

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химической технологии твердого топлива

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Методические указания к лабораторным занятиям
и самостоятельной работе аспирантов всех форм обучения**

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки 18.06.01 *«Химическая технология»*
специальности: 05.17.07 *«Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»*,
05.17.04 *«Технология органических веществ»*,
в качестве учебного электронного издания
для использования в учебном процессе

Кемерово 2014

Рецензенты:

Папин А. В. – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива.

Черкасова Т. Г. – председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 18.06.01 «Химическая технология»

Неведров Александр Викторович. Химическая технология топлив и органических веществ [Электронный ресурс]: методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе для аспирантов направления подготовки 18.06.01 «Химическая технология» всех форм обучения / А. В. Неведров. – Кемерово: КузГТУ, 2014. – Систем. Требования: Pentium IV, Windows XP/Vista/7 – Загл. с экрана.

Содержит основные теоретические положения дисциплины, основные методы аналитического контроля качества топлива и органических веществ, основные процессы переработки твердых горючих ископаемых. Предназначено для закрепления теоретических знаний, полученных на лекционных занятиях, развития и закрепления практических навыков анализа качества топлива, а также выработке навыков самостоятельной работы, в том числе со специальной литературой.

© КузГТУ, 2014

© Неведров А. В.,
2014

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1	5
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ.....	5
1. Цель работы.....	5
2. Теоретические положения.....	5
3. Содержание работы	7
4. Оборудование.....	7
5. Порядок выполнения работы	8
6. Правила техники безопасности.....	9
7. Обработка результатов.....	10
8. Требования к отчету	10
9. Контрольные вопросы.....	11
Список рекомендуемой литературы	11
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.....	11
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ	
АРОМАТИЧЕСКИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В	
НЕФТЕПРОДУКТАХ	11
1. Цель работы.....	11
2. Теоретические положения	12
3. Содержание работы	15
4. Порядок выполнения работы	16
5. Правила техники безопасности	17
6. Требования к отчету	17
7. Контрольные вопросы.....	18
Список рекомендуемой литературы.....	18
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.....	19
ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ.....	19
1. Цель работы.....	19
2. Теоретические положения	19
3. Содержание работы	30
4. Определение влажности угля прямым методом.....	31
5. Определение влажности угля косвенным методом.....	33
6. Определение зольности углей методом медленного озоления	34
7. Определение зольности углей методом быстрого озоления ...	36
8. Определение выхода летучих веществ	37

9. Правила техники безопасности.....	39
10. Требования к отчету	40
11. Контрольные вопросы	40
Список рекомендуемой литературы	41
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ.....	42
ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ	42
ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ.....	43
Отчет по лабораторной работе.....	43
Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ.....	43
ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ.....	44
СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	45
Основная литература	45
Дополнительная литература	46

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Настоящая работа предназначена для ознакомления студентов с основами метода разделения нефти – разгонкой при атмосферном давлении.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Нефть – это природная дисперсная система жидких углеводородов, в которой растворены газообразные и твердые вещества. В нефти представлены три класса углеводородов: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены) и гибридные – парафино-нафтенно-ароматические. Наряду с углеводородами в нефти присутствуют гетероатомные соединения, содержащие азот, серу, кислород и другие элементы.

Технология ректификации нефти базируется на процессах физического разделения компонентов нефти. Первым этапом работы с нефтью является ее подготовка, заключающаяся в ее стабилизации, обезвоживании и обессоливании. Далее следует ее разделение на фракции. Бензиновую фракцию и светлые дистилляты (керосин, дизельное топливо) выделяют при атмосферном давлении, остаток атмосферной перегонки – мазут – разделяют на фракции (основными являются вакуумный газойль и гудрон) под вакуумом. Полученные продукты могут подвергаться следующим процессам переработки (в зависимости от состава): каталитическому крекингу (основной продукт – вакуумный газойль); каталитическому риформингу (используется для увеличения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных продуктов, в основном аренов); паровой каталитической конверсии; коксованию (тяжелые нефтяные остатки).

Достаточно обстоятельную оценку технологических свойств исследуемой нефти дает разделение ее на следующие десять фракций (таблица 1):

Таблица 1

Основные фракции разделения нефти

Интервал	Фракция
C ₂ -C ₄	газ
C ₅ -79 °C	легкая бензиновая фракция (легкая нефть)
79-121 °C	средняя бензиновая фракция (средняя нефть)
121-191 °C	тяжелая бензиновая фракция (тяжелая нефть)
191-277 °C	керосин
277-343 °C	дистиллятное нефтяное топливо
343-455 °C	легкий вакуумный газойль
455-566 °C	тяжелый вакуумный газойль
>343 °C	атмосферный (широкий) остаток
>566 °C	вакуумный (узкий) остаток

Фракционирование нефти начинается с разгонки для определения истинных температур кипения (ИТК), то есть температур, эквивалентных найденным, в пересчете на атмосферное давление, в дистилляционной колонне эффективностью от 14 до 18 теоретических тарелок, работающей с кратностью орошения 5:1 (ASTM D2892 – метод разгонки нефти в колонне эффективностью 15 теоретических тарелок). На рис. 1 показаны типичные кривые ИТК для тяжелой (удельный вес 22 °API) и легкой (38 °API) нефтей.

Существует множество стандартных методов определения свойств и компонентов описанных выше дистиллятных и остаточных фракций. Неотъемлемой частью анализа является определение объемного и массового выходов фракций. Значение величин выхода фракций критически важно для определения выхода продуктов и расчета материального баланса. Кроме того, оно позволяет аналитикам и технологам получить пригодные для их нужд характеристики фракций.

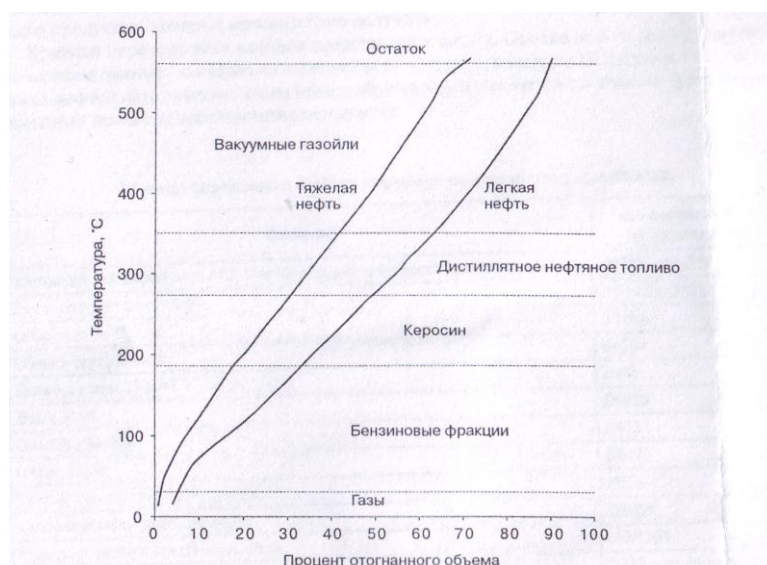


Рис. 1. Кривые распределения ИТК для тяжелой (удельный вес 22 °API) и легкой (38 °API) нефтей

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе проводится простая перегонка при атмосферном давлении нефти или нефтепродуктов.

4. ОБОРУДОВАНИЕ

Лабораторная работа выполняется с использованием стандартного лабораторного оборудования:

- электроплитка;
- установки для перегонки из лабораторного стекла (прибор для разгонки нефти при атмосферном давлении, см. рисунок 2).

