные – газообразные вещества, в основном диоксид углерода и сероводород. Начало термического разложения сланца с изменением внешнего вида (потемнением окраски) и появлением запаха наблюдается уже при 200 °С. При (270÷290) °С начинается активное выделение так называемой пирогенной воды. Дальнейшее нагревание сланца приводит к более глубоким изменениям. При (325÷350) °С появляется смола. Часть сланца при температурах (350÷380) °С переходит в полужидкое состояние. Это явление называется битуминизацией. Быстрое повышение температуры заставляет образовавшуюся смолу испаряться, смола уходит в виде пара, не давая кускам сланца превратиться в жидкую массу. Это обстоятельство имеет огромное значение при термической переработке сланца, и его непременно следует учитывать. При повышении температуры до 450 °С выделение смолы практически прекращается. Сланец превращается в полукокс. При дальнейшем

нагревании полукокса (выше 550 °С) из него выделяется небольшое количество газа. Газа образуется мало, так как запасы водорода и кислорода в полукоксе невелики. Смола почти не выделяется. Далее, в результате разложения карбонатов, содержащихся в минеральной части сланца, начинается выделение диоксида углерода. Полукокк превращается в кокс.

## *Раздел 2 «Отходы термической переработки твердых энергоносителей. Основные способы утилизации»*

Несгоревшая часть топлива образует очаговые остатки, которые, в зависимости от условий сжигания и от местонахождения в разных частях топки и газоходах, могут принимать форму шлака или золы

Зола – это твёрдый негорючий порошкообразный остаток, получившийся после завершения преобразований в минеральной части топлива в процессе его горения. Различают летучую золу – пылевидные фракции, уносимые уходящими газами, и провал – более крупные фракции золы, покидающие зону горения через холодную воронку. Шлак – это минеральная масса, подвергшаяся высокотемпературному нагреву, в результате которого она приобрела значительную прочность за счёт оплавления и спекания.

Зольность, как техническая характеристика, представляет собой массу золы, отнесённую, как правило, к сухой массе топлива и выраженную в процентах  $A^d$ .

Минеральные примеси, в зависимости от их происхождения, подразделяются на первичные, вторичные и третичные. Состав и содержание первичных примесей, внесённых в топливо с исходным органическим углеобразующим материалом, и вторичных, которые попадают в топливо в процессе углеобразования, для каждого конкретного месторождения довольно стабильны. Они равномерно распределены в топливе, и их механическое отделение практически неосуществимо.

Третичные (внешние) минеральные примеси попадают в топливо в процессе разработки месторождения, добычи топлива, его транспортировки и хранения (пустая порода, земля, песок). Третичные примеси обычно неравномерно распределены в топливе и могут сравнительно легко отделяться от топлива (например, в процессе его обогащения).

Минеральные примеси уменьшают содержание горючих веществ в единице массы топлива и снижают удельную теплоту его сгорания. Основными минеральными примесями твёрдых топлив являются: кремнезём  $\text{SiO}_2$  (до 50 %); глинозём  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 25 %); оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (до 25 %); сульфиды (преимущественно  $\text{FeS}_2$ ); карбонаты  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ; сульфаты  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ; фосфаты, хлориды, соли щелочных металлов. Помимо перечисленных основных компонентов, в минеральных примесях твёрдого топлива могут присутствовать соединения многих редких элементов: германия, кобальта, никеля, палладия, платины, урана и др.

При сжигании топлива многие компоненты его минеральных примесей подвергаются химическим преобразованиям, в результате которых масса и состав образующейся золы всегда отличаются от массы и состава исходных минеральных примесей топлива. При рассмотрении реакций, происходящих в процессе преобразования минеральных примесей топлива, можно сделать следующие общие выводы:

1. В процессе горения химический состав минеральной части топлива значительно изменяется, поэтому масса и состав золы никогда не равны массе и составу минеральных веществ;

2. Среди реакций, протекающих в минеральной массе при озолении углей, преобладают реакции разложения, поэтому зольность угля почти всегда получается несколько меньше, чем содержание минеральной массы;

3. Каждая из приведенных реакций протекает на определенных стадиях озоления угля и в определенном интервале температур. В соответствии с этим масса и состав золы, полученной при озолении одного и того же угля при разных температурах (например, 800 °С и 1500 °С), будут значительно различаться.

