

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химической технологии твердого топлива

Составители
А. В. Неведров Е. В. Васильева

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Методические материалы

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

Рецензенты:

Ушакова Е. С. – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива

Пучков С. В. – председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Неведров Александр Викторович

Васильева Елена Вячеславовна

Химическая технология природных энергоносителей: методические материалы для обучающихся направления подготовки 18.03.01 Химическая технология очной формы обучения / сост. А. В. Неведров, Е. В. Васильева; КузГТУ. – Электрон. издан. – Кемерово, 2019.

Приведено содержание лабораторных работ и самостоятельной работы студентов, материал, необходимый для успешного изучения дисциплины.

Назначение издания – помощь обучающимся в получении знаний по дисциплине «Химическая технология природных энергоносителей» и организация лабораторных работ.

© КузГТУ, 2019

© Неведров А. В.,
Васильева Е. В.,
составление, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

7 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ.....8**

1. Цель работы.....	8
2. Теоретические положения.....	8
3. Содержание работы	13
4. Оборудование и реактивы	13
5. Порядок выполнения работы.....	14
6. Обработка результатов.....	15
7. Правила техники безопасности	16
8. Требования к отчету	16
9. Контрольные вопросы.....	16
Список рекомендуемой литературы	17

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ..... 17**

1. Цель работы.....	17
2. Теоретические положения.....	18
3. Содержание работы	21
4. Порядок выполнения работы.....	22
5. Правила техники безопасности	23
6. Требования к отчету	23
7. Контрольные вопросы.....	24
Список рекомендуемой литературы.....	24

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ.....24**

1. Цель работы.....	24
2. Теоретические положения.....	24
3. Содержание работы	30
4. Оборудование.....	30
5. Порядок выполнения работы.....	33
6. Правила техники безопасности	35
7. Обработка результатов.....	36
8. Требования к отчету	36
9. Контрольные вопросы.....	36

Список рекомендуемой литературы	37
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА	
НЕФТЕПРОДУКТОВ.....	38
1. Цель работы.....	38
2. Теоретические положения.....	38
3. Оборудование и реактивы	39
4. Порядок выполнения работы.....	39
5. Правила техники безопасности	41
6. Требования к отчету	41
7. Контрольные вопросы.....	41
Список рекомендуемой литературы.....	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ	42
1. Цель и содержание работы.....	42
2. Теоретические положения.....	42
3. Описание прибора.....	45
4. Порядок работы	54
5. Ручной метод определения температуры застывания	57
6. Обработка результатов анализов	59
7. Указания по эксплуатации и мерам безопасности	60
8. Требования к отчету	61
9. Контрольные вопросы.....	61
Список рекомендуемой литературы.....	62
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ	
УГЛЕВОДОРОДОВ	62
1. Цель работы.....	62
2. Теоретические положения.....	62
3. Содержание работы	67
4. Обработка результатов	68
5. Правила техники безопасности	69
6. Требования к отчету	69
7. Контрольные вопросы.....	70
Список рекомендуемой литературы.....	70
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ	
И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ.....	71

1. Цель работы.....	71
2. Теоретические положения.....	71
3. Оборудование.....	73
4. Порядок работы	73
5. Правила техники безопасности	76
6. Требования к отчету	76
7. Контрольные вопросы.....	76
Список рекомендуемой литературы.....	77

8 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

1. Цель работы.....	77
2. Теоретические положения.....	77
3. Оборудование и материалы	81
4. Порядок работы	81
5. Правила техники безопасности	83
6. Требования к отчету	83
7. Контрольные вопросы.....	83
Список рекомендуемой литературы.....	84

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ

ПОЛУКОКСОВАНИЯ.....

1. Цель работы.....	84
2. Теоретические положения.....	84
3. Порядок работы	89
4. Обработка результатов.....	92
5. Правила техники безопасности	93
6. Требования к отчету	94
7. Контрольные вопросы.....	94
Список рекомендуемой литературы	94

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

КОКСОВАНИЯ

1. Цель работы.....	95
2. Теоретические положения.....	95
3. Описание установки	104
4. Реактивы, оборудование и материалы	105
5. Подготовка к испытанию	106

6. Проведение испытания	109
7. Обработка результатов.....	111
8. Правила техники безопасности	117
9. Требования к отчету.....	117
10. Контрольные вопросы.....	118
Список рекомендуемой литературы	118
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ.	119
1. Цель работы.....	119
2. Теоретические положения.....	119
3. Порядок работы	121
4. Правила техники безопасности	124
5. Требования к отчету	125
6. Контрольные вопросы.....	125
Список рекомендуемой литературы	126
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12	
ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ УГЛЕЙ (метод ИГИ-ДМетИ).	126
1. Цель работы.....	126
2. Теоретические положения.....	127
3. Содержание работы	127
4. Описание оборудования	128
5. Порядок выполнения работы.....	129
6. Обработка результатов.....	131
7. Правила техники безопасности	135
8. Требования к отчету	135
9. Контрольные вопросы.....	136
Список рекомендуемой литературы	136
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13	
ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.	138
1. Цель работы.....	138
2. Теоретические положения.....	138
3. Содержание работы	142
4. Описание оборудования	142
5. Порядок выполнения работы.....	147
6. Обработка результатов.....	149
7. Правила техники безопасности	151

8. Требования к отчету	152
9. Контрольные вопросы.....	152
Список рекомендуемой литературы	153
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ.....	154
ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ.....	153
ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ	
И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ	154
Письменный опрос.....	155
Отчет по лабораторной работе	158
Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ.....	157
ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ И ЗАЧЕТУ	163
СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ	
ЛИТЕРАТУРЫ	165
Основная литература	165
Дополнительная литература	166

7 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью данной работы является освоение студентами методики определения содержания воды в жидких нефтепродуктах.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Нефтепродукты – смеси газообразных, жидких и твердых углеводородов различных классов, получаемых из нефти и попутных нефтяных газов.

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже – карбонаты и сульфаты. Обычно в начальный период эксплуатации месторождения добывается безводная или малообводненная нефть, но по мере добычи ее обводненность увеличивается и достигает до 90–98 %.

Наличие воды в нефти (и нефтепродуктах) оказывает следующее негативное влияние:

- вода и растворенные в ней соли вызывают коррозию трубопроводов и аппаратуры переработки нефти;
- при низких температурах вода вымерзает в твердую фазу, образует гидраты с компонентами нефти, что крайне нежелательно для процесса транспортировки нефти по трубопроводам, поскольку может привести к образованию ледяных пробок;
- наличие влаги снижает теплоту сгорания нефти.

В силу указанных причин добытая сырая нефть перед поступлением на нефтеперерабатывающий завод должна быть максимально обезвожена и обессолена, содержание в ней воды не должно превышать 0,1 %.

Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает ее транспортировку по трубопроводам и переработку. С увеличением содержания воды в нефти возрастают энергозатраты на ее испарение и конденсацию. Возрастание транспортных расходов обусловливается не только перекачкой балластной воды, но и увеличением вязкости нефти, образующей с пластовой водой эмульсию. Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Так, при отделении пластовой воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды. Та часть эмульсии, которая улавливается в ловушках, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах, образуя так называемые «амбарные» нефти, которые не находят рационального применения или утилизации.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимно мало или нерастворимых жидкостей, в которых одна диспергирована в другой в виде мельчайших капель (глобул). Жидкость, в которой распределены глобулы, является дисперсионной средой, а диспергированная жидкость – дисперсной фазой.

Различают два типа нефтяных эмульсий: нефть в воде (Н/В) – гидрофильная и вода в нефти (В/Н) – гидрофобная. В первом случае нефтяные капли образуют дисперсную фазу внутри водной среды, во втором – капли воды образуют дисперсную фазу в нефтяной среде.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсной системы, прежде всего поверхностным натяжением – силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают способностью понижать поверхностное натяжение. Это свойство обусловлено тем, что добавленное ПАВ избирательно растворяется в одной из фаз дисперсной системы, концентрируется и образует адсорбционный слой – пленку ПАВ на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения способствует увеличению дисперсности дисперсной фазы, а образование адсорб-

ционного слоя – своеобразного панциря на поверхности глобул – препятствует их коалесценции при отстаивании.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами; вещества, разрушающие поверхностную адсорбционную пленку стойких эмульсий, – деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются полярные вещества нефти, такие как смолы, асфальтены, асфальтеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтенных кислот, а также различные органические примеси. Установлено, что в образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды – парафины и церезины нефтей. Тип образующейся эмульсии в значительной степени зависит от свойств эмульгатора: эмульгаторы, обладающие гидрофобными свойствами, образуют эмульсию типа В/Н, то есть гидрофобную, а эмульгаторы гидрофильные – гидрофильную эмульсию типа Н/В. Следовательно, эмульгаторы способствуют образованию эмульсии того же типа, что и тип эмульгатора. В промышленной практике чаще всего образуется гидрофобная эмульсия, так как эмульгаторами в этом случае являются растворимые в нефти смолистоасфальтеновые вещества, соли органических кислот, а также тонкоизмельченные частицы глины, окислов металлов и др.

Для разрушения нефтяных эмульсий применяют деэмульгаторы. В качестве деэмульгаторов используют синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие по сравнению с содержащимися в нефтях природными эмульгаторами более высокой поверхностной активностью. Деэмульгаторы могут оказывать на нефтяные эмульсии следующие виды воздействия:

- 1) адсорбционное вытеснение с поверхности глобул воды эмульгатора, стабилизирующего эмульсию;
- 2) образование нестабильных эмульсий противоположного типа;
- 3) химическое растворение адсорбционной пленки.

В результате на поверхности глобул воды образуется гидрофильный адсорбционный слой со слабой структурно-механической прочностью, то есть происходит дестабилизация водонефтяной эмульсии. Образовавшиеся из стойких нестойкие эмульсии затем легко коалесцируют в крупные глобулы воды и осаждаются из дисперсионной среды (нефти). Именно стадия дестабилизации является

лимитирующей суммарный процесс обезвоживания и обессоливания нефти. Она состоит, в свою очередь, из двух этапов:

- 1) доставки деэмульгатора на поверхность эмульсии, то есть транспортной стадии, являющейся диффузионным процессом;
- 2) разрушения бронирующей оболочки, образованной эмульгатором нефти, или кинетической стадии.

На установках обезвоживания нефти широко применяются водорастворимые, водонефтерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Последние более предпочтительны, поскольку:

- они легко смешиваются с нефтью, в меньшей степени вымываются водой и не загрязняют сточные воды;
- их расход практически не зависит от обводненности нефти;
- оставаясь в нефти, предупреждают образование стойких эмульсий и их «старение»;
- обладают ингибирующими коррозию металлов свойствами;
- являются легкоподвижными жидкостями с низкой температурой застывания и могут применяться без растворителя, удобны для транспортирования и дозирования.

К современным деэмульгаторам предъявляются следующие основные требования:

- они должны обладать максимально высокой деэмульгирующей активностью, быть биологически легко разлагаемы, нетоксичными, дешевыми, доступными;
- не должны обладать бактерицидной активностью и корродировать металлы.

Этим требованиям более полно удовлетворяют и потому нашли преобладающее применение неионогенные деэмульгаторы. Их получают присоединением окиси алкилена (этилена или пропилена) к органическим соединениям с подвижным атомом водорода, то есть содержащим различные функциональные группы, такие как карбоксильная, гидроксильная, аминная, амидная и др. В качестве таких соединений наибольшее применение нашли органические кислоты, спирты, фенолы, амины и амиды кислот.

В качестве промышленных неионогенных деэмульгаторов в нашей стране и за рубежом используются следующие оксиалкинированные органические соединения: оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК), оксиэтилированные алкилфенолы (ОП-10) и др.

Промышленный процесс обезвоживания и обессоливания нефтей, который основан на применении методов не только химической, но и электрической, тепловой и механической обработок нефтяных эмульсий, направленных на разрушение сольватной оболочки и снижение структурно-механической прочности эмульсий, осуществляется на установках электрообработки эмульсий (ЭЛОУ). В отдельности перечисленные выше методы обработки эмульсий не позволяют обеспечить требуемую глубину обезвоживания и обессоливания.

Электрообработка эмульсий заключается в пропускании нефти через электрическое поле, преимущественно переменное, промышленной частоты и высокого напряжения (15-45 кВ). В результате индукции электрического поля диспергированные капли воды поляризуются, деформируются с разрушением защитных пленок, и при частой смене полярности электродов увеличивается вероятность их столкновения и укрупнения. В итоге возрастает скорость осаждения глобул с образованием отдельной фазы. Конечное содержание воды в нефти, обработанной электрическим полем переменного тока, не превышает 0,1 %.

Тепловая обработка эмульсий заключается в подогреве до оптимальной для данной нефти температуры (60-150 °С) в зависимости от ее плотности, вязкостно-температурной характеристики, типа эмульсии и давления в электрогидраторе или отстойнике термохимического обезвоживания. Повышение температуры до определенного предела способствует интенсификации всех стадий процесса деэмульгирования: во-первых, дестабилизации эмульсий в результате повышения растворимости природных эмульгаторов в нефти и расплавления бронирующих кристаллов парафинов и асфальтенов и, во-вторых, возрастанию скорости осаждения капель воды в результате снижения вязкости и плотности нефти, тем самым уменьшению требуемого расхода деэмульгатора.

На технико-экономические показатели ЭЛОУ влияют также интенсивность и продолжительность перемешивания эмульсионной нефти с раствором деэмульгаторов. Так, для деэмульгаторов с малой поверхностной активностью, особенно когда они плохо растворимы в нефти, требуется более интенсивное и продолжительное перемешивание.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа включает азеотропную отгонку воды с растворителем, не смешивающимся с водой и образующим с водой азеотропную смесь.

В качестве растворителя берут бензол, толуол, ксилол или октан. Смесь паров растворителя и воды конденсируют с помощью обратного холодильника, а конденсат собирают в приемник-ловушку (насадку Дина-Старка). В приемнике-ловушке конденсат разделяется на два слоя: органический растворитель и воду. Измеряя объем воды, отогнанной из известной массы анализируемого материала, вычисляют содержание воды.

Дистилляционный метод позволяет определить приближенное содержание влажности жидких и твердых материалов, содержащих более 1–10 % масс. воды.

4. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: градуированная насадка Дина-Старка со шкалой 10 или 25 см³, дистилляционная колба вместимостью 500 см³, мерный цилиндр вместимостью 100 см³, обратный холодильник, электроплитка.

Реактивы: растворитель (бензол, толуол, ксилол или изоктан), модельная смесь толуол + вода (содержание воды 3–6 % масс.).

Лабораторная установка для определения содержания воды дистилляционным методом показана на рис. 1.

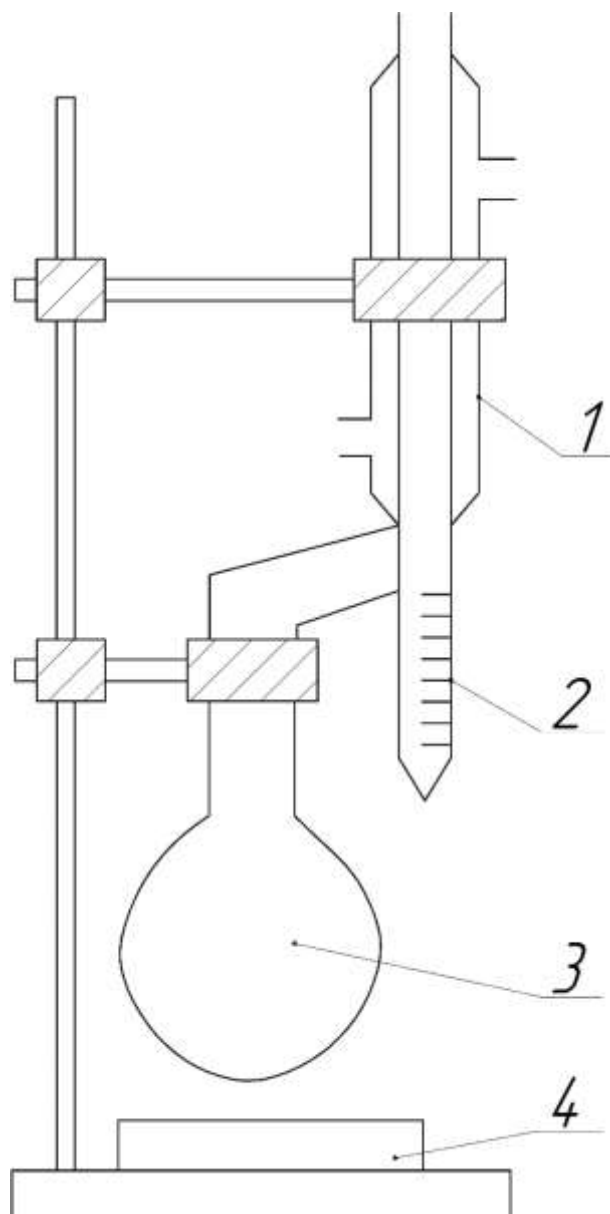


Рис. 1. Схема лабораторной установки для определения содержания воды в нефтепродуктах: 1 – обратный холодильник; 2 – насадка Дина-Старка; 3 – дистилляционная колба; 4 – электроплитка

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Собирается лабораторная установка согласно рис. 1.

С помощью мерного цилиндра отмеряется 100 см^3 анализируемой пробы нефтепродукта и переносится в дистилляционную колбу 3. К содержимому колбы добавляется несколько кусочков неглазурованного фарфора в качестве «кипелок». Затем дистилляционная колба соединяется герметично с насадкой Дина-Старка, которая по-

сле этого соединяется с обратным холодильником. Герметичность данных соединений позволит исключить утечку пара и проникновение посторонней влаги.

В нижнюю часть холодильника подается холодная вода, а из верхней части холодильника отводится вода в слив.

Под дистилляционную колбу 3 устанавливается электроплитка и включается режим нагрева. Содержимое колбы доводится до кипения и далее греется так, чтобы скорость конденсации дистиллята в приемнике была 2-5 капель в секунду.

Перегонка нефтепродукта прекращается тогда, когда объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться. Время перегонки должно быть не менее 30 и не более 60 мин.

Растворитель над водной фазой должен быть прозрачным. Если он мутный, то приемник-ловушка помещается на 20–30 мин в горячую воду для осветления, затем охлаждается до комнатной температуры. После этого записывается объем выделившейся воды.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам проведенных исследований рассчитываются массовая и объемная доли воды в процентах по формулам:

а) массовая доля воды (1):

$$X = \frac{V_0}{m} \cdot 100, (\%); \quad (1)$$

б) объемная доля воды (2):

$$X_1 = \frac{V_0}{V} \cdot 100, (\%); \quad (2)$$

где V_0 – объем воды в приемнике-ловушке, см^3 ; V – объем исходной пробы нефтепродукта, см^3 ; m – масса исходной пробы нефтепродукта, г.

7. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Настоящая лабораторная работа выполняется в вытяжном шкафу с соблюдением общих правил техники безопасности, принятых в химической лаборатории.

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

1. Включать и выключать установку без разрешения преподавателя или лаборанта.
2. Оставлять установку, находящуюся под напряжением, без присмотра.

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.

8. 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.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте краткую характеристику методов определения содержания влаги в газах, жидкостях, твердых материалах и веществах.
2. Как влияет вода на качество нефти и нефтепродуктов?

3. Что такое эмульсия? Какие существуют виды нефтяных эмульсий?
4. Что такое эмульгаторы? Какие вещества нефти являются эмульгаторами?
5. Что такое деэмульгаторы? Каков механизм их воздействия на нефтяные эмульсии?
6. Какие существуют методы обезвоживания нефти? Дайте им краткую характеристику.
7. Каковы условия образования газовых гидратов?
8. Какова сущность метода определения содержания воды дистилляционным методом?
9. Чем отличается зимнее моторное топливо от летнего?
10. Дайте краткую характеристику основных месторождений газа и нефти в России и в мире.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа: учеб пособие / В. Д. Рябов. – М.: Форум, 2012. – 336 с.
3. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа: учеб. пособие / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Сеницын. – М.: Форум, 2012. – 400 с.
4. Камнева, А. И. Химия горючих ископаемых: учебное пособие / А. И. Камнева. – М.: Химия, 1974. – 271 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 закре-

пить теоретические знания, полученные при изучении дисциплины «Химическая технология природных энергоносителей».

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 бен-

зине способствует повышению антидетонационных свойств топлива. С этой целью такие продукты, как алкилбензол, пиrolбензол, 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.

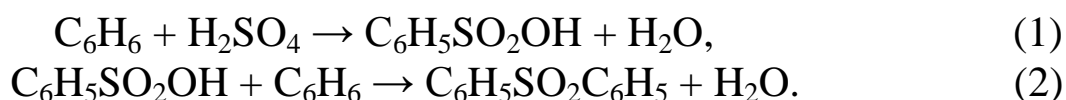
Все химические методы количественного определения содержания непредельных углеводородов в жидких углеводородных смесях основаны на реакциях присоединения различных веществ к этим углеводородам по месту двойной связи.

В качестве реагентов применяются: серная кислота, оксиды азота, водород, галогены и их производные, и другие вещества. Небольшие отклонения 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 лабо-

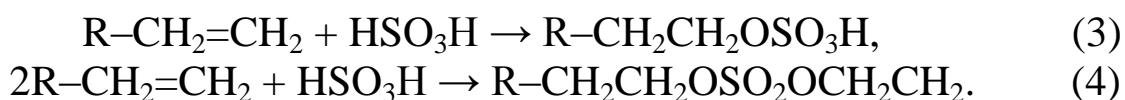
раторной работе. Метод дает ориентировочный результат, но его достоинствами являются доступное оборудование и простые операции по выполнению. Помимо своего аналитического аспекта, метод знакомит еще с технологическим процессом сернокислотной очистки нефтепродуктов.

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 аренами с образованием сульфокислот и сульфонов, растворимых в серной кислоте

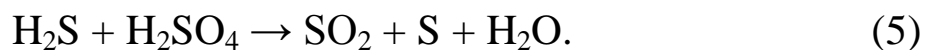


Аналогичные продукты образуются при реакции тиюфена с серной кислотой.

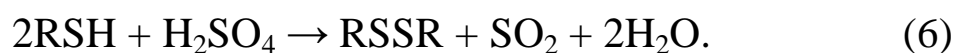
Серная кислота реагирует с олефинами с образованием продуктов присоединения – кислых и средних эфиров:



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 аренов 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 сернокислотного метода очистки нефти, отдельных нефтепродуктов, коксохимического бензола.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Определение содержания непредельных и ароматических углеводородов в нефтепродуктах проводятся 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.

Оборудование и реактивы

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

Оборудование: сульфатор.

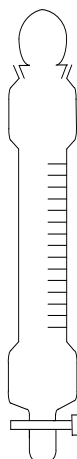


Рис. 1. Сульфатор

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 см^3 с притертой пробкой.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

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

Сверху в сульфатор заливается 10 см^3 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 легковоспламеняющимися жидкостями, поэтому их следует держать 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: учебное 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: учебное пособие / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. – М.: Форум, 2012. – 400 с.
3. Проскуряков, В. А. Химия нефти и газа: учебное пособие / В. А. Проскуряков, А. Е. Драбкин. – Л.: Химия, 1981. – 354 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

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 представляет собой сложную смесь жидких углеводородов, в которых в различных количествах растворены твердые углеводороды, смолисто-асфальтеновые вещества и природные углеводородные и неуглеводородные газы. В составе нефти обнаружены

сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероатомные соединения.

Изучение состава нефти представляет собой очень сложную, но весьма важную задачу, поскольку состав нефти лежит в основе ее различных классификаций и его необходимо знать для выбора наиболее рационального метода переработки.

Одним из методов изучения состава нефти, а также ее товарных качеств является разделение сложной смеси под названием «нефть» на более простые ее составляющие – «фракции». Методы разделения базируются на различии физических, поверхностных и химических свойств разделяемых компонентов. В частности, все углеводороды, входящие в состав нефти, имеют свои индивидуальные температуры кипения и испарения при нагреве нефти. На этом и базируются наиболее распространенные методы изучения состава нефти, которые и положены в основу ее заводской переработки. В процессе перегонки при постепенно повышающейся температуре компоненты нефти отгоняются в порядке возрастания их температур кипения. Этот процесс получил название фракционирования (или дистилляции).

При атмосферной перегонке получают следующие фракции, которые выкипают до 350 °С и получившие названия светлых дистиллятов:

- до 100 °С – петролейная фракция;
- до 180 °С – бензиновая фракция;
- 140-180 °С – лигроиновая фракция;
- 140-220 °С – керосиновая фракция;
- 180-350 °С (220–350 °С) – дизельная фракция.

Кроме этого фракции, которые выкипают до 200 °С, называют легкими, или бензиновыми. Фракции, выкипающие в интервале температур от 200 до 300 °С получили название средних или керосиновых. Фракции нефти, которые выкипают при температурах выше 300 °С – тяжелые, или масляные.