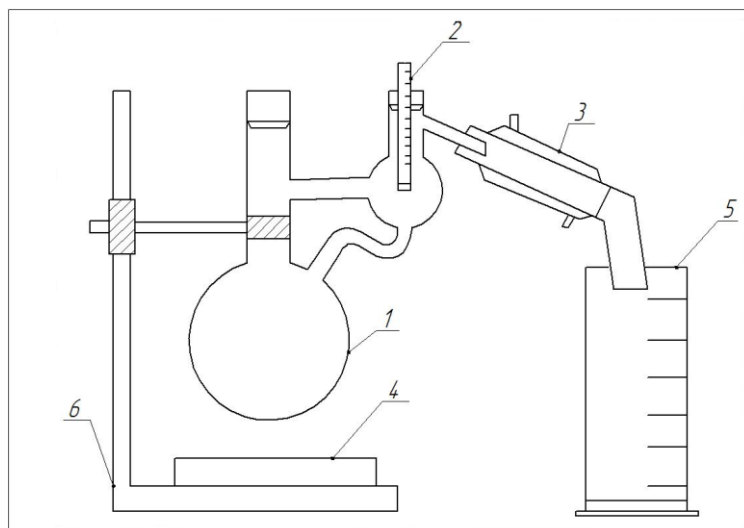


Рис. 2. Прибор для разгонки нефти при атмосферном давлении:
1 – перегонная колба (колба Арбузова); 2 – термометр; 3 –
холодильник; 4 – электроплитка; 5 – мерный цилиндр; 6 –
штатив.

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Сбор лабораторной установки:

1. Сухим мерным цилиндром отмеряется 20 см^3 исследуемой нефти и переливается в колбу 1 через прямое горло, следя за тем, чтобы жидкость не попала в обводное горло.

2. В прямое горло перегонной колбы вставляется пробка, а в обводное – термометр на корковой пробке, как показано на рис. 1.

3. Колба закрепляется над плиткой (колбонагревателем), а ее отводная трубка соединяется корковой пробкой с холодильником. Под нижний конец холодильника ставится мерный цилиндр вместимостью 20 см^3 . На время перегонки отверстие цилиндра вокруг трубки холодильника закрывается ватой или бумажным кольцом.

4. Перегонная колба с отводной трубкой изолируется асбестовой тканью и асбестовым шнуром.

5. После сборки установки в холодильник подается холодная вода, включается электроплитка и начинается разогрев колбы так, чтобы до падения первой капли дистиллята прошло 8-12 мин.

6. Температура в момент падения первой капли условно считается началом перегонки. Перегонка ведется со скоростью 4-5 см³/мин (1-3 капли/мин). При перегонке фиксируется температура падения первой капли и объемы при достижении температур 80 °С, 120 °С, 190 °С и 250 °С. Точность отсчетов при перегонке 0,5 см³ и 1 °С. Результаты опыта сводятся в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты простой перегонки нефти

Температура, °С	Температура падения первой капли (проставляется самостоятельно)	80	120	190	250
Отогнанный объем, см ³	0				
Отогнанный объем, %	0				

7. При достижении конца перегонки выключается обогрев, прибор охлаждается в течение 5 мин. Остаток еще горячей жидкости осторожно сливается из колбы в мерный цилиндр, охлаждается до температуры 20 °С и замеряется его объем. Все фракции объединяются в одной колбе, закрываются пробкой и сдаются лаборанту.

6. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Лабораторная работа выполняется с соблюдением общеизвестных правил техники безопасности со следующим дополнением.

Нефть и нефтепродукты являются огнеопасными жидкостями, а их пары в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси, поэтому их не следует держать в непосредственной близости к источникам открытого огня.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным разгонки построить кривую распределения ИТК, откладывая по оси ординат температуру, а по оси абсцисс объем (содержание) фракций в процентах. Определить процентное

содержание основных фракций нефти, результаты занести в таблицу 3.

Таблица 3

Процентное содержание основных фракций нефти

Фракция	Содержание, %
Легкая бензиновая фракция (легкая нефтя)	
Средняя бензиновая фракция (средняя нефтя)	
Тяжелая бензиновая фракция (тяжелая нефтя)	
Керосин	
Мазут	
Итого	100

8. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет должен содержать:

- краткое изложение теоретических основ применяемого метода исследования;
- этапы работы и условия их выполнения;
- перечень применяемого в работе оборудования, посуды, реактивов и их особенности;
- запись результатов промежуточных и конечных измерений, их размерности, погрешности определения;
- кривую распределения ИТК.

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение нефти и охарактеризуйте ее состав.
2. Назовите основные процессы переработки нефти.
3. Назовите основные фракции переработки нефти.
4. Что такое ИТК и где они применяются.
5. Охарактеризуйте основные этапы работы и условия их выполнения.
6. Охарактеризуйте основные месторождения нефти в РФ и мире.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Дж. Ранд. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и определение. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 664 с.
2. Леффнер Уильям Л. Переработка нефти. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005. – 224 с.
3. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа. – М.: ИД «Форум», 2012. – 336 с.
4. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. – М.: ФОРУМ, 2012. – 400 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Научить студентов определять суммарное содержание ароматических и непредельных углеводородов в нефтепродуктах и закрепить теоретические знания, полученные при изучении дисциплины «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Химический состав нефтепродуктов, полученных при дистилляции нефти, оказывает большое влияние на их эксплуатационно-технические свойства. Поэтому в ряде случаев в технических условиях на моторное топливо и бензины-растворители нормируются показатели, характеризующие химический состав этих продуктов, а именно содержание непредельных и ароматических углеводородов.

Непредельные углеводороды (олефины) с общей формулой C_nH_{2n} для алкенов и C_nH_{2n-2} для диалкенов в нативных нефтях обычно не присутствуют. Они образуются в химических процессах переработки нефти и ее фракций. Жидкие алкены (C_5 - C_{18}) нормального и изостроения входят в состав легких и тяжелых дистиллятов вторичного происхождения.

Все алкены, особенно диалкены, обладают повышенной реакционной способностью в реакциях окисления, алкилирования, полимеризации и др. Присутствие в товарных топливах непредельных углеводородов нежелательно, поскольку они придают топливу химическую нестабильность в условиях хранения и эксплуатации, активно присоединяют кислород, что сопровождается изменением цвета, образованием осадков, полимеров, смол и т. д. В то же время они являются ценным сырьем нефтехимического синтеза в производстве пластмасс, каучуков, моющих средств и т. п.

Ароматические углеводороды содержатся в нефтях в количестве 15-50 % масс. и представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях и производными полициклических аренов в средних топливных и масляных фракциях.

Распределение их по фракциям нефти различно. В легких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракций, как правило, снижается. Нефти средней плотности нафтенного типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

Ароматические углеводороды обладают высокими антидетонационными свойствами, поэтому увеличение их содержания в бензине способствует повышению антидетонационных свойств топлива. С этой целью такие продукты, как алкилбензол, пиролбензол, толуол, бензол, кумол, даже специально добавляют к карбюраторным топливам.

Однако, увеличение содержания ароматических углеводородов, вызывает ухудшение других эксплуатационных свойств бензинов, а именно: повышается температура застывания и помутнения, повышается склонность к нагарообразованию,

увеличивается гигроскопичность бензинов, что может повлечь за собой выпадение кристаллов льда в системе топливоподачи.

Повышенное содержание ароматических углеводородов в реактивных топливах снижает их теплоту сгорания, ухудшает воспламенительные свойства и также способствует нагарообразованию.

По всем этим причинам содержание ароматических углеводородов в бензинах и в реактивных топливах нормируется. К авиационным бензинам прямой разгонки разрешается добавлять толуол и алкилбензол в общей сумме не более 20 %, а к бензинам каталитического крекинга не более 6 %.

В топливах Т-1, Т-2, ТС-1, Т-5 допускается содержание ароматических углеводородов не более 22-25 % масс. Особенно строго контролируется содержание ароматических углеводородов в бензинах-растворителях, так как их присутствие свыше нормы повышает токсичность этих нефтепродуктов.

Все химические методы количественного определения содержания непредельных углеводородов в жидких углеводородных смесях основаны на реакциях присоединения различных веществ к этим углеводородам по месту двойной связи.

В качестве реагентов применяются: серная кислота, оксиды азота, водород, галогены и их производные, и другие вещества. Небольшое отклонение в методике определения существенно влияют на получаемые результаты. Поэтому для получения сопоставимых результатов в различных лабораториях метод определения суммы непредельных и ароматических углеводородов строго регламентирован государственным стандартом.

В последние годы углеводородный состав моторных топлив надежно определяется методом газожидкостной хроматографии. Тем не менее, сохраняет свое значение и некоторые классические химические методы, в частности, используемый в настоящей лабораторной работе. Метод дает ориентировочный результат, но его достоинствами являются доступное оборудование и простые операции по выполнению. Помимо своего аналитического аспекта, метод знакомит еще с технологическим процессом сернокислотной очистки нефтепродуктов.

