

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

Составитель
А. В. Папин

СТРУКТУРА УГЛЕЙ

Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе

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:

Неведров 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»

Папин Андрей Владимирович

Структура углей. [Электронный ресурс]: методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе для аспирантов направления подготовки 18.06.01 «Химическая технология» всех форм обучения / сост. А. В. Папин. – Кемерово: КузГТУ, 2014. – Систем. требования: Pentium IV, Windows XP/Vista/7. – Загл. с экрана.

Предназначено для формирования у аспирантов углубленных профессиональных знаний о строении углей, различных подходах к изучению структуры углей и формирование знаний у аспиранта о многообразии структурных моделей угля.

Разработано с целью закрепления теоретических знаний, полученных на лекционных занятиях, развития и закрепления практических навыков анализа качества твердого топлива, а также выработке навыков самостоятельной работы, в том числе со специальной литературой.

© КузГТУ, 2014

© Папин А. В.,
составление, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ПЕТРОГРАФИЯ УГЛЕЙ	5
1. Цель работы.....	5
2. Теоретические положения	5
3. Отбор проб	11
4. Обработка результатов.....	11
5. Подготовка и анализ	12
6. Проведение анализа.....	14
7. Обработка результатов.....	15
8. Техника безопасности	18
9. Контрольные вопросы	19
<u>Список рекомендуемой литературы</u>	19

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ	20
1. Цель работы.....	20
2. Теоретические положения	20
3. Оборудование и реактивы	22
4. Ход работы	23
5. Техника безопасности	24
6. Контрольные вопросы.....	25
<u>Список рекомендуемой литературы</u>	25

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ	26
1. Цель работы.....	26
2. Теоретические положения	26
3. Определение массовой доли общей серы по методу Эшка	31
4. Определение содержания общей серы ускоренным методом..	34
5. Правила техники безопасности	36
6. Требования к отчету	37
7. Контрольные вопросы.....	37
<u>Список рекомендуемой литературы</u>	37

<u>САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ</u>	38
Домашние задания.....	38
Подготовка к лабораторным работам и оформление отчетов.	39
Отчет по лабораторной работе.....	39
Вопросы к экзамену.....	39
<u>СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУ-</u> <u>РЫ</u>	41

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ПЕТРОГРАФИЯ УГЛЕЙ

(составитель д.х.н., профессор Трясунов Б. Г.)

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Углепетрография используется для решения различных теоретических и прикладных задач: определения условий образования угольного вещества и формирования угольных пластов; определения характера превращений растительных остатков с последующей оценкой возраста углей; идентификации угольных пластов; установления природы твердых горючих ископаемых; выяснения степени метаморфизма и стадии химической зрелости; количественного определения органических составных частей; оценки характера распределения минеральных включений и их количественного определения.

С помощью петрографии можно полно и правильно охарактеризовать природу, состав и свойства различных твердых горючих ископаемых и тем самым определить наиболее рациональные пути их использования. Петрографический анализ углей является неотъемлемой частью как химического, так и технологического исследования углей.

Работа предназначена для выработки у студентов навыков подготовки и проведения петрографического анализа углей с последующей оценкой пригодности исследуемых образцов углей для технологического использования.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Петрография (от греческого слова "петра" – камень, "графо" – описываю) – наука, описывающая камни, а петрография углей – раздел геологии, изучающий свойства углей как горной породы. К настоящему времени сформировалась самостоятельная дисциплина – петрология углей. Петрология углей – наука о микрокомпонентах, ингредиентах, петрографических типах углей, их

составе, химических и физических свойствах, происхождении, текстурных и структурных особенностях.

В петрологии углей угли изучают невооруженным глазом и под микроскопом в проходящем, отраженном и ультрафиолетовом свете, используется масляная иммерсия.

Микроскопически различимые полосы (по системе Стопс-Геерлен) гумусового угля получили название литотипов. Различают следующие литотипы угля: витрен, кларен, дюрен, фюзен.

При макроскопическом изучении углей выделяют (в основном по блеску) макротипы или литотипы, а также их разновидности по структурно-текстурным признакам. Для этого используют форму, размер и характер чередования отдельных линз и слоев угля, отличающихся по блеску, трещиноватости и рельефу поверхности излома.

К отдельному литотипу относят слои угля мощностью не менее 20 мм. По степени блеска угли обычно подразделяются на четыре группы: блестящие, полублестящие, полуматовые и матовые. При особо детальных исследованиях нередко выделяются и переходящие разновидности. Например, блестящие, близкие к полублестящим, полублестящие переходные к полуматовым и т.п. Кроме упомянутых разновидностей, в качестве отдельных составляющих в углях при макроскопическом исследовании отмечают линзы витрена и фюзена, которые достаточно однородны по составу, имеют мощность от долей миллиметра до 5-10 мм, и входят в качестве составной части в основные литотипы. Только в отдельных случаях они слагают прослойки мощностью более 20 мм.

Витрен является наиболее блестящей стеклообразной разновидностью угля, а фюзен – матовый, нередко похожий на древесный уголь. Как правило, по плоскости наложения в линзах фюзена заметен шелковистый блеск и волокнистое сложение.

При определении принадлежности угля к тому или иному литотипу принимают во внимание степень его метаморфизма, так как при увеличении последнего блеск угля непрерывно возрастает. Один и тот же литотип на стадии бурых, каменных и антрацитовых углей характеризуется весьма различным блеском. В связи с этим блеск образца угля, а следовательно, и принадлежность к определённому литотипу устанавливают путем сравнения с бле-

ском заключенных в нем слойков и линз витрена, как было указано выше, его наиболее однородной и блестящей разновидности. Если суммарный блеск угля мало отличается от блеска витрена, то такой уголь относится к блестящему литотипу. Матовый же литотип по блеску приближается к фюзену.

Поэтому при макроскопическом петрографическом исследовании углей в первую очередь выявляют в них витрен и фюзен. Полублестящий и полуматовый литотипы угля по блеску занимают промежуточное положение между блестящим литотипом и матовым.

В шахтных условиях при недостаточной освещенности, где точное определение литотипа в пластах угля является затруднительным, производят предварительную разбивку угольных пластов на условные составляющие. При этом используют, кроме блеска, интенсивность развития трещин, особенности излома угля и его прочность. Определяют мощность всех выделенных разновидностей угля и отбирают из них представительные образцы. Окончательное заключение о принадлежности той или другой разновидности к тому или другому литотипу и его детальная характеристика по структурно-текстурным признакам производится на поверхности при хорошем дневном освещении.

В результате составляют детальные петрографические колонки угольного пласта.

В западной и в российской специальной углепетрографической литературе для обозначения литотипов угля нередко применяются термины, такие как кларен, дюрен, дюрено-кларен и кларено-дюрен. При незначительном содержании минеральных примесей в угле эти термины можно рассматривать как соответствующие синонимы литотипам, выделяемым по блеску (табл. 1).

Выделенные литотипы угля существенно различаются по трещиноватости, что связано с их неодинаковой хрупкостью. По условиям образования в углях выделяют три типа трещин. Наибольшая трещиноватость свойственна витрену и блестящему литотипу угля (кларену).

Микрокомпоненты – различимые под микроскопом элементарные органические составляющие угля, гомогенные по веществу, имеющие характерные оптические признаки (цвет, рельеф,

отражательная способность, показатель преломления и др.). Синонимом термина микрокомпоненты углей является мацерал.

Физическую, химическую и технологическую оценку углей ведут не по количеству литотипов, входящих в их состав, а по мацералам или группам мацералов. Все мацералы делятся на три группы (по системе Стопс-Геерлен): витринит, экзинит (или липтинит), инертинит.