Все фракции, выкипающие до 300 °С (350°С), также называют светлыми. Остаток, который образуется при первичной переработке нефти после отбора светлых фракций (дистиллятов) и выкипает при температуре выше 350 °С называется мазутом. Разгонка мазута и его более глубокая переработка происходит уже под вакуумом, в

результате чего получают следующие фракции (в зависимости от технологии переработки):

- при температурах 350-500 °С получают различные виды топлив – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);
- при температурах более 500 °С – вакуумный остаток (гудрон).

Петролейная фракция – это смесь легких жидких углеводородов (пентанов и гексанов). Петролейную фракцию (или петролейный эфир) получают из попутных нефтяных газов, из газоконденсата и из легких фракций нефти. Температура кипения петролейного эфира – 40–70 °С (легкий) и 70–100 °С (тяжелый). Поэтому он относится к наиболее легковыкипающим фракциям нефти и при ее фракционном разделении выделяется одним из первых.

Петролейный эфир представляет собой бесцветную жидкость с плотностью 0,650–0,695 г/см³. Он является растворителем жиров, масел, смол и других углеводородных соединений. Петролейный эфир используется в качестве растворителя в жидкостной хроматографии, а также в качестве растворителя при экстракции различных углеводородов, нефти, битумоидов из горных пород. Также петролейный эфир часто используют в качестве топлива для зажигалок и каталитических грелок.

Бензиновая фракция нефтей и конденсатов представляет собой сложную смесь углеводородов (до C₁₁) различного строения. Примерно 70 компонентов этой смеси выкипают до 125 °С, а в интервале 125-150 °С – выкипает 130 углеводородных компонентов этой фракции.

Эта фракция используется для получения различных видов и сортов топлива для двигателей внутреннего сгорания. Она представляет собой смесь различных углеводородов, в том числе неразветвленных и разветвленных алканов. Поэтому бензиновую фракцию нередко подвергают термическому риформингу, чтобы превратить неразветвленные молекулы в разветвленные. В основном в состав бензиновых фракций нефти входят нормальные и изомерные парафиновые углеводороды C₅–C₈. Среди нафтенных углеводородов в наибольшем количестве содержатся метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, а также высокое содержание легких ароматических углеводородов – толуола и метаксилола.

Октановое число бензиновой фракции, получаемой из сырой нефти, обычно не превышает 60. Особенно ценным является наличие в бензиновых фракциях нефти циклопентана, циклогексана и их производных. Из этих углеводородов получают ароматические углеводороды, например бензол, содержание которого в нефти незначительно.

Лигроиновая фракция (тяжелая нефтя) нефти является высокооктановой. Она также представляет собой сложную смесь углеводородов, но уже более тяжелых, по сравнению с петролейной и бензиновой фракциями (состав C_8-C_{14}). В ней содержится значительно больше ароматических углеводородов (до 8 %), чем в бензиновой фракции. Также в ней нафтены почти в 3 раза превышают содержание парафинов. Плотность лигроиновой фракции 0,78–0,79 г/см³. В промышленности она используется как компонент товарных бензинов, осветительных керосинов и реактивных топлив, а также как органический растворитель и наполнитель жидкостных приборов. Лигроин из парафинистой нефти содержит больше насыщенных соединений с неразветвленной цепью или циклических соединений. Как правило, большая часть низкосернистых нефтей и лигроинов являются парафинистыми. Нефти с более высоким содержанием серы чаще бывают нафтеновыми.

Керосиновая фракция – это фракция прямой атмосферной перегонки нефти с границами кипения от 180 до 315 °С. Плотность при 20 °С – 0,854 г/см³. Температура начала кристаллизации – минус 60 °С. Керосиновая фракция обычно представлена углеводородами, имеющими от 9 до 16 атомов углерода. Наряду с парафинами, моноциклическими нафтенами и углеводородами ряда бензола она содержит в своем составе бициклические – нафтеновые, ароматические и нафтено-ароматические углеводороды. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого содержания бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

Керосиновая фракция, которая выкипает в интервале температур 120–230 (240) °С используется как топливо для реактивных двигателей, при необходимости подвергается демеркаптанизации, гидроочистке. Керосиновая фракция, которая получается из малосернистых нефтей в интервале температур 150–280°С или 150–315 °С, используются как осветительные керосины. Фракция, выкипающая

при 140-200 °С применяется в качестве растворителя (уайт-спирит) для лакокрасочной промышленности.

Дизельная фракция, выкипающая в пределах 180–360 °С, используется в качестве товарного топлива для быстроходных дизелей, а также как сырье для других процессов переработки нефтепродуктов. Кроме названных фракций вырабатываются также углеводородные газы, керосиновые фракции. Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов (до 25 %), а нафтены преобладают над парафинами. Эти фракции преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания. Дизельные фракции парафинистых нефтей содержат значительное количество алканов нормального строения, благодаря чему имеют сравнительно высокую температуру застывания (–10)–(–11) °С.

Мазут – это смесь углеводородов (с молекулярной массой от 400 до 1000), нефтяных смол (с молекулярной массой 500-3000 и более), асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих различные микроэлементы – металлы и неметаллы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca, Ti, Hg, Zn и другие). Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени отгона светлых (дистиллятных) фракций и характеризуются следующими данными: вязкость 8–80 мм²/с (при 100 °С), плотность 0,89–1 г/см³ (при 20 °С), температура застывания 10–40 °С, содержание серы 0,5–3,5 %, золы до 0,3 %. Мазут до конца XIX века выбрасывали как отходы производства. Сейчас его применяют как жидкое котельное топливо или используют как сырье для дальнейшей переработки – вакуумной перегонки.

Тяжелые фракции невозможно перегнать при атмосферном давлении – при необходимой для их кипения высокой температуре начинается разрушение молекул. А в условиях вакуума их перегонку можно осуществлять при пониженной температуре – около 400 °С. В результате получают продукцию, которая подходит для переработки в моторное топливо, масла, парафины и церезины, и тяжелый остаток – **гудрон**. Выход гудрона – от 10 до 45 % от массы нефти. Гудрон – вязкая жидкость или твердый асфальтоподобный продукт черного цвета с блестящим изломом. В состав гудрона входят парафиновые, нафтенные, ароматические углеводороды (45–95 %), асфальтены (3–17 %), а также нефтяные смолы (2–38 %). Кроме того, в гудроне

концентрируются практически все присутствующие в нефти металлы. Так, например, содержание ванадия может достигать 0,046 %. В зависимости от природы нефти и степени извлечения светлых фракций плотность гудрона составляет от 0,95 до 1,03 г/см³, коксуемость от 8 до 26 % по массе, температура плавления 12–55 °С. Гудрон используют для производства дорожных, кровельных и строительных битумов, малозольного кокса, смазочных масел, мазута и моторного топлива.

В дальнейшем полученные продукты для улучшения их качества до соответствия государственным стандартам 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.

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 (удельный вес 38 API) нефтей.

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

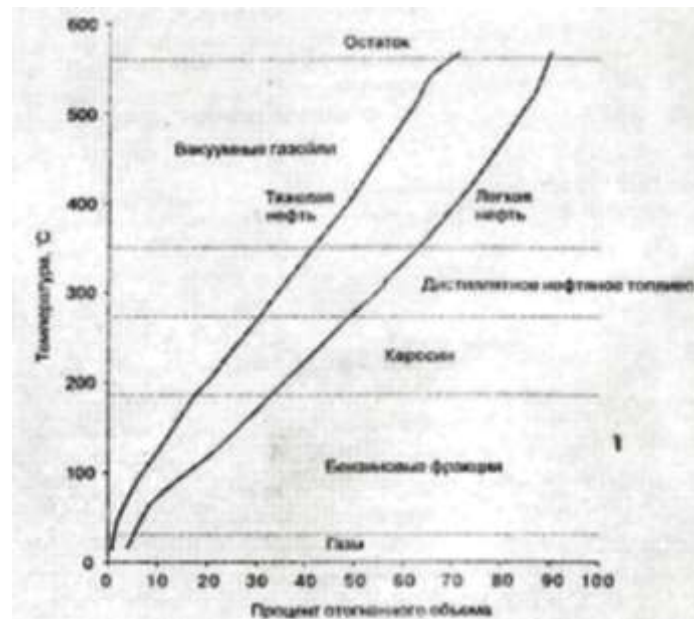


Рис. 1. Кривые распределения ИТК для тяжелой (удельный вес 22 API) и легкой (удельный вес 38 API) нефтей

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

4. ОБОРУДОВАНИЕ

4.1. Метод с использованием колбы Арбузова

Лабораторная работа выполняется с использованием стандартного лабораторного оборудования:

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

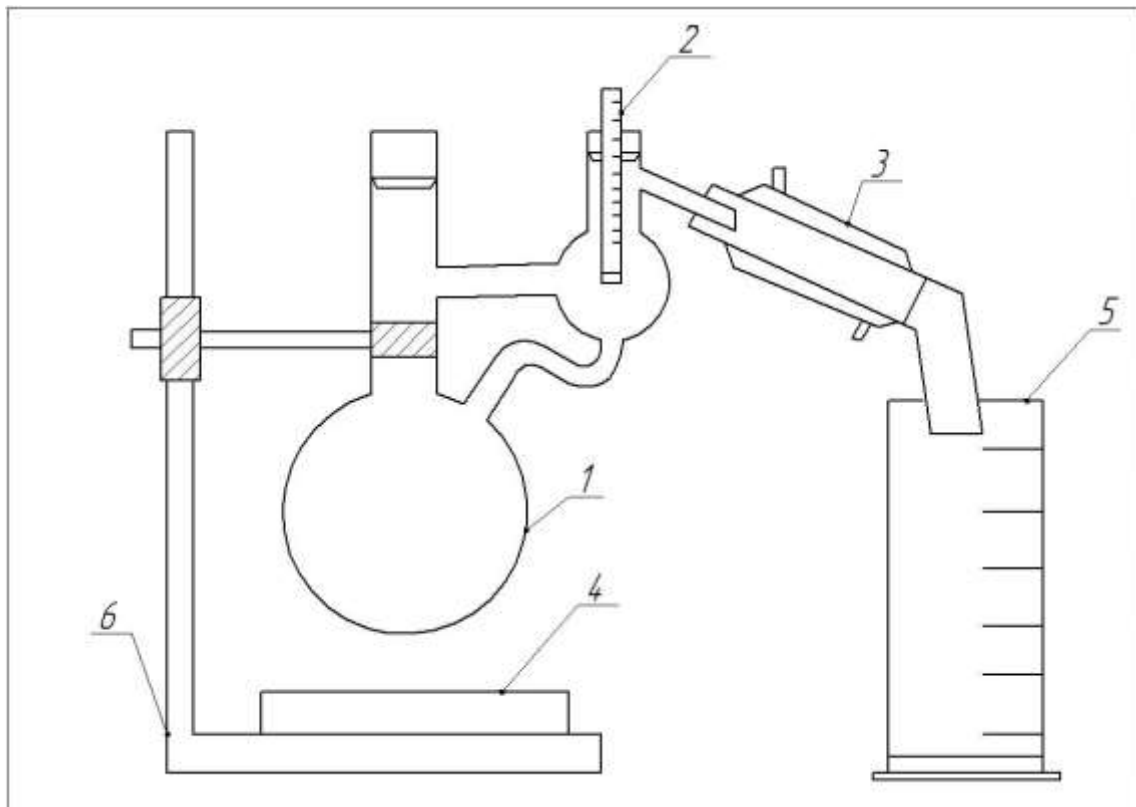


Рис. 2. Прибор для разгонки нефти при атмосферном давлении:
 1 – перегонная колба (колба Арбузова); 2 – термометр;
 3 – холодильник; 4 – электроплитка; 5 – мерный цилиндр;
 6 – штатив.

4.2. Метод с использованием прибора АРН-ЛАБ-01

Оборудование:

- Прибор АРН-ЛАБ-01;
- Колба Энглера;
- Мерный цилиндр;
- Термометр с пределом измерения не менее 350 °С;
- Мерный цилиндр.

Схема аппарата для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-01 представлена на рис. 3. На подставку устанавливается колба (2) с термометром, закрепленным в горловине колбы при помощи втулки. Отводная трубка колбы фиксируется в трубке холодильника при помощи накидной гайки с уплотнительной силиконовой прокладкой. Рабочая часть блока нагрева закрыта защитным стеклом (3).

В горловине колбы размещается термометр на 350°С.

В корпусе блока конденсации (4) размещается теплоизолированная охлаждающая ванна. Ванна закрыта съемной крышкой (5), в отверстии которой при помощи пробки устанавливается термометр. Под выходным отверстием трубки на подставке (6) размещается мерный цилиндр (7). Для удобства работы цилиндр подсвечивается лампой. Мерный цилиндр должен быть установлен в емкость для дополнительного охлаждения, заполненную водой.

На передней панели блока нагрева расположены органы управления аппаратом: ручка регулировки высоты подъемника, выключатель электропитания, выключатель нагрева, выключатель лампы подсветки приемного цилиндра и ручка плавной регулировки нагрева.

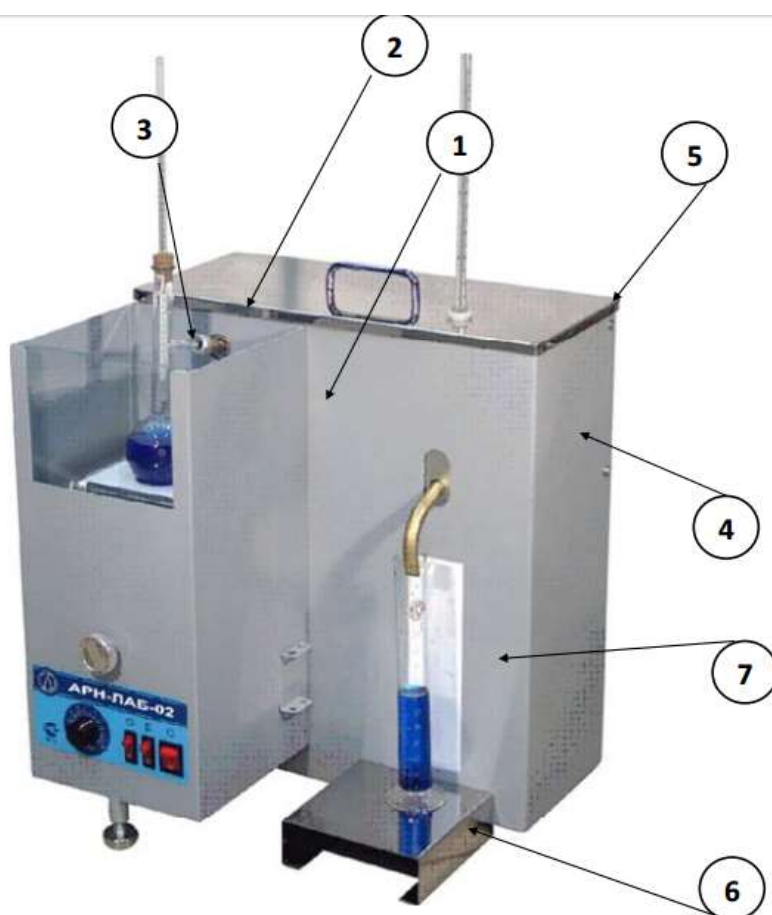


Рис.3. Аппарат для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-02:
1 – корпус аппарата; 2 – подставка; 3 – защитное стекло; 4 – корпус блока конденсации; 5 – крышка; 6 – подставка; 7 – мерный цилиндр

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

5.1. Метод с использованием колбы Арбузова

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 $\text{см}^3/\text{мин}$ (1-3 капли/мин). При перегонке фиксируется температура падения первой капли и объемы при достижении температур 80°C , 120°C , 190°C и 250°C . Точность отсчетов при перегонке $0,5 \text{ см}^3$ и 1°C . Результаты опыта сводятся в табл. 1.

Таблица 1

Результаты простой перегонки нефти

Температура, $^\circ\text{C}$	Температура падения первой капли (проставляется самостоятельно)	80	120	190	250
Отогнанный объем, см^3					
Отогнанный объем, %					

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.

5.2. Метод с использованием прибора АРН-ЛАБ-01

5.2.1. Температура *пробы нефти*, колбы, термометра, мерного цилиндра, прокладки для колбы и кожуха доводится до 0 °С, необходимой для начала испытания.

5.2.2. Заполняется охлаждающая баня холодильника, например, колотым льдом, водой, льдом с солью и водой или раствором этиленгликоля так, чтобы вся трубка холодильника находилась в охлаждающей жидкости.

При использовании колотого льда добавляется достаточное количество воды для того, чтобы покрыть всю трубку холодильника. Температура в бане холодильника должна составлять 0 °С.

5.2.3. Отбирается 100 см³ пробы нефти мерным цилиндром и переносится по возможности полностью в колбу для перегонки, соблюдая все меры предосторожности так, чтобы ни одна капля жидкости не попала в пароотводную трубку.

5.2.4. Вставляется термометр через отверстие плотно пригнанной пробки в горловину колбы так, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра находился на одном уровне с самой высокой точкой нижней внутренней стенки пароотводной трубки.

5.2.5. Колба с пробой устанавливается на подставку и с помощью пробки, через которую проходит пароотводная трубка, плотно соединяется с трубкой холодильника; колба закрепляется в вертикальном положении так, чтобы пароотводная трубка входила в трубку холодильника на расстояние от 25 мм до 50 мм.

5.2.6. Мерный цилиндр, которым отмеряли пробу для испытания, помещается без высушивания в баню для цилиндра под нижний конец трубки холодильника с таким расчетом, чтобы конец трубки холодильника находился в центре цилиндра и входил в него на расстояние не более 25 мм, но не ниже отметки 100 см³. Цилиндр помещается в охлаждающую среду. Плотнo закрывается цилиндр куском фильтровальной бумаги или другого аналогичного материала, подобранного так, чтобы он плотно прилегал к трубке холодильника.

5.2.7. Нагревается колба для перегонки с ее содержимым. Регулируется нагрев так, чтобы период времени между началом нагрева и температурой начала кипения соответствовал 5-10 мин.

5.2.8. После того, как отмечена температура начала кипения, цилиндр ставится так, чтобы кончик холодильника соприкасался с его внутренней стенкой, *а конденсат стекал по стенке*. Далее перегонку ведется с равномерной скоростью 2–5 см³ в 1 мин, что соответствует примерно 20–25 каплям за 10 с.

5.2.9. В процессе перегонки производятся записи показаний термометра при указанном проценте отгона (снимаются показания при 200 °С, 300 °С и 350 °С).

5.2.10. При достижении температуры 190 °С в охлаждающую баню заливается горячая вода.

5.2.11. Процесс перегонки нефти ведется до 350 °С.

5.2.12. После прекращения нагрева колба охлаждается в течение 5 мин, снимается термометр, отсоединяется колба от трубки холодильника. Остаток еще горячей жидкости осторожно сливается из колбы в мерный цилиндр, охлаждается до температуры 20 °С и замеряется его объем.

5.2.13. Полученные в процессе выполнения лабораторной работы данные заносятся в табл. 2.

Таблица 2

Фракционный состав нефти

Показание термометра, °С							200	300	350
Количество конденсата, мл	0	10	20	30	40	50			

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

7.1. Определяется процентное содержание основных фракций нефти, результаты заносятся в табл. 3. Делается вывод о количестве фракций, находящихся в нефти.

7.2. На основании данных табл. 2 строится кривая распределения ИТК исследуемой нефти, откладывая по оси ординат температуру, а по оси абсцисс объем (содержание) фракции в процентах.

7.3. Определяется тип нефти.

Таблица 3

Процентное содержание основных фракций нефти
(материальный баланс разделения нефти по фракциям)

Фракция	Содержание, %
...	
...	
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 групповой и элементный состав.
2. Для каких целей необходимо знать состав нефти?
3. Что такое «фракция» нефти?
4. Какие фракции переработки нефти Вы знаете? Назовите их. Укажите температурный интервал отбора и содержание в нефти.

5. Из каких углеводородов состоит петролейная фракция? Для чего она используется?
6. Из каких углеводородов состоит бензиновая фракция? Для чего она используется?
7. Из каких углеводородов состоит лигроиновая фракция? Для чего она используется?
8. Из каких углеводородов состоит керосиновая фракция? Для чего она используется?
9. Из чего состоит дизельная фракция? Для чего она используется?
10. Что такое мазут?
11. Что такое гудрон?
12. По каким основным физико-химическим свойствам фракции нефти отличаются друг от друга?
13. Назовите и охарактеризуйте основные процессы переработки нефти (подготовка нефти к переработке, атмосферная перегонка, вакуумная перегонка). Опишите технологические схемы процессов.
14. Что такое ИТК и где они применяются?
15. Крекинг, риформинг, изомеризация, коксование. Виды. Характеристика.
16. Октановое число. Цетановое число.

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.
5. Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Часть 1. – М.: Издательство «КолосС», 2012. – 456с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА НЕФТЕПРОДУКТОВ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Настоящая работа предназначена для ознакомления студентов с основами метода определения кислотного числа нефтепродуктов и определения процентного содержания нефтяных кислот.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Нефтепродукты (топлива, масла) должны обладать минимальным коррозионным воздействием на металлы. Коррозионность нефтепродуктов обуславливается содержанием в них водорастворимых кислот и щелочей, органических кислот и сернистых соединений.

В процессе производства горюче-смазочные материалы подвергаются обработке серной кислотой (H_2SO_4), а затем для удаления этой кислоты – щелочью.

Сернокислотная очистка является самым старым и широко распространенным в нефтяной промышленности методом удаления из масляных дистиллятов асфальто-смолистых веществ, кислород- и серосодержащих соединений и других нежелательных примесей. Ее применяют также при очистке бензинов термического крекинга от непредельных углеводородов.

Сернокислотная очистка, один из наиболее старых методов очистки нефтепродуктов, заключается в том, что продукт смешивают с небольшим количеством серной кислоты (90–93 % H_2SO_4) при обычной температуре. Серная кислота не реагирует на холоде с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами, медленно реагирует с ароматическими углеводородами, образует с олефинами эфиры серной кислоты и продукты полимеризации и дает различные соединения со смолами и асфальтами. Обработанная кислотой фракция разделяется на два слоя: верхний, содержащий углеводороды, а также незначительные количества продуктов реакции и кислоты, и нижний, включающий продукты реакции и избыток кислоты. Для удаления сульфокислот и остатка H_2SO_4 полученный продукт обрабатывают 3–10 %-ным раствором NaOH .

Если процесс нейтрализации кислоты, а затем промывка продукта водой для удаления щелочи производится недостаточно, то в горюче-смазочных материалах остаются минеральные кислоты или щелочи.

Поскольку минеральные кислоты и щелочи, находящиеся в горюче-смазочных материалах, являются одной из причин, вызывающих коррозию деталей двигателя, а также металлической тары и емкостей, то горюче-смазочные материалы, содержащие их, непригодны к эксплуатации.

Органические кислоты, в основном нафтеновые, содержащиеся в нефти, а также в продуктах ее переработки, по коррозионной активности слабее минеральных. Кроме того, органические кислоты повышают смазывающую способность топлива и масел, чем обуславливается их полезность. Поэтому ГОСТ допускает наличие органических кислот в топливах и маслах (смазках) в определенных количествах. При большем содержании органических кислот, чем указано в ГОСТ 6307-75, топлива и масла к эксплуатации непригодны.

Количество органических кислот в топливе (и в частности бензине) оценивается «кислотностью топлива». Кислотностью топлива называется количество миллиграммов едкого калия, пошедшее на нейтрализацию органических кислот в 100 мл испытуемого топлива.

3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: аналитические весы, коническая колба, бюретка, мерный цилиндр.

Реактивы: исследуемый нефтепродукт, спиртобензольная смесь, 0,1 н. раствор КОН, дистиллированная вода, индикаторы фенолфталеин и метиловый оранжевый.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

4.1. Определение содержания водорастворимых кислот в топливах простейшим (качественным) методом

Для определения содержания водорастворимых кислот в топливах простейшим (качественным) методом в коническую колбу наливается 10 мл исследуемого нефтепродукта и аналогичное количество дистиллированной воды. Колба закрывается пробкой, несколько раз встряхивается, после чего производится отстаивание. Верхняя часть (исследуемый нефтепродукт) сливается в емкость для слива органики, нижняя часть (вода) исследуется на наличие кислотности по изменению цвета индикатора метилового оранжевого.

4.2. Определение кислотного числа методом объемно-метрического титрования

Точная навеска исследуемого образца (нефтепродукта или нафтенных кислот), примерно 0,3–0,5 г, взвешенная на аналитических весах, растворяется в 10 мл спиртобензольной смеси в конической колбе и титруется из бюретки 0,1н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления малинового окрашивания. Записывают в рабочий журнал количество мл КОН, пошедшее на титрование.