Сернокислотная очистка является универсальным методом очистки нефти и нефтепродуктов. Технологический режим очистки зависит от ее назначения. Так, для удаления смолистых примесей, повышения качества осветительного керосина, удаления сернистых и азотистых соединений применяют раствор серной кислоты с массовой долей 93 %. Для деароматизации используют олеум или раствор серной кислоты с массовой долей 98 %. Концентрированная серная кислота, олеум взаимодействуют с ароматами с образованием сульфокислот и сульфонов, растворимых в серной кислоте

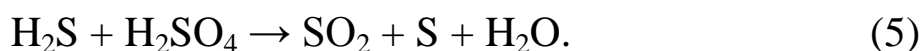


Аналогичные продукты образуются при реакции тиафена с серной кислотой.

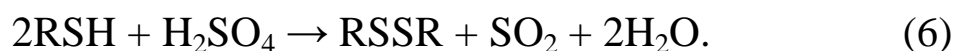
Серная кислота реагирует с олефинами с образованием продуктов присоединения – кислых и средних эфиров:



Сероводород окисляется концентрированной серной кислотой с образованием серы и диоксида серы



Меркаптаны реагируют с серной кислотой с образованием дисульфидов и диоксида серы



Азотистые соединения нефти взаимодействуют с серной кислотой с образованием сульфатов, накапливающихся в кислом гудроне.

Кроме этого, в присутствии серной кислоты (в процессе очистки) протекают побочные реакции: алкилирование ароматов олефинами, дегидрополимеризация. При полимеризации

олефины уплотняются с образованием ди-, три- и тетрамеров, которые растворяются в нефтепродуктах, ухудшая их качество.

Другие продукты взаимодействия углеводородов с серной кислотой накапливаются в виде смолистых веществ в гудроне. Образование такого, не имеющего сбыта, кислотного гудрона является основным недостатком серноокислотного метода очистки нефти, отдельных нефтепродуктов, коксохимического бензола.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Определение содержания непредельных и ароматических углеводородов в нефтепродуктах проводится по методу Каттвинкеля. Этот метод ориентировочный, так как определяет сумму непредельных и ароматических углеводородов, а не точное количество соединений каждого класса. Однако, он нашел широкое применение в лабораторной технике из-за своей простоты. Способ основан на взаимодействии смеси серной кислоты и фосфорного ангидрида с непредельными и ароматическими соединениями.

3.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: концентрированная серная кислота, фосфорный ангидрид, нефтепродукт (смесь гептана с толуолом).

Оборудование: сульфатор.

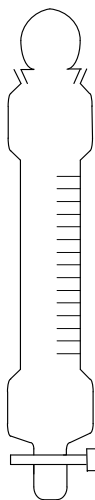


Рис. 1. Сульфатор

Анализ проводится в специальном сульфаторе, который представляет собой градуированную трубку, соединенную двумя шариками (рис. 1). Нижний шарик имеет кран, верхний – притертую пробку. Сульфаторы могут быть различной вместимостью, но всегда сохраняют соотношение, при котором объем нижнего шарика в 3 раза больше объема градуированной части. При отсутствии стандартного сульфатора определение может проводиться в мерном цилиндре вместимостью 50 см³ с притертой пробкой.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

При помощи водоструйного насоса в сульфатор снизу засасывается сульфлирующая смесь (10 см³ серной кислоты и 3 г фосфорного ангидрида), заполняя шарик точно до метки (до градуированной части).

Сверху в сульфатор заливается 10 см³ нефтепродукта (точно по градуированной части). Сульфатор закрывается пробкой и все его содержимое энергично встряхивается в течение 15-20 мин. При этом происходит сильное разогревание, и сульфатор следует охлаждать струей холодной воды. Пробку при этом необходимо придерживать пальцами правой руки. После встряхивания производится полное охлаждение сульфатора и его содержимого. После охлаждения сульфатор ставится в большой цилиндр для отстаивания в течение 30 мин. После отстаивания определяется уменьшение объема бензинового слоя (прозрачного слоя). Полученные результаты заносятся в отчет.

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Лабораторная работа выполняется с соблюдением общеизвестных правил техники безопасности со следующими дополнениями:

— нефтепродукты являются горючими и легко воспламеняющимися жидкостями, поэтому их следует

держат вдали от источников открытого огня и зон высоких температур;

– чтобы сульфидирующая смесь не попала на работающего человека, необходимо крепко придерживать пробку сульфатора рукой и интенсивно охлаждать сульфатор струей холодной воды.

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

– работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;

– работать аккуратно, соблюдать чистоту;

– сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливные емкости;

– бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;

– выполнить работу в описанной последовательности.

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет должен содержать:

– краткое изложение теоретических основ применяемых методов исследования;

– этапы работы и условия их выполнения;

– перечень применяемого в работе оборудования, посуды, реактивов и их особенности;

– запись результатов промежуточных и конечных измерений;

– промежуточные и конечные расчеты.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие классы веществ входят в состав нефти?

2. Назовите принципы, на которых основано разделение нефтепродуктов.

3. Как влияют непредельные и ароматические углеводороды на качество моторных топлив?

4. В чем суть метода определения содержания аренов и непредельных углеводородов в нефтепродуктах?
5. Какие химические реакции могут протекать при сернокислотной очистке нефтепродуктов?
6. Назовите основные месторождения нефти в России и мире.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учеб. пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.
2. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа: учеб. пособие / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. – М.: Форум, 2012. – 400 с.
3. Проскуряков, В. А. Химия нефти и газа: учеб. пособие / В. А. Проскуряков, А. Е. Драбкин. – Л.: Химия, 1981. – 354 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы являются получение студентами практических навыков выполнения технического анализа различных видов твердых топлив и закрепление теоретических знаний, полученных при изучении дисциплины «Химическая технология топлив и органических веществ».

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Технический анализ включает в себя определение содержания влаги, летучих веществ, золы и общей серы и дает первое представление о составе и технических качествах твердого топлива. Этот анализ применяется во всех лабораториях для предварительного исследования угля на предмет его практического использования. Из данных технического анализа можно получить некоторое представление о ряде свойств твердого топлива, от которых зависит его использование для нужд энергетики или в химической промышленности. Большинство показателей закономерно связано с природой, зрелостью и составом топлива.

Влага углей является одним из важнейших параметров технического анализа. Содержание влаги связано с генетическими факторами, условиями торфо- и углеобразования, определяется условиями добычи, хранения и последующей переработки углей.

Вода в угле может находиться в различных состояниях:

- в виде капель;
- пленок (молекул), адсорбированных на поверхности;
- в виде капиллярной влаги;
- входить в состав минеральной части.

В зависимости от форм нахождения влаги, характера исходной пробы, степени ее подсушки, способа определения

различают по ГОСТ-17070 «Угли. Термины и определения» следующие виды влаги:

Общая влага угля – влага, которая выделяется при высушивании угля до постоянной массы при температуре 105-110 °С.

Пластовая влага – общая влага угля в пласте при его естественном залегании. Обычно пласты угля содержат воду в гораздо большем количестве, чем это свойственно природе угля. Поэтому количество пластовой влаги в общем случае не является характерным для угля показателем.

Внешняя влага – часть общей влаги, которая удаляется из угля при доведении его до воздушно-сухого состояния в установленных условиях.

Свободная ($W^{своб}$) влага удаляется стеканием. Кусок угля, добытый из пласта, теряет на воздухе влагу, находящуюся на внешней поверхности куска, так называемую влагу смачивания или свободную влагу. Этот вид влаги вызывает смерзание угля, уменьшает его сыпучесть и затрудняет размол. Свободную влагу определяют как разность между общей влагой и максимальной влагоемкостью.

Связанная (ранее внутренняя) влага удерживается сорбционными и капиллярными силами на поверхности угля.

Поверхностная (ранее избыточная $W^{изб}$) влага – часть свободной влаги и связанной влаги, находящейся на поверхности угля.