Витринит – гелифицированный компонент, характеризующийся под микроскопом в проходящем свете красным цветом и светло-серым в отражённом. Эта группа включает в себя телинит, коллинит, витродетринит (для каменных углей).

Экзинит – группа микрокомпонентов, включающая споринит, кутинит, резинит, альгинит, липтодетринит.

Таблица 1

Составные части угля, различимые
в пластах невооруженным глазом

Наименование литотипа	Признаки, используемые для выделения разновидностей внутри отдельных литотипов	Участие литотипа в сложении угольных пластов
Литотипы сложного состава		
Блестящий (кларен), полублестящий (дюрено-кларен), полуматовый (кларено-дюрен), матовый (дюрен)	Однородный, монолитный, землистый, слойчатый (полосчатый) или линзовидно-слойчатый (при мощности отдельных прослоек и линз 2 мм и более); тонкослойчатый (тонкополосчатый) при мощности отдельных слойков от 1 до 2 мм; весьма тонкослойчатый (штриховатый) при мощности слойков и линз менее 1 мм	Слагают целые пласты или пачки угля. Нередко переслаиваются друг с другом в пределах отдельных пачек
Литотипы простого состава		
Витрен	Монолитный, однородный	Широко встречается в угольных пластах в виде прослоев и линз мощностью от долей миллиметра до 3 см
Фюзен	Волокнистый, сажистый, однородный, минерализованный	Встречается в виде линз мощностью от долей мил-

Наименование литотипа	Признаки, используемые для выделения разновидностей внутри отдельных литотипов	Участие литотипа в сложении угольных пластов
		лиметра до 2–3 мм. Редко слагает отдельные прослои в угольных пластах

Инертинит – группа микрокомпонентов ископаемых углей, включающая микринит, семифюзинит, фюзинит, макринит, инертодетринит. По ГОСТ 9414-60 это группа фюзинита (табл. 2).

Таблица 2

Номенклатура микрокомпонентов каменных
и плотных бурых углей

Группа	Индекс	Микрокомпонент	Индекс
Витринит	Vt	Телинит Коллинит	Vtt Vtk
Семивитринит	Sv	Семителинит Семиколлинит	Svt Svk
Инертинит	I	Семифюзинит Макринит Фюзинит Склеротинит Инертодетринит Микстинит	Isf Ita If Isk Lid Imi
Липтинит	L	Споринит Кутинит Резинит Суберинит Альгинит Липтодетринит	Lsp Lkt Lr Ls Lal Lil
Минеральные включения	M	Глинистый материал Сульфиды железа Карбонаты Кварц Прочие	Mgl Ms Mk Mkr Mpr

Определенное представление о микрокомпонентном составе литотипов даёт табл. 3.

Группа витринита имеет ровную поверхность и серый цвет различных оттенков. С увеличением степени метаморфизма цвет изменяется в сторону светлых тонов. По цвету и рельефу эту группу принимают за эталон.

Группа семивитринита занимает промежуточное положение, но ближе стоит к витриниту. Не имеет рельефа, цвет её серый или беловато-серый, но всегда более светлый, чем у мацералов группы витринита.

Группа инертинита характеризуется резко выраженным микрорельефом. Цвет изменяется от белого до желтого.

Таблица 3

Микрокомпонентный состав литотипов угля

Литотип	Содержание, %	
	витринита	инертинита, липтинита и минеральных примесей
Витрен	100	
Блестящий (кларен)	>75	<25
Полублестящий (дюрено-кларен)	60-75	25-40
Полуматовый (кларено-дюрен)	45-60	40-55
Матовый (дюрен)	45	>55
Фюзен	-	100*

* Содержание (100 %) инертинита

Группа липтинита. Форма и размер мацералов обусловлены происхождением и зависят от исходного растительного вещества. Цвет меняется от тёмно-коричневого, чёрного до серого в зависимости от степени углефикации. Мацералы хорошо различаются при помощи флюоресцентной микроскопии.

Минеральные включения представлены глинистыми минералами, сульфидами железа, карбонатами, оксидами кремния и прочими минералами. В отражённом свете без иммерсии минеральные включения резко отличаются от мацералов и могут быть подсчитаны отдельно от них.

3. ОТБОР ПРОБ

Для определения содержания основных мацералов от лабораторной пробы угля, разделанной до крупности зерен 1,6 мм, берут навеску массой 50 г, высыпают на металлический противень, тщательно перемешивают ее и разравнивают таким образом, чтобы получился слой толщиной около 5 мм. Поверхность слоя делят на квадраты размером 20×20 мм. Из всех квадратов ланцетом набирают пробу угля в количестве 3/4 тигля № I или № 2 (2–3 г). Как правило, готовят два аншлиф – брикета из одной и той же пробы угля.

4. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Для проведения анализа применяют:

- микроскоп металлографический, биологический, минералогический или другой, позволяющий проводить исследование в отраженном свете в воздушной или иммерсионной средах с общим увеличением от 250 до 600 раз. Окуляр микроскопа должен иметь перекрестие нитей;
- устройство интеграционное или пушинтегратор (системы Глаголева), или счетчик определения лейкоцитарной формулы крови;
- препаратоводитель СТ-12;
- станок шлифовальный;
- станок полировальный;
- шкаф сушильный (105 ± 5)°C;
- электроплитку;
- стекло матовое толстое размером 200×200×15 мм для придания полированной поверхности аншлифа-брикета положения, параллельного предметному стеклу;
- кольца стеклянные или пластмассовые диаметром 20 мм и высотой 15 мм;
- пресс-форму для изготовления брикетов;
- пресс ручной;
- ланцет;
- лупу с увеличением 10 раз;

- тигли фарфоровые № 1 или № 2;
- сита проволочные № 1 и № 1,6;
- стекла предметные для препаратов и пластилин для закрепления исследуемых образцов;
- пробку стеклянную притертую диаметром 50 мм;
- чашку фарфоровую с ручкой и носиком, ложку круглую металлическую вместимостью 50 см³ с деревянной ручкой;
- резину листовую или каучук натуральный;
- ткань для диска полировального станка;
- материалы шлифовальные, материала полировальные;
- вещества связующие (шеллак, канифоль сосновая с парафином, эпоксидные смолы);
- ступку с пестиком;
- эксикатор;
- масло иммерсионное, глицерин.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Приготовление аншлиф-брикетов состоит из трёх последовательных операций: брикетирования, шлифования и полирования.

Отобранную навеску угля массой 2–3 г высыпают в тигель № 2, добавляют такой же объем шеллака, измельченного и просеянного через сито № 1, и тщательно перемешивают. После этого нагревают на электроплитке металлическую ложку до температуры плавления шеллака (60 °С). Смесь из тигля высыпают в горячую ложку и по мере плавления шеллака ланцетом перемешивают уголь со связующим материалом до образования одного куска слипшейся полурасплавленной массы, которую берут на кончик ланцета и слегка оплавливают над горячей плиткой. Оплавленную массу опускают в пресс-форму и при сильном нажиме рукой на пресс в течение 30 с производят прессование смеси зерен угля и шеллака.

В случае работы с канифолью поступают следующим образом. Отшлифованные стеклянные кольца устанавливают по одному на нумерованные тушью предметные стекла и засыпают на 3/4 объема углем. Уголь в кольце уплотняют нажимом гладкой

поверхности деревянного стержня, после чего предметные стекла с кольцами помещают на 15-20 мин в сушильный шкаф (90–100°C).