Расчет кислотного числа производят по формуле (1):

$$\text{К.ч.} = 5,6 \cdot V_{\text{КОН}} / m_{\text{обр}}, \quad (1)$$

где 5,6 – количество мг КОН в 1 мл 0,1н раствора КОН; $V_{\text{КОН}}$ – количество 0,1 н. раствора КОН, пошедших на титрование (нейтрализацию) взятой навески вещества, мл; $m_{\text{обр}}$ – масса навески исследуемого образца, г.

Таким образом, на основании данных, полученных при титровании исследуемого вещества, мы находим кислотное число этого образца. Зная кислотное число, можно вычислить среднюю молекулярную массу исследуемого продукта, в частности среднюю молекулярную массу кислоты, содержащейся в нефтепродукте. Так как нефтяные кислоты являются монокарбоновыми кислотами, на нейтрализацию каждой молекулы кислоты должна быть затрачена одна молекула

КОН. Отсюда при известной молекулярной массе кислоты, теоретическое кислотное число может быть выражено формулой (2):

$$K.ч. = \frac{56 \cdot 1000}{M}, \quad (2)$$

где М – молярная масса кислоты, г/моль.

Зная кислотное число исследуемой кислоты, можно вычислить ее молекулярную массу (3):

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{K.ч.}. \quad (3)$$

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

Следует помнить, что нефтепродукты являются огнеопасными жидкостями, а их пары в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси, поэтому при проведении работы следует проявлять особую осторожность.

6. 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, расчеты основных показателей;

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите основные фракции переработки нефти.

2. Чем обуславливается коррозионное воздействие нефтепродуктов на металлы?
3. Охарактеризуйте метод сернокислотной очистки нефтепродуктов.
4. С какой целью применяется метод сернокислотной очистки нефтепродуктов.
5. Охарактеризуйте основные этапы работы и условия их выполнения.

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. Сеницин. – М.: ФОРУМ, 2012. – 400 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ

1. ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа предназначена для выработки у студентов навыков выполнения анализа поглотительного масла, нефти и нефтепродуктов и для закрепления теоретических знаний, полученных при изучении курса «Химическая технология природных энергоносителей».

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Температуры застывания и предела текучести углеводородных материалов, нефте- или мазутоугольных топливных суспензий являются важными технологическими параметрами этих продуктов в процессе их приготовления, хранения и транспортировки по трубо-

проводам. Такие высоковязкие продукты, как масла, мазуты, жидкие продукты гидрогенизационной переработки углей, а также угольные пасты, шламы и ряд других подобных продуктов лишаются свойств подвижности главным образом из-за резкого увеличения вязкости при понижении температуры, связанного со значительным содержанием в них смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных ароматических соединений.

У угле- и нефтепродуктов, углеводородных пастообразователей и угольных паст на их основе в отличие от индивидуальных химических соединений переход из жидкого состояния в твердое происходит постепенно, в определённом интервале температур. Эти продукты становятся вязкопластическими системами и постепенно теряют подвижность. Следовательно, термин «температура застывания» по отношению к таким высококонцентрированным дисперсным системам, как каменноугольные масла, маслоугольные пасты и нефте- или мазутоугольные топливные суспензии, условен и не может служить точной теплофизической константой указанных продуктов. Условность температуры застывания углеводородных смесей усугубляется ещё и относительностью способов определения этих величин.

На температуру застывания нефти и нефтепродукта существенное влияние оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно *n*-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением нефтяных фракций (бензиновая → дизельная → масляная → остаточная) повышается его температура застывания. С позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем температура застывания нефти (нефтепродукта) определяется как переход из свободно-дисперсного в связанно-дисперсное (твёрдое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур в нефтях и нефтепродуктах при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессаторами. К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества.

Смолы и асфальтены, адсорбируясь на поверхности образующихся при охлаждении продукта кристаллов парафина, задерживают их рост. Предел текучести и температура застывания пастообра-

зователей и маслоугольных паст зависит, также как у нефтепродуктов, от предварительной термической обработки: у углеводородных пастообразователей и угольных паст, богатых парафинами, после термообработки температура застывания повышается, что, по-видимому, связано с выделением части парафинов в охлаждённом продукте в осаждённом виде. Показано, что существует оптимальная температура подогрева нефтепродуктов, которой соответствует наибольшее повышение температуры застывания: нагрев нефтепродуктов до 100 °С и выше вызывает существенное понижение температуры застывания, после охлаждения продукт медленно возвращается в первоначальное состояние (по текучести). Можно построить соответствующие кривые застывания, на основании которых определить теплоты плавления (застывания).

Температуры застывания нефтей и нефтепродуктов колеблются в широком интервале: от –55 до +30–35 °С (для высокопарафинистых нефтей и нефтепродуктов). Показатели низкотемпературных свойств товарных топлив нормируют. Так, температура застывания топлива марки З (зимнее) для быстроходных дизелей должна быть не выше –(35–45) °С, а температура помутнения –(25–35) °С. Самые жесткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей – их температура начала кристаллизации не должна превышать –55 °С.

Смолисто-асфальтеновые вещества, входящие в состав каменноугольных продуктов, углеводородных пастообразователей, могут затруднять термические циклы переработки угольных паст, способствовать закоксуыванию трубопроводов, стенок реакторов и дистилляторов. Строение смолисто-асфальтеновых веществ до настоящего времени полностью не выяснено, установлено, лишь, что они представляют собой гетероциклические соединения, в состав которых помимо постоянных элементов (С, Н, О) часто входят сера и азот.

Температуры застывания и предела текучести углеродных пастообразователей и маслоугольных паст на их основе в значительной мере связаны с их компонентным составом.

В практике используется несколько методов определения температуры застывания; в данной лабораторной работе предлагается определять температуру застывания с применением аппарата лабораторного для определения температуры застывания нефтепродук-

тов (ЛАЗ-93М), либо ручным методом в соответствии с ГОСТ 20287 (метод определяет преподаватель).

3. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Прибор ЛАЗ-93М предназначен для проведения экспресс-анализов температур текучести и застывания нефтепродуктов.

3.1. Принцип действия

1. В химмотологии температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы (твердые углеводороды), называют температурой начала кристаллизации. Температура помутнения – это температура, при которой топливо в условиях испытания начинает мутнеть. Температуру помутнения определяют визуально или оптическим методом. Следует иметь в виду, что если топливо содержит воду, то при охлаждении оно мутнеет из-за выпадения кристаллов льда.

Температуру застывания рекомендуется определять только после термообработки нефти для исключения «тепловой предыстории» пробы и выявления зависимости ее от химического состава нефти. При определении температуры застывания предварительную термообработку нефти (нефтепродукта) проводят при 50 °С. Эта температура соответствует в среднем температуре плавления твердых углеводородов (парафина), выделенных из различных нефтей. Таким образом, проводя термообработку, приводят исходные пробы нефтяных дисперсных систем в одинаково стабильное состояние.

В соответствии с ГОСТ 20287 принцип действия аппарата заключается в предварительном нагревании образца испытуемого нефтепродукта с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец становится неподвижным. Указанную температуру принимают за температуру застывания. Наиболее низкую температуру, при которой наблюдается движение нефтепродуктов в условиях испытания, принимают за температуру текучести.

2. В основу действия аппарата положен метод определения потери подвижности охлаждаемого слоя нефтепродукта путем создания циклического изменения давления с одной стороны этого слоя и

фиксации прекращения изменения давления с другой его сторону. Пробу продукта, обезвоженную при необходимости в соответствии с ГОСТ 20287, заливают в измерительную кювету. Кювету с пробой помещают в аппарат.

Разогрев и охлаждение кюветы с пробой осуществляется термоэлектрическим устройством (в дальнейшем ТОУ), направление и величина тока питания которого изменяются автоматически по соответствующей программе. При установке в аппарат кювета автоматически подключается к пневмосистеме. Во входной полости кюветы создаются циклические изменения давления воздуха путем изменения объема сильфона, подключенного к входу кюветы. Эти изменения давления передаются на выход кюветы за счет перемещения жидкого контролируемого продукта. Выход кюветы сообщается с чувствительным индикатором давления.

При застывании пробы, то есть потере подвижности, изменения давления на выходе кюветы прекращаются, что фиксируется индикатором давления и измерительной схемой аппарата. Температура пробы в кювете контролируется платиновым термометром сопротивления и непрерывно отображается на цифровом табло.

Температура пробы в момент потери подвижности запоминается электронной схемой как температура застывания (в дальнейшем ТЗ) пробы. Для определения температуры текучести к результату, определенному вышеуказанным способом, прибавляют 3 °С.

3. В аппарате предусмотрено автоматическое управление температурным режимом образца нефтепродукта в кювете двумя методами: А и Б.

Каждый из этих методов воспроизводит температурный режим предварительного разогрева и последующего охлаждения контролируемого образца соответствующих методов А или Б ГОСТ 20287.

а) По методу А – предварительный разогрев без перемешивания до плюс 45 °С с последующим естественным охлаждением до плюс 36 °С и дальнейшим равномерным охлаждением образца до ТЗ.

Разогрев нефтепродуктов, требующих предварительного подогрева до температуры выше плюс 50 °С, следует производить вручную вне анализатора.

б) По методу Б – предварительный разогрев без перемешивания до плюс 50 °С с последующим медленным охлаждением до

плюс (35 ± 5) °С. Режим дальнейшего охлаждения выбирается в зависимости от ожидаемой ТЗ контролируемого образца нефтепродукта.

4. В аппарате предусмотрен режим работы М для масел и мазутов, требующих автоматического предварительного разогрева до плюс 50 °С и охлаждения до плюс $(35-36)$ °С и режим работы ДТ – для дизельных топлив, не требующих предварительной термообработки, или масел и мазутов, предварительный разогрев и охлаждение которых производится вне аппарата. Последнее полностью относится к определению ТЗ дизельных топлив по ГОСТ 305, для которых предварительный разогрев не предусмотрен.

3.2. Устройство аппарата.

1. Все элементы аппарата конструктивно объединены в одном блоке, рассчитанном на установку на горизонтальной поверхности стола.

2. Блок аппарата состоит из каркаса, шасси, лицевой и задней панелей и крышки, составляющих обшивку каркаса.

На рис. 1 представлено шасси ЛАЗ-93М.

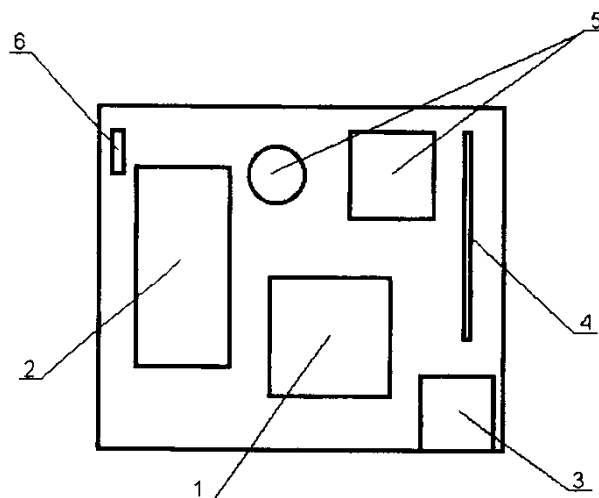


Рис. 1. Шасси ЛАЗ-93М: 1 – блок охлаждения; 2 – блок пневмомеханический; 3 – индикатор давления; 4 – контроллер; 5 – элементы питания; 6 – стойка с тумблерами

На лицевой панели размещаются элементы управления и сигнализации, а также плата индикатора с цифровым табло.

На задней панели расположены два предохранителя, два тумблера, два гнезда для контроля питания ТООУ, зажим заземления, ро-

зетка для подключения термостата, сетевой шнур, а также трубки подвода охлаждающей воды.

3.3. Устройство составных частей аппарата

1. Измерительная кювета аппарата предназначена для заливки в неё определённой порции анализируемого продукта и последующего охлаждения этого продукта до температуры потери подвижности. Кювета имеет измерительный канал U-образной формы, в котором расположен платиновый элемент сопротивления. Кювета имеет плоское дно, что позволяет устанавливать её на охлаждающую пластину ТОУ, и держатель из оргстекла, с помощью которого производят эту установку.

2. Термоэлектрическое охлаждающее устройство предназначено для охлаждения и разогрева измерительной кюветы с пробой. ТОУ включает в себя термобатарею, собранную из термоэлектрических модулей, радиатор для отвода тепла и теплоизоляцию. При пропускании через термобатарею постоянного тока определённого направления на охлаждающей поверхности ТОУ температура понижается, а радиатор нагревается. Происходит охлаждение пробы в измерительной кювете. При изменении направления тока через термобатарею на обратное происходит разогрев кюветы с пробой. Теплосъём с радиатора ТОУ осуществляется проточной водой от бытового водопровода с расходом (50 ± 10) л/ч и температурой не более $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, либо дистиллированной водой, прокачиваемой по замкнутому циклу помпой термостата. Термостат должен обеспечивать необходимый расход воды при температуре не более $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Радиатор сделан разборным, что даёт возможность прочистки его каналов от отложений, образующихся при длительном протекании водопроводной воды. Преимущество использования дистиллированной воды от термостата – отсутствие отложений внутри радиатора. Пенопластовая изоляция предохраняет кювету и термобатарею от натекания тёплого воздуха из окружающей среды и конденсации влаги на охлаждённых поверхностях.

3. Блок пневмомеханический предназначен для создания на входе измерительной кюветы циклического изменения давления, а также участвует в определении состояния пробы в кювете.

В пневмосистеме создаётся давление (20 ± 3) мм вод. ст., которое выдерживается 12–15 секунд.

4. Индикатор давления предназначен для визуального наблюдения и автоматической фиксации состояния пробы в измерительной кювете. Индикатор давления представляет собой U-образную стеклянную трубку со шкалой, заполненную до уровня на 5–6 мм ниже нулевого. Расположение уровня жидкости в трубке индикатора давления отображает расположение уровня пробы в измерительной кювете.

Пока проба в кювете подвижна, при каждой подаче импульса давления жидкость в U-образной трубке индикатора давления перемещается.

При потере пробой подвижности уровень жидкости в трубке индикатора давления остаётся практически неизменным, и этот момент фиксируется схемой как **КОНЕЦ АНАЛИЗА**.

Процесс потери подвижности пробы можно наблюдать визуально, т. к. трубка индикатора давления видна через прорезь в лицевой панели аппарата.

5. С помощью элементов схемы измерительного преобразователя и резистора **КАЛИБРОВКА**, вынесенного на заднюю панель аппарата, в показания последнего может быть введена поправка в интервале температур $\pm(10 \pm 2)^\circ\text{C}$. Кроме того, в плате контроллера предусмотрена схема термозащиты ТОО в случае перегрева радиатора из-за неисправности ТОО или прекращения потока охлаждающей воды. При этом отключается ток ТОО и включается сигнал **АВАРИЯ**.

На лицевой панели расположены следующие органы управления:

- **ПУСК** – кнопка включения очередного цикла определения ТЗ;
- **СБРОС** – кнопка для прекращения анализа;
- **ПРОБА ДТ/М** – тумблер выбора режима предварительного разогрева пробы;
- **ТЕМПЕРАТУРА, $^\circ\text{C}$** – цифровое табло, отражающее величину текущей температуры в измерительной кювете;
- **ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ** – кнопка вызова на цифровом табло величины температуры застывания пробы после окончания анализа;

– **ТЕМПЕРАТУРА НАЧАЛА АНАЛИЗА** – кнопка и ручка резистора для установки температуры, при которой происходит запуск электродвигателя. Величина температуры начала анализа устанавливается ориентировочно на 3–5 °С выше ожидаемой ТЗ;

– **КЮВЕТА** – люк, через который устанавливается в аппарат измерительная кювета с пробой и поворотом ручки подключается к пневмосистеме аппарата и к термометру сопротивления;

– **ИНДИКАТОР ДАВЛЕНИЯ** – U-образная стеклянная трубка со шкалой, заполненная прозрачной жидкостью. Прозрачный экран позволяет визуально следить за изменением состояния пробы в кювете по мере её охлаждения после включения электродвигателя;

– **ОХЛАЖДЕНИЕ, ПОДОГРЕВ** – светодиод, изменяющий цвет в зависимости от характера работы ТОУ. Зелёный цвет соответствует режиму охлаждения пробы, красный цвет – режиму разогрева. Оранжевый цвет появляется во время естественного охлаждения пробы от температуры плюс (45–50)°С до плюс (35±5) °С. После разогрева пробы до температуры плюс (20±5) °С после окончания анализа световой сигнал отключается;

– **КОНЕЦ АНАЛИЗА** – зелёный светодиод, сигнализирующий о потере подвижности пробы в измерительной кювете, т. е. об окончании определения. Одновременно с включением светодиода осуществляются следующие операции: ток ТОУ переключается с охлаждения на разогрев; отключается электродвигатель; запоминается температура в кювете в момент потери подвижности; световой сигнал **ОХЛАЖДЕНИЕ, ПОДОГРЕВ** меняет цвет с зелёного на красный. По достижении в кювете температуры плюс (20±5) °С ток ТОУ отключается. Одновременно отключается светодиод **ОХЛАЖДЕНИЕ, ПОДОГРЕВ**. Сигнал **КОНЕЦ АНАЛИЗА** остаётся включённым до следующего нажатия кнопки **ПУСК**;

– **АВАРИЯ** – светодиод, сигнализирующий о перегреве радиатора ТОУ из-за отсутствия или недостаточного потока воды через радиатор либо разогрева охлаждающей воды выше допустимой температуры – плюс 25 °С. Светодиод **АВАРИЯ** горит в случае неисправности микросхем платы контроллера. Чтобы запустить аппарат и погасить сигнал **АВАРИЯ** необходимо после устранения указанных неисправностей повторно нажать кнопку **ПУСК**.

Примечание. После нажатия кнопки **СБРОС** запуск аппарата кнопкой **ПУСК** можно осуществлять не ранее чем через 1 мин.

На задней панели располагаются следующие органы управления:

- **МЕТОД А/Б** – тумблер, установкой которого в положение А или Б задаётся температурный режим предварительного разогрева и последующего охлаждения пробы, соответствующий методу А или Б по ГОСТ 20287;

- **ОПРОБОВАНИЕ** – тумблер, включение которого обеспечивает запуск электродвигателя одновременно с нажатием кнопки **ПУСК**. Это означает, что система опробования состояния пробы работает в течение всего цикла определения;

- **X5-X6** – контрольные гнёзда для контроля (при необходимости) параметров питания ТОО. Напряжение между контрольными гнёздами изменяется в ходе определения как по величине так и по направлению в пределах от 10 до 200 мВ, что соответствует величинам тока ТОО от 0,1 до 2А;

- **ПОМПА** – розетка для подключения сетевого шнура термостата в случае, если аппарат работает в комплекте с термостатом. Термостат, подключенный к розетке **ПОМПА**, запускается при нажатии кнопки **ПУСК** и отключается, когда температура в кювете, разогревающейся после окончания анализа, достигнет $(0\pm 3)^{\circ}\text{C}$;

- **2А, 2А** – Два предохранителя, плавкие вставки которых рассчитаны на ток 2 А;

- **ВХОД ВОДЫ, ВЫХОД ВОДЫ** – отверстия для подключения к штуцерам радиатора ТОО шлангов водяного охлаждения;

- **СЕТЬ** – ввод шнура электропитания аппарата;

- **КАЛИБРОВКА** – ручка резистора со шкалой. Поворотом этой ручки от нулевого положения влево или вправо до упора в показания цифрового табло **ТЕМПЕРАТУРА** вводится, при необходимости, поправка $\pm(10\pm 2)^{\circ}\text{C}$ с целью достижения соответствия результатов определения на аппарате и по ГОСТ 20287. Поправка вводится при нажатой кнопке **ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ**.

3.4. Подготовка к работе (проводит лаборант)

1. Снять верхнюю крышку аппарата, отвернув 4 крепёжных винта.

2. Повернув ручку **КЮВЕТА** на лицевой панели, вынуть кювету из аппарата.

3. С помощью шприца залить реактивное топливо типа ТС (авиационный бензин Б70 или бензин-растворитель ГАЛЮША) по в U-образную трубку индикатора давления до уровня на (5–6) делений ниже нулевой отметки шкалы. Иглу шприца вводить в трубку U-образного индикатора давления, не имеющую расширения. Ориентировочное количество топлива – 2 мл.

4. С помощью проволоки удалить пузыри воздуха из U-образной трубки индикатора давления. Проследить за отсутствием пузырей и плёнок топлива в соединительных трубках. Излишки топлива удалить.

5. Проверить исходное положение тумблеров, расположенных на стойке 6 (см. рис. 1) на шасси аппарата. Тумблеры **ДВИГАТЕЛЬ** и **ТОК ТОУ** должны быть включены. Тумблер **ТЕРМОЗАЩИТА** должен быть установлен в положение **Р**.

6. Включить воду и, в случае использования воды от водопровода, отрегулировать её расход. Расход охлаждающей воды должен быть $(0,050 \pm 0,010) \text{ м}^3/\text{ч}$, температура воды не должна превышать 25 °С.

Расход воды N вычислить по формуле (1):

$$N = 3600V/t, \quad (1)$$

где V – объём мерного сосуда, м^3 ; t – время заполнения мерного сосуда, с.

7. Включить тумблер **СЕТЬ**. При этом загорается табло **ТЕМПЕРАТУРА**.

8. Промыть кювету бензином, высушить сжатым воздухом и залить бензином до уровня на 5–6 мм ниже верхнего края кюветы.

9. Через люк **КЮВЕТА** на лицевой панели аппарата установить кювету по направляющим пазам до упора в камеру охлаждения.

10. Повернуть ручку, расположенную под люком **КЮВЕТА** на лицевой панели аппарата, на 180 ° до упора. При этом люк закрывается экраном и на цифровом табло отображается температура в кювете.

11. Установить тумблер **ОПРОБОВАНИЕ** на задней панели аппарата в положение **ВКЛ**.

12. Установить тумблер **ПРОБА** в положение **ДТ**.

13. Проверить герметичность пневмосистемы, для чего:

- нажать кнопку ПУСК;
- проследить за уровнем жидкости в капилляре индикатора давления. Уровень жидкости в капилляре, достигнув максимальной величины (20 ± 3) мм вод. ст., не должен в течение 10-12 с измениться более чем на ± 3 мм вод. ст. По окончании проверки нажать кнопку СБРОС и выключить тумблер **ОПРОБОВАНИЕ**.

14. Выключить тумблер **СЕТЬ**.

15. Поставить на место крышку аппарата.

16. Настроить аппарат на группу нефтепродуктов, с которыми в дальнейшем будет работать студент. Настройку производить по контрольным пробам из числа нефтепродуктов, которые в дальнейшем подлежат определению на аппарате.

16.1. Определить значение температур текучести и застывания контрольных проб в соответствии с ГОСТ 20287. За результат испытания при определении температур текучести или застывания контрольных проб принимается среднее арифметическое из пяти измерений.

16.2. Установить риску ручки **КАЛИБРОВКА** на нулевое деление, что соответствует отсутствию поправки в результатах определения температуры.

16.3. Провести определение температуры текучести и застывания каждой из проб на аппарате в соответствии с разделом 4 методического указания.

16.4. В случае, если показания аппарата на данной контрольной пробе отличаются от значения температуры застывания этой пробы более чем на ± 2 °С, повторно произвести трёхкратное определение той же пробы на аппарате. Записать в журнал результаты определений.

16.5. В случае, если показания аппарата на данной пробе систематически отличаются от температур текучести и застывания, определённых ручным методом по ГОСТ 20287, более чем на ± 2 °С, и при этом сходимости результатов определения не выходит за пределы 2 °С, следует вращением ручки **КАЛИБРОВКА** внести в показания аппарата соответствующую поправку. При правильно проведённой калибровке для данного продукта результат определения на аппарате не должен отличаться от значений температур текучести и застывания, определённых ручным методом по ГОСТ 20287, более чем на ± 2 °С.

16.6. Провести трёхкратное определение температуры застывания на аппарате продукта, для которого проводилась калибровка, чтобы убедиться в правильности настройки.

16.7. Записать в журнале результаты определения и положение риски **КАЛИБРОВКА** для данного нефтепродукта.

16.8. В дальнейшем при определении на аппарате температур текучести и застывания данного нефтепродукта заранее, перед началом определения, установить ручку **КАЛИБРОВКА** в положение, соответствующее данному нефтепродукту.

17. Охлаждающую воду от бытового водопровода следует отключать только при длительном отключении аппарата. При отключении аппарата на 1-2 ч воду отключать не рекомендуется. Особое внимание следует обратить на недопустимость отключения охлаждающей воды при температуре в кювете ниже 0°C.