Аналитическая влага W^a – количество влаги в пробе угля, доведенной до воздушно-сухого состояния в условии той или иной лаборатории. Этот вид влаги, определяемый по ГОСТ 27314-91, не является постоянным и используют его лишь с целью выполнения пересчетов результатов анализа.

Гигроскопическая влага $W^{гг}$ – адсорбированная углем вода, которая сохраняется в высушенном до воздушно-сухого равновесного состояния угле при определенной температуре (20±5 °С) и влажности (60±2 %), определяется по ГОСТ 8719-70. В отличие от аналитической, гигроскопическая влага – устойчивая характеристика угля, отражающая ее пористую структуру, гидрофильные свойства органических и минеральных компонентов. В ряду метаморфизма эти свойства закономерно

изменяются, что обуславливает и соответствующий характер изменения гигроскопической влаги: от бурых к каменным углям ее количество уменьшается, а затем в области тощих углей и антрацитов повышается за счет роста пористости.

Влага рабочая W_t^r – влага угля, отгружаемого различным потребителям, является суммой гигроскопической (внутренней) и внешней влаги, которая теряется углем при доведении его до воздушно-сухого состояния.

Максимальная влагоемкость W_{max} – количество влаги после удаления избыточной влаги. Этот вид влаги характеризует степень насыщения углей водой в свежедобытом состоянии. Он отражает химическую природу угля, петрографический состав и стадию метаморфизма.

Гидратная вода входит в состав минеральной части углей в виде кристаллогидратов, например, глин (алюмосиликатов) и гипса.

Среди всех видов влаги важное значение с точки зрения классификации углей, характеристики стадии метаморфизма, а также их окисленности имеет влага *гигроскопическая* $W^{ги}$ и *максимальная влагоемкость* W_{max} .

Понятие «влагосодержание» угля объединяет влагу различных видов. Уголь пронизан трещинами, а также всевозможными порами: открытыми и закрытыми. Молекулы воды сорбируются на внешней и внутренней поверхности угля. Различают наиболее прочно удерживаемый мономолекулярный слой и последующие слои молекул воды, связь которых с поверхностью угля ослабевает. Эта адсорбционно связанная вода образует пленку на внешней и внутренней поверхности угля, на стенках пор и трещин. Уголь в пластах насыщается водой в течение всего процесса углефикации, поэтому в куске свежедобытого угля имеются не только открытые, но и закрытые поры (не сообщающиеся с внешней средой) заполнены водой. Влага закрытых пор удаляется только после измельчения угля.

В углях окисленных пластов содержание влаги выше, чем в углях восстановленного типа, за счет повышенного содержания групп кислого характера. Влажность ТГИ имеет большое практическое значение. Отрицательное влияние влаги в большинстве технологических процессов вызывает

необходимость разрабатывать различные методы и создавать аппараты для сушки ТГИ в промышленных условиях.

Выход летучих веществ. Под термином *летучие вещества углей* принято понимать смесь газообразных и парообразных продуктов, которые образуются при их нагревании без доступа воздуха:

- газы – окклюдированные, адсорбированные, неконденсирующиеся продукты разложения органических и минеральных веществ углей;
- жидкие в парообразном состоянии продукты, маслянистые продукты разложения органической массы ТГИ.

Выход летучих веществ из каменных углей определяют согласно ГОСТу 6382-91 нагревом его в течение 7 мин в количестве 1 г в фарфоровом тигле с крышкой, помещенном в муфельную печь, нагретую до температуры 850 ± 25 °С. Выход летучих веществ приводится на сухое состояние угля (V^d) или пересчитывается на сухую беззольную массу (V^{daf}) по результатам определения в аналитической пробе (V^a) по следующим формулам:

$$V^d = V^a \times 100 / (100 - W^a);$$

$$V^{daf} = V^a \times 100 / (100 - (W^a + A^a)).$$

Влияние степени метаморфизма. Общий выход летучих веществ и их состав зависит от природы ТГИ и степени их химической зрелости. Так, торф имеет выход летучих веществ ~70 % на сухую беззольную массу, бурые угли – 45-55 %, каменные угли – 10-45 %, антрациты – 2-10 %. То есть выход летучих веществ уменьшается с увеличением химической зрелости углей. Величина выхода летучих веществ зависит от термостабильности углей и используется для подразделения их на стадии химической зрелости, соответствующие разным маркам каменных углей. Для них установлены следующие пределы изменения показателя выхода летучих веществ (табл.1):

Таблица 1

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС	Т
V^{daf} , %	> 42	44-35	35-27	27-22	18-12	16-8

Выход летучих веществ связан со степенью углефикации, но смешивать это понятие с маркой нельзя. Марка угля основана на его технологических свойствах, а степень углефикации связана с геологическими и физико-химическими условиями формирования данного угля.

Именно выход летучих веществ является показателем структурных особенностей составных частей ископаемых углей. Он указывает на количество термически неустойчивых отщепляющихся при данной температуре атомных групп из макромолекулярной структуры угля.

Влияние минеральных примесей. Для оценки выхода летучих веществ из органической массы угля выход летучих веществ пересчитывают по известной формуле на горючую массу V^{daf} . При этом считается, что полученная величина отвечает выходу летучих веществ из органических компонентов угля V_o . Однако данное приравнивание, т.е. $V^{daf} = V_o$, не является правильным. Дело в том, что минеральные компоненты в условиях повышенных температур претерпевают те или иные химические превращения, протекающие с выделением воды, CO_2 , сернистого газа и других летучих продуктов, изменяющих состав и массу летучих веществ. Вследствие этого выход летучих веществ, пересчитанный на горючую массу, оказывается завышенным по сравнению с выходом летучих из органической части угля. Поэтому с увеличением зольности угля возрастает и погрешность определения выхода летучих веществ.

Выход летучих веществ из минеральных примесей углей колеблется в пределах 8-12 %. Между количеством минеральных примесей (M) и зольностью угля существует следующая зависимость: $M=1,1 A^d$. Исходя из этих данных, получена формула, позволяющая оценить выход летучих веществ из органической массы угля V_o путем введения поправки в выход летучих веществ на горючую массу V^{daf} :

$$V_o = \frac{V^{daf} (100 - A^d) - 10A^d}{100 - 1,1A^d}.$$

Анализ этой формулы показывает, что разность по зольности в 10 % обусловит расхождение между показателями

V^{daf} и V_o , близкое к 1 %. Хотя разница, на первый взгляд, небольшая, но если такие искаженные данные использовать в ГОСТе 25543-88, то можно получить неверную оценку марки угля.

Таким образом, с увеличением зольности углей выход летучих веществ в расчете на сухое беззольное состояние V^{daf} также повышается в сторону от истинного его значения.

Из **петрографических компонентов** каменных углей наибольший выход летучих веществ имеет липтинит (35-75 %), а наименьший – инертинит (10-25 %), витринит имеет промежуточное положение (10-45 %). Выход летучих веществ макрокомпонентов или литотипов уменьшается в ряду: витрен > кларен > дюрен > фюзен. В ряду метаморфизма выход летучих веществ изменяется следующим образом: у липтинита снижается резко, у витринита снижается в меньшей степени, у инертинита это изменение выражено незначительно.

Влияние петрографического состава на выход летучих продуктов можно оценить по формуле:

$$V_{ск} = \frac{V_o}{0,01СК + C(1 - 0,01СК)},$$

где V_o – выход летучих веществ в расчете на органическую массу, %; $СК$ – сумма спекающих компонентов (витринит и липтинит); $V_{ск}$ – выход летучих веществ в спекающих компонентах, %; $C = 0,637$ – коэффициент, равный отношению выхода летучих веществ из отошающих компонентов к значению этого же параметра из спекающих компонентов.

Параметр V_o может быть заменен на V^{daf} , если зольность в угле не превышает 10-13 %. При увеличении количества отошающих компонентов на 10 % V^{daf} понижается на 1-2 %. Причем это повышение почти в два раза выше для малометаморфизованных углей.

Влияние степени восстановленности. С повышением степени восстановленности угля увеличивается выход летучих веществ пропорционально показателю степени восстановленности. Если учесть, что для углей Кузбасса показатель степени восстановленности колеблется в пределах от

0,97 до 1,15 ед., то разница между выходом летучих веществ для менее и более восстановленных углей составит 2-5 %.