Одновременно с нагреванием колец с углем нагревают в фарфоровой чашке канифоль с парафином (10 : 1). Канифоль расплавляют в нераздробленном состоянии и, не доводя до кипения, наливают как можно полнее в нагретые кольца с углем, которые вторично ставят в сушильный шкаф и выдерживают 5–10 мин при той же температуре, пока канифоль пройдет через весь слой угля до предметного стекла и на стекле не будет видно пузырьков воздуха. Кольца вынимают из сушильного шкафа и после остывания легким постукиванием аншлиф-брикет отделяют от предметного стекла.

Полученный после прессования аншлиф-брикет сначала шлифуют, а затем полируют. Когда обе поверхности брикета выровнены, их шлифуют порошком с размером зерен 23–42 мкм и определяют, какая из поверхностей является лучшей, т.е. имеет минимальное количество царапин и каверн. Шлифование ведут до полного удаления царапин. Закончив шлифование, тщательно промывают препарат водой во избежание попадания порошка в трещины или поры угля. Окончательное шлифование проводят вручную на матовом стекле микропорошком М-7 или М-5. Шлифование считается законченным, если контуры крупных зерен угля на рабочей поверхности (плоскости) аншлиф-брикета видны четко.

Полирование производят круговыми движениями без нажима. Для предварительного полирования используют оксид хрома или оксид алюминия ($\geq 0,3$ мкм). Далее полирование проводят, применяя оксид алюминия, оксид магния, оксид цинка или алмазную пасту с величиной зерен менее 0,05 мкм.

Отполированный аншлиф-брикет тщательно промывают в воде и окончательно полируют на сильно увлажненном сукне вручную. Затем фильтровальной бумагой удаляют с поверхности брикета влагу.

Аншлиф-брикет считается отполированным, если вся его поверхность имеет однородный блеск, а под микроскопом при увеличении 200–300 раз отчетливо различается микроструктура угля.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Содержание мацералов определяют в аншлиф-брикетах под микроскопом в отраженном свете с применением масляной иммерсии и увеличением в 300–600 раз.

Содержание минеральных включений подсчитывают в брикетах в отраженном свете и в воздушной среде при увеличении в 200–300 раз.

Содержание мацералов в каменных углях определяют подсчетом их точечным методом.

Сначала в соответствии с заводской инструкцией готовят к работе микроскоп, на предметный столик которого устанавливают препаратоводитель. Аншлиф-брикет, предварительно наклеенный на предметное стекло, закрепляют в лапках препаратоводителя. Зажимные лапки препаратоводителя приводят в исходное положение так, чтобы на аншлиф-брикет можно было нанести сетку с одинаковым размером сторон по вертикали и горизонтали.

Проверяют качество приготовленного аншлиф-брикета под микроскопом без иммерсии при увеличении в 200–300 раз.

Подсчет производят в два этапа. На первом этапе подсчитывают содержание минеральных включений с подразделением их на глинистые минералы, сульфаты железа, карбонаты и оксиды кремния, мацералы при этом подсчитывают без разделения их на отдельные составляющие.

Глинистые минералы характеризуются темно-серым цветом с коричневым оттенком, имеют тонкозернистое или чешуйчатое строение. Не имеют рельефа, встречаются в виде линз, прослоек или тонко рассеянных частиц.

Сульфиды железа характеризуются высоким микрорельефом и ярко-желтым цветом. Встречаются в виде отдельных зёрен, розеток.

Карбонаты имеют серый цвет, темнее, чем у витринита. Встречаются в трещинах или образуют отдельные прослойки. Хорошо определяются при скрещенных николях по внутренним рефлексам.

Оксиды кремния имеют темно-серый цвет, микрорельеф высокий, зёрна имеют темную оторочку.

Подсчет ведут, перемещая аншлиф-брикет через одинаковые интервалы. Мацералы, попадающие на точку пересечения нитей окуляра, регистрируют на счетчике (нажатием на условно закреплённую за каждым мацералом клавишу). При попадании пересечений нитей окуляра на цементирующее вещество отсчет не производят.

Суммарное число точек попадания креста нитей на мацералы должно быть не менее 500 при их равномерном распределении на отполированной поверхности аншлиф-брикета.

По окончании подсчета цифры, полученные на барабане, суммируют и вычисляют процентное содержание каждого мацерала.

На втором этапе подсчитывают содержание отдельных мацералов или их групп, для чего сухой объектив заменяют на иммерсионный. На отполированную поверхность аншлиф-брикета наносят каплю иммерсионного масла, в которую погружают при фокусировании фронтальную линзу объектива. (Сухой объектив заменяют на иммерсионный). В том же порядке подсчитывают и мацералы. В этом случае цементирующее вещество аншлиф-брикета и минеральные включения не учитывают.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание мацералов, групп мацералов и минеральных включений в угле (X) в объёмных процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{y_i 100}{\sum_{i=1}^n y_i},$$

где y_i – количество точек определяемого мацерала, группы мацералов или минеральных включений; $\sum_{i=1}^n y_i$ – общее количество точек подсчета.

Полученные результаты округляют до целых чисел. Результаты подсчётов заносят в табл. 4.

Таблица 4

Форма записи результатов определения петрографического состава средних проб каменного угля

Наименование пробы	Общий состав угля				Состав чистого угля по группам микрокомпонентов						
	чистый уголь	минеральные примеси			всего						всего

Петрографический состав выражают содержанием фюзенизированных компонентов (**ΣОК**) в пересчёте на чистый уголь. В соответствии с ГОСТ Р 50177.3 «Уголь каменный и антрацит. Метод петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп мацералов», состав чистого угля представляют в виде суммы микрокомпонентов:

$$V_t + L + F + S_v = 100\%.$$

При подразделении микрокомпонентов на две основные категории по особенностям их влияния на формирование структуры кокса состав чистого угля имеет вид

$$(V_t + L + 1/3 S_v) + (F + 2/3 S_v) = 100\%.$$

Сумма (**F + 2/3 S_v**) представляет фюзенизированные (отощающие) микрокомпоненты **ΣОК**. В зарубежной практике они выделяются под названием инертинита I. Микрокомпонентный состав бурых углей определяют в соответствии с ГОСТ 12112-78 «Угли бурые. Метод определения петрографического состава».

В зависимости от среднего значения суммы фюзенизированных микрокомпонентов **ΣОК** угли бурые, каменные и антрациты подразделяют на категории (табл. 5).

Результаты подсчетов приводят в целых числах общего состава угля и состава угля по группам или отдельным микрокомпонентам. Расхождения между результатами параллельных определений групп микрокомпонентов не должны превышать 3%.

В последнее время разработаны автоматизированные системы определения показателей отражения всех мацералов угля, включая витринит, что позволяет в автоматизированном режиме определить петрографический состав угля и одновременно построить гистограммы распределения показателей отражения.

Например, разработанная компанией *Huippon Kован КК* (Япония) система петрографического анализа включает управляемый микрокомпьютером через контроллер сканирующий столик с микроскопом, имеющим автоматическую фокусировку и УФ-подсветку с возможностью поляризации.

Таблица 5

Подразделение на категории в единой классификации

Категория	Сумма фюзенизированных компонентов ΣOK
0	Менее 10
1	От 10 до 19 включительно
2	« 20 до 29 «
3	« 30 до 39 «
4	« 40 до 49 «
5	« 50 до 59 «
6	« 60 до 69 «
7	Более 69

Отраженный от поверхности стандартно приготовленного аншлифа-брикета свет с участков размером 250×250 мкм служит для создания двумерного изображения объекта посредством встроенной в систему телекамеры.

Параллельно при помощи фотоумножителя отраженный свет конвертируется в электрический ток, а затем через аналого-цифровой преобразователь – в цифровой код.