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ

1. Включение аппарата для работы производить следующим образом.

1.1. Включить воду с расходом $(0,8 \pm 0,1)$ л/мин. Расход воды определяют мерным стаканом ёмкостью 1 литр в течение 1 мин.

1.2. Включить тумблер **СЕТЬ**. При этом освещается цифровое табло **ТЕМПЕРАТУРА, °C** $(64-0,3)$ °C. Прогревают аппарат в течение 30 мин.

1.3. Проверить исходное положение элементов управления, сигнализации и настройки.

1.3.1. При первом включении все световые сигналы должны быть отключены. Возможно периодическое включение и отключение красного сигнала **ПОДОГРЕВ**.

1.3.2. После первого определения ТЗ на аппарате должен быть освещен сигнал **КОНЕЦ АНАЛИЗА**, который остаётся включённым до нажатия кнопки **ПУСК**.

1.3.3. Ручку **КАЛИБРОВКА** установить в положение, соответствующее настройке на данную группу нефтепродуктов (см. п. 3.4.16.8).

1.3.4. Трубка индикатора давления должна быть заполнена.

1.3.5. Уровень жидкости в трубке индикатора давления должен быть на 5–6 мм ниже нулевой отметки шкалы.

1.3.6. В зависимости от характера анализируемой пробы (масло, мазут, дизельное топливо) установить тумблер **ПРОБА** в положение **М** или **ДТ**.

Если термообработка пробы по ГОСТ 20287 производится вручную перед заливкой пробы в кювету, тумблер **ПРОБА** независимо от характера пробы установить в положение **ДТ**.

1.3.7. В зависимости от выбранного метода определения (в соответствии с методом **А** (определение температуры текучести) или **Б** (определение температуры застывания) по ГОСТ 20287, установить тумблер **МЕТОД** на задней стенке аппарата в положение **А** или **Б**.

1.3.8. Исходное положение тумблера **ОПРОБОВАНИЕ** на задней стенке аппарата **ВЫКЛЮЧЕНО**.

2. Если ТЗ исследуемого образца нефтепродукта ориентировочно известна, установить момент включения электродвигателя, для чего нажать кнопку **ТЕМПЕРАТУРА НАЧАЛА АНАЛИЗА** и, вращая ручку одноимённого потенциометра, установить на цифровом табло значение температуры, на 3–5 °С превышающее ТЗ (например, для пробы с ТЗ –10°С на табло устанавливают температуру –5°С), после чего кнопку отпустить.

Если ТЗ исследуемого образца неизвестна, включить тумблер **ОПРОБОВАНИЕ** на задней стенке аппарата. Произведя все дальнейшие операции в соответствии с пп. 4.3–4.10, получим ориентировочное значение ТЗ образца. Для получения более точного результата необходимо повторить определение с учётом п. 4.1.3.7. Тумблер **ОПРОБОВАНИЕ** при этом необходимо выключить.

3. Кювету промыть бензином и просушить сжатым воздухом. Залить в кювету пробу до уровня на 5–6 мм ниже верхнего края кюветы. В случае перелива излишек пробы удаляют гигроскопической тканью или ватой.

ВНИМАНИЕ! Нельзя заливать пробу до верха кюветы, т. к. это приводит к нарушению нормальной работы аппарата и искажению результатов анализа.

4. Установить кювету с пробой в аппарат через отверстие **КЮВЕТА** на лицевой панели аппарата и повернуть ручку **КЮВЕТА** на 180° до упора. На цифровом табло должно появиться отображение текущей температуры в кювете.

5. Нажать кнопку **ПУСК**. Идёт анализ, температура в кювете непрерывно отображается на цифровом табло **ТЕМПЕРАТУРА °С**.

Перемещение жидкости в трубке индикатора давления отображает состояние пробы в кювете, благодаря чему при желании можно визуально наблюдать процесс потери подвижности пробы.

6. По окончании анализа автоматически включается световой сигнал **КОНЕЦ АНАЛИЗА** и проводятся соответствующие переключения. Цифровое табло продолжает показывать текущую температуру в кювете.

7. После включения сигнала **КОНЕЦ АНАЛИЗА** считать результат определения. Для этого нажать на несколько секунд кнопку **ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ**. При нажатой кнопке на цифровом табло воспроизводится температура застывания данной пробы.

При повторном нажатии кнопки **ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ** можно вызвать на табло тот же результат в любой момент до выключения аппарата или очередного нажатия кнопки **ПУСК**.

8. Записать показания аппарата в рабочем журнале как температуру застывания (температуру потери подвижности). Для определения температуры текучести по методу **А** следует к полученному результату прибавить 3 °С и записать полученное значение в рабочем журнале.

9. По окончании анализа происходит разогрев кюветы с пробой, после чего сигнал **ПОДОГРЕВ** автоматически отключается, а сигнал **КОНЕЦ АНАЛИЗА** остаётся включенным до следующего нажатия кнопки **ПУСК** или отключения аппарата. Аппарат в таком состоянии может быть оставлен на 1,5–2 ч включенным до проведения следующего определения. Если временной интервал между определениями превышает 2 ч, необходимо отключить тумблером **СЕТЬ** электропитание аппарата.

10. **ВНИМАНИЕ**. Не допускается извлекать кювету из люка аппарата до выключения сигнала **ПОДОГРЕВ**. После отключения этого сигнала при температуре (20 ± 5) °С, повернуть ручку **КЮВЕТА** на лицевой панели аппарата на 180°, извлечь кювету, слить из неё пробу, промыть бензином и просушить сжатым воздухом. Аппарат готов к следующему определению.

11. При необходимости остановить анализ, нажать кнопку **СБРОС**. Кювету снимать только по окончании подогрева.

12. Первое после включения аппарата определение температур текучести и застывания служит для вывода аппарата на режим, и результат этого определения не регистрируется.

5. РУЧНОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ

Это стандартный метод определения температуры застывания.

Приборы и реактивы: стеклянная пробирка высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм; стеклянная пробирка высотой 130 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм; термометры; водяная баня; штатив; серная кислота или олеум; этиловый спирт; твердый диоксид углерода.

Определение проводят согласно ГОСТ 20287-74. Сущность метода заключается в предварительной термообработке пробы анализируемой нефти (нефтепродукта) с последующим охлаждением до температуры, при которой нефть (нефтепродукт) теряет подвижность.

Обезвоженную пробу нефти (нефтепродукта) наливают в сухую чистую стеклянную пробирку высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм до кольцевой метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки) так, чтобы она не растеклась по стенкам пробирки. Затем в пробирку с помощью пригнутой корковой пробки вставляют соответствующий термометр (по предполагаемой температуре застывания). При этом термометр должен проходить по оси (середине) пробирки, а его резервуар – находиться на расстоянии 8–10 мм от дна пробирки. Неподвижность термометру придает вторая корковая пробка, надетая примерно на середину нижней части термометра.

Пробирку с анализируемой нефтью (нефтепродуктом) и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при 50 ± 1 °С, пока нефть (нефтепродукт) не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки в пробирку-муфту, высотой 130 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм. Если температура застывания анализируемой нефти (нефтепродукте) ниже 0 °С, то в пробирку-муфту предварительно наливают 0,5–1,0 мл серной кислоты, олеума или другого осушителя. Осушитель в пробирке-муфте необходим для поглощения влаги из воздуха и предупреждения появления на стенках росы при охлаждении. Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая нефть (нефтепродукт) охладится до 35 ± 5 °С, прибор опускают в охлаждающую

смесь. В качестве охлаждающей смеси применяют этанол с твердым диоксидом углерода или другие реагенты, обеспечивающие необходимую температуру. Температура охлаждающей смеси должна быть на 5 °С ниже предполагаемой температуры застывания нефти (нефтепродукта). Температуру охлаждающей смеси поддерживают с точностью ± 1 °С.

Когда анализируемая нефть (нефтепродукт) примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом 45° и выдерживают в таком положении, не вынимая из охлаждающей смеси, в течение 1 мин. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за смещением мениска анализируемой нефти (нефтепродукта).

Если мениск нефти (нефтепродукта) сместится, то пробирку с нефтью (нефтепродуктом) отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане до 50 ± 1 °С. Новое определение проводят при температуре на 4 °С ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться. Затем пробирку с нефтью (нефтепродуктом) отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане до 50 ± 1 °С. Новое определение проводят при температуре на 4 °С выше предыдущей. Анализ продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой нефти (нефтепродукта) с точностью до 4 °С, определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания на 2 °С. Исследование продолжают до тех пор, пока мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться. Зафиксированная при этом температура и есть температура застывания анализируемой нефти (нефтепродукта). При повторном (проверочном) испытании при температуре на 2 °С выше установленной температуры застывания мениск нефти (нефтепродукта) должен смещаться.

Для определения температуры застывания нефти (нефтепродукта) проводят два параллельных испытания. Второе испытание проводят при температуре на 2 °С выше установленной в первом испытании. Среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний принимают за температуру застывания анализируе-

мой нефти (нефтепродукта). Расхождения между результатами не должны превышать 2 °С.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ

Обработка результатов прямых многократных наблюдений осуществляется в следующем порядке.

1. Определение точечных оценок закона распределения результатов наблюдений:

– среднего арифметического значения \bar{X} измеряемой величины (2);

– среднего квадратического отклонения (СКО) S_x результата измерения или СКО повторяемости (3);

– СКО среднего арифметического значения $S\bar{X} = S_R$ или СКО воспроизводимости.

При любом законе распределения:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - \text{среднее арифметическое;} \quad (2)$$

$$S_r = S_x = \sqrt{D[x_i]} - \text{среднее квадратическое отклонение по-} \quad (3)$$

вторяемости,

где (4):

$$D[x_i] = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2 = S_x^2. \quad (4)$$

2. Исключение грубых погрешностей и промахов по существующим критериям и повторный расчёт \bar{X} , $S_r = S_x$.

Исключение аномальных результатов проводится по β -критерию (критерию Романовского). Величину β рассчитывают по формуле (5):

$$\beta_{\text{расч}} = \frac{|x_{\text{экстр}} - \bar{X}|}{S_x}. \quad (5)$$

и сравнивают её с табличным значением $\beta_{\text{табл}}$. Как правило, уровень значимости принимают $q(\alpha) = 1 - P = 1 - 0,95 = 0,05$.

Табличные значения β при $P = 0,95$ ($\alpha = 0,05$) и числе измерений n приведены в табл. 1. P – доверительная вероятность.

Таблица 1

Критерий Романовского

n	3	4	5	6
β	1,15	1,71	1,80	2,10

Если $\beta_{\text{расч}} \geq \beta_{\text{табл}}$, то результат считается промахом (выбросом). При числе наблюдений $n_i > 3$ исключают аномальный результат наблюдения. После исключения грубых результатов проводят повторный расчёт оценок \bar{X} , $S_r = S_x$.

7. УКАЗАНИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ И МЕРАМ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Во время эксплуатации необходимо следить за расходом охлаждающей воды, протекающей через радиатор ТООУ, и за её температурой, т. к. эти параметры непосредственно влияют на работоспособность и хладопроизводительность ТООУ.

2. При эксплуатации необходимо тщательно следить за наличием и состоянием уплотняющих прокладок в теплоизоляции ТООУ. При необходимости теплоизоляцию вскрыть и просушить.

3. При подключении к радиатору ТООУ охлаждающей воды обратить внимание на разницу внутренних диаметров в штуцерах входа и выхода охлаждающей воды. Входная линия воды должна быть подключена к штуцеру с большим внутренним диаметром с надписью **ВХОД ВОДЫ**. При включении водопроводной воды аккуратно открывать кран подачи воды, постепенно увеличивая напор, чтобы избежать гидравлического удара.

4. При эксплуатации необходимо тщательно следить за неизменностью исходного уровня жидкости в стеклянной трубке индикатора давления.

5. Не допускается работа аппарата при попадании жидкости в пневмосистему, или в верхнюю часть баллона индикатора давления.

6. Не допускается работа аппарата при наличии газовых или механических включений в жидкости, заполняющей стеклянную трубку индикатора давления.

7. Не допускается заливать пробу до верхнего края кюветы.

8. При эксплуатации периодически проверять величину давле-

ния в пневмосистеме. Принятая величина рабочего давления должна быть равной (20 ± 3) мм вод. ст. при подвижной пробе.

9. В случае использования термостата с помпой для прокачки через радиатор термоэлектрического охлаждающего устройства дистиллированной воды без подогрева по замкнутому циклу (вместо воды от водопровода), мощность, потребляемая термостатом при подключении его к розетке **ПОМПА** на задней стенке аппарата не должна превышать 80 Вт. Подключение к розетке **ПОМПА** термостата, потребляющего мощность более 80 Вт, ведёт к серьёзному повреждению аппарата. При необходимости использования такого термостата его включают в сеть электропитания помимо аппарата. При этом включение и выключение термостата производить вручную.

10. К работе с аппаратом допускаются студенты, прошедшие инструктаж и проверку знаний в соответствии с требованиями инструкции по правилам работы в химических лабораториях.

11. Во избежание поражения электрическим током необходимо соблюдать правила предосторожности.

12. Перед включением аппарата необходимо проверить заземление его корпуса.

8. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЁТУ

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены и подписаны студентом в рабочем журнале.

Отчёт должен содержать:

- название работы и дату её выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ метода анализа;
- этапы работы с чёткими записями всех полученных в работе данных;
- выводы по результатам лабораторной работы.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С какой целью определяется температура замерзания.
2. Сущность метода определения температуры замерзания на приборе ЛАЗ-93М.

3. Сущность ручного метода определения температуры застывания.
4. Порядок работы на приборе ЛАЗ-93М.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дияров, И. Н. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учебное пособие для вузов / И. Н. Дияров, И. Ю. Батуева, А. Н. Садыков, Н. Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Фарзалиев, Б. И. Определение температуры замерзания жидкостей графоаналитическим методом / Б. И. Фарзалиев, Н. Ф. Алиев // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1987. – № 11. – С. 62-64.
3. Ильин, В. К. Температуры застывания и пределы текучести маслоугольных паст и углеводородных пастообразователей / В. К. Ильин, Т. П. Горская // Химия твёрдого топлива. – 1983. – № 3. – С. 97-100.
4. Гусейнов, С. О. Определение температуры затвердеванияолефиновых углеводородов в зависимости от давления / С. О. Гусейнов, З. С. Галандаров // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1986. – № 2. – С. 60-63.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Научить студентов определять температуру плавления углеводородов по методу Жукова и закрепить теоретические знания, полученные при изучении дисциплины «Химическая технология природных энергоносителей».

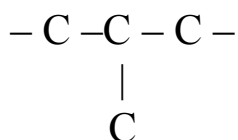
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Нефть представляет собой сложную многокомпонентную систему. Знание группового состава нефти позволяет судить о проис-

хождении нефти и использовать добытую нефть в процессах нефтехимического производства с максимальной эффективностью.

Основная масса компонентов нефти – это углеводороды. В нефти представлены три класса углеводородов: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены) и гибридные – парафино-нафтенно-ароматические.

В состав нефти могут входить газообразные (C_1 – C_4), жидкие (C_5 – C_{15}) и твердые (C_{16} – C_{60}) парафины. Преимущественно это углеводороды нормального строения. Парафины с разветвленной цепью составляют доли процента и построены на основе изопреноидных структур:



Метан в нефти присутствует в газообразном состоянии. Из-за высокого давления газов в нефтяных месторождениях гомологи метана C_2 – C_4 находятся в нефти в виде растворов. Газообразные алканы C_1 – C_4 могут образовывать твердые комплексы с водой, которые относятся к так называемым соединениям включения. Соединения включения – вещества, в которых молекулы одного химического соединения («гостя») располагаются в полостях кристаллической структуры или молекул другого соединения («хозяина»). Комплексы углеводородных газов с водой образуются при пониженной температуре (около 0 °C). Зачастую они могут быть причиной закупорки в газопроводах. В присутствии молекул газа вода кристаллизуется с образованием клеток, в которых заключены молекулы алкана. Образование таких клеток (клатратов) газообразных алканов с водой лежит в основе обессоливания морской воды. Так, пропан при давлении 0,4 МПа и температуре 2 °C образует в морской воде кристаллическое соединение $C_3H_8 \times 17H_2O$.

При добыче нефти газы выделяются за счет снижения давления. Такие газы принято называть попутными. Состав их зависит от условий залегания нефти (температуры и давления).

При нормальных условиях парафины C_5 – C_{15} являются жидкостями и входят в состав бензиновых (C_5 – C_{10}) и керосиновых (C_{11} – C_{15}) фракций. Большая их часть нормального строения. Анализ множества нефтей показал, что чем больше разветвлена молекула,

тем меньше этого углеводорода в нефти. Жидкие парафины существенно влияют на величину октанового и цетанового числа топлива.

Углеводороды с числом углеродных атомов более 16 являются твердыми веществами:

- углеводороды нормального строения $C_{16}-C_{35}$ – парафины;
- углеводороды изомерного строения $> C_{36}$ – изопарафины или церезины.

Высокомолекулярные парафины нефтяного происхождения – воскоподобные, пластичные, легкоразмягчающиеся при нагревании продукты, большинство которых плавится в интервале температур 40–90 °С. Это гомогенные (церезины) или гетерогенные (озокерит) системы, в которых дисперсная кристаллическая фаза распределена в дисперсионной среде.

Они не смачиваются водой, водонепроницаемы, не проводят электрический ток, хорошо растворимы в бензоле, хлороформе, бензине и нерастворимы в этаноле.

Применяются в качестве электроизоляционного материала, как составные части смазок, мазей, присадок, лаков, фармацевтических и косметических препаратов.

Озокерит (горный воск, минеральный воск) – минерал из группы нефтяных битумов, генетически связан с месторождениями парафинистой нефти. Встречается в природе в виде жильных пластовых и смешанных жильно-пластовых месторождений, в песках и известняке в количестве 4–16 %.

Озокерит – смесь высокомолекулярных твердых (49,5 %) и жидких (45 %) насыщенных углеводородов и смол (5,5 %), внешне напоминает пчелиный воск, жирный на ощупь, пахнет керосином, плотность 0,85–0,95 г/см³, $T_{пл} = 58-100$ °С. Озокерит получают экстракцией из содержащих его руд тяжелым бензином (фракция 100–200 °С). После отгонки растворителя получают сырец, который плавят, фильтруют от механических примесей и разгоняют на легкие фракции под вакуумом до температуры примерно 300 °С. Полученный таким образом стандартный озокерит применяют как товарный продукт или перерабатывают в парафин или церезин.

Парафин – смесь твердых высокомолекулярных углеводородов преимущественно нормального строения, состава $C_{19}H_{40}-C_{35}H_{72}$ и молекулярной массой 300–500. Бесцветные кристаллы с температу-

рой плавления $T_{\text{пл}} = 45\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $0,88\text{--}0,91\text{ г/см}^3$, выкипает в интервале температур $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Парафин получают в основном (90 %) из парафинистых нефтей (из парафинистых дистиллятов, фракций, выкипающих при температуре $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Парафин по степени очистки подразделяется на высокоочищенный, очищенный и неочищенный. Все сорта парафина не должны иметь запаха и содержать бензапирен (токсичное канцерогенное вещество). В процессе добычи парафинистых нефтей твердый парафин оседает на стенках скважин (образует пробки), что сильно осложняет добычу нефти.

Церезин – смесь твердых высокомолекулярных изопарафинов с беспорядочно расположенными боковыми цепями, содержащими в среднем три атома углерода каждая, состав $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{--}\text{C}_{53}\text{H}_{108}$. Церезин обладает мелкокристаллическим строением, молекулярная масса $500\text{--}700$, температура плавления $T_{\text{пл}} = 65\text{--}88\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $0,88\text{--}0,92\text{ г/см}^3$.

Церезин получают из озокерита обработкой его крепкими растворами серной кислоты (95–98 %) при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и под давлением с последующей нейтрализацией известью и очисткой отбеливающей глиной. Может быть получен также из различных фракций нефти в процессе разгонки, а также синтезом Фишера–Тропша.

Церезин выпускают следующих марок: 80, 75, 69, 57 (цифры указывают температуру каплепадения, которую определяют как температуру падения первой капли испытуемого продукта при расплавлении его в строго определенных условиях).

При перегонке нефти парафины C_{16} и выше уходят в мазут, а церезины остаются в гудроне. Содержание твердых парафинов в нефти не велико, хотя может достигать 10 % мас.

В зависимости от содержания парафинов, нефть подразделяется на следующие виды: 1) низкопарафинистая нефть – содержание парафина $< 1,5\text{ }%$; 2) парафинистая нефть – содержание парафина $1,5\text{--}6\text{ }%$; 3) высокопарафинистая нефть – содержание парафина $> 6\text{ }%$.

Наличие парафинов в масляных фракциях повышает их температуру застывания и уменьшает подвижность масел при низких температурах, поэтому масла подвергают специальной очистке от парафинов – депарафинизации.

Депарафинизацией называется процесс удаления парафинов из нефтепродуктов. Депарафинизация нефтепродуктов позволяет достигнуть следующих результатов: 1) понизить температуру застывания и вязкость нефти и нефтепродуктов; 2) осуществлять перекачку высокопарафинистых нефтей по магистральным трубопроводам без постоянного подогрева; 3) облегчает выделение узких фракций при ректификации нефтепродуктов; 4) позволяет получать жидкие, мягкие и твердые парафины.

Существуют следующие методы депарафинизации нефтепродуктов: кристаллизация, карбамидный метод, адсорбционный метод.

Метод кристаллизации основан на выпадении в осадок парафинов ($C_{17}-C_n$) при охлаждении нефти или нефтепродуктов. Затем кристаллы отделяются путем фильтрации. Но для вязких нефтей этот метод не пригоден, так как при охлаждении застывает вся нефть. Для вязких нефтей используют специальные добавки (ацетон, дихлорэтан, бензин), которые делают нефть более жидкой. Однако, в этом случае после охлаждения нефти до низких температур и выделения парафинов, в дальнейшем требуется ректификация или другие методы для удаления из нефти добавок.

Карбамидный метод основан на образовании комплексов или соединений включений карбамида с *n*-алканами. Образующиеся клатраты – это молекулярные включения, образующиеся в результате внедрения молекул-гостей в межкристаллическое пространства молекул-хозяев без образования химических связей. Диаметр и длина каналов молекул-хозяев (карбамида) таков, что туда может поместиться *n*-алканы от C_{17} и выше. Основными стадиями карбамидной депарафинизации являются следующие: 1) образование твердых при комнатной температуре комплексов карбамида с *n*-алканами; 2) отделение комплекса от основного продукта путем фильтрации или центрифугирования; 3) разрушение комплекса; 4) регенерация карбамида. Карбамидный метод позволяет извлекать из нефтепродуктов практически все *n*-алканы в ряду $C_{17}-C_{51}$.

Адсорбционный метод применяется для очистки нефтепродуктов после ректификации, содержащих небольшое количество *n*-алканов. В качестве адсорбентов используются природные и синтетические цеолиты. Этот метод позволяет эффективно очищать нефтепродукты от парафинов C_5-C_{17} .

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Определение температуры плавления углеводородов проводится по методу Жукова. Данный метод заключается в определении температуры, при которой кристаллизуется основная масса предварительно расплавленного продукта.

Данный метод позволяет определять температуру плавления нефтепродуктов, парафинов, других высокоплавких продуктов, в том числе коксохимического производства: нафталина и др.

3.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: нефтепродукты (парафин, озокерит, церезин).

Оборудование: прибор Жукова, термостат или водяная баня, термометр с пределами измерения до 100 °С и ценой деления 0,2 °С, секундомер.

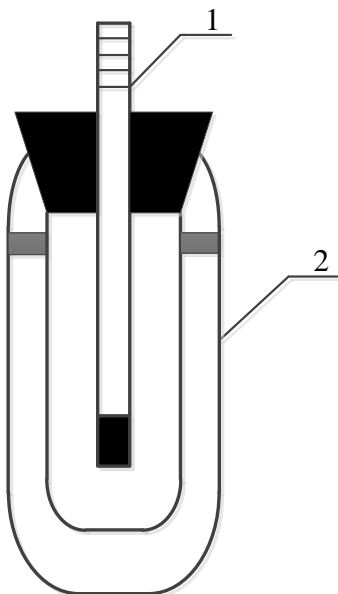


Рис. 1. Прибор Жукова для определения температуры плавления:
1 – термометр, 2 – сосуд Дьюара

3.2. Порядок выполнения работы

Проба испытуемого нефтепродукта расплавляется в термостате (или на водяной бане) с температурой на 15–20 °С выше предполагаемого значения температуры плавления нефтепродукта.

Анализируемый расплавленный нефтепродукт тщательно перемешивается и заливается в подогретый прибор Жукова (рис. 1) на 0,75 его высоты. Температура продукта после залива в прибор должна превышать ожидаемую температуру плавления не менее чем на 8 °С.