Таким образом, **выход летучих веществ** зависит не только от степени метаморфизма углей и петрографического состава, но и от количества минеральных примесей и степени восстановленности углей. Причем наибольшее влияние оказывают первые два фактора. Выход летучих веществ является функций нескольких переменных и его нельзя использовать в качестве единственного показателя степени метаморфизма углей.

Наряду с выходом летучих веществ большое значение имеет количество и характеристика *нелетучего остатка*. Для ТГИ свойства нелетучего остатка дают представление об их спекаемости. Нелетучий остаток может сохранить первоначальный порошкообразный вид пробы. Такой остаток называется порошкообразным, а угли, из которых он получен, - *неспекающимися*. Если в результате нагрева проба превратится в слипшийся остаток, который называется **корольком**, угли называются *спекающимися*. Некоторые каменные угли при нагревании разлагаются с выделением газов, раздувающих королек, и он вспучивается, например, угли марки Ж, КЖ. Установлено, что при тигельных пробах торфа, бурых углей и антрацита образуются неспекающиеся, порошкообразные остатки. Порошкообразные остатки образуются и из длиннопламенных и тощих углей. Остальные марки каменных углей дают тигельные корольки.

Спекаемость петрографических ингредиентов углей можно охарактеризовать по виду тигельных остатков следующим образом: фюзеновые вещества образуют совершенно неспекшийся коксовый остаток; витреновые вещества образуют хорошо спекшийся королек, особенно из углей средней стадии метаморфизма; экзиниты (липтиниты) всегда образуют спекшиеся, сплавленные остатки.

Минеральные компоненты и зольность углей. Горючие ископаемые содержат различные минеральные примеси, которые при термохимических превращениях образуют твердый остаток – золу. *Минеральная масса угля – это масса химических соединений неорганических элементов, входящих в состав угля.* В

состав минеральных веществ входят практически все элементы таблицы Д.И. Менделеева. Содержание и состав этих элементов изменяется в широких пределах. Поэтому их разделяют на два класса:

1. главные минеральные элементы – содержание которых в углях превышает 0,1 % или 1000 г/т. Главными элементами являются С, Н, О, S, N, Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti, Ca.

2. малые (редкие) элементы – содержание которых не превышает 0,1 % или 1000 г/т. Эту группу принято подразделять еще на три подгруппы:

- собственно малые элементы (содержание их в углях колеблется от 1000 до 10 г/т), к которым относятся бор, фтор, фосфор, хлор, иногда титан, ванадий, хром, марганец, никель, медь, цинк, мышьяк, свинец, барий, цирконий;

- редкие элементы (содержание которых чаще всего составляет от 0,1 до 10 г/т угля), к которым относят литий, бериллий, скандий, кобальт, галлий, германий, селен, стронций, бром, рубидий, иттрий, ниобий, молибден, кадмий, олово, сурьму, йод, цезий, лантан, вольфрам, висмут, уран, иттербий;

- ультраредкие элементы (их содержание не превышает 0,1 г/т угля): серебро, золото, индий, рений, ртуть, иридий, платина.

Все минеральные вещества в углях принято разделять на следующие группы:

1. глинистые минералы (иллит, монтморрилонит, каолинит);

2. сульфиды (пирит FeS_2 , марказит, мельниковит, халькопирит CuFeS_2);

3. карбонаты (кальцит, анкерит, сидерит FeCO_3 , доломит CaMgCO_3);

4. сульфаты, встречаются в углях редко (CaSO_4 , барит BaSO_4);

5. фосфаты – сложные соли типа апатита, фосфорита;

6. оксиды и гидроксиды (гепатит Fe_3O_4 , кварц SiO_2 , магнетит, лимонит и др.);

7. силикаты (циркон, ортоклаз, хлорит, биотит);

8. другие соли (галит NaCl , гипс, бишофит, кизерит и др.).

Самой большой группой минеральных компонентов являются глинистые минералы, составляющие от 60 до 80 % от общего количества минеральных примесей в углях.

В соответствии с происхождением минеральных примесей их классифицируют на 4 группы:

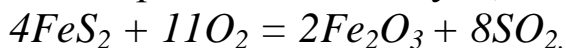
1. минеральные вещества первичных растений;
2. органоминеральные комплексы, образовавшиеся на первой стадии углеобразовательного процесса (принесенные водой и ветром);
3. минералы, отложившиеся на стадии углефикации (например, появившиеся за счет фильтрации через слой почвы);
4. случайные минеральные вещества, которые могут быть внесены в уголь во время его добычи при захвате породы.

При сгорании органическая масса топлива превращается в CO и CO₂, а минеральные вещества претерпевают ряд сложных изменений, которые в большинстве случаев связаны с изменением массы.

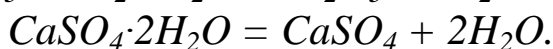
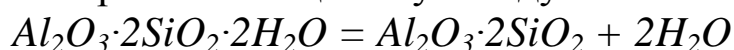
Карбонаты при нагревании выше 900 °C полностью разлагаются с выделением двуокиси углерода:



Пирит, нагреваемый при избытке воздуха, сгорает:

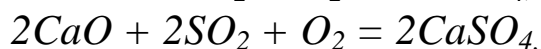
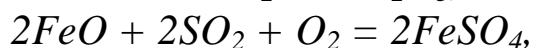
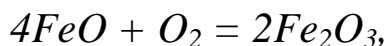


Глинистые вещества, силикаты и гипс теряют кристаллизационную воду:



Некоторые минеральные вещества частично улетучиваются, например, хлориды щелочных металлов, ZnO и др.

При озолении твердого топлива иногда происходят реакции, в результате которых масса минеральных примесей увеличивается:



В результате протекания этих реакций количество и состав золы никогда не идентичны содержащимся в них минеральным примесям.

О содержании минеральных веществ в угле судят **по золе** – остатке, остающемся после сжигания массы угля при свободном доступе кислорода и представляющем продукт полного окисления и термических превращений минеральных компонентов угля. По определению ***зола углей – это несгоревший неорганический остаток после полного сгорания угля.***

Зольность углей определяют сжиганием навески (1 г) в муфельной печи при 800-825 °С. Обычно зольность аналитической пробы угля A^a пересчитывают на сухую массу A^d по формуле

$$A^d = (A^a \cdot 100) / (100 - W^a).$$

Зольность углей зависит от состава исходного растительного материала, условий их накопления и первичного превращения, а также от горно-геологических условий формирования угольных пластов. Зольность может формироваться под влиянием факторов, действующих на разных стадиях его образования. В соответствии с этим различают зольность:

- *внутреннюю*, связанную с содержанием в первичном материале золообразующих элементов (в основном щелочных металлов);
- *внешнюю первичную*, обусловленную накоплением в торфянике растворимых солей из подстилающей почвы, внесением минеральных примесей грунтовыми водами и ветром;
- *внешнюю вторичную*, обусловленную проникновением минеральных веществ в пласты органических накоплений при погружении торфяника в недра земли и на дальнейших стадиях их генезиса;
- *случайную*, связанную с добычей ТГИ, особенно в условиях применения механизации, за счет вовлечения в товарный продукт боковой породы из кровли, почвы и природных прослоек.

Количество и состав минеральных примесей мало зависит от стадии углеобразования. Петрографические компоненты по содержанию золы отличаются существенным образом: зольность витренов – 0,4-2 %, фюзенов – 3-10 %, липтинита – 0,5-2,0 %.

Все минеральные вещества являются неравноценными в отношении к обогатимости углей. Минеральные вещества, находящиеся в пластах в виде прослоек, значительно легче удаляются при обогащении, чем минеральные вещества, входящие в состав угля. Минеральные вещества принято рассматривать как балласт, снижающий содержание органической массы в углях. Он приводит к увеличению транспортных расходов; высокая зольность снижает теплоту сгорания, затрачивается расход тепла на разогрев, термическое разложение и ошлаковывание минеральных компонентов, повышаются затраты на удаление золы и шлаков. Высокая зольность ТГИ при использовании его в качестве топлива снижает показатели работы энергетических установок.