Телеизображения поступают на дисплей и анализируются компьютером с расчетом петрографического состава по основным группам мацралов (V_t , I , L), а данные цифрового кода (до 5000 значений интенсивности отражения) служат при расчете средней величины показателя отражения витринита. Аналогичные системы разработаны и рядом других компаний.

Среди отечественных разработок измерения величин отражения витринитов наиболее эффективно производить на оптико-электронном комплексе МСФУ-ЭВМ (микроскоп-спектрофотометр с ЭВМ) конструкции АО ЛОМО. В оптико-электронный комплекс входят поляризационный микроскоп, блок управления, монитор и принтер. Блок управления обслуживается прикладными программами, которые предназначены для управления фото-электронным умножителем, монохроматором, сканирующим сто-

ликом, а также для сбора, обработки и хранения полученной информации.

Работа на микроскопе-спектрофотометре, как отмечается [62], значительно отличается от традиционных приемов работы на других микроскопах-фотометрах. Обращается внимание на ряд преимуществ микро-спектрофотометрического анализа:

- возможность получения непрерывных спектральных характеристик в диапазоне длин волн света от 240 до 700 нм для микрокомпонентов углей и рудных минералов, которые необходимы для их более точной диагностики и характеристики;
- работа с передвижным (сканирующим) столиком для автоматического измерения величин отражения;
- математическая обработка информации, вычисление средних величин и среднего квадратичного отклонения, построение гистограмм (рефлектограмм) распределения величин отражения, фиксирование каждого замера, распечатка таблиц замеров;
- сохранение информации в банке данных.

Микроскоп-спектрофотометр МСФУ-ЭВМ работает в нескольких режимах: а) с монохроматором; б) со сканирующим столиком; в) измерения величин отражения микрокомпонентов в углях.

При работе с монохроматором измеряются величины отражения эталонов и микрокомпонентов углей.

Работа со сканирующим столиком позволяет перейти в автоматический режим измерения величин отражения.

В режиме измерения отражения микрокомпонентов углей с построением рефлектограмм измерения проводятся методом сравнения величин отражения образцов с эталонами.

В режиме математической обработки высчитываются средние величины отражения данного образца, а также R_{\min} , %, и R_{\max} , %, и среднее квадратичное отклонение.

8. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ

Перед выполнением лабораторной работы студент должен пройти инструктаж по технике безопасности и расписаться об этом в журнале.

В процессе работы студент обязан:

- соблюдать правила обращения с электроприборами;
- не отлучаться от прибора во время проведения работы;
- работать с микроскопом в строгом соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Основные понятия и определения в петрографии.
2. Методы исследования петрографического состава углей.
3. Литотипы углей.
4. Микрокомпоненты угля. Мацеральный состав.
5. Микролитотипы.
6. Происхождение петрографических компонентов.
7. Применение методов углепетрографии в технических процессах.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аронов С. Г. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1960. – 371 с.
2. Амосов И. И. Петрографические особенности и свойства углей / И. И. Амосов, И. В. Ерёмин, Н. И. Бабилова. – М.: Изд-во АН СССР, 1983. – 380 с.
3. Скляр М. Г. Химия твердых горючих ископаемых / М. Г. Скляр, Ю. Е. Тютюнников. – Киев: Вища школа, 1985. – 247 с.
4. Артемьев В. Б. Петрография углей и их эффективное использование / В. Б. Артемьев, И. В. Ерёмин, С. Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникейшенс ЛТД, 2000. – 334 с.

[Вернуться в оглавление](#)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

(составители: чл.-корр. РАН З. Р. Исмагилов, к.х.н., доцент С. А. Семенова, ассистент. Е. С. Михайлова)

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

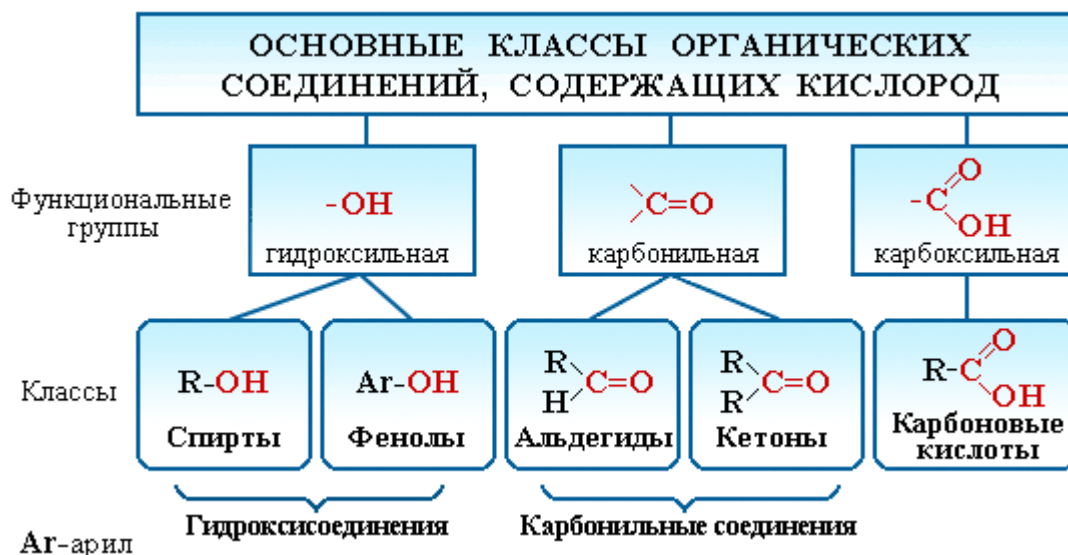
Целью работы является ознакомление студентов с методиками определения содержания функциональных кислородных групп в органической массе угля.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Кислород является одним из важнейших гетероатомов органической массы угля, количество которого, особенно в бурых и низкометаморфизованных каменных углях, уступает только углероду.

Количественный анализ функциональных групп в угле весьма затруднителен, так как одна часть кислорода абсолютно не реакционноспособна, а другая становится активной только после гидролиза углей. Оставшуюся после определения химическими методами часть кислорода называют «неактивной» или «неучтенной» формой.

Считается, что кислород в органической массе углей представлен в виде шести форм: фенольные (спиртовые) гидроксилы (форма O_{OH}), карбоксильные группы (O_{COOH}), метоксильные группы (O_{Me}), карбонильный кислород ($O_{C=O}$), эфирные «мостики» типа $Ar-O-Ar$ ($O_{эф}$) и кислород в гетероциклах типа фурана ($O_{фур}$). Карбонильный кислород углей (форма $O_{C=O}$) входит в состав альдегидных, кетонных, сложноэфирных, хиноидных групп. Надежных методов количественного определения содержания отдельных типов $O_{C=O}$ пока не разработано.



В ходе метаморфизма углей за счет сопутствующих процессов декарбоксилирования и дегидратации наряду с убыванием общего содержания кислорода (от 28–30 % в бурых углях до 1 % в антрацитах) убывает и количество кислородсодержащих групп. Их соотношение на разных стадиях метаморфизма неодинаково. В наибольшей степени изменение различных форм кислорода происходит до достижения углями средней стадии метаморфизма. На этой стадии практически исчезают формы O_{COOH} и O_{me} , а формы $O_{C=O}$ и $O_{эф}$ достигают слабо изменяющихся значений. Наиболее устойчивыми в ряду метаморфизма остаются фенольные $O_{ОН}$, эфирные группы и гетероциклический кислород фуранового типа $O_{фур}$ и хиноидного типа.

В таблице приведены данные по общему числу атомов кислорода в углях ряда метаморфизма.