В отверстие прибора Жукова вставляется термометр на резиновой пробке так, чтобы ртутный шарик термометра находился приблизительно на половине высоты налитого нефтепродукта.

Прибор Жукова с налитым в него расплавленным нефтепродуктом оставляется в покое до тех пор, пока температура, показываемая термометром, не станет превышать предполагаемую температуру плавления на 3–4 °С. По достижении этой температуры содержимое прибора встряхивается для перемешивания нефтепродукта и исключения возможного переохлаждения.

В случае помутнения образца встряхивание прекращается, прибор Жукова ставится на стол, включается секундомер и начинается наблюдение за понижением температуры нефтепродукта, записывая показания термометра через каждую минуту с точностью до 0,1 °С.

Сначала температура нефтепродукта будет быстро понижаться, затем понижение замедлится, и в период кристаллизации температура нефтепродукта в течение нескольких минут будет сохраняться постоянной или снижаться очень медленно, после чего произойдет снова быстрое понижение температуры.

За температуру плавления образца принимается температура, сохраняющаяся не менее трех минут постоянной (или очень медленно понижающейся).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Для удобства нахождения температуры плавления нефтепродукта строится график зависимости температуры нефтепродукта (T , °С) от времени ее измерения (t , мин). Образец данного графика представлен на рис. 2. По данным графической зависимости определяется температура плавления.

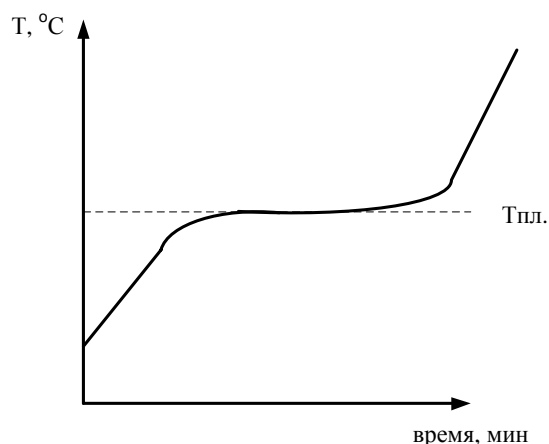


Рис. 2. Графический метод нахождения температуры плавления образца

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Лабораторная работа выполняется с соблюдением общеизвестных правил техники безопасности со следующим дополнением. Нефтепродукты являются огнеопасными жидкостями, а их пары с воздухом образуют взрывоопасные смеси, поэтому их не следует держать в непосредственной близости к источникам открытого огня.

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 виды парафинов присутствуют в нефти?
2. Какими физическими и химическими свойствами обладают парафины? Какова область их применения?
3. Каким образом температура плавления характеризует качество нефтепродуктов?
4. Как влияют парафины на свойства нефти и нефтепродуктов?
5. Как классифицируются нефти по содержанию в них парафинов?
6. Какие существуют методы депарафинизации нефтяных фракций? В чем заключается суть каждого метода?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. – М.: Форум, 2012. – 400 с.
3. Проскуряков, В. А. Химия нефти и газа: учебное пособие / В. А. Проскуряков, А. Е. Драбкин. – Л.: Химия, 1981. – 354 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Настоящая работа предназначена для ознакомления студентов с основами метода определения температуры вспышки и воспламенения нефтепродуктов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Большинство нефтей имеют температуру вспышки паров ниже 0 °С. Например, температуры вспышки усть-балыкской и самотлорской нефтей равны соответственно –30 °С и ниже –35 °С. Природный битум Мордово-Кармальского месторождения, добытый методом внутрипластового горения, имеет температуру вспышки 59 °С. Фракции 120–230 °С и 180–350 °С мордово-кармальского природного битума имеют температуру вспышки соответственно 32 и 91 °С.

Температура вспышки – наименьшая температура летучего конденсированного вещества, при которой пары над поверхностью вещества способны вспыхивать в воздухе под воздействием источника зажигания, однако устойчивое горение после удаления источника зажигания не возникает. Вспышка – быстрое сгорание смеси паров летучего вещества с воздухом, сопровождающееся кратковременным видимым свечением. Температуру вспышки следует отличать как от температуры воспламенения, при которой горючее вещество способно самостоятельно гореть после прекращения действия источника зажигания, так и от температуры самовоспламенения, при которой для инициирования горения или взрыва не требуется внешний источник зажигания.

По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легковоспламеняющиеся и горючие. К легковоспламеняющимся относятся нефтепродукты, имеющие температуру вспышки паров не более 61 °С в закрытом тигле (не более 66 °С в открытом тигле). К горючему классу относятся нефтепродукты с температурой вспышки более 61 °С в закрытом тигле (более 66 °С в открытом тигле).

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от -30 до -40 °С, керосинов $30-60$ °С, дизельных топлив $30-90$ °С и нефтяных масел $130-320$ °С. Топлива для реактивных двигателей, в зависимости от сортности, должны иметь температуру вспышки не ниже $28-60$ °С, а топлива для быстроходных дизелей $35-61$ °С. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем больше эта разница.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса. Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, тем она менее опасна с точки зрения самовоспламенения. Температура самовоспламенения уменьшается с увеличением среднего молекулярного веса нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при $300-350$ °С, дизельные топлива при $300-330$ °С, а бензины только при температуре выше 500 °С. Из углеводородов самыми высокими температурами самовоспламенения характеризуются ароматические.

По температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения оценивают пожаро- и взрывоопасность нефти и нефтепродукта. Температура вспышки регламентируется прежде всего в целях безопасности при его транспортировке, хранении и обращении с топливом (например, переливе при загрузке в цистерны и выгрузке на переработку). Топливо с низкой температурой вспышки может быть пожароопасным, так как вспышка может привести к дальнейшему воспламенению и взрыву. Также низкая температура вспышки может свидетельствовать о загрязнении исследуемого нефтепродукта топливами с низкой температурой вспышки (например, бензином). Температура вспышки топлива не имеет значимого отношения к его поведению в двигателе.

Температуру вспышки нефти, легких нефтяных фракций и моторных топлив определяют в закрытом и открытом тиглях. Определение в открытом тигле применяют для масел и темных нефтепродуктов.

3. ОБОРУДОВАНИЕ

Лабораторная работа выполняется с использованием следующего лабораторного оборудования: железный тигель, электронагревательный прибор (рис. 1), термометр с пределом измерения до 360 °С, лучины, защитная маска, защитные перчатки, защитный фартук.

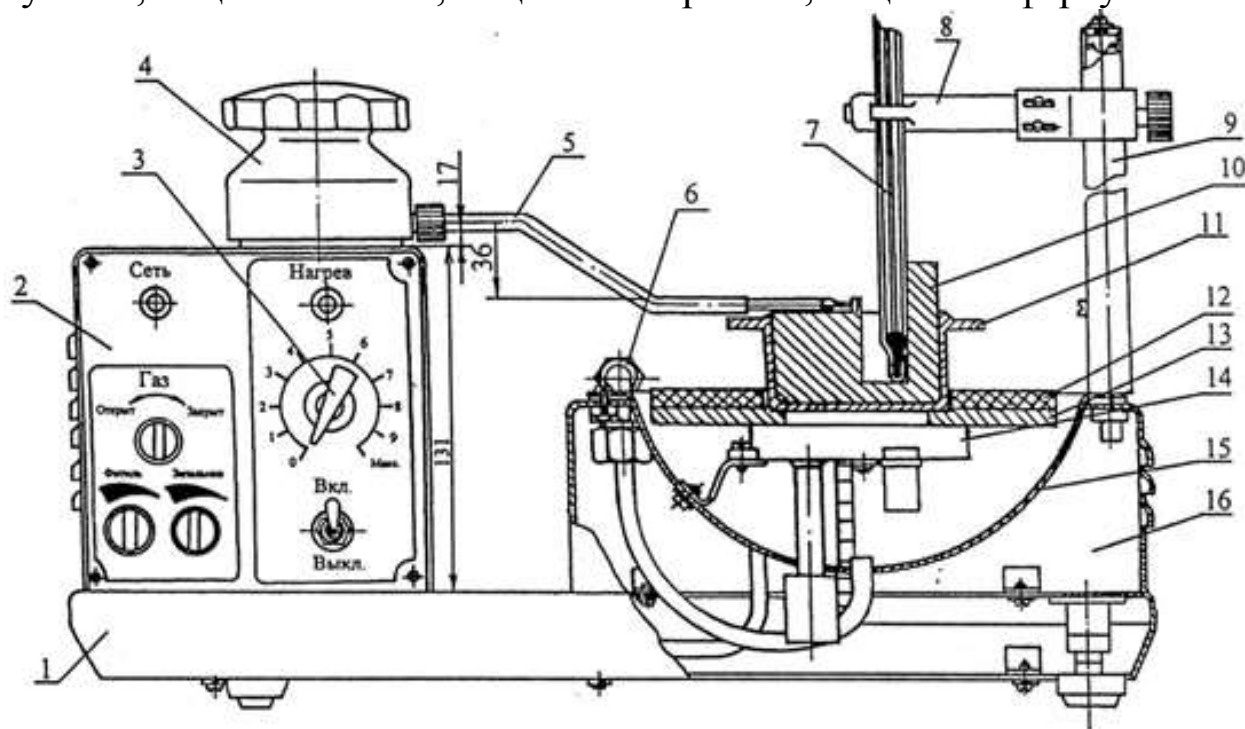


Рис. 1. Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле: 1 – основание; блок управления; 3 – ручка регулятора; 5 – газовое устройство; 6 – штуцер; 7 – термометр; 6 – зажим; 9 – стойка; 10 – шаблон; 11 – тигель; 12 – асбестовая прокладка; 13 – нагревательная пластина; 14 – нагревательный элемент; 15 – отражатель; 16 – термоблок

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ

4.1. Подготовка к анализу

Прибор для определения температуры вспышки и воспламенения устанавливают в таком месте, где *нет заметного движения воздуха* и попадания дневного света на поверхность тигля, и защищают от движения воздуха щитом или экраном.

Перед каждым испытанием тигель промывают растворителем. Углеродистые отложения удаляют металлической щеткой. Затем тигель промывают дистиллированной водой и высушивают.

Для определения температур вспышки и воспламенения берут обезвоженный нефтепродукт. Тигель 11 промывают бензином, затем при наличии углеродистых отложений очищают металлической щеткой, промывают дистиллированной водой и высушивают.

В тигель 11 заливают нефтепродукт до риски. При заполнении тигля выше метки избыток нефтепродукта удаляют пипеткой или другим соответствующим приспособлением. После этого с поверхности пробы удаляют пузырьки воздуха.

Внимание! Не допускается заливание нефтепродукта выше уровня, отмеченного на внутренней стороне тигля и разбрызгивания нефтепродукта.

Тигель 11 устанавливается на нагревательную пластину 13. Подвижная часть стойки 9 устанавливается в рабочее положение. В тигель помещают термометр 7 в строго вертикальном положении так, чтобы нижний конец термометра находился на расстоянии 6 мм от дна тигля и на равном расстоянии от центра и от стенок тигля.

4.2. Проведение анализа

Внимание! Проведение анализа без преподавателя или лаборанта категорически запрещается!

Внимание! Данную работу следует проводить только в защитных масках. Проведение работ без перчаток и фартука запрещается.

После выполнения подготовки к анализу прибор подключается к электросети. Тумблер нагрева на блоке управления переводится в положение ВКЛ. Ручка 3 регулировки нагрева переводится в положение 5.

За 40 °С до ожидаемой температуры вспышки скорость нагрева ограничивают до 4 °С/мин. Ручка 3 регулировки нагрева переводится в положение 3. За 10 °С до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно по краю тигля на расстоянии 10–14 мм от поверхности анализируемого нефтепродукта и параллельно этой поверхности пламенем лучины. Длина пламени должна быть 3–4 мм, время продвижения пламени от одной стороны тигля до другой 2–3 с. Определение повторяют через 2 °С подъема температуры.

За температуру вспышки принимают температуру, которую показывает термометр при появлении первого синего пламени над

частью или над всей поверхностью анализируемого нефтепродукта. При этом не следует смешивать истинную вспышку с отблеском от пламени лучины. В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2 °С. При появлении вспышки, если не требуется определение температуры воспламенения, от тигля отводится пламя лучины, тумблер нагрева на блоке управления переводится в положение ВЫКЛ, прибор отключается от электросети, подвижная часть стойки 9 с термометром 7 отводится вправо, тигель переносится на подставку для охлаждения.

Внимание! Перед проведением работ по очистке тигля после испытания необходимо дождаться его полного охлаждения!

После установления температуры вспышки нефтепродукта, если требуется определить температуру его воспламенения, продолжают нагревание наружного тигля так, чтобы анализируемый нефтепродукт нагревался со скоростью 4 °С/мин. Через каждые 2 °С подъема температуры к нефтепродукту подносят пламя лучины. За температуру воспламенения принимают температуру, показываемую термометром в тот момент, в который анализируемый нефтепродукт при поднесении к нему пламени загорается и продолжает гореть не менее 5 с.

После установления температуры воспламенения нефтепродукта, от тигля отводится пламя лучины, тумблер нагрева на блоке управления переводится в положение ВЫКЛ, прибор отключается от электросети, подвижная часть стойки 9 с термометром 7 отводится вправо, тигель переносится на подставку для охлаждения.

Внимание! Перед проведением работ по очистке тигля после испытания необходимо дождаться его полного охлаждения!

Расхождения между двумя последовательными определениями температуры вспышки не должны превышать при температуре вспышки до 150 °С – 4 °С, выше 150 °С – 6 °С. Расхождения между двумя последовательными определениями температуры воспламенения не должны превышать 6 °С.

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

Следует помнить, что нефть и нефтепродукты являются огнеопасными жидкостями, а их пары в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси, поэтому при проведении работы следует проявлять особую осторожность.

Внимание! Данную работу следует проводить только в защитных масках. Проведение работ без перчаток и фартука запрещается.

6. 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;

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение нефти и охарактеризуйте ее состав.
2. Назовите основные фракции переработки нефти.
3. Охарактеризуйте основные фракции переработки нефти по температурам вспышки, температурам воспламенения.
4. Что такое температура вспышки, температура воспламенения, температура самовоспламенения?
5. Чем отличаются легковоспламеняющиеся жидкости от горючих?
6. С какой целью определяются температура вспышки, воспламенения, самовоспламенения?
7. Охарактеризуйте основные этапы работы и условия их выполнения.

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.

8 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является изучение студентами теоретических основ процесса пиролиза древесины и освоение технологии пиролиза древесины в лабораторных условиях.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Древесина – природный органический материал древесных и кустарниковых растений, придающий им прочность и участвующий в их питании. Химический состав древесины зависит от породы и возраста дерева, от части дерева, типа леса и т. п.

Абсолютно сухая древесина имеет следующий элементный состав, % масс.: С – 49–50; О – 43–44; Н – около 6; N – 0,1–0,2; 0,1–1,0 – минеральных веществ. Главные составные части древесины – целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы [1].

Древесина издавна применяется как строительный, конструкционный, поделочный материал и как топливо. Древесина относится к воспроизводимому, возобновляемому природному ресурсу, имеющему определенное энергохимическое значение.

Пиролиз древесины (сухая перегонка древесины) – разложение древесины при нагревании до 450 °С без доступа воздуха с образованием газообразных, жидких продуктов и твердого остатка – древесного угля.

В основе пиролиза древесины лежат свободнорадикальные реакции термодеструкции гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, протекающие соответственно при 200–260, 240–350 и 250–400 °С. Пиролиз древесины – экзотермический процесс, при котором выделяется большое количество теплоты (1150 кДж/кг).

Сухая перегонка древесины использовалась в России уже с 12 века при получении сосновой смолы (для пропитки деревянных судов, канатов). С развитием металлургии и открытием пороха сухая перегонка древесины стала использоваться и для получения древесного угля. С 19 в. пиролиз древесины становится основным источником получения метанола и уксусной кислоты.

Основные этапы технологического процесса пиролиза древесины: разделка древесины на куски; сушка разделанной древесины (до влажности 10–15 %); собственно пиролиз в специальных печах-генераторах или ретортах; охлаждение угля и его стабилизация (для предотвращения самовозгорания); конденсация паров летучих продуктов. Наиболее продолжительная и энергоемкая стадия – сушка древесины до влажности 15 %.

Древесный уголь получают из древесины твердолиственных пород, березы или из смеси древесины твердолиственных и мягколиственных пород. Он должен содержать не более 3 % золы, не более 6 % влаги, не более 7 % частиц размером менее 12 мм. Массовая доля нелетучего углерода в древесном угле должна составлять 77–90 %.

Техника пиролиза древесины разнообразна, поэтому отметим наиболее типичные процессы. Весьма эффективным является энергохимическое направление использования древесины, в котором пиролиз древесины сопровождается получением энергии и лесохимических продуктов.

В СССР в послевоенные годы получили распространение топki-генераторы скоростного горения Центрального котлотурбинного института системы В. И. Померанцева. На этих аппаратах одновременно с тепловой энергией получали продукты пиролиза (газ, смолу и пр.)

Топка-генератор выдавала парогазовую смесь (ПГС), которая направлялась в смолоотделитель. Здесь смоляной туман осаждался из ПГС в электрофильтрах и смолоотделителях. Освобожденная от смолы ПГС поступала в скруббер, где происходило разделение на конденсирующиеся и неконденсирующиеся компоненты.

Конденсирующиеся компоненты образуют конденсат – жидкую фазу (смола, надсмольная вода). При отстаивании происходит разделение жидкой фазы. Отстоянная смола оседает на дно, её плотность равна $1,12\text{--}1,4\text{ г/см}^3$. Смолу затем подвергают разгонке, при этом получают масла и пек.

К маслам относятся фракции, выкипающие в интервале $180\text{--}295$ и $290\text{--}335\text{ }^{\circ}\text{C}$. Фракция с интервалом кипения $180\text{--}295\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет около 60 % смолы. Ее состав, % масс.: фенолы – 45–60, нейтральные вещества (например нафталин, антрацен, фенантрен, их гомологи) – 25–30, кислоты $\text{C}_2\text{--C}_7$ – 12–15.

Фракция с интервалом кипения $290\text{--}335\text{ }^{\circ}\text{C}$ содержит производные фенолов, окисленные вещества $\text{C}_7\text{--C}_{11}$ (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры).

Масляные фракции являются хорошими флотореагентами для обогащения окисленных руд многих металлов (Fe, Ti, Zn, Pb, Sn и др.). Для Sn это наиболее эффективный реагент для флотации.

Часть смолы пиролиза древесины растворяется в надсмольной воде. Эта смола называется растворимой смолой. Ее примерный состав, % масс.: левоглюкозан, полисахариды – 30, лактоны и полиэфиры – 25, многоатомные фенолы, главным образом, пирокахетин – 8, этиленгликоль – 8 и др.

Пиролиз древесины в 40-х годах был основным источником пирокахетина – неперменной составной частью ракетного топлива. С 1830 по 1923 г. кислая надсмольная вода пиролиза древесины была основным источником метанола (с 1923 года его стали получать синтезом Фишера–Тропша). Из этой же воды извлекали уксусную кислоту.

В одном из методов уксусную кислоту нейтрализовали известью до ацетата кальция, который затем сухой перегонкой перерабатывали в ацетон:

Наиболее вязкие фракции смолы пиролиза древесины (кубовые остатки) традиционно применяют в качестве гидроизоляционного материала – битума (в различных кровельных материалах).

Пек – представляет собой самопроизвольно образующийся новолак (новолачную смолу). Дело в том, что в продуктах пиролиза древесины есть фенолы и альдегиды, которые в процессе высокотемпературной перегонки взаимодействуют с образованием новолачных смол. Пек является хорошим закрепителем формовочных смесей.

Неконденсирующие компоненты ПГС представляют газообразные продукты пиролиза и имеют состав (% объемных): CO_2 – 45–55, CO – 28–32, H_2 – 2, CH_4 – 8–12, др. углеводов – 1,5–3. Состав неконденсирующихся газов зависит от конечной температуры пиролиза, скорости и способа нагрева. Этот газ используется как топливо. Теплота его сгорания колеблется от 3,05 до 15,2 МДж/м³.

Древесный уголь – макропористый высокоуглеродный твердый остаток пиролиза древесины. Структура и свойства угля определяются температурой пиролиза. Промышленный древесный уголь, получаемый при конечной температуре 450–500 °С, представляет собой аморфный высокомолекулярный продукт, включающий алифатические и ароматические структуры. Состав древесного угля, % масс.: С – 80–92; Н – 4,0–4,8; О – 5–15. Древесный уголь содержит также 1–3 % минеральных примесей (главным образом карбонаты и оксиды К, Na, Ca, Mg, Si, Al, Fe). Кажущаяся плотность елового угля составляет 0,26 г/см³, осинового – 0,29 г/см³, соснового – 0,30 г/см³, березового – 0,38 г/см³. Истинная плотность древесного угля – 1,43 г/см³; пористость – 75–80 %; удельная теплоемкость – 0,69 и 1,21 кДж/(кг·К) соответственно при 24 и 560 °С; теплота сгорания – 31500–34000 кДж/кг.

В 14–18 в. древесный уголь был основным восстановителем металлов (в 18 в. ему на смену пришли каменный уголь и кокс). В настоящее время из древесного угля получают активированный уголь, адсорбенты, используемые в системах жизнеобеспечения (противогазы, фильтры очистки воздуха, воды и т. д.) [2, 3].

Мелкий древесный уголь может служить подкормкой животным, его используют также для получения бытового топлива – древесноугольных брикетов.

3. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Оборудование: сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, муфельная печь с электрическим обогревом и терморегулятором, аналитические весы, алюминиевые бюксы, эксикатор, фарфоровые тигли с притертыми крышками, щипцы тигельные.

Материалы: образцы измельченной древесины.

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ

4.1. Сушка древесины и определение ее влажности

На аналитических весах взвешивается около 5 г измельченной древесины и помещается в предварительно взвешенный алюминиевый бюкс. Затем бюкс с древесиной (крышка бюкса ставится под дно бюкса) помещается в сушильный шкаф, разогретый до 105 °С. Древесина сушится при данной температуре в течение 1 ч. После этого бюкс с древесиной вынимается из сушильного шкафа, закрывается крышкой бюкса и помещается в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. Охлажденный бюкс с древесиной взвешивается на аналитических весах. Затем определяется содержание влаги (W^a , %) в исходной пробе древесины по формуле (1):

$$W^a = \frac{b}{a} \cdot 100, \quad (1)$$

где b – масса высушенной древесины, г; a – масса древесины до сушки, г.

4.2. Пиролиз древесины

Схема установки для пиролиза древесины представлена на рис. 1.

Высушенный образец древесины (п. 4.1) перемещается в предварительно взвешенный фарфоровый тигель с притертой крышкой. Тигель, с содержащейся в нем древесиной, взвешивается на аналитических весах. Затем тигель плотно закрывается притертой крышкой, устанавливается на металлическую подставку и ставится в му-

фельную печь, предварительно нагретую до температуры 400 °С. Тигель выдерживается в муфельной печи при данной температуре в течение 40 мин. Затем тигель вынимается из печи, охлаждается сначала на воздухе в течение 5 мин, а потом в эксикаторе до комнатной температуры. После этого тигель взвешивается на аналитических весах.

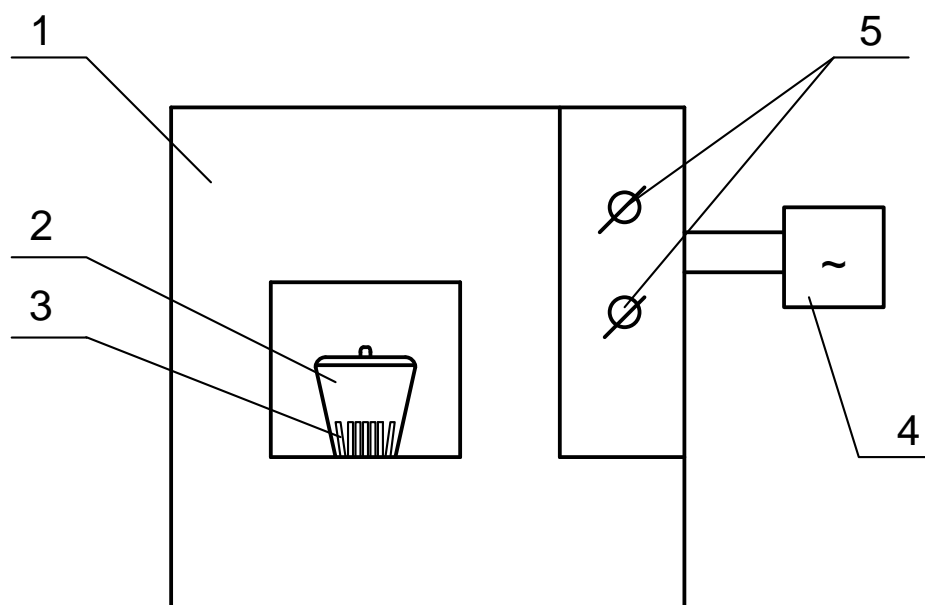


Рис. 1. Установка пиролиза древесины:

- 1 – корпус муфельной печи; 2 – фарфоровый тигель;
3 – измельченная древесина; 4 – источник переменного тока;
5 – регуляторы температуры и скорости нагрева

Выход твердого остатка пиролиза высушенной пробы древесины (древесного угля) определяется по формуле (2):

$$B = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (2)$$

где B – выход древесного угля, %; m_2 – масса твердого остатка, г;
 m_1 – масса древесины до пиролиза, г.