При использовании углей для коксования практически вся зола остается в коксе, поэтому зольность в коксе всегда выше, чем зольность шихты. Поэтому для производства кокса используются угли с зольностью 7-10 %. Высокая зольность ухудшает качество кокса и показатели работы доменных печей: увеличивается расход кокса на 1 т производимого чугуна и снижается их производительность.

Для уменьшения содержания минеральных примесей в углях их подвергают обогащению различными методами: гравитационными, флотационными, используют масляную агломерацию, а также путем обеззоливания химическими реагентами. В результате получают угольный концентрат, промежуточный продукт и отходы, т.е. в основном минеральную часть.

Состав золы. В составе золы определяют 8-10 основных компонентов – оксиды кремния, алюминия, железа, магния, марганца, фосфора, калия, натрия, титана и серы. Остальная часть золы (менее 1 %) приходится на долю малых элементов (микроэлементов).

Примерный химический состав золы углей Кузбасса разного химического возраста представлен в табл. 2.

Таблица 2

Марка угля	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
Д	48,2	21,3	9,9	7,9	2,5	3,9	0,7	0,4
Ж	51,7	20,3	7,8	8,3	2,8	4,9	0,6	-
Т	55,1	24,8	9,3	4,0	1,3	1,8	0,3	0,8

С составом золы тесным образом связана важная характеристика – температура плавления золы. Этот параметр так же, как и состав золы, необходим для решения вопросов, связанных с технологией сжигания углей, способами удаления золы и т.д.

С увеличением в составе золы углей содержания кислотных оксидов кремния и алюминия возрастает и температура плавления. Щелочные оксиды кальция, магния и железа, наоборот, уменьшают температуру плавления. То есть, чем выше соотношение

$$K_{nl} = (SiO_2 + Al_2O_3)/(FeO + Fe_2O_3 + CaO + MgO),$$

тем быстрее плавится зола.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Технический анализ твердых топлив включает определение влажности, зольности, выхода летучих веществ и характера твердого нелетучего остатка.

Определение влажности углей производится прямым ксилольным методом и косвенным методом – по убыли в массе навески топлива после ее высушивания. Зольность определяется методами медленного и быстрого озоления навески угля в муфельной печи при температуре 800±25 °С. Определение выхода летучих веществ заключается в нагревании навески угля без доступа воздуха при 850±25 °С и оценке количества выделившихся летучих продуктов. По виду образующегося коксового остатка, полученного при определении выхода летучих веществ, визуально определяют спекаемость угля.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ УГЛЯ ПРЯМЫМ МЕТОДОМ

4.1. Описание оборудования

Анализ угля производится в приборе Дина и Старка (рис. 1), который состоит из круглодонной колбы 1 емкостью 500 мл, обратного холодильника 2 и градуированного приемника 3. Для нагрева колбы используется песочная баня или колбонагреватель с закрытой спиралью.

Применяемые реактивы: ксилол или толуол, насыщенный раствор хлорида натрия.

4.2. Порядок работы

Для определения влажности торфа и бурых углей в колбу прибора Дина и Старка помещают навеску топлива массой 10 г и заливают 50 мл ксилола или толуола, а в приемник наливают 1-2 мл насыщенного раствора поваренной соли. Для каменных углей навеску топлива повышают до 50 г. Колбу соединяют с приемником и обратным холодильником, включают подачу воды в холодильник и нагревают колбу на песочной бане или колбонагревателе до интенсивного кипения. Пары ксилола вместе с парами воды поступают в обратный холодильник, конденсируются и стекают в приемник. Вода, имеющая большую плотность, собирается в нижней части приемника, а избыток ксилола стекает в колбу. Смесь в колбе кипятят до тех пор, пока конденсирующийся в холодильнике ксилол не станет прозрачным, а объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Если на стенках трубки холодильника задерживаются капли воды, то их переводят в приемник конденсирующимся ксилолом путем увеличения интенсивности кипения содержимого колбы. После полного охлаждения жидкости в приемнике количество воды в топливе определяют по объему нижнего водного слоя за вычетом налитого раствора хлорида натрия. Отсчет производят с точностью до 0,2 мл.

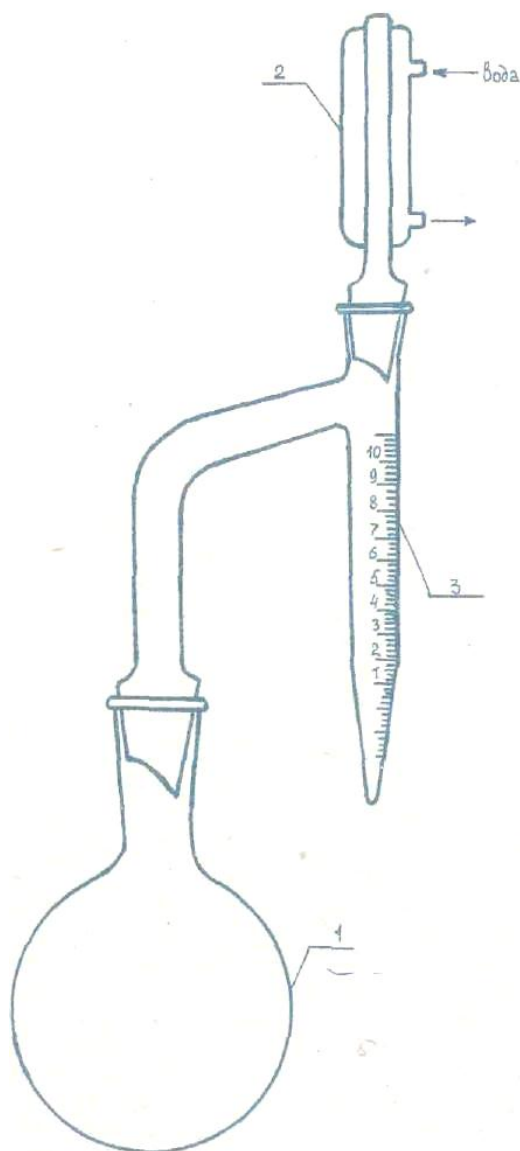


Рис. 1. Прибор Дина и Старка

4.3. Обработка результатов

Содержание воды в угле (W^a , %) вычисляют по формуле:

$$W^a = (b/a) \times 100,$$

где a – навеска угля, г; b – количество воды, мл (г).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ УГЛЯ КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ

5.1. Описание оборудования

Сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, термометр с пределом изменения температуры от 0 до 150 °С и ценой деления шкалы 1 °С, весы аналитические, эксикатор с гранулированным хлоридом кальция, стеклянные стаканчики с крышками или алюминиевые бюксы, щипцы тигельные.

5.2. Порядок работы

В предварительно высушенные и взвешенные с крышкой бюксы и с навеской угля помещают в предварительно нагретый до 102-105 °С сушильный шкаф. Бурые угли и антрациты сушат 2 ч, а остальные виды твердых горючих ископаемых (кроме торфа) – 1 ч. Затем бюксы с углем закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. В дальнейшем проводят контрольные просушивания продолжительность 30 мин каждое до тех пор, пока убыль массы не будет меньше 0,001 г угля. При увеличении массы для расчетов принимают результаты предпоследнего взвешивания.

Влажность аналитической пробы угля является исходной величиной при перерасчете его анализов на сухое состояние. Поэтому, если для других видов анализа берется проба, простоявшая более 7 дней после определения её влажности, это определение следует повторить.

5.3. Обработка результатов

Расчет влажности аналитической пробы угля (W^a , %) производят по формуле:

$$W^a = (a - b)/a \times 100,$$

где a – навеска угля, г; b – масса высушенного угля, г.

Результаты рассчитывают с точностью до 0,01 %.

Допустимые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать 0,2 %.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ УГЛЕЙ МЕТОДОМ МЕДЛЕННОГО ОЗОЛЕНИЯ

6.1. Описание оборудования

Муфельная печь с электрическим обогревом и терморегулятором, термопара с гальванометром, лодочки фарфоровые, эксикатор, весы аналитические, щипцы тигельные, подставка для лодочек.