Распределение атомов кислорода по функциональным группам, %

Марка угля	Формы кислорода						
	ΣO_i	$O_{ОН}$	O_{COOH}	$O_{C=O}$	O_{me}	$O_{эф}$	$O_{фур}$
Б	25	9,34	3,7	3,9	0,5	1,8	5,9
Д	18	7,9	0,5	1,4	0,2	1,0	6,7
Г	13	5,5	0,1	0,9	0,1	0,8	5,9
Ж	9	3,3	0,02	0,6	0,1	0,7	4,7
К	5	1,5	0,01	0,4	0,06	0,5	2,9
ОС	2	0,4	0	0,2	0,03	0,4	1,3
Т	1,7	0,3	0	0,1	0,03	0,3	1,0

Содержание и формы связей кислорода необходимо учитывать в определении причин реакционной способности структурных фрагментов угля как при метаморфизме, так и в технологических процессах (пиролизе, гидрогенизации, газификации и т.д.). В частности, чем больше в угле содержание форм $O_{\text{фен}}$ и $O_{\text{эф}}$, тем при более низкой температуре достигается максимальная скорость пиролиза. Чем выше в каменных углях содержание карбоксильных O_{COOH} и гидроксильных $O_{\text{ОН}}$ групп, тем выше его степень окисленности и тем выше будет выход регенерированных гуминовых кислот. По содержанию формы $O_{\text{C=O}}$, оцененной по полосе поглощения 1690 см^{-1} в ИК-спектре, можно судить о спекающих свойствах угля: отношение интенсивностей полос поглощения D_{2920}/D_{1690} коррелирует с толщиной пластического слоя по Л. М. Сапожникову и индексом вспучивания по методу ИГИ-ВУХИН.

В коксохимическом производстве содержание кислорода в угольной шихте имеет двойственное значение. С одной стороны, оно обуславливает выход ценных кислородсодержащих органических продуктов – компонентов каменноугольной смолы (фенолов), а с другой, отрицательно влияет на экологию при производстве кокса, так как его количество определяет количество сточных вод.

Это подчеркивает важность определения содержания различных форм кислорода и установления взаимосвязи распределения O_i с технологическими свойствами угля.

3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Реактивы: соляная кислота 0,1 н; гидроксид натрия 0,1 н; гидрокарбонат натрия 0,1 н; гидроксиламин солянокислый 0,1 н; индикаторы: фенолфталеин; метиловый оранжевый.

Посуда и оборудование: весы аналитические, набор разновесов, штатив лабораторный, бюретка на 25 мл, колбы конические для титрования на 250 мл, пипетки, воронки, груша резиновая, фильтры бумажные средней плотности.

4. ХОД РАБОТЫ

Определение суммарного содержания фенольных и карбоксильных групп

Из угля фракцией 0-0,2 мм отбирают навеску 0,5 г с точностью до 0,0002 г. Пробу угля заливают 50 мл 0,1 н р-ра NaOH и оставляют для взаимодействия на сутки при периодическом взбалтывании. Затем твердую фазу отделяют на бумажном фильтре. Из отфильтрованного раствора отбирают аликвотную часть, переносят в коническую колбу для титрования и титруют 0,1 н раствором HCl в присутствии индикатора фенолфталеина до обесцвечивания малиновой окраски. Параллельно проводят холостой опыт без угля.

Сумму кислых групп (ОН + COOH), мг-экв/г, определяют по формуле

$$N_{(\text{ОН} + \text{COOH})} = ((V - V_1) V_3 N_{\text{HCl}}) / (G V_2),$$

где V – объем HCl, пошедший на титрование контрольного раствора, мл; V_1 – объем HCl, пошедший на титрование раствора с угольной пробой, мл; V_2 – объем аликвотной части, мл; V_3 – объем 0,1 н раствора NaOH, добавленного к испытуемой пробе, мл; N_{HCl} – нормальность раствора HCl; G – масса навески угля, г.

Определение содержания карбоксильных групп

Методика определения аналогична определению содержания кислых групп. К навеске угля 0,5 г приливают 50 мл 0,1 н раствора NaHCO₃ и оставляют на сутки. Раствор отфильтровывают. Аликвотную часть фильтрата титруют 0,1 н раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода желтой окраски в малиновую. Расчет концентрации карбоксильных групп в углях ведут аналогично п. 4.1.

Содержание фенольных гидроксидов рассчитывают по разности суммарного содержания кислых и карбоксильных групп.

Определение содержания карбонильных групп

К навеске угля 0,5 г приливают 50 мл 0,1 н раствора гидроксиламина солянокислого, перемешивают и оставляют на сутки. Раствор отфильтровывают. Из фильтрата отбирают аликвотную пробу и титруют 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления устойчивого малинового окрашивания раствора. Расчет количества карбонильных групп ведут по формуле

$$N_{C=O} = ((V - V_1) V_3 N_{NaOH}) / (G V_2),$$

где V – объем NaOH, пошедший на титрование контрольного раствора, мл; V_1 – объем NaOH, пошедший на титрование раствора с угольной пробой, мл; V_2 – объем аликвотной части, мл; V_3 – объем 0,1 н раствора $NH_2OH \cdot HCl$, добавленного к испытуемой навеске, мл; N_{NaOH} – нормальность раствора NaOH; G – масса навески угля, г.

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Студенты допускаются к работе после прохождения инструктажа по технике безопасности, изучения инструкций и росписи в журнале инструктажа.

Студенты обязаны:

- работать в халатах, используя средства индивидуальной защиты (очки, резиновые перчатки);
- соблюдать чистоту, работать аккуратно, чтобы химические вещества не попадали на кожу и в глаза;
- сливать отработанные растворы кислот и щелочей в специальные бутылки (но не в раковину);
- строго соблюдать инструкцию по работе со стеклом и стеклянной посудой;
- беречь посуду, реактивы и оборудование.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды кислородсодержащих групп в органической массе угля.
2. Изменение качественного и количественного состава кислородсодержащих групп в ряду метаморфизма углей.
3. Реакции с участием кислородсодержащих групп, протекающие при метаморфизме углей.
4. Влияние содержания различных форм кислорода на технологические процессы переработки углей.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липович, В. Г. Химия и переработка углей / В. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечиц. – М. : Химия, 1988. – 366 с.
2. Камнева, А. И. Химия горючих ископаемых. – М. : Химия, 1974. – 271 с.
3. Кучер, Р. В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р. В. Кучер, В. А. Компанец, Л. Ф. Бутузова. – Киев : Наук. думка, 1980. – 168 с.
4. Гагарин, С. Г. Формы кислорода в органической массе угля (Обзор) // Кокс и химия. – 2001. – № 10. – С. 16–23.

[Вернуться в оглавление](#)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ

(составители: чл.-корр. РАН З. Р. Исмагилов,
к.х.н., доцент С. А. Семенова, ассистент Е. С. Михайлова)

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Работа предназначена для освоения студентами основных методов определения содержания серы и изучения закономерностей распределения разных форм серы в твердых горючих ископаемых.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сера является одним из самых нежелательных элементов в твердых горючих ископаемых, т.к. с увеличением ее содержания возрастает выброс оксидов серы в атмосферу при энергетическом использовании угля. При коксовании от 40 до 60 % серы, содержащейся в угле, переходит в кокс. Использование сернистого кокса в доменном процессе также приводит к нежелательным последствиям, т.к. сера кокса переходит в чугун, резко ухудшая его качество. Поэтому снижение сернистости углей, используемых в коксовании, полукоксовании и других направлениях имеет большое значение.

Сера присутствует во всех твердых топливах, причем содержание ее колеблется в широких пределах: от 0,3 до 7 %, а иногда и больше. Наибольшим содержанием серы характеризуются Волжские горючие сланцы.