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

1. Включать и выключать установку без разрешения преподавателя или лаборанта.

2. Оставлять установку, находящуюся под напряжением, без присмотра.

3. Работать с незаземленным оборудованием.

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

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

- работать аккуратно, соблюдать чистоту;

- бережно обращаться с химической посудой и оборудованием;

- выполнять 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 и материалов;

- запись результатов промежуточных и конечных измерений;

- промежуточные и конечные расчеты.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются особенности древесины как твердого топлива?

2. Какова технологическая схема пиролиза древесины?

3. Какие продукты получаются в результате пиролиза древесины? Какова их область применения?

4. Каков состав газа, образующегося при пиролизе древесины? Где этот газ применяется?

5. Какими физическими и химическими свойствами обладает древесный уголь?

6. Какова область применения древесного угля?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – С. 731, 1204-1207.
2. Коротков, С. Я. Энергохимическое использование древесины. – Л.: Химия, 1958. – 198 с.
3. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление студентов с основами процессов термического разложения различных твердых горючих ископаемых при нагревании их без доступа воздуха. Определить выход основных продуктов полукоксования – полукокса, газа, смолы и пирогенетической воды. Составить материальный баланс процесса полукоксования.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Твердые горючие ископаемые (ТГИ) характеризуются наличием в их составе различных кислородосодержащих групп, которые называются функциональными. К этим группам относятся: карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, эфирные и метоксильные. К кислородосодержащим функциональным группам также относятся различного рода гетероциклические и хиноидные структуры.

На стадиях перехода от торфа к бурым углям (диагенез) и от бурых углей к каменным (метаморфизм) наблюдается закономерное уменьшение содержания кислорода в элементном составе твердых горючих ископаемых.

Уголь – полимер нерегулярного химического строения. Элементарные структурные единицы имеют в своем составе функциональные группы и связаны между собой посредством кислородных мостиков и неспаренных электронов водорода.

Полукоксованием называется процесс термического разложения твердого топлива без доступа воздуха при температуре 500–600 °С.

Термическое разложение угольного вещества является сложным физико-химическим процессом, при котором протекает ряд последовательных и параллельных реакций с различными энергиями активации.

Воздействие температуры на органическое вещество углей характеризуется разложением наименее стойких в термическом отношении карбоксильных и гидроксильных групп с выделением пирогенетической воды и CO_2 . Эти процессы называются первичными и начинаются в интервале 200–250 °С в зависимости от вида топлива. Дальнейший нагрев приводит к разложению карбоксильных групп и эфирных связей с образованием в продуктах разложения CO , метана и первичной смолы. Эти продукты начинают выделяться при 300–350 °С и продолжаются до 500–550 °С.

Газовыделение происходит как с поверхности, так и с внутренней части твердых частиц топлива и сопровождается образованием трещин и новых поверхностей. Результатом этих процессов является значительное увеличение пористости и удельной поверхности по сравнению с исходным углем.

На процесс термической переработки твердых топлив оказывают влияние следующие факторы:

- 1) природа топлива;
- 2) температура процесса;
- 3) скорость нагрева частиц топлива;
- 4) размер частиц топлива;
- 5) давление.

Влияние природы топлива на процесс полукоксования. Природа топлива оказывает влияние на выход и качество продуктов полукоксования. Топлива, содержащие в своем составе больше кислорода, образуют при полукоксовании больше газа. Чем больше в топливе водорода, тем выше выход смолы при полукоксовании. Чем моложе топливо, чем больше в нем кислорода, тем легче идет процесс термического распада, тем ниже температура, при которой начинается выделение газа и смолы, и тем ниже лежит так называемая активная точка термического разложения топлива. Активной точкой термического разложения твердого топлива называется

начало интервала температур, в котором органическая масса угля претерпевает бурный распад.

Влияние температуры на динамику разложения твердого топлива. С увеличением температуры полукоксования наблюдается больший выход парогазовых продуктов полукоксования. По мере повышения температуры нагрева топлива увеличивается степень его термического разложения. С ростом температуры процесса полукоксования изменяется состав газа полукоксования и увеличивается его выход в результате пиролиза части жидких продуктов. В газе уменьшается содержание углеводородной части и увеличивается суммарное содержание H_2 , CO , CO_2 .

Влияние скорости нагрева частиц топлива на выход и качество продуктов полукоксования. Скорость нагрева частиц твердого топлива оказывает существенное влияние на процесс физико-химического изменения органической части топлива. При медленном нагревании частиц топлива до определенной температуры количественный выход продуктов термического разложения топлива будет всегда больше, чем при быстром нагревании. Быстрый нагрев частиц топлива способствует протеканию вторичных реакций, т. е. разложению первичных продуктов полукоксования с образованием более ценных жидких и газообразных продуктов.

Влияние размера частиц топлива на процесс полукоксования. При переработке мелкозернистого топлива время полукоксования сокращается в 10-20 раз по сравнению с полукоксованием крупного куска топлива. Размер кусков твердого топлива оказывает существенное влияние на выход продуктов полукоксования и их качество. При полукоксовании мелкозернистого топлива наблюдается увеличение выхода смолы и уменьшение выхода твердого остатка – полукокса. Чем больше высота слоя и чем меньше размер частиц топлива, тем глубже идет процесс вторичных превращений, так как с увеличением слоя топлива увеличивается время контакта парогазовых продуктов с реакционной поверхностью кусков топлива.

Влияние давления на процесс полукоксования твердого топлива. Давление не оказывает влияния на основной распад органического вещества. Изменение давления оказывает влияние на вторичные реакции, протекающие в газовом объеме. Повышение давления стимулирует реакции синтеза и тормозит реакции, связанные с распадом первичных продуктов. При повышении давления выход про-

дуктов не изменяется, но изменяется их качество. Содержание в газе и смоле непредельных соединений уменьшается, в смоле уменьшается количество легких фракций, а количество карбоидов и асфальтенов увеличивается.

При полукоксовании получают следующие продукты: полукокс, смола, полукоксовый газ и подсмольная вода.

Полукокс. Полукокс – твердый остаток, из которого можно получить большое количество летучих (до 15 %). Благодаря развитой поверхности полукокс обладает большой реакционной способностью. Основным недостатком полукокса является его слабая механическая прочность. Выход полукокса зависит от вида топлива: 40–50 % для торфа, 50–60 % для бурых углей и от 60 до 75 % для каменноугольных углей низкой и средней стадий метаморфизма. Основные направления использования полукокса:

- гранулирование с получением сорбентов для очистки воды;
- бездымное топливо для бытовых нужд;
- энергетическое топливо для производственных топок и печей;
- газификация с получением технологических газов;
- топливо для обжига и агломерации руд;
- отошающая добавка в шихту для коксования.

Полукоксовая смола. Полукоксовая смола – это темно-бурая жидкость, содержащая главным образом парафины, олефины, нафтенны, фенолы и др. Выход смолы зависит от технологии полукоксования (размер частиц топлива, скорость нагрева, давления и др.) и может колебаться от 6 % (медленный нагрев кускового топлива) до 15–18 % (скоростной нагрев пылевидного топлива).

Из полукоксовой смолы при соответствующей обработке можно получать большое количество ценных продуктов: моторное топливо, фенолы, парафин и другие продукты. Фенол, крезолы и ксиленолы могут быть использованы в промышленности пластических масс, в производстве искусственного волокна, для синтеза гербицидов и др. Парафины могут использоваться для производства моющих средств. Остаток после вакуумной дистилляции смолы – пек – может быть использован для производства электродного кокса, а также в качестве битума для дорожных покрытий и т. д.

Подсмольная вода. Подсмольная вода – вода, образовавшаяся в результате сушки топлива, и пирогенетическая вода (результат раз-

ложения кислородосодержащих соединений). Имеет кислую или нейтральную реакцию. Удельный вес ее немногим больше единицы. Вода имеет резко выраженный запах сероводорода. Из подсмольной воды могут быть выделены ценные химические вещества, такие как фенолы и другие.

Газ полукоксования. Полукоксовый газ обладает высокой теплотой сгорания ($7000\text{--}8000\text{ ккал/м}^3$). Плотность газа составляет $1\text{--}1,2\text{ кг/м}^3$; выход газа – $10\text{--}12\%$. Полукоксовый газ содержит большое количество метана и его гомологов, непредельные углеводороды, CO, незначительное количество водорода. После очистки от смолы и CO полукоксовый газ может использоваться как сырье для синтез-газа или как высокоэнергетическое топливо.

Методы полукоксования твердого топлива в зависимости от способа передачи тепла от теплоносителя к топливу подразделяются на два вида: 1) метод полукоксования с внешним обогревом; 2) метод полукоксования с внутренним обогревом. При полукоксовании с внешним обогревом передача тепла топливу от теплоносителя осуществляется через стенку печи. При полукоксовании с внутренним обогревом передача тепла топливу осуществляется при непосредственном его соприкосновении с газом-теплоносителем, который проходит через слой топлива.

С экономической и технической точек зрения процесс полукоксования с внутренним обогревом имеет следующие преимущества перед методом полукоксования с внешним обогревом:

1. Значительно уменьшается расход тепла на процесс, так как тепло передается непосредственно от теплоносителя к топливу. В связи с этим уменьшаются потери тепла в окружающую среду.

2. Ускоряется процесс полукоксования, так как повышение температуры происходит одновременно во всем объеме слоя топлива.

3. Предотвращается возможность чрезмерного перегрева отдельных частиц топлива, так как температура нагрева не может быть выше температуры газа-теплоносителя. В печах с внешним обогревом слой топлива нагревается неравномерно. У стенок печи топливо нагревается до более высоких температур, чем в центре загрузки.

4. В связи с разбавлением газообразных продуктов полукоксования газом-теплоносителем и тем самым уменьшением их парци-

ального давления ускоряется процесс удаления парогазовой смеси из области высоких температур. Быстрое удаление парогазовых продуктов из зоны высоких температур предохраняет их от вторичного разложения. Поэтому в печах с внутренним обогревом, как правило, выход смолы больше, чем в печах с внешним обогревом.

5. Из-за отсутствия обогревательных каналов упрощается конструкция печи. В связи с этим уменьшаются капиталовложения на установку полукоксования.

Печи с внутренним обогревом имеют и недостатки. Смешение парогазовой смеси с газом-теплоносителем приводит к значительному увеличению объема охлаждаемого в конденсационной системе газа, что приводит к увеличению необходимого объема конденсационной аппаратуры.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3.1. Описание установки полукоксования

Схема установки полукоксования представлена на рис. 1. Реторта 1 обогревается электропечью 2. Регулировка подаваемого на печь напряжения осуществляется лабораторным автотрансформатором. Контроль температуры проводится с помощью термопары 3 и милливольтметра 4. Парогазовая смесь из реторты поступает в приёмник конденсата 5, где конденсируется смола и вода. Охлаждение приёмника осуществляется в холодильнике 6. Газ пиролиза поступает в газометр 12 за счет разрежения в системе при открытых кранах 8 и 10. Разрежение в системе контролируется манометром 7.

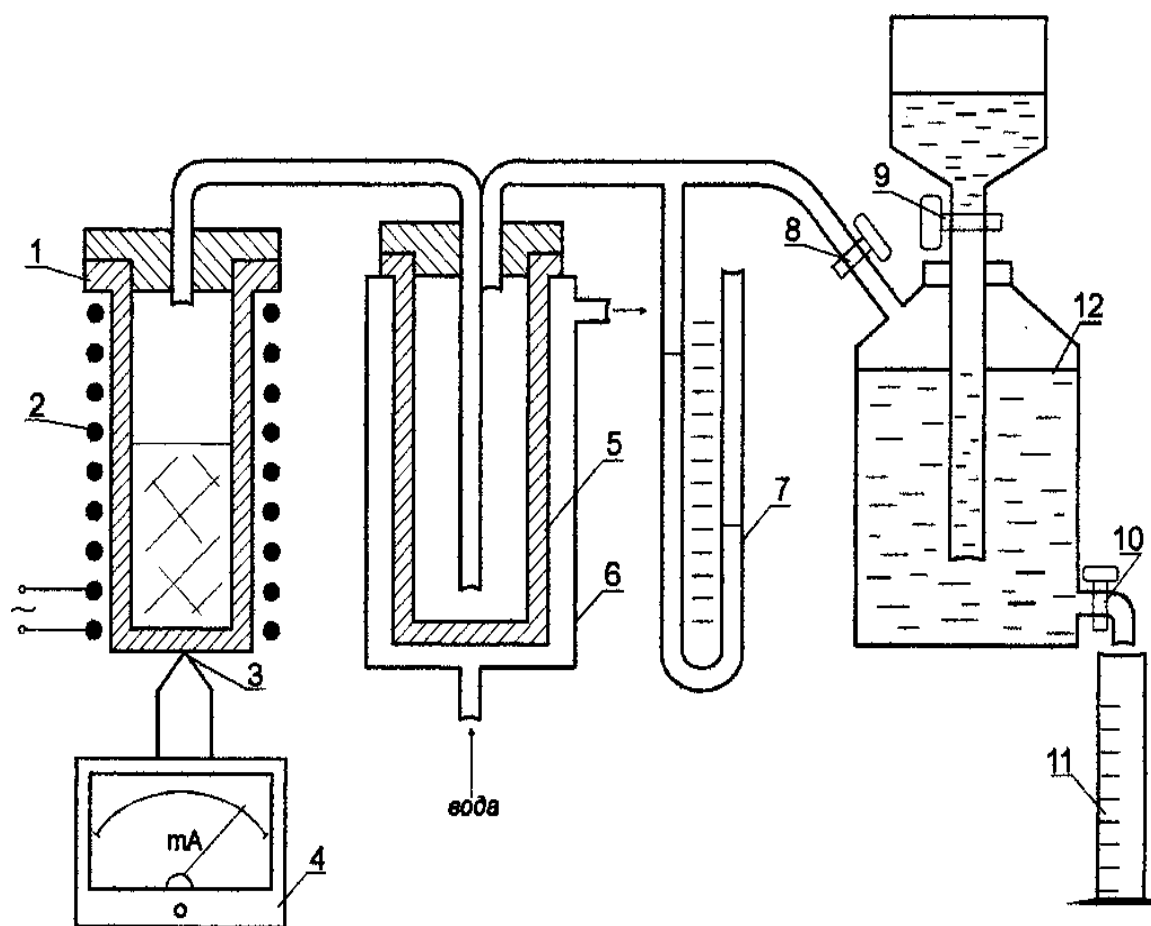


Рис. 1. Схема установки полукоксования: 1 – реторта; 2 – печь; 3 – термопара; 4 – милливольтметр; 5 – приемник-конденсатор для смолы и воды; 6 – водяная рубашка; 7 – манометр; 8 – трехходовой кран; 9, 10 – краны на газометре; 11 – мерный цилиндр; 12 – газометр

3.2. Порядок сборки установки полукоксования

Реторта 1 в разборном виде взвешивается на аналитических весах. Результаты заносятся в табл. 1. Точно взвешенная навеска угля около 5 г помещается в реторту, после чего взвешивается реторта с углем. Влажность угля, взятого для анализа, определяется ускоренным методом по методике технического анализа. Полученные результаты заносятся в табл. 1.

Приёмник конденсата 5 в разобранном виде (без водяной рубашки 6) также взвешивается и результаты заносятся в табл. 1.

Таблица 1

Результаты взвешивания приемной аппаратуры

Наименование элемента	Масса до опыта, г	Масса после опыта, г	Разность масс до и после опыта, г
Реторта пустая			
Реторта с углем			
Приемник конденсата			

Собирается реторта: крышка реторты присоединяется к корпусу через медную прокладку. При сборке используются гаечные ключи, чтобы достичь необходимой герметичности. Присоединяется трубка приемника конденсата к реактору.

Собирается на корпусе приёмника 5 водяная рубашка 6. Герметичность соединений обеспечивается резиновыми кольцами.

Реторта помещается в трубчатую печь. К водяной рубашке с помощью резиновых шлангов подводятся охлаждение и слив.

Приёмник конденсата присоединяется резиновым шлангом к газометру, и установка проверяется на герметичность. Проверка состоит в следующем. Трехходовой кран 9 закрывается, кран 10 открывается. Вода из газометра стекает в цилиндр 11, манометр 7 показывает разрежение, которое постепенно выравнивается с высотой столба жидкости в газометре, при этом прекращается вытекание жидкости из газометра.

3.3. Проведение испытаний

Перед началом опыта трехходовой кран 8 должен быть открыт на газометр и на атмосферу, кран 10 закрыт. Открывается кран 9 и уровень жидкости в газометре доводится до нулевой отметки, после чего кран 9 закрывается.

Включается печь и при начальном напряжении (обозначено на ЛАТРе) реторта нагревается до 250 °С для вытеснения воздуха при нагревании реторты и выделения адсорбированной воды.

При достижении температуры 250 °С открывается кран 8 на газометр и кран 10. Манометр показывает разрежение, и газ пиролиза поступает в газометр 12.

Режим подъёма температуры в реторте после 250 °С обеспечивается автоматически со скоростью около 5 градусов в минуту до 600 °С, после чего установка выключается и выдерживается до момента, пока на манометре 7 давление не достигнет атмосферного.

Краны 8 и 10 перекрываются. Реторта вынимается из печи, охлаждается до комнатной температуры. Отключается охлаждающая вода от приёмника конденсата. Отсоединяется шланг от приёмника конденсата к газометру.

Реторта отсоединяется от приёмника. Раскручивается крышка реторты, после чего реторта взвешивается, результат заносится в табл. 1.

Разбирается приёмник конденсата, высушивается от воды салфеткой и взвешивается. Результат заносится в табл. 2.

В приёмнике конденсата содержится смесь смолы и воды. Для определения количества воды и составления материального баланса пользуются методом определения воды по Дину и Старку [3].

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход полукокса определяется по разности масс реторты с полукоксом и пустой реторты.

Свободная влага определяется по влажности исходного топлива, определенной предварительно косвенным методом.

Масса пирогенетической воды определяется по разности между влагой конденсата, найденной по методу Дина и Старка, и свободной влагой.

Количество выделившейся смолы определяется по разности между привесом приёмника (смола + вода) и водой, определяемой по Дину и Старку.

Масса газа – разница между навеской и привесом приёмника конденсата.

Результаты заносятся в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс полукоксования

Приход		Расход	
Масса, г	%	Масса, г	%
Уголь	100	Полукокс Свободная влага Пирогенетическая вода Смола Газ	
	100		

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Настоящая лабораторная работа выполняется в вытяжном шкафу с соблюдением общих правил техники безопасности, принятых в химической лаборатории.

Необходимость работы под тягой обусловлена тем, что некоторые продукты полукоксования (фенолы, нафталин и др. углеводороды), а также СО являются токсичными веществами.

После окончания процесса полукоксования реторту с полукоксом следует сначала охладить, а потом уже открывать ее и выгружать полукокс.

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

1. Включать и выключать установку без разрешения преподавателя или лаборанта.
2. Оставлять установку, находящуюся под напряжением, без присмотра.
3. Работать с незаземленным оборудованием.

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;
- относительную ошибку и невязку материального баланса;
- промежуточные и конечные расчеты.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются отличительные особенности процесса полукоксования от коксования твердых горючих ископаемых?
2. Какие виды твердых горючих ископаемых можно использовать для процесса полукоксования?
3. Какие физико-химические процессы протекают при полукоксовании твердых горючих ископаемых?
4. Какие факторы и какое влияние оказывают на процесс полукоксования?
5. Какие существуют промышленные методы полукоксования? Дайте им сравнительную характеристику.
6. Какие продукты образуются в процессе полукоксования твердых горючих ископаемых и какова область их применения?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Химическая технология твердых горючих ископаемых: учебник для вузов / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович, Ю. Г. Королев и др. – М.: Химия, 1986. – 496 с.

3. Федосеев, С. Д. Полукоксование и газификация твердого топлива: учебник для вузов / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышов. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 314 с.

4. Скляр, М. Г. Химия твердых горючих ископаемых: лабораторный практикум / М. Г. Скляр, Ю. Б. Тютюнников. – Киев: Вища школа, 1985. – 254 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью данной работы является ознакомление с методикой определения выхода химических продуктов (смолы, сырого бензола, аммиака, пирогенетической влаги, кокса и коксового газа) при высокотемпературном коксовании углей и угольных смесей и практическое освоение принятого в технологии углей метода определения выхода химических продуктов коксования.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

2.1. Состав и выход продуктов коксования угля

В процессе высокотемпературного коксования угольных шихт в коксовой камере наряду с коксом образуются летучие химические продукты, представляющие собой сложную неоднородную систему, состоящую из газообразных и парообразных веществ, являющихся продуктом термического разложения каменных углей.

При нагревании угольной шихты в коксовых печах без доступа воздуха под влиянием повышенной температуры происходит ряд физических и химических превращений угольного вещества. Сначала испаряется влага шихты, затем уголь сначала размягчается и плавится, а при более высокой температуре снова затвердевает; при этом происходит разложение вещества угля с выделением из него паров и газов – первичных продуктов разложения. Выделившиеся на этой стадии коксования первичные продукты, подвергаясь дей-

ствию высоких температур, претерпевают ряд превращений, в результате которых образуются новые вещества – вторичные продукты разложения. Последние являются типичными для процесса коксования, в то время как первые характерны для процесса полукоксования.

Основными летучими продуктами высокотемпературного коксования являются: коксовый газ, пирогенетическая вода, нафталин, аммиак, сероводород (и другие сернистые соединения), цианистые соединения, бензольные углеводороды (сырой бензол), высокотемпературная каменноугольная смола и др.

Смесь паро- и газообразных продуктов коксования, выходящих из коксовых камер в газосборники, образует так называемый прямой коксовый газ. Он содержит следующие химические продукты: пары воды (пирогенетической и влаги шихты), пары смолы, бензольные углеводороды, аммиак, нафталин, сероводород, цианистый водород и др. Кроме того, в состав прямого коксового газа входят сероуглерод (CS_2), сероксид углерода (COS), тиофен (C_4H_4S) и его гомологи, легкие пиридиновые основания ($0,4-0,6 \text{ г/м}^3$), фенолы и др.

При обработке прямого коксового газа в аппаратуре цеха улавливания из него путем охлаждения и обработки различными поглотителями извлекаются основные химические продукты коксования (такие как смола, аммиак, цианистый водород, сероводород, нафталин, сырой бензол и другие) и образуется очищенный коксовый газ. Он называется обратным, потому что часть его подается на обогрев коксовых печей, как бы возвращается обратно. Обратный коксовый газ состоит в основном из неконденсирующихся в обычных условиях компонентов (H_2 – 58–62 %, CH_4 – 24,5–26,5 %, CO – 5–6,5 %, CO_2 – 1,6–3,0 %, N_2 – 2–3,5 %, O_2 – 0,4–0,8 %), а также остатков сероводорода, бензольных углеводородов, углеводородов неопределенного ряда, незначительных количеств оксидов азота и др.

Выход отдельных продуктов высокотемпературного коксования из 1 т сухой шихты колеблется в пределах, %: коксовый газ (обратный, сухой) – 14–16, каменноугольная смола – 3–4, пирогенетическая влага – 1,8–3,0, сырой бензол – 0,8–1,2, сероводород – 0,5–2,5, аммиак – 0,26–0,4.

Колебания в составе и количестве коксового газа определяются: 1) различием в качестве и составе шихты; 2) температурным ре-

жимом коксования; 3) состоянием кладки печей (плотностью швов) и гидравлическим режимом (распределением давлений в отопительной системе и в камере коксования); 4) полнотой загрузки камер коксования шихтой.

Получаемая на коксохимических заводах смола представляет собой смесь большого числа различных веществ. Большинство компонентов смолы относится к полициклическим и моноциклическим углеводородам с различными боковыми цепями и без них. Кроме того, в смоле имеются кислородсодержащие (фенол, крезолы, ксиленолы) и азотсодержащие соединения (пиридин и его гомологи). Качество смолы характеризуется ее удельным весом и содержанием свободного углерода.