6.2. Порядок работы

Зольность углей определяют в муфеле с устойчивой температурой нагревания 800 ± 25 °С. Озоление производится в фарфоровых лодочках размером 25х3 или 36х47 мм. Фарфоровые лодочки должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы и храниться в эксикаторах. Перед взятием навесок углей масса лодочек проверяется. Зольность определяют в пробе угля аналитического измельчения.

Пробу угля тщательно перемешивают в банке и в предварительно взвешенные лодочки отбирают навески по $1 \pm 0,1$ г на разной глубине двух-трех мест. Затем лодочки устанавливают на подставке в холодный или нагретый до температуры не более 300 °С муфель. Лодочки устанавливают так, чтобы они находились в зоне устойчивой температуры (эту зону предварительно определяют при полном накале муфеля). Закрывают дверцу муфеля и нагревают его до температуры 800 ± 25 °С в течение 1-1,5 ч. При этой температуре навески прокаливают в течение 1 ч. После этого, лодочки с золой вынимают из муфеля, охлаждают сначала на воздухе в течение 5 мин, а затем до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Затем производят контрольные получасовые прокаливания до тех пор, пока убыль массы не составит менее 0,001 г. Тогда испытание заканчивают и для расчета принимают результаты последнего взвешивания. В случае увеличения массы

зольного остатка для расчета принимают результаты предпоследнего взвешивания.

6.3. Обработка результатов

Зольность аналитической пробы угля (A^a , %) вычисляют по формуле:

$$A^a = (b / a) \times 100,$$

где a – навеска угля, г; b – масса зольного остатка, г.

Пересчет зольности на сухую массу угля (A^d , %) производят по формуле:

$$A^d = A \times 100 / (100 - W^a),$$

где W^a – содержание влаги в испытываемой аналитической пробе, %. Вычисление зольности угля, а также пересчет результатов на сухую массу угля производят с точностью до 0,01 %. Окончательные результаты округляют до десятых долей процента.

Зольность угля в каждой пробе определяют параллельно в двух навесках. При получении результатов с большим расхождением производят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов (в пределах допустимых расхождений). Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями зольности A^a для одной и той же аналитической пробы угля не должны превышать, %:

для угля с зольностью до 12 % – 0,2,

для угля с зольностью от 12 до 25 % – 0,3,

для угля с зольностью свыше 25 % – 0,5.

Если результат третьего, определения находится в пределах допустимых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих, тогда принимают средний из трех определений результат.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ УГЛЕЙ МЕТОДОМ БЫСТРОГО ОЗОЛЕНИЯ

7.1. Описание оборудования

При быстром озолении используется то же оборудование и материалы, что и при определении зольности методом медленного озоления (п. 6.1.)

7.2. Порядок работы

Лодочки с навесками угля $1 \pm 0,1$ г устанавливают на подставке в три-четыре ряда по всей ширине рабочего пространства муфеля. После нагревания муфеля до температуры 850 ± 25 °С открывают дверцу и ставят на нее подставку с лодочками. В таком положении лодочки выдерживают 10 мин, затем постепенно со скоростью 10 мм в 1 мин подставку продвигают внутрь муфеля. Дверцу муфеля закрывают и при температуре 800 ± 25 °С выдерживают в зоне устойчивой температуры в случае каменных углей и антрацитов 1,5 ч, а бурых углей и горючих сланцев – 1 ч. После этого лодочки с подставкой вынимают из муфеля, охлаждают 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Затем производят контрольные прокаливания продолжительностью 15 мин до тех пор, пока убыль массы составит менее 0,001 г.

7.3. Обработка результатов

Расчет зольности производится по методике, описанной в п. 6.3.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

8.1. Описание оборудования

При проведении анализа используются оборудование и материалы, перечисленные в п. 6.1, только вместо лодочек используются фарфоровые тигли с притертыми крышками.

8.2. Порядок работы

Выход летучих веществ определяют в фарфоровых тиглях высотой 40-44 мм с верхним диаметром 32-36 мм. Тигель снабжается притертой крышкой. Крышку притирают при помощи влажного корундового порошка до образования на внутренней поверхности крышки желобка глубиной около 1 мм,

Навеску аналитической пробы топлива массой $1 \pm 0,01$ г берут в предварительно прокаленном тигле. Взвешивание тиглей производят вместе с крышками. Торф, бурые и длиннопламенные угли предварительно уплотняют во избежание механического уноса частиц при бурном выделении летучих веществ и влаги.

Тигли на специальной подставке помещают в предварительно разогретый муфель в зону устойчивой температуры 850 ± 25 °С и закрывают дверцу муфеля. Колебания температуры в печи, контролируемые термопарой, должны закончиться в первые три минуты. Если в последующие три минуты температура в муфеле будет выходить за пределы 850 ± 25 °С, анализ повторяют. По истечении 7 мин вынимают тигли на подставке из печи, охлаждают их на воздухе не более 5 мин, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Наличие черного сажистого налета на внешней поверхности вынутого из печи тигля указывает на недостаток воздуха в печи. Опыт в этом случае бракуется. После взвешивания визуально определяют спекаемость угля. С этой целью коксовый остаток в тигле, или иначе коксовый королек, описывают, пользуясь следующей терминологией:

- порошкообразный – неспекающийся;
- слипшийся (при легком надавливании пальцем королек рассыпается в порошок);
- слабоспекшийся (при легком надавливании пальцем королек раскалывается на отдельные кусочки с характерным хрустом);
- спекшийся, несплавленный (для раскалывания королька на отдельные кусочки необходимо приложить усилие);
- спекшийся, сплавленный, невспученный (королек представляет собой плотную лепешку с серебристым металлическим блеском поверхности);

- спекшийся, сплавленный, вспученный (с серебристым металлическим блеском поверхности, высота королька не менее 15 мм, разлом имеет ноздреватый пузырчатый вид);

- спекшийся, сплавленный, сильно вспученный (с серебристым металлическим блеском поверхности, высота королька более 15 мм: при разломе обнаруживаются значительные пустоты).

8.3. Обработка результатов

Выход летучих веществ по отношению к массе аналитической пробы угля (V^a , %) определяют по формуле

$$V^a = (b/a) \times 100 - W^a,$$

где a – навеска угля, г; b – убыль массы угля, г; W^a – влажность аналитической пробы, %.

Выход летучих веществ в пересчете на сухую (V^d , %) и сухую беззольную (V^{daf} , %) массы определяют по формулам:

$$V^d = V^a \times 100 / (100 - W^a);$$

$$V^{daf} = V^a \times 100 / (100 - (W^a + A^a)).$$

где A^a – зольность аналитической пробы, %.

Вычисление результатов производится с точностью до 0,01 %. Окончательный результат – средний из результатов определений в двух параллельных навесках – округляют до 0,1 %. Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями выхода летучих веществ составляют:

- для топлив с выходом летучих веществ менее 45 % – 0,5 %;
- для топлив с выходом летучих веществ более 45 % – 1,0 %.

9. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При определении влажности прямым методом используются ксилол или толуол, которые относятся к классу легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ). Поэтому при выполнении анализа должны соблюдаться все правила работы с ЛВЖ.

ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

- производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа;
- выливать отходы ЛВЖ в канализацию;
- производить любые работы с ЛВЖ, не связанные с их нагреванием, при включенных электрических приборах и других потенциальных источниках зажигания;
- использовать для нагрева электроплитки с открытой спиралью;
- включать нагрев песочной бани до пуска воды в рубашку холодильников;
- производить разборку установки до полного ее охлаждения;
- оставлять установку без присмотра.

При определении других показателей технического анализа используются сушильный шкаф, муфельная печь, которые являются опасными с точки зрения поражения электрическим током и получения термических ожогов. Поэтому при выполнении анализа необходимо следить за исправностью заземления, вилок, розеток, соединительных проводов, выключателей. При обнаружении какой-либо неисправности электрооборудования необходимо немедленно его обесточить и сообщить преподавателю или лаборанту об обнаруженных недостатках.

При установке и удалении бюксов, лодочек, тиглей из сушильного шкафа или муфеля использовать специальные тигельные щипцы.

Запрещается применять для этой цели полотенца, тряпки, бумагу и тем более брать голыми руками горячие бюксы, лодочки и ставить холодные лодочки, тигли в нагретый муфель.

10. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Материалы лабораторной работы оформляются в рабочем журнале с указанием фамилии и группы.

Рабочий журнал должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ примененных методов анализа;
- этапы работы и условия их выполнения;
- четкую запись результатов промежуточных и конечных

измерений;

– промежуточные и конечные расчеты;

– основные выводы.

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

11. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назначение и задачи технического анализа углей.
2. Виды влаги в углях и методы ее определения.
3. Минеральные компоненты и зола, классификация. Изменение состава минеральных веществ при сжигании и нагреве углей без доступа воздуха.
4. Изменение выхода летучих веществ в зависимости от стадии метаморфизма, петрографического и минерального составов, степени восстановленности углей.
5. Промышленные, генетические и промышленно-генетические классификации углей. Значение показателей технического анализа в различных видах классификаций.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушенко, Н. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – Киев: Вита школа, 1980. – 255 с.
2. Аронов, С. Г. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. – 371 с.
3. Камнева, А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых: учеб. для вузов / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 287с.
4. Гюльмалиев А. М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей. / А. М. Гюльмалиев. – М., 2007. – 149 с.
5. Арцер А. С. Угли Кузбасса: Происхождение, качество, использование. Книга 2. / А. С. Арцер, С. И. Протасов. – Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т, 1999. –168 с.

6. Журналы «Химия твердого топлива» и «Кокс и химия».

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

Самостоятельная работа студентов включает в себя выполнение домашних заданий, подготовку к лабораторным работам и оформление отчетов по ним.

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

Подготовка домашнего задания проверяется при проверке отчетов к лабораторным работам.

Д31: Самостоятельное изучение вопросов: теории происхождения природного газа, вредные примеси природного газа и их влияние на технологические процессы.

Д32: Самостоятельное изучение вопросов: методы осушки природного газа, получение серы по методу Клауса.

Д33: Самостоятельное изучение вопросов: влияние влаги на качество нефтепродуктов; методы определения содержания влаги в нефтепродуктах; методы обезвоживания нефти; групповой состав нефти; влияние химического состава нефти на качество нефтепродуктов; октановое и цетановое число топлив.

Д34: Самостоятельное изучение вопросов: теории происхождения нефти, кислотность нефтепродуктов, методы обессоливания нефти.

Д35: Самостоятельное изучение вопросов: факторы, влияющие на температуру замерзания нефтепродуктов; влияние парафинов на качество нефтепродуктов; отличие зимнего автомобильного топлива от летнего.

Д36: Самостоятельное изучение вопросов: методы дилатометрического исследования углей; взаимосвязь дилатометрических показателей и спекаемости углей.

Д37: Самостоятельное изучение вопросов: состав синтез-газа, технологические условия процессов газификации твердого топлива и синтеза Фишера-Тропша.

Д38: Самостоятельное изучение вопросов: технология извлечения битумов и гуминовых кислот из углей, методы активирования углей.

ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ

Подготовка к лабораторной работе и оформление отчета Л_{зп} производится для проведения текущего контроля знаний ТК по выполненной лабораторной работе. Текущий контроль проводится в виде устной защиты лабораторной работы. Студенты готовятся к устной защите по литературным источникам и лекциям.

Отчет по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе должен содержать наименование, цель, основные теоретические положения, экспериментальные данные, обработку результатов, выводы.

Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ

Лабораторная работа № 1

1. Какими физическими и химическими свойствами обладает нефть?
2. Какие существуют основные процессы переработки нефти?
3. Какие фракции нефти получают при ее первичной переработке?
4. Что такое ИТК? Где они применяются?
5. Охарактеризуйте основные месторождения нефти в РФ и мире.

Лабораторная работа № 2

1. Какие классы веществ входят в состав нефти?
2. Назовите принципы, на которых основано разделение нефтепродуктов.

3. Как влияют непредельные и ароматические углеводороды на качество моторных топлив?
4. В чем суть метода определения содержания аренов и непредельных углеводородов в нефтепродуктах?
5. Какие химические реакции могут протекать при сернокислотной очистке нефтепродуктов?
6. Назовите основные месторождения нефти в России и мире.

Лабораторная работа № 3

1. Виды влаги в углях. Влияние влаги на качество топлива и технологические процессы его переработки.
2. Какие минеральные компоненты содержатся в углях?
3. Что такое зольность топлива и как она определяется?
4. Назначение технического анализа топлива.

Вопросы к зачету

1. Состав и свойства природных и попутных газов.
2. Состав и свойства газов переработки горючих ископаемых, смолы и др.
3. Теории происхождения природного газа.
4. Область применения природного и попутного газа.
5. Методы осушки природных газов.
6. Влияние влаги на качество природного газа.
7. Методы очистки природного газа от сероводорода?
8. Получение сыры и другой товарной продукции и природного газа.
9. Состав нефти.
10. Методы подготовки нефти к переработке и разделению на фракции.
11. Теории происхождения нефтей.
12. Атмосферная перегонка нефти.
13. Атмосферно-вакуумная перегонка нефти.
14. Депарафинизация нефтей и нефтепродуктов.
15. Термический крекинг нефтепродуктов.
16. Коксование нефтяных остатков.
17. Каталитические процессы в нефтефизии.

18. Риформинг нефтепродуктов.
19. Гидроочистка и гидрообессеривание дистиллятов.
20. Гидрокрекинг нефтепродуктов.
21. Виды твердых горючих ископаемых, их состав и свойства.
22. Область применения твердых горючих ископаемых.
23. Процессы газификации твердых топлив.
24. Продукты газификации и область их применения.
25. Энергохимическая переработка твердых горючих ископаемых.
26. Технологические процессы получения битумов и гуминовых кислот из твердых горючих ископаемых.
27. Пористые углеродные адсорбенты. Их свойства, область применения и способы получения.

СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Школлер, М.Б. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив: учеб. пособие / М. Б. Школлер, С. Н. Дьяков, С. П. Субботин. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2012. – 287 с.
<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=140435&sr=1>
2. Шендрик, Т. Г. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов: учеб. пособие / Т. Г. Шендрик, Н. В. Чесноков, В. И. Шарыпов, А. М. Осипов. – Новосибирск: СО РАН, 2012. – 212 с.
<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=228850&sr=1>
3. Крутский, Ю. Л. Производство углеграфитовых материалов: учеб. пособие / Ю. Л. Крутский. – Новосибирск: НГТУ, 2012. – 116 с.
<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=228850&sr=1>

Дополнительная литература

4. Трясунов, Б. Г. Технология коксования и оборудование коксовых батарей. Ч. 2. Улавливание химических продуктов коксования: учебное пособие / Б. Г. Трясунов. – ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т.Ф. Горбачева». – Кемерово, 2012. – 182 с.
<http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90851&type=utchposob:common>

5. Гребенюк, А. Ф. Расчеты процессов коксового производства: пособие по проектированию / А. Ф. Гребенюк, А. И. Збыковский. – Донецк: Норд-Пресс, 2008. – 322 с.
6. Филоненко, Ю. А. Введение в химическую технологию природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. пособие / Ю. Я. Филоненко, А. А. Кауфман, В. Ю. Филоненко. – Липецк: ЛЭГИ, 2008. – 82 с.
7. Ахметов, С. А. Технология переработки нефти, газа, и твердых горючих ископаемых: учебное пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.
8. Кауфман, А. А. Технология коксохимического производства: учеб. пособие для вузов / А. А. Кауфман, Г. Д. Харлампович. – Екатеринбург: ВУХИН-НКА, 2005. – 288 с.
9. Брюхов, О. Н. Природные и искусственные газы: учебное пособие / О. Н. Брюхов, В. А. Жила. – М.: Академия, 2004. – 208 с.
10. Катылов, А. В. Переработка твердого топлива: учеб. пособие для вузов / А. В. Катылов, А. И. Кобыков. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.
11. Макаров, Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых: учебник для вузов / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
12. Лейбович, Р. Е. Технология коксохимического производства: учебник для вузов / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – М.: Металлургия, 1982. – 359 с.
13. Коляндра, Л. К. Улавливание и переработка химических продуктов коксования: учебник для вузов / Л. К. Коляндра. – М.: Металлургиздат, 1962. – 468 с.