При сжигании твёрдого многозольного топлива возникают затруднения, обусловленные плавлением золы и образованием шлака, обладающего определённой плавкостью и вязкостью, в зависимости от состава золы и температурных условий. В состав минеральных примесей твёрдого топлива входят вещества, имеющие как сравнительно низкую температуру плавления ( $800\div 1000$ ) °С (оксиды натрия и калия), так и очень высокую – ( $1600\div 2500$ ) °С (оксиды магния и алюминия). Однако плавкость золы зависит не только от температуры плавления отдельных компонентов, но и от среды, в которой она нагревается. В полувосстановительной среде, которая не содержит кислород, зато включает в себя восстановительные компоненты (СО, Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>) и СО<sub>2</sub>, температура плавления золы топлива на ( $100\div 300$ ) °С ниже, чем в окислительной среде, содержащей свободный.

Минеральная часть твердых горючих ископаемых, считающаяся отходом, в действительности представляет собой интереснейший сырьевой объект многоцелевого назначения. Например, основным компонентом сланцевой золы является ее расплавленная часть – шлаковое стекло. Сочетание алюминатного шлакового стекла, переменного количества свободной извести и ангидрида позволяют рассматривать сланцевую золу как естественное сульфатно – шлаковое вяжущее. Из-за своего разнообразного состава зольные отходы можно применять:

- в производстве стройматериалов: цементов, бетона, кирпичей, минеральной ватты, др;
- в строительстве дорог: масс-стабилизация мягких почв, фундаменты дорог и железнодорожных дорог;
- в сельском хозяйстве: нейтрализация кислотных почв, производство удобрений и др.

Использование золы при производстве стройматериалов может улучшить качество готового продукта, так например цементным заводам использование золы дает следующие преимущества:

- при благоприятном химическом составе золошлаковых материалов введение их в шихту улучшает условия её обжига, химико-минералогический состав клинкера, а, следовательно, и качество цемента;
- использование высококарбонатных зол (таких, как зола прибалтийских сланцев) позволяет существенно уменьшить содержание карбонатного компонента в сырьевой смеси и тем самым увеличить выход клинкера и снизить удельный расход топлива на его обжиг;
- применение пылевидных зол снижает расход электроэнергии, так как они часто вообще не требуют дополнительного помола;
- если используются кислые золы и шлаки при мокром способе производства цемента, то должно происходить снижение влажности сырьевого шлама, так как водопотребность золы гораздо меньше, чем водопотребность глины.

Зола содержит целый ряд минеральных веществ, необходимых растениям (калий, кальций, фосфор, микроэлементы), и что очень важно – находящихся в растворимых соединениях, доступных для усвоения растениями. В этом отношении зола выгодно отличается от исходной минеральной части твердых природных энергоносителей. Использование золы в качестве удобрения определяется следующим:

- например, вследствие высокого содержания карбонатов в исходных сланцах, в золе много оксидов кальция и магния, частью в соединениях с алюминием, кремнием и железом, частью в свободном виде. Эти соединения при гидролизе дают щелочную реакцию, и поэтому сланцевая зола по своей нейтрализующей способности не намного уступает обычному известняку;
- зола дисперсна, поэтому отпадают затраты на дробление известняка;
- зола является отходом термической переработки природных энергоносителей, поэтому отпадают затраты на добычу природных известняковых материалов;

– в золе содержатся такие необходимые растениям макроэлементы как К, Р, Mg, S и микроэлементы Cu, Co, Zn.

### Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику горючим сланцам?
2. Из чего состоит минеральная часть горючих сланцев?
3. Классификация горючих сланцев по свойствам основного продукта их переработки.
4. Назовите основные способы переработки горючих сланцев.
5. Какие агрегаты используются для термической переработки горючих сланцев?
6. Опишите технологическую цепочку подземной газификации горючих сланцев.
7. Что такое зола?
8. Что такое шлак?
9. Как определить зольность горючих сланцев?
10. Дайте характеристику третичным минеральным примесям горючих сланцев.

### Литература

1. Неведров, А. В. Химия природных энергоносителей : учебное пособие / А. В. Неведров, Е. В. Васильева, А. В. Папин. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2019. — 165 с. — ISBN 978-5-00137-054-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/122219>.
2. Abdelhadi N.A.R., Abdelhadi M. Characterization and utilization of oil shale ash mixed with granitic and marble wastes to produce lightweight bricks // Oil Shale. 2018. Vol.35. №1. P. 56-69. — URL: [http://vana.kirj.ee/public/oilshale\\_pdf/2018/issue\\_1/Oil\\_Shale-2018-1-56-69.pdf](http://vana.kirj.ee/public/oilshale_pdf/2018/issue_1/Oil_Shale-2018-1-56-69.pdf)