При обработке смолы бензолом, толуолом или ксилолом основная часть ее переходит в раствор. Нерастворившийся остаток условно называют свободным углеродом. Содержание в смоле свободного углерода характеризует степень ее полимеризации. Чем больше содержание свободного углерода и чем больше удельный вес смолы (обычно оба эти показателя изменяются в одном направлении), тем меньше выход масел при ректификации смолы и тем больше выход твердого остатка – пека. Кроме этих показателей, смола дополнительно характеризуется разгонкой на отдельные фракции и содержанием нафталина, антрацена, фенолов и пиридиновых оснований, а также содержанием минеральных частиц, то есть зольностью (из-за уноса из камеры коксования мелких частиц угля с коксовым газом), которая, впоследствии, полностью переходит в пек и является его основной характеристикой при дальнейшем использовании.

Сырой бензол, как и смола, является смесью большого числа соединений. Однако, в противоположность смоле, в сыром бензоле основную массу его составляют всего несколько соединений. Основными компонентами сырого бензола являются: бензол, толуол, ксилолы и триметилбензолы. В сумме эти продукты составляют до 90 % всего сырого бензола. Остальная часть приходится, главным образом, на соединения неопределенного характера и на сернистые соединения. Кроме того, в сыром бензоле содержится незначительное количество фенолов и пиридиновых оснований.

Содержание сернистых соединений в сыром бензоле зависит от сернистости шихты. Содержание остальных компонентов сырого

бензола зависит в значительной степени от условий процесса коксования.

2.2. Улавливание и переработка химических продуктов коксования

Улавливание и переработка химических продуктов коксования включает в себя:

1. Первичное охлаждение коксового газа в газосборниках

Температура газа перед поступлением в газосборник – 600 °С, после выхода из газосборника – 85–90 °С. В газосборник принимается газ из всех коксовых камер одной батареи печей; при этом происходит усреднение его состава. Поступивший в газосборник газ охлаждается путем орошения надсмольной водой и из него выделяются фусы и около 50 % смолы.

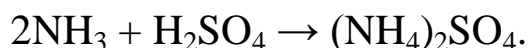
2. Улавливание аммиака из газа

Основное количество аммиака при коксовании углей образуется за счет прямого выделения NH_3 при пиролизе азотсодержащихся соединений угля. Количество связываемого в аммиак азота достигает 11–15 % от общего его содержания в угле. При этом могут осуществляться следующие технологические схемы:

а) переработка надсмольной воды (в ней содержится, в основном в виде солей, не менее 30 % ресурсов аммиака, содержащихся в газе из коксовых печей), включающая следующие технологические операции: отгонка из надсмольной воды летучего аммиака в испарительной колонне острым паром при 100–102 °С; обесфеноливание воды паровым методом, разложение солей связанного аммиака в реакторе раствором гашеной извести; отгонка связанного аммиака в приколонке тарельчатого типа;

б) получение концентрированной аммиачной воды (с содержанием аммиака 180–200 г/л или 18–20 %), осуществляемое промывкой холодной водой с последующей отгонкой паров аммиака с некоторой частью воды при 100 °С;

в) производство сульфата аммония. Получение сульфата аммония основано на реакции нейтрализации аммиака серной кислотой:



Наиболее распространены два способа получения сульфата аммония: сатураторный и бессатураторный.

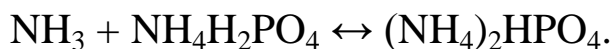
При сатураторном методе сульфат аммония из аммиака коксового газа получают в аппаратах, называемых сатураторами. В сатураторах коксовый газ барботирует сквозь слой серной кислоты. Аммиак при этом вступает в реакцию с кислотой и образует в качестве продукта нейтрализации соль – сульфат аммония.

При сатураторном методе производства сульфата аммония возможно также улавливание из коксового газа легких пиридиновых оснований. Они представляют собой маслянистую жидкость с резким специфическим запахом. По своему химическому составу они являются ароматическими соединениями, содержащими в ядре азот. Пиридиновые основания обладают слабой щелочной реакцией и при взаимодействии с серной кислотами образуют соли. В маточном растворе сатуратора при взаимодействии с кислотой образуется сульфат пиридина. Получение пиридиновых оснований основано на вытеснении их из солей более сильным основанием. Поэтому часть маточного раствора сатуратора, выведенная на переработку, нейтрализуется аммиаком и из нейтрализованного маточного раствора выделяются освободившиеся при этом пиридиновые основания.

При бессатураторном методе производства сульфата аммония требуется меньше затрат энергии, чем при сатураторном из-за отсутствия необходимости проталкивания газа через сатуратор и ловушку. В данном методе коксовый газ подается в скруббер, выложенный кислотоупорной (керамической) насадкой, которая орошается раствором сульфата аммония, содержащим 5–6 % свободной серной кислоты. При этом происходит полное улавливание аммиака из газа и переход его в раствор в виде кислой и средней солей.

г) улавливание аммиака круговым фосфатным способом. Среди всех способов обработки коксового газа с целью извлечения аммиака наиболее перспективными в мире считаются технологические процессы улавливания аммиака водой с термическим или каталитическим разложением аммиака и улавливания аммиака растворами ортофосфатов аммония в круговом процессе с выделением технического аммиака или его термическим разложением.

Основой очистки газа от аммиака растворами ортофосфатов аммония является абсорбционно-десорбционный круговой процесс, в котором протекает следующая реакция:



При температуре около 40–45 °С раствором моноаммонийфосфата (МАФ) из коксового газа в абсорбере селективно абсорбируется аммиак с образованием диаммонийфосфата (ДАФ). При температуре раствора выше 140 °С в регенераторе ДАФ гидролизуются, выделяя аммиак, который отгоняется в пароаммиачную смесь посредством водяного пара. Аммиак, десорбируемый из раствора в регенераторе, сжигается в реакторе циклонного типа. Тепло продуктов сжигания утилизируется в котле-утилизаторе с получением пара среднего давления.

3. Получение сырого бензола

Сырой бензол является сложной смесью химических (ароматических) соединений. Основные компоненты сырого бензола – это бензол и его гомологи: толуол, ксилолы и триметилбензолы. В виде примесей в незначительном количестве содержатся различные непредельные соединения, например, циклопентадиен, стирол, кумарон, инден и др. В еще меньшем количестве содержатся сернистые соединения, главными представителями которых являются сероуглерод и тиофен. В совсем незначительном количестве содержатся фенолы и пиридиновые основания. Если улавливание бензола производится при помощи поглотительного масла, то в сыром бензоле содержится еще некоторое количество легкокипящих погонцов поглотительного масла.

Компоненты сырого бензола находятся в коксовом газе в виде паров. Извлечение их из газа может быть произведено с помощью твердых или жидких поглотителей, а также путем вымораживания при повышенном давлении.

Наибольшее распространение в промышленности получил метод улавливания бензола жидкими поглотителями – так называемыми поглотительными маслами. В качестве поглотителей применяют каменноугольное масло, получаемое на коксохимических заводах при ректификации смолы и соляровое масло, являющееся продуктом перегонки нефти.

При улавливании сырого бензола из газа поглотительным маслом последнее растворяет в себе пары бензола. При выделении сырого бензола из масла, которое производится продувкой острым паром предварительно подогретого масла, выделяются, кроме компонентов сырого бензола, наиболее легкокипящие компоненты поглотительного масла, а также нафталин, улавливаемый одновременно со всеми компонентами сырого бензола.

Сырой бензол сам по себе не имеет практического применения, его передают в цех ректификации для переработки и выделения из него отдельных компонентов. Качество сырого бензола оценивается по содержанию отдельных компонентов – в первую очередь толуола – и отгону до 180 °С, определяемым лабораторной разгонкой. Выше 180 °С отгоняются компоненты поглотительного масла и нафталин, которые являются балластом при последующей переработке сырого бензола.

Улавливание сырого бензола маслом производится в скрубберах, заполняемых преимущественно деревянной (хордовой) или металлической (спиральной) насадкой. В скрубберах масло и газ движутся по принципу строгого противотока. Насыщенное бензолом масло поступает в дистиляционную аппаратуру бензольного отделения, где из него выделяется поглощенный сырой бензол. Обезбензоленное масло после охлаждения снова поступает на улавливание бензола. Таким образом, поглотительное масло непрерывно находится в кругообороте между бензольными скрубберами и дистиляционной аппаратурой.

Все схемы дистиляции сырого бензола из поглотительного масла в своей основе одинаковы. Насыщенное бензолом масло в каком-либо аппарате подвергается нагреванию до температуры, при которой должна производиться дистиляция, затем в дистиляционной колонне оно продувается острым паром; выделяющиеся при этом пары бензола подвергаются охлаждению и конденсации а обезбензоленнов масло – охлаждению.

4. Очистка коксового газа от нафталина

Содержание нафталина в газе при выходе из печей колеблется обычно в пределах 5–9 г/м³. Выход нафталина зависит главным образом от температуры коксования и особенно от температуры подсводового пространства. Основная часть нафталина выделяется из газа одновременно со смолой в первичных газовых холодильниках.

Смола, конденсируясь, растворяет в себе нафталин. Чем ниже температура охлаждения газа, тем больше нафталина растворяется в смоле и тем меньше остается его в газе. В бензольных скрубберах часть нафталина переходит в поглотительное масло.

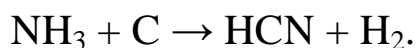
Очистка газа от нафталина производится в специальных скрубберах путем промывки его маслами, являющимися хорошими растворителями нафталина. В качестве растворителей наибольшее распространение нашли соляровое масло и газойль.

Другим методом борьбы с отложениями нафталина в газопроводах является не удаление нафталина из газа, а ввод в газ веществ, которые растворяют уже выпавший нафталин. С этой целью в газопровод вводится растворитель в количестве, достаточном для насыщения газа при данной температуре. По мере охлаждения газа растворитель будет конденсироваться и растворять в себе выпавший в кристаллическом виде нафталин. Образующийся конденсат выводится из газопровода через специальные конденсатоотводчики с гидравлическим затвором.

Для выделения нафталина насыщенный растворитель охлаждается и отстаивается от выпавшего кристаллического нафталина. Недостатком, ограничивающим применение этого простого и удобного метода, является потеря с газом растворителя вследствие значительной летучести последнего.

5. Очистка коксового газа от цианистого водорода

Содержание цианистого водорода в газе зависит от содержания азота в угле, температуры коксования, влажности шихты и колеблется в пределах 0,5-1,5 г/м³. Образование цианистого водорода в процессе коксования связано с протеканием вторичной реакции – взаимодействием аммиака с углеродом раскаленного кокса:



Очистка газа от цианистого водорода особенно необходима при применении газа для коммунально-бытовых нужд, так как при сгорании HCN образуются ядовитые оксиды азота.

По характеру применяемого поглотителя различают методы сухой и мокрой очистки коксового газа от цианистого водорода.

Сухая очистка газа от цианистого водорода болотной рудой – наиболее простой метод и осуществляется попутно с поглощением

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

Из мокрых способов очистки получили применение: а) полисульфидная очистка (полисульфидом натрия) с получением двухводной соли роданистого натрия высокой степени чистоты для производства химического волокна нитрон; б) полисульфидная очистка с получением роданистого аммония (поглотитель полисульфид аммония).

6. Очистка коксового газа от сероводорода

При коксовании угольных шихт сероводород (H_2S) образуется в результате высокотемпературных превращений сернистых соединений и их взаимодействия с другими продуктами пирогенетического разложения угля. Примерно до 30–40 % серы, содержащейся в угле переходит в газообразные сернистые соединения, главным образом в сероводород.

Очистка коксового газа от сероводорода обуславливается целесообразностью его использования для получения элементарной и коллоидной серы, серной кислоты и спецификой применения коксового газа (как дутье в металлургии, при химической переработке газа и др.).

Сухая очистка коксового газа от сероводорода основана на применении твердых поглотителей – гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (болотной руды) и активированного угля. Этот метод обеспечивает глубокую (тонкую) очистку и служит вспомогательным при мокрой очистке. Он может использоваться для доочистки газа, который передается на дальнейшее расстояние.

В коксохимической промышленности широкое применение получили мокрые методы очистки. В зависимости от химических процессов, лежащих в основе мокрых способов очистки коксового газа от сероводорода их делят на три группы:

1) Методы, основанные на получении концентрированного газообразного сероводорода с последующим окислением его в серу или серную кислоту. В основе этих методов лежат обратимые круговые сорбционные процессы поглощения сероводорода из газа

циркулирующим в круговом потоке поглотителем и выделения этого сероводорода из поглотителя при изменении условий. Освобожденный от сероводорода поглотитель вновь идет на промывку газа.

Поглотителями сероводорода являются растворы слабых оснований или солей сильных оснований и слабых кислот. К этим методам относятся: аммиачный, вакуум-карбонатный (содовый или поташный); метод органических оснований – этаноламиновый, фенолятный, фосфатный, аминокислотный и др.

2) Методы, основанные на непосредственном окислении сероводорода, содержащегося в коксовом газе, в элементарную серу. Поглотителями сероводорода являются щелочные растворы, содержащие вещества, вступающие с сероводородом в необратимые реакции.

3) Методы, основанные на одновременном улавливании аммиака и сероводорода. В этих методах используются реакции между аммиаком и сероводородом, присутствующими в газе, и полицианатами металлов или аммония, сульфатно-бисульфатными растворами и др.

Большая экономичность мокрых методов очистки газа от сероводорода обусловлена непрерывностью этих процессов, компактностью установок, малым сопротивлением улавливающей аппаратуры прохождению газа, легкостью утилизации регенерированной серы и одновременной очисткой газа от цианистого водорода.

3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка для определения выхода химических продуктов коксования (рис. 1) состоит из: трубчатых электрических пятисекционной или односекционной печей коксования 1; трубчатой электрической печи пиролиза 2; насадки 3 длиной 120–130 мм, состоящей из четырех рядов фарфоровых бусинок диаметром 6–7 мм и длиной 10–12 мм, нанизанных на нихромовую проволоку диаметром 1–1,5 мм; одноточечных и пятиточечного хромель-алюмелевых термопреобразователей 4; трубчатой электрической печи для ватного фильтра с терморегулятором 5, обеспечивающей постоянную температуру нагрева (105 ± 5) °С; термометра 6; водяных манометров 7; хлоркальциевых трубок 8; поглотительной склянки для двуокиси углерода и сероводорода 9; поглотительной склянки для неопределен-

ных углеводородов 10; трубок с активированным углем 11; газометра 12 вместимостью 10–20 дм³; мерного цилиндра 13; поглотительной склянки для аммиака 14; фильтра для улавливания смолы 15; кварцевой вставки 16 длиной 70 мм, внешним диаметром, обеспечивающим соединение на шлифе, длиной 40–45 мм с реакционной трубкой. Один конец вставки оттянут для соединения с поглотительной аппаратурой; реакционной кварцевой трубки 17 длиной 570 мм для пятисекционной или 500 мм для односекционной печи и внутренним диаметром 20 мм. Один конец трубки запаян, на другом конце имеется шлиф для соединения с кварцевой вставкой.

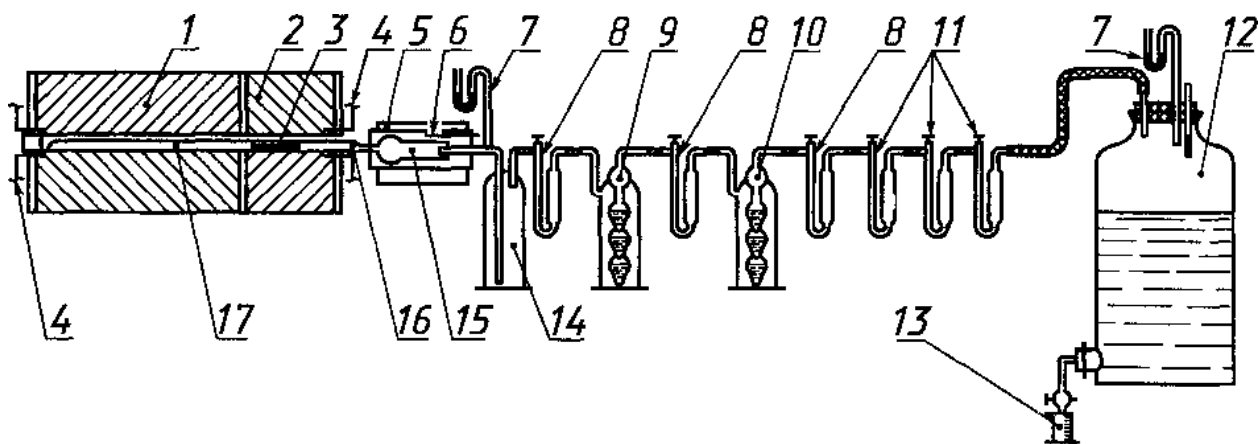


Рис. 1. Установка для определения выхода химических продуктов коксования

4. РЕАКТИВЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Оборудование и материалы: печь трубчатая электрическая, обеспечивающая нагрев до $(790 \pm 10)^\circ\text{C}$, предназначенная для прокаливания реакционной трубки после опыта; шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$; эксикаторы; весы лабораторные с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г и 0,1 г; асбест листовой толщиной 1 и 5 мм; вата медицинская гигроскопическая.

Реактивы: кислота, раствор молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм³ и разбавленная 1:3 и 1:9; кислота соляная, разбавленная 1:1; гидроксид натрия, растворы молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм³ и 300 г/дм³; натрий углекислый безводный; калий йодистый, свежеприготовленный раствор концентрации 100 г/дм³; калий двуххромовокислый, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³; натрий серноватисто-кислый (тио-

сульфат натрия), раствор молярной концентрации эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$; йод, раствор молярной концентрации эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$; метиловый оранжевый; крахмал растворимый 1 %-ный свежеприготовленный раствор; уголь активированный; кальций хлористый плавленый; натрий хлористый, насыщенный раствор; вода дистиллированная; эфир петролейный, фракция, кипящая до 50°C .

5. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

5.1. Подготовка поглотительной аппаратуры

Поглотительная аппаратура состоит из кварцевой трубки – фильтра 1 или 2; U-образных стеклянных трубок 3; поглотительных склянок 4 и 5 (рис. 2).

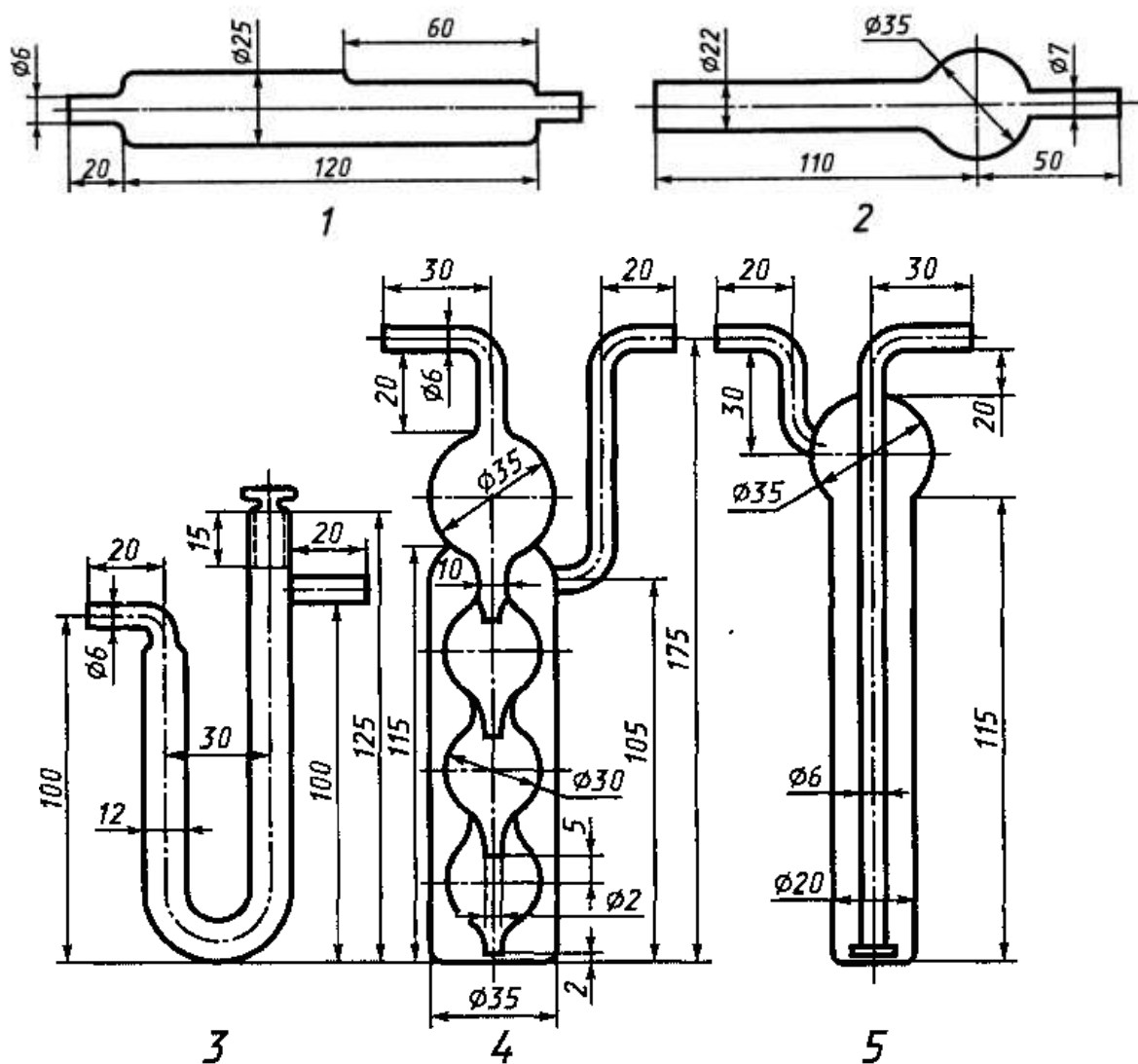


Рис. 2. Поглотительная аппаратура

Фильтр для улавливания смолы заполняют гигроскопической ватой массой 3 г. Перед взвешиванием вата должна быть высушена в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Для улавливания аммиака в поглотительную склянку из бюретки наливают 10 см^3 раствора серной кислоты концентрации эквивалента 1 моль/дм^3 , подкрашенного метиловым оранжевым.

Для улавливания диоксида углерода и сероводорода в поглотительную склянку из бюретки наливают 15 см^3 раствора гидроксида натрия.

Для улавливания бензола в три последовательно установленные U-образные трубки засыпают одинаковое количество активированного угля, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. В концы трубок помещают тампоны из ваты. Две первые по ходу газа трубки используют от предыдущего опыта, а третью заполняют свежим активированным углем. Перед сборкой установки все трубки просушивают в течение 1 ч в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Улавливание паров влаги производят после каждой поглотительной склянки в U-образных трубках, заполненных свежепрокаленным хлористым кальцием, измельченным до 3–5 мм.

Трубки с хлористым кальцием и трубки с активированным углем в период между опытами должны храниться закрытыми в эксикаторах с осушающим веществом.

Поглотительные склянки с растворами должны быть также закрыты.

Газ собирают в стеклянный газометр вместимостью $10\text{--}20\text{ дм}^3$, предварительно заполненный насыщенным раствором хлористого натрия.

Перед сборкой установки всю поглотительную аппаратуру открывают и взвешивают на лабораторных весах со случайной погрешностью взвешивания не более $0,0002\text{ г}$.

5.2. Загрузка кварцевой трубки при проведении испытания

Из аналитической пробы отбирают навеску угля массой 20 г , взвешенную со случайной погрешностью взвешивания не более $0,0002\text{ г}$. Одновременно из той же пробы берут навеску для определения влаги.

Навеску угля количественно переносят в вертикально поставленную реакционную трубку, затем на расстоянии 320 мм от запаянного конца трубки помещают кружок из прокаленного асбеста, плотно прилегающий к трубке по диаметру. За асбестом кружком помещают насадку из фарфоровых бус, второй кружок из прокаленного асбеста, плотно придвигая его к насадке, и на расстоянии 50 мм от открытого конца трубки диафрагму из прокаленного асбеста с отверстием в центре диаметром 3 мм.

Перед загрузкой угля реакционную трубку, асбестовые кружки, диафрагму и насадку взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Затем в трубку помещают кварцевую вставку так, чтобы ее широкая часть находилась на расстоянии 50 мм от открытого конца кварцевой трубки и плотно прилегала к диафрагме, находящейся в трубке. К кварцевой вставке присоединяют фильтр для улавливания смолы.

Уголь в реакционной трубке распределяют ровным слоем длиной 320 мм от запаянного конца осторожным поворачиванием трубки в горизонтальном положении вокруг оси до тех пор, пока проба не займет требуемого положения.