В углях различных бассейнов содержание серы неодинаково. В промышленности принята следующая группировка углей по сернистости (табл. 1).

Таблица 1

Группы углей по сернистости

Группа угля	Наименование угля	Содержание общей серы, %
1	малосернистые	0,5–1,5
2	среднесернистые	1,6–2,5
3	сернистые	2,6–4,0
4	высокосернистые	более 4,0

В соответствии с приведенным выше разделением углей на группы в табл. 2 дана характеристика по сернистости углей различных бассейнов.

Таблица 2

Характеристика по сернистости углей различных бассейнов

Бассейн	Содержание общей серы, %	Преобладающая группа углей по сернистости
Кузнецкий	0,5–2,0	1
Карагандинский	0,5–3,0	2
Донецкий	0,5–9,3	3–4
Кизеловский	1,9–9,4	4

Контроль за содержанием серы в углях является необходимым и обязательным. Основным показателем сернистости твердых топлив – содержание общей серы (S_t , %). Этот показатель выражает суммарное содержание серы во всех ее формах, условно пересчитанное на элементарную серу.

$$S_t = S_o + S_{\text{FeS}_2} - S_{\text{SO}_4},$$

где S_o – содержание органической серы, %; S_{FeS_2} – содержание пиритной серы, %; S_{SO_4} – содержание сульфатной серы, %.

В ископаемых углях сера находится в виде сульфатов, сульфидов, сераорганических соединений и в свободном виде. Поэтому

му общая сера в углях подразделяется на сульфидную, органическую, сульфатную и элементарную.

Происхождение сульфидной серы связано с восстановлением сульфата железа до сульфида сероводородом в присутствии сульфатредуцирующих бактерий. Основные условия существования этого процесса – наличие солей железа, сульфатов, анаэробной обстановки и щелочной среды. Изменение этих условий объясняет широкое варьирование содержания сульфидов в углях. Сульфиды встречаются в виде включений различных морфологических типов – фрамбоидальных форм, псевдоморфоз по растительным и фаунистическим остаткам, по микроорганизмам, а также в виде конкреций сульфидов и кристаллов пирита. Отмечено, что более восстановленные угли содержат не крупные формы сульфидов, а тонкодисперсные их включения.

Источником органической серы, химически связанной с угольным веществом, могут быть белки растений, реакции взаимодействия элементарной серы с углем. Органическая сера изучена недостаточно из-за отсутствия прямых методов её определения. Согласно же косвенным оценкам, её содержание в углях изменяется от 0,1–0,4 до 8,2 %. Более детальные исследования показали, что вследствие особенностей подготовки проб углей и их химического анализа значительная часть органической серы в действительности является сульфидно-пиритной.

Роль сульфатной и элементарной форм серы в общем её содержании несущественна: суммарная их доля обычно не превышает 0,2 %. В составе сульфатной серы преобладают сульфат кальция и реже – сульфаты железа и магния. Повышенное содержание этой формы серы характерно для окисленных углей, в которых она образуется за счет окисления сульфидов. Элементарная сера является одним из продуктов сульфидообразования, в результате которого одна часть образовавшейся серы могла быть источником «вторичной» органической серы, а другая – остаться в свободном состоянии в виде аморфной и кристаллической форм. Содержание этой форм серы в углях Кузбасса невелико – не более 0,03 %.

Все сернистые соединения, входящие в состав твердых горючих ископаемых, могут быть разделены на минеральные и ор-

ганические. Минеральные сернистые соединения представляют собой сумму пиритной (FeS_2) и сульфатной (FeSO_4 , CaSO_4) серы.

Органическая сера входит в состав макромолекул углей в виде серосодержащих фрагментов: тиофенов, тиофанов, тиоэфиров, меркаптанов.

Вклад основных форм серы в общую сернистость углей различен и зависит от многих факторов, связанных как с условиями образования угольного пласта, так и с условиями добычи угля. Наиболее общие закономерности распределения трех основных форм серы были даны А. З. Юровским:

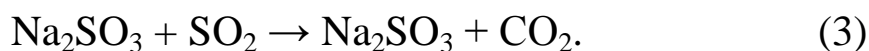
- из трех основных форм серы в каменных углях наименьшая доля принадлежит сульфатной сере (если угли не подвергались окислению);
- в углях невысокой сернистости преобладает органическая сера (чаще всего от 0,5 до 2 %);
- в высокосернистых углях доминирует пиритная сера, причем с увеличением содержания общей серы наблюдается тенденция к возрастанию содержания органической серы (иногда до 5–6 %).

Определение содержания серы в углях включает определение содержания серы методом Эшка, ускоренное определение содержания общей серы, определение сульфатной, пиритной и органической серы.

Определение серы по методу Эшка заключается в прокаливании угля со смесью, состоящей из одной части карбоната натрия и двух частей оксида магния (смесь Эшка). Во время прокаливания угля с этой смесью образуются сернистые металлы, которые образуются в результате взаимодействия сернистого газа, образовавшегося в результате реакций



с углекислым натрием смеси Эшка:



При высокой температуре и наличии кислорода происходит дальнейшее окисление сульфитов в сульфаты натрия:

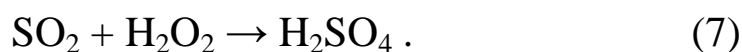


Сульфатная сера подвергается обменному взаимодействию с углекислым натрием с образованием сульфата натрия:



Таким образом, при прокаливании угля в смеси Эшка в присутствии кислорода сера переходит в растворимую форму в виде Na_2SO_4 . Дальнейшее количественное определение осаждением с помощью водорастворимой соли бария (например, BaCl_2) не представляет затруднений.

Ускоренный метод определения общей серы в углях используется при необходимости быстрой оценки ее содержания в угле и заключается в сжигании навески угля в струе воздуха в трубчатой печи при 1150 ± 50 °С. Для диссоциации сульфатной серы к навеске добавляют оксид кремния (IV). При сжигании навески угля сернистые соединения окисляются с образованием диоксида серы, который на выходе из печи улавливается водой и окисляется пероксидом водорода до серной кислоты.



По количеству раствора едкого натра, израсходованного на титрование образовавшейся серной кислоты, вычисляют содержание серы в угле.



Определение сульфатной серы основано на извлечении сульфатов из угля слабой соляной кислотой с последующим осаждением их в виде сульфата бария и гравиметрическим его определением.

Определение содержания пиритной серы осуществляется обработкой твердого остатка, образовавшегося после извлечения сульфатной серы, разбавленной азотной кислотой. Железо осаждают в виде гидрата окиси с последующим количественным определением трехвалентного железа и пересчетом на содержание серы в FeS_2 .

Содержание органической серы находят по разности:

$$S_{орг} = S_{об} - S_{суммарн} - S_{пир} \quad (9)$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОБЩЕЙ СЕРЫ ПО МЕТОДУ ЭШКА

3.1. Оборудование и реактивы

Оборудование:

- муфельная печь;
- тигли фарфоровые высотой 38–47 мм, диаметром 28–36 мм для прокаливания навески со смесью Эшка;
- тигли фарфоровые высотой 31–35 мм, диаметром 41–45 мм для прокаливания сульфата бария;
- стаканы термостойкие на 500 и 300 мл;
- воронка;
- стеклянные палочки длиной 150 мм, диаметром 3–4 мм;
- металлические палочки длиной 70–100 мм.

Реактивы:

- смесь Эшка;
- кислота соляная, концентрированная (плотность 1,19);
- 10 %-й водный раствор BaCl_2 ;
- 3 %-й раствор AgNO_3 ;
- метилоранж;
- фильтры беззольные;
- бумага фильтровальная.

3.2. Порядок работы

Навеску угля 1 г при ожидаемом содержании серы до 5 % и около 0,5 г при содержании серы больше 5 % набирают в фарфоровый тигель и тщательно перемешивают металлической палочкой с 2 г смеси Эшка, которую взвешивают с точностью до 0,1 г. Затем содержимое тигля засыпают сверху еще 1 г смеси Эшка.

Параллельно готовят холостую пробу в тигле с со смесью Эшка.

Тигли с содержимым устанавливают в холодный муфель, затем в течение 1–1,5 ч разогревают до температуры 850 ± 25 °С и прокаливают 1–1,5 ч. Содержимое тиглей после охлаждения разрыхляют палочкой, пересыпают в стаканы вместимостью 300 мл, прибавляют 100–150 мл горячей воды и смывают приставшие к стенкам тигля частички. Если в тигле или в стакане имеются не-сгоревшие частички угля черного цвета, всплывающие на поверхность раствора, то анализ повторяют.

Содержимое стаканов нагревают до кипения. Затем водный раствор декантируют, сливая его на фильтр и собирая фильтрат в стаканы вместимостью 500 мл. Остаток в стаканах 3 раза промывают горячей дистиллированной водой, переносят на фильтры и тщательно промывают струей горячей воды из промывалки. К полученным фильтратам (около 350 мл) прибавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и приливают концентрированной соляной кислоты до слабокислой реакции.

Растворы разогревают до кипения, после чего к ним постепенно приливают 10 мл нагретого до кипения 10 %-го раствора хлорида бария, в результате чего в стакане возможно выпадение осадка сульфата бария.

Емкости с растворами и осадком выдерживают в течение 2 ч на кипящей водяной или нагретой песочной бане при температуре, близкой к кипению. Содержимое стаканов фильтруют через плотный беззольный фильтр. Осадок сульфата бария промывают на фильтре горячей водой до полного удаления следов хлора. Для определения полноты удаления следов хлора берут в пробирку 3–5 мл фильтрата из последней порции и добавляют к нему 3-4 капли раствора нитрата серебра. Если при этом не выпадает осадок

хлорида серебра, а только происходит помутнение, то промывку следует считать законченной.

Фильтры с осадком сульфата бария переносят в тигли, слегка уплотняют и затем обугливают в муфельной печи, не допуская воспламенения фильтрата. Тигли прокаливают в муфельной печи при 850 ± 25 °С в течение 30–40 мин, после чего их вынимают из муфеля, охлаждают сначала на воздухе 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Прокаливание повторяют до тех пор, пока разность в массе при двух последовательных взвешиваниях будет меньше 0,001 г, после чего вычисляют массу полученного сульфата бария a_1 .

Расхождение между результатами двух параллельных контрольных опытов не должно превышать 0,002 г.

3.3. Обработка результатов

Содержание общей серы в аналитической пробе угля (S_t^a , %) вычисляют по формуле

$$S_t^a = \frac{(a_1 - a_2) \cdot 0,1373 \cdot 100}{a},$$

где a – навеска угля, г; a_1 – масса сульфата бария, полученного при анализе испытуемого угля, г; a_2 – масса сульфата бария, полученного при опыте без угля; 0,1373 – коэффициент для пересчета массы сульфата бария на массу серы.

Пересчет данных анализа влажного угля на сухую массу производится по следующей формуле:

$$S_d^t = S_t^a \frac{100}{100 - W}$$

Допустимые расхождения между параллельными определениями одной и той же пробы составляют 0,1 % мас.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

4.1. Оборудование и реактивы

Оборудование:

- установка, представленная на рис. 1;
- бюретка на 25 мл;
- промывалка;
- коническая колба на 300 мл;
- резиновая груша.

Реактивы:

- пероксид водорода;
- серная кислота, 0,05 н раствор;
- гидроксид натрия, 40 % и 0,05 н растворы;
- перманганат калия 0,1М раствор;
- смешанный индикатор.

4.2. Подготовка прибора

Прибор для сжигания навески угля изображен на рисунке. Промывные склянки 1-3 служат для очистки воздуха. В абсорбер 8 перед сжиганием наливают 150 мл дистиллированной воды, 5 мл пероксида водорода и 7 мл 0,05 н раствора серной кислоты. Для обеспечения полноты улавливания SO_2 возможна установка двух абсорберов, при этом в первый помещают 100 мл, а во второй – 50 мл дистиллированной воды с соответствующим разделением растворов H_2O_2 и H_2SO_4 .

Собирают прибор, как указано на рисунке, закрывают свободный конец кварцевой трубки пробкой и проверяют всю систему на герметичность. Для этого при закрытом кране на отводной трубке от промывной склянки 1 включают водоструйный вакуум-насос. Если система герметична, то ни в абсорбере, ни в промывных склянках не будет пробулькивания пузырьков воздуха. После проверки на герметичность включают печь и вставляют в нее термopару так, чтобы спай ее находился в середине печи.

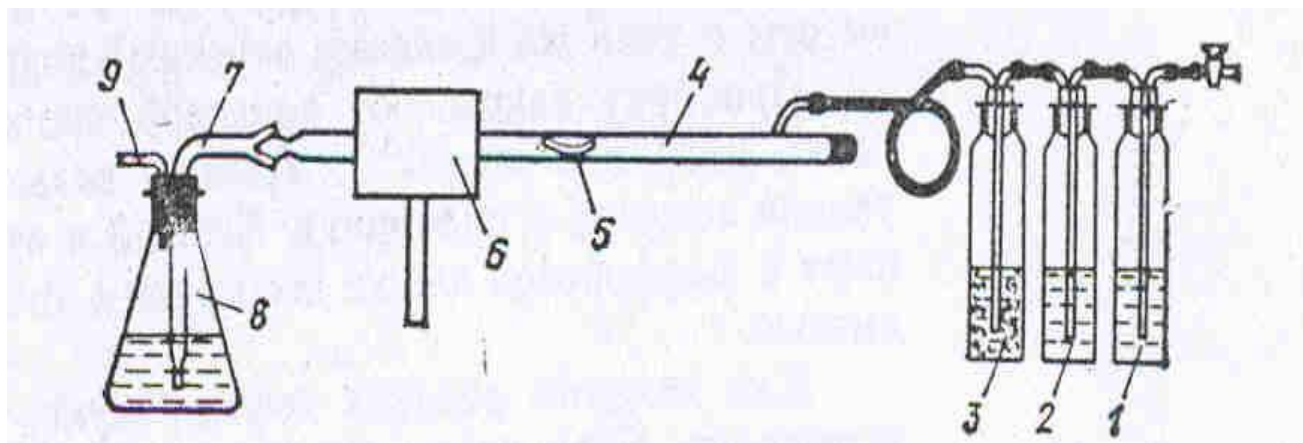


Рис. 1 Схема прибора для определения серы методом сжигания в трубке: 1 – склянка с раствором KMnO_4 ; 2 – склянка с 40%-ным раствором NaOH ; 3 – склянка с ватой; 4 – кварцевая трубка; 5 – лодочка для навески; 6 – электропечь; 7 – соединительное кварцевое колено; 8 – абсорбер; 9 – трубка к вакуум-насосу

4.3. Порядок работы

Отбирают навеску анализируемого топлива в количестве 0,5 г в стандартную лодочку с точностью до 0,0002 г. Навеска должна быть равномерно распределена по всему дну лодочки. Затем осторожно засыпают навеску угля промытым и прокаленным при 900–950 °С песком. Подготовленную лодочку вставляют в кварцевую трубку перед входом в печь. Закрывают отверстие трубки пробкой и включают вакуум-насос, поддерживая скорость просасывания воздуха через систему 500 мл/мин. Когда печь нагреется до 900 °С, начинают сжигание, постепенно продвигая лодочку в центр печи. Для полного сгорания навески достаточно 30–40 мин, после чего отключают вакуум-насос и отсоединяют абсорбер. Содержимое абсорберов переносят в колбу для титрования. После этого оттитровывают серосодержащий раствор 0,05 н раствором гидроксида натрия в присутствии 8 капель смешанного индикатора до перехода красно-фиолетовой окраски в грязно-зеленую. Аналогичным образом проводят опыт без навески топлива.