5.3 Сборка установки и проверка ее на герметичность

Установку собирают по схеме, приведенной на рис. 1. Всю аппаратуру соединяют встык при помощи эластичных резиновых шлангов диаметром 5 мм.

После сборки установки ее испытывают на герметичность, для чего всю систему подсоединяют к газометру и открывают винтовой зажим на шланге, отводящем воду из газометра (при закрытом манометре). При наличии герметичности вытекание воды быстро прекращается. Если же вода продолжает вытекать, необходимо найти место неплотного соединения и устранить негерметичность.

Затем газометр отсоединяют от поглотительной аппаратуры, полностью вытесняют из него воздух, заполняя насыщенным раствором хлористого натрия, после чего снова присоединяют к последней по ходу газа U-образной трубке с активированным углем. Затем отсоединяют реакционную трубку с вставкой и фильтром. Поглотительную склянку для аммиака со стороны входа газа закрывают пробкой. При этом зажимы на трубке, отводящей воду из га-

зометра, и на манометре должны быть закрыты, а зажим на трубке, подводящей газ к газометру, должен быть открыт.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

В холодную печь коксования через печь для ватного фильтра и печь пиролиза, предварительно нагретых соответственно до $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ и $(790 \pm 10)^\circ\text{C}$, вводят реакционную трубку с кварцевой вставкой и присоединенным к ней фильтром для улавливания смолы.

Реакционную трубку в печи устанавливают так, чтобы ее конец выступал из печи пиролиза на 40 мм, после чего тотчас же соединяют фильтр с поглотительной аппаратурой, немедленно открывают зажим на шланге, отводящем воду из газометра, а затем на манометре. В течение всего опыта поддерживают разрежение в газометре 98-196 Па.

Температуру в печи пиролиза и печи для ватного фильтра доводят до первоначальной и включают командное устройство, подающее напряжение на секции печи коксования, при этом первой включается секция, прилегающая к печи пиролиза. Через 15 мин автоматически включается вторая секция; затем последовательно через каждые 10 мин включается третья, четвертая, пятая секции печи коксования. После включения пятой секции командное устройство автоматически выключается, оставив цепи управления всех секций коксования включенными.

После нагрева последней пятой секции печи коксования до $(890 \pm 10)^\circ\text{C}$ во всех секциях выдерживают температуру $(890 \pm 10)^\circ\text{C}$, а в печи пиролиза $(790 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 20 мин, после чего опыт заканчивают и выключают обогрев печей.

Температура секций печи коксования $(890 \pm 10)^\circ\text{C}$ и печи пиролиза $(790 \pm 10)^\circ\text{C}$ поддерживается автоматически при помощи регулирующих милливольтметров и контактного реле с ртутными переключателями.

В течение опыта в рабочей тетради каждые 5 мин записывают температуру секций печей коксования и пиролиза, количество и температуру газа в газометре.

К концу опыта в газометре уравнивают давление с атмосферным, что достигается регулированием оттока воды из газометра, после чего закрывают зажимы на шланге, отводящем воду из газометра, манометре и шланге, соединяющем поглотительную систему с

газометром, определяют объем выделившегося газа по объему раствора, вытекшего из газометра, и записывают барометрическое давление.

После окончания опыта отсоединяют фильтр для улавливания смолы от остальной поглотительной аппаратуры и вынимают термометр из печи с ватным фильтром. Реакционную трубку вместе со вставкой и фильтром вынимают из печей и, положив на лист толстого асбеста, отсоединяют кварцевую вставку и фильтр. Реакционную трубку плотно закрывают резиновой пробкой во избежание выгорания кокса и охлаждают до комнатной температуры, затем выдерживают в течение 20 мин в открытом состоянии и взвешивают на технических весах.

Кварцевую вставку и фильтр охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Всю поглотительную аппаратуру разъединяют и оставляют открытой на 20 мин на воздухе, кроме U-образных трубок с хлористым кальцием и активированным углем, которые выдерживают в открытом состоянии в эксикаторе. Затем кварцевую вставку, фильтр, поглотительные склянки, U-образные трубки с хлористым кальцием и трубки с активированным углем взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Из кварцевой трубки извлекают насадку и коксовый остаток. Трубку и насадку помещают в трубчатую печь, нагретую до 700–800 °С, для выжигания графита и мелких кусочков кокса; вставку и фильтр, освобожденный от ваты, прокаливают в той же печи.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. *Выход кокса.* Выход кокса определяют по массе коксового остатка в кварцевой трубке.

Выход кокса (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

где m_2 – масса кварцевой трубки с коксовым остатком после опыта, г; m_1 – масса кварцевой трубки до загрузки пробы, г; m – масса навески угля, г.

2. *Выход смолы.* Выход смолы определяют по изменению массы вставки, фильтра и массы легких смоляных погонцов, извлеченных эфиром из поглотительного раствора для аммиака.

Выход легких смоляных погонцов определяют следующим образом: поглотительный раствор для аммиака из поглотительной склянки переводят в делительную воронку вместимостью 25 см^3 , а поглотительную склянку тщательно промывают небольшими порциями (по $1,5\text{--}2\text{ см}^3$) петролейного эфира. Промывание производят 2–3 раза до полного растворения смоляных продуктов, переводят эфир в ту же делительную воронку и перемешивают взбалтыванием с поглотительным раствором. Поглотительный раствор из делительной воронки осторожно декантируют в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и сохраняют для дальнейшего определения аммиака. Поглотительную склянку промывают до нейтральной реакции небольшими порциями дистиллированной воды, промывая этой же водой и эфирные вытяжки в делительной воронке.

Промывные воды переводят в ту же колбу с поглотительным раствором. Эфирные вытяжки переводят в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 25 см^3 . Петролейный эфир отгоняют из колбы под вакуумом (водоструйный насос) при охлаждении колбы льдом, пропуская через нее осушенный воздух. Для этой цели служит прибор, изображенный на рис. 3, где 1 – трубка с хлористым кальцием, 2 – колба с эфирной вытяжкой, 3 – водяная баня, 4 – колба Бунзена. После отгонки эфира колбу тщательно вытирают снаружи и взвешивают.

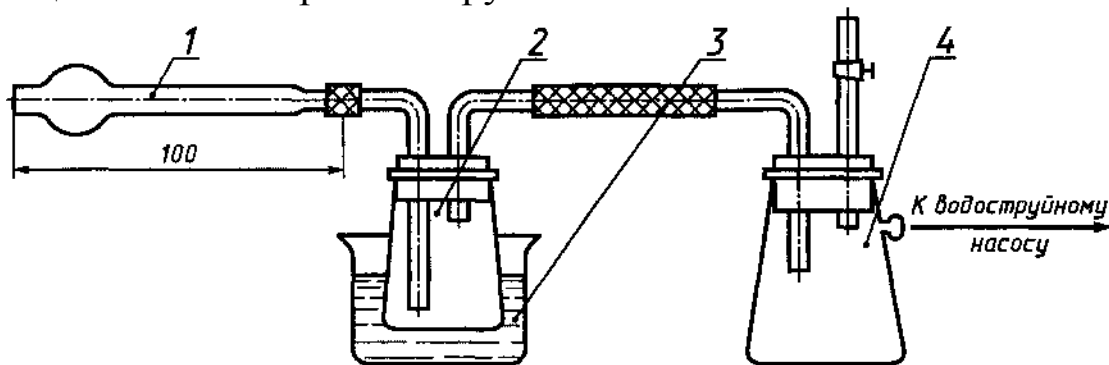


Рис. 3. Прибор для отгонки петролейного эфира

Выход смолы (X_1) в процентах вычисляют по формуле (2):

$$X_1 = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

где m_1 – масса смолы в фильтре и вставке, г; m_2 – масса смолы, извлеченная эфиром, г; m – масса навески угля, г.

3. *Выход аммиака.* Выход аммиака определяют по объему раствора едкого натра концентрации эквивалента 1 моль/дм³, израсходованного на титрование поглотительного раствора после извлечения из него легких смоляных погонов.

Выход аммиака (X_2) в процентах вычисляют по формуле (3):

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где V – объем раствора серной кислоты концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, взятый для опыта, см³; V_1 – объем раствора щелочи концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование избытка серной кислоты, не вступившей в реакцию, см³; T – титр раствора серной кислоты концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, выраженный по аммиаку, г/см³; m – масса навески угля, г.

4. *Выход общей влаги.* Выход общей влаги определяют по разности между увеличением массы поглотителя для аммиака и трубки с хлористым кальцием, помещаемой за ним во время опыта, и массой аммиака и смоляных погонов, извлеченных эфиром.

Выход общей влаги (X_3) в процентах вычисляют по формуле (4):

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

где m_3 – увеличение массы поглотителя для аммиака и трубки с хлористым кальцием, г; m_2 – масса смолы, извлеченная эфиром, г; m_1 – масса аммиака, г; m – масса навески угля, г.

5. *Выход пирогенетической воды.* Выход пирогенетической воды определяют по разности между выходом общей влаги и содержанием влаги в анализируемой пробе угля.

Выход пирогенетической воды (X_4) в процентах вычисляют по формуле (5):

$$X_4 = X_3 - W^a, \quad (5)$$

где X_3 – выход общей влаги, %; W^a – содержание влаги в аналитической пробе угля, %.

6. *Выход сероводорода.* Выход сероводорода определяют следующим образом. Щелочной раствор из поглотительной склянки переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, а поглотительную склянку промывают два раза дистиллированной водой. Промывные воды сливают в ту же мерную колбу, доводят уровень раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем в коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 50 см³ дистиллированной воды, 25 см³ испытуемого раствора и вводят для подкисления раствора разбавленную 1:1 соляную кислоту, количество которой устанавливают заранее (в отдельную порцию – 25 см³ испытуемого раствора добавляют 50 см³ дистиллированной воды, вводят метиловый оранжевый, титруют до нейтральной реакции, разбавленной 1:1 соляной кислотой и дают в избыток 2-4 капли той же кислоты). Из бюретки приливают 10-30 см³ раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ (в зависимости от содержания серы в угле). Избыток йода, не вступивший в реакцию с сероводородом, титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ в присутствии крахмала, который вводят под конец титрования.

Выход сероводорода (X_5) в процентах вычисляют по формуле (6):

$$X_5 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \quad (6)$$

где V – объем раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, взятый для анализа, см³; V_1 – объем раствора тио-

сульфата натрия концентрации эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный на титрование избытка йода, не вступившего в реакцию с сероводородом, см^3 ; T – титр раствора йода концентрации эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$, выраженный по сероводороду, г/см^3 ; 250 – общий объем испытуемого раствора, см^3 ; m – масса навески угля, г; 25 – аликвотная часть раствора, см^3 .

7. Выход диоксида углерода. Выход диоксида углерода определяют по разности между увеличением массы поглотителя для сероводорода и диоксида углерода и трубки с хлористым кальцием, помещаемой за ним во время опыта, и количеством определенного сероводорода.

Выход диоксида углерода (X_6) в процентах вычисляют по формуле (7):

$$X_6 = \frac{m_1 \cdot 100}{m} - X_5, \quad (7)$$

где m_1 – увеличение массы поглотительной склянки с раствором щелочи и трубки с хлористым кальцием, г; m – масса навески угля, г; X_5 – выход сероводорода, %.

8. Выход сырого бензола. Выход сырого бензола определяют по увеличению массы трех U-образных трубок с активированным углем.

Выход сырого бензола (X_8) в процентах вычисляют по формуле (8):

$$X_8 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (8)$$

где m_1 – увеличение массы трех трубок с активированным углем, г; m – масса навески угля, г.

9. Выход выделившегося в условиях опыта газа. Выход выделившегося в условиях опыта газа определяют по объему раствора, вытекшего из газометра.

Выход выделившегося газа, приведенного к нормальным условиям (X_9 , м³/т) вычисляют по формуле (10):

$$X_9 = \frac{v \cdot 1000}{m} \cdot \frac{(B - p) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 101324,72}, \quad (10)$$

где v – объем выделившегося газа, определенный по объему раствора, вытекшего из газометра, дм³; B – барометрическое давление во время проведения опыта, Па; p – упругость водяных паров при данной температуре газа, Па; m – масса навески угля, г; t – температура газа в газометре, °С.

10. *Общий выхода газа.* Для вычисления общего выхода газа предварительно производят расчет выхода сероводорода (X_{10}), диоксида углерода (X_{11}) и непредельных углеводородов (X_{12}), м³/т, по формулам соответственно (11), (12) и (13):

$$X_{10} = \frac{X_5 \cdot 10}{p_1}; \quad (11)$$

$$X_{11} = \frac{X_6 \cdot 10}{p_2}; \quad (12)$$

$$X_{12} = \frac{X_7 \cdot 10}{p_3}, \quad (13)$$

где X_5 , X_6 , X_7 – выход соответственно сероводорода (п. 7.6), диоксида углерода (п. 7.7) и непредельных углеводородов (п. 7.8), %; p_1 , p_2 , p_3 – масса 1 м³ соответственно сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, кг/м³.

11. *Общий выход газа при нормальных условиях.* Общий выход газа при нормальных условиях (X_{13}), м³/т, вычисляют по формуле (14):

$$X_{13} = X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12}, \quad (14)$$

где X_9 – выход выделившегося газа без учета выхода сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, $\text{м}^3/\text{т}$; X_{10} , X_{11} , X_{12} – выход соответственно сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, $\text{м}^3/\text{т}$.

12. *Пересчет выхода продуктов коксования на сухую массу.* Пересчет выхода продуктов коксования на сухую массу (B^c) в процентах производят по формуле (15):

$$B^c = \frac{B^a \cdot 100}{100 - W^a}, \quad (15)$$

где B^a – выход данного продукта на аналитическую пробу, %; W^a – содержание влаги в аналитической пробе, %.

8. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Настоящая лабораторная работа выполняется в вытяжном шкафу с соблюдением общих правил техники безопасности, принятых в химической лаборатории.

Необходимость работы под тягой обусловлена тем, что некоторые продукты коксования (фенолы, нафталин и др. углеводороды), а также СО являются токсичными веществами.

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

1. Включать и выключать установку без разрешения преподавателя или лаборанта.
 2. Оставлять установку, находящуюся под напряжением, без присмотра.
 3. Работать с незаземленным оборудованием.
- 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.

9. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены и подписаны студентом в рабочем журнале.

Отчет должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ определения выхода химических продуктов коксования (смолы, сырого бензола, аммиака, пирогенетической влаги, кокса и коксового газа);
- этапы работы с четкими записями всех полученных в работе данных;
- выводы по результатам лабораторной работы.

10. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие физические и химические процессы протекают при нагревании углей до высоких температур (в процессе коксования)?
2. Какие факторы оказывают влияние на выход продуктов коксования?
3. Какие продукты образуются в процессе коксования? Какова их область применения?
4. Каков примерный состав прямого коксового газа?
5. Какие существуют методы улавливания аммиака из коксового газа?
6. Какие существуют методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа?
7. Какие существуют методы улавливания сероводорода из коксового газа?
8. Какие существуют сорта кокса?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – М.: Металлургия, 1982. – 359 с.
2. Коляндр Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – М.: Металлургиздат, 1953. – 415 с.
3. Справочник коксохимика: в 6 т. Т. III. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / под ред. А. К. Шелкова. – М.: Металлургия, 1966. – 391 с.
4. Химические вещества из угля / пер. с нем. под ред. И. В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
5. ФГУП ВУХИН. Современные технологии в области переработки химических продуктов коксования. – Екатеринбург, 2010. – 47 с.
6. ГОСТ 18635-73. Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является ознакомление с методиками определения характеристик пористости твердых горючих ископаемых.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Пористые характеристики угля определяют фильтрационные, диффузионные и сорбционные процессы в условиях естественного залегания углей в пластах, при их хранении и превращениях под воздействием физических и физико-химических факторов.

Основными параметрами пористой структуры углей являются общая пористость, эффективная пористость, удельная поверхность, размер пор и распределение их объемов по размерам входных отверстий.

Общая пористость характеризует объем всех пор (открытых и закрытых) независимо от их размера. Эффективная пористость включает только поры, доступные для жидкостей или газов в каких-либо определенных условиях. Величина общей пористости P_0 характеризуется отношением объема пор к единице объема угля. Определение ее сводится к оценке действительной d_r^d и кажущейся d_a^r плотности угля и рассчитывается по формуле (1):

$$P_0 = \frac{d_r^d - d_a^r}{d_r^d}. \quad (1)$$

Размеры пор углей и их удельную поверхность устанавливают методом заполнения пор жидкостями или путем сорбции газов, с помощью оптической и электронной микроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа.

Метод ртутной порометрии, заключающейся в определении объема ртути, вдавливаемой в поры при различных давлениях (до 600 МПа), позволяет установить размеры пор, распределение объема пор по радиусам, рассчитать удельную поверхность пор.

С помощью оптической микроскопии можно определить размеры и другие характеристики макропор и трещин размером более 0,1 мкм, а путем электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа – поры размером от 1 до 200 нм.

Адсорбционные методы измерения позволяют определить пористую структуру с размером пор от 0,1 до 100 нм. Определение адсорбции из растворов не требует сложного оборудования, изменение концентрации регистрируется стандартными приемами титрования, фотоколориметрии и т.д.

Для определения удельной поверхности углей, которая может составлять от 0,1 до 400 м², используют изменение теплоты смачивания и метод низкотемпературной сорбции азота и аргона.

Большое разнообразие пор, отличающихся по размерам, форме, взаимному расположению и характеру взаимодействия различных реагентов со стенками пор, требует их классификации. Большинство исследователей пользуются классификацией М. М. Дубинина, предложенной для пористых сорбентов. Она основана на различном механизме сорбционных процессов в порах.

Согласно классификации М.М. Дубинина [3], поры подразделяются следующим образом:

- трещины, видимые невооруженным глазом, размером от 1 мм и более;
- макропоры с объемом $\sim 0,015 \text{ см}^3/\text{г}$ и эффективными радиусами более 100–200 нм. Удельная поверхность макропор равна $0,5\text{--}2 \text{ м}^2/\text{г}$;
- переходные поры, размеры которых находятся между макро- и микропорами, но значительно превышает размеры сорбируемых молекул. Радиусы переходных пор находятся в пределах от 1,5 до 100–200 нм;
- микропоры, соизмеримые с размерами сорбируемых молекул и имеющие радиусы менее 1,5 нм.

И. Л. Эттингером и И. В. Ереминым предложена классификация, в основу которой положено различие в характере движения жидкости или газов в порах различных диаметров [3].

Согласно рекомендациям ИЮПАК, пористые тела классифицируют по преимущественному размеру пор на микропористые (поры до 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (свыше 50 нм); по однородности этих размеров – однородно- и разнороднопористые; по жесткости структуры – на жесткие и набухающие.

Работами И. Л. Эттингера с сотрудниками показано, что основной сорбционный объем углей приходится на микропоры. Определение фактического объема микропор позволяет установить соотношение между сорбционным и свободным метаном в угольных пластах, что является важным фактором для раскрытия механизма газовой выделения из угольных пластов и разработки методов борьбы с внезапными выбросами.

Установлено, что пористость и удельная поверхность в значительной степени зависят от степени метаморфизма и петрографического состава углей.

Суммарный объем пор имеет наибольшие значения для низко- и высокометаморфизованных углей и наименьшие – для углей средней стадии метаморфизма с содержанием углерода около 87–89 %. Так, для низкометаморфизованных углей общий объем пор составляет $0,1\text{--}0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, для средних стадий метаморфизма – около $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ и в области антрацитов вновь повышается до $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

В зависимости от петрографического состава углей содержание микропор уменьшается в ряду инертинит > витринит > липтинит. В инертините в большей степени развиты переходные поры, в витрините – макропоры и трещины.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3.1. Определение поглотительной способности угля при максимальном насыщении

3.1.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: толуол, уголь различных марок фракции < 0,2 мм.

Посуда и оборудование: аналитические весы, набор разновесов, эксикатор, бюксы.

3.1.2. Ход работы

Данный метод позволяет достаточно быстро определить сорбцию паров толуола пористыми материалами и проводить сравнительную оценку пористых характеристик материалов.

На аналитических весах взвешивают пустые бюксы с крышечками с точностью до 0,0001 г и помещают в них навеску около 0,5 г угля. Бюксы с углем выдерживают в сушильном шкафу, нагретом до 100–105 °С, в течение 1 ч и снова взвешивают.

Бюксы с открытыми крышечками помещают в эксикатор с толуолом. Эксикатор плотно закрывают и оставляют на сутки.

Затем бюксы вынимают из эксикатора, закрывают крышками и взвешивают.

Сорбцию толуола в мг/г определяют по привесу, рассчитывая отношение массы поглощенного толуола к массе навески сухого угля по формуле (2):

$$\alpha = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1}, \quad (2)$$

где m_1 – навеска образца до поглощения толуола; m_2 – навеска образца после поглощения толуола.

3.2. Определение суммарного объема открытых пор

3.2.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: вода дистиллированная, уголь различных марок фракции < 0,2 мм.

Посуда и оборудование: аналитические весы, набор разновесов, сушильный шкаф, электрическая плита, водоструйный насос, колба Бунзена, воронка Бюхнера, коническая колба на 250 мл, бумажный фильтр.

3.2.2. Ход работы

Метод определения суммарного объема открытых пор основан на заполнении водой при кипячении навески угля в воде и удалении избытка воды с поверхности зерен.

Пробу предварительно высушенного угля около 10 г взвешивают в бюксе, переносят в коническую колбу, заливают 100 мл дистиллированной воды, фиксируют уровень и кипятят 15 мин. Затем добавляют воду до первоначального объема и охлаждают колбу до 20 °С.

На дно воронки Бюхнера помещают бумажный фильтр, смачивают его водой и включают водоструйный насос. Содержимое конической колбы осторожно переносят в воронку. Уголь разравнивают по поверхности фильтра. Через 3 минуты весь уголь из воронки переносят в бюкс, в котором ранее взвешивалась навеска угля. При этом колбу с воронкой осторожно наклоняют при открытом кране, следя за тем, чтобы вода не попадала в воронку. Бюкс с влажным углем закрывают и взвешивают.

Суммарный объем пор, м³/г, вычисляют по формуле (3):

$$V_{\Sigma} = \frac{(G_1 - G)}{G_1 \cdot \rho}, \quad (3)$$

где G – масса сухого угля, г; G_1 – масса влажного угля, г; ρ – плотность воды, г/см³.

Плотность воды принимают равной 1 г/см³.

3.3. Определение адсорбционной активности углей по йоду

3.3.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: 0,1н раствор I_2 в KI; 0,1н раствор $Na_2S_2O_3$; 0,5 % раствор крахмала, уголь различных марок фракции $< 0,2$ мм.

Посуда и оборудование: аналитические весы, набор разновесов, сушильный шкаф, конические колбы на 100 и 250 мл, пипетки на 10 и 25 мл, бюретка на 50 мл, воронка, бумажный или стеклянный фильтр.

3.3.2. Ход работы

Определение сорбционной активности углей по йоду проводится согласно ГОСТ 6217-74.

Навеску около 1 г предварительно высушенного угля помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 25 мл раствора йода в йодистом калии и закрывают пробкой. На колбу с углем надевают черный бумажный колпак и вручную каждую минуту взбалтывают в течение 30 мин. Затем смесь фильтруют через бумажный или стеклянный фильтр.

Из фильтрата пипеткой отбирают 10 мл раствора в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют 1–2 капли раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Одновременно проводят определение начального содержания йода в растворе, для чего отбирают 10 мл раствора йода в йодистом калии и титруют раствором тиосульфата натрия, добавив в конце титрования раствор крахмала.

Расчет сорбционной активности в процентах проводят по формуле (4):

$$A = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot V_3}{V_1 \cdot m}, \quad (4)$$

где V_1 – объема раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование пробы с углем, мл; V_2 – объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование холостой пробы, мл; V_3 – объем раствора I_2 , добавляемого к навеске угля, мл; V_4 – объем раствора I_2 , взятого для титрования, мл; m –

масса навески угля, г; 0,0127 – масса йода, г, соответствующая 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 н концентрации.

4. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Студенты допускаются к работе после прохождения инструктажа по технике безопасности, изучения инструкции 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.

При работе с водоструйным насосом включение и выключение крана производить плавно, в противном случае возможен выброс воды в буферную ёмкость.

Работать с органическими жидкостями следует в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией. Эксикаторы с легковоспламеняющимися органическими жидкостями не следует держать в непосредственной близости от источников открытого огня.

5. 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;
- промежуточные и конечные расчеты, вывод конечных формул для расчета и др.;

– расчет относительной ошибки определения и при необходимости статистическую обработку полученных результатов.

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение пористости. Что является основными параметрами пористой структуры углей?

2. Влияние пористости на