4.4. Обработка результатов

Массовую долю серы X (%) рассчитывают по формуле

$$X = (V - V_1) \cdot 0,0008 \cdot 100 / G,$$

где V и V_1 – объем точно 0,05 н раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование соответственно в целевом и холостом опыте, мл; 0,0008 – количество серы, соответствующее 1 мл точно 0,02 н раствора гидроксида натрия, г; G – навеска топлива, г.

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Студенты допускаются к работе только после прохождения инструктажа по технике безопасности.

При выполнении лабораторной работы применяется электрооборудование (муфельная печь, трубчатая электропечь, автотрансформатор, воздуходувка и т.д.), которое вызывает опасность поражения электрическим током, а также используются концентрированные кислоты (соляная, азотная) и пероксид водорода, которые могут вызвать химические ожоги различной тяжести. Поэтому перед включением установки необходимо убедиться в исправности электрооборудования, наличии заземления, целостности и исправности вилок, розеток, переключателей и т.д. При обнаружении какой-либо неисправности необходимо прекратить работу и сообщить об этом преподавателю.

Запрещается оставлять без присмотра работающие установки и включенные электронагревательные приборы.

При работе с концентрированными кислотами и щелочами обязательным является применение индивидуальных средств защиты (резиновых перчаток, защитных очков и щитков).

Запрещается засасывание любой жидкости в пипетку ртом. Для этой цели следует пользоваться резиновой грушей или медицинским шприцом, на который вместо иглы надевают небольшой отрезок резинового шланга.

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены в рабочем журнале с указанием фамилии и группы. Рабочий журнал должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- этапы работы и условия их выполнения;
- запись результатов промежуточных и конечных измерений;
- промежуточные и конечные расчеты.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды серы в углях.
2. Классификация углей и угольных бассейнов по содержанию серы.
3. Происхождение серы углей.
4. Превращение сернистых соединений при сжигании и термической переработке углей.
5. Способы обессеривания углей и кокса.

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. Кн. 2 / А. С. Арцер, С. И. Протасов. – Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т, 1999. – 168 с.

[Вернуться в оглавление](#)

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.

Домашнее задание Д₃₁ – самостоятельное изучение следующих вопросов: факторы, влияющие на процессы углефикации; влияние природы топлива на процессы термической деструкции.

Домашнее задание Д₃₂ – самостоятельное изучение следующих вопросов: физико-химические свойства углей.

Домашнее задание Д₃₃ – самостоятельное изучение следующих вопросов: качественные и технологические характеристики углей.

Домашнее задание Д₃₄ – самостоятельное изучение следующих вопросов: физико-химические и электронные методы изучения структуры углей.

Домашнее задание Д₃₅ – самостоятельное изучение следующих вопросов: Взаимосвязь химических свойств углей и их структуры.

Домашнее задание Д₃₆ – самостоятельное изучение следующих вопросов: производство материалов на основе углей.

Домашнее задание Д₃₇ – самостоятельное изучение следующих вопросов: формирование структуры полукокса при полукоксовании различного сырья.

Домашнее задание Д₃₈ – самостоятельное изучение следующих вопросов: состав и свойства газа, получаемого при газификации, коксовании и полукоксовании.

[Вернуться в оглавление](#)

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.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Формирование углей. Влияние первоначальных условий на формирование литотипов углей.
2. Условия накопления и первичные преобразования растительного материала. Аэробные и анаэробные процессы биохимических превращений растительных групп. Торф и сапропель как результат первичных превращений растительных остатков.
3. Состав и свойства горючих ископаемых. Технический анализ углей. Влага углей. Минеральные вещества и зольность. Выход летучих веществ как показатель термической стойкости структур, слагающих вещество.
4. Редкие элементы в углях.
5. Буроугольная стадия. Бурые угли, богхеды, сланцы. Типы бурых углей: землистые, плотные, лигниты. Групповой состав бурых углей. Состав и области применения восков, смол, гуминовых кислот, остаточного угля. Основные месторождения бурых углей в России.
6. Каменноугольная стадия углей. Модели структур каменных углей различных марок.
7. Физические и физико-химические методы исследования строения углей.
8. Возможности методов рентгеноструктурного анализа, ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектроскопии и других в изучении молекулярной структуры углей. Природа парамагнетизма твердых горючих ископаемых по данным ЭПР.

9. Химические методы изучения структуры углей.

10. Окислительная деструкция. Состав продуктов окисления гумусовых и сапропелитовых углей. Новые методы окисления (озонолиз). Механизм окисления твердых горючих ископаемых. Выветривание и самовозгорание ТГИ. Изменение свойств ТГИ в процессе выветривания.

11. Термическая деструкция ТГИ. Термография, термогравиметрия, термоволюметрия. Термодинамика, кинетика и механизм разложения основных типов структур: алифатических, нафтиновых, ароматических, кислород-, азот-, и серосодержащих соединений. Теория последовательно-параллельных реакций.

12. Связь структуры углей с химическим составом. Функциональные группы. Формы соединений гетероатомов (O, N, S) в угле. Минеральная часть угля. Органо-минеральные комплексы.

13. Надмолекулярная и молекулярная структура углей. Схожесть структур асфальтенов каменных углей и нефтей.

14. Химические свойства углей и структура взаимосвязь и влияние. Взаимодействие углей различной стадии метаморфизма с растворителями, модификация структуры углей.

15. Производство материалов на основе природных углеводородов. Основные виды углеродных материалов и области их использования.

16. Общие представления об углероде. Кристаллические формы углерода. Графит и его кристаллическая структура.

17. Формирование структуры коксов при коксовании различного сырья. Способы получения коксов. Кубовые установки коксования, установки замедленного коксования, коксование в камерных печах.

18. Структура графита. Пористая структура графитов. Методы определения объема пор и их распределения по эффективным радиусам. Влияние пористости на свойства графита.

19. Представления о структуре поликристаллического графита и механизме процесса графитации. Неупорядоченный углерод, турбостратная структура, трехмерное упорядочение.

20. Параметры кристаллической решетки графита. Электронные свойства графита. Карбидная теория Ачесона, рекристаллизационная теория Веселовского и их критика. Механизм графитации по Мрозовскому и Франклин.

[Вернуться в оглавление](#)

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ 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.

2. Шендрик, Т. Г. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов: учебное 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=140435&sr=1>

3. Крутский, Ю. Л. Производство углеграфитовых материалов: учебное 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: учеб. 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: учеб. 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: учеб. пособие / О. Н. Брюхов, В. А. Жила. – М.: Академия, 2004. – 208 с.

10. Катылымов, А. В. Переработка твёрдого топлива: учеб. пособие для вузов / А. В. Катылымов, А. И. Кобыков. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.

11. Макаров, Г. Н. Химическая технология твёрдых 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. Глущенко, И. М. Теоретические основы технологии переработки твёрдых горючих ископаемых / И. М. Глущенко. – Киев: Вища школа, 1980. – 255 с.

14. Камнева, А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 297 с.

15. Бедрань, Н. Г. Обогащение углей / Н. Г. Бедрань. – М.: Недра, 1978. – 224 с.

[Вернуться в оглавление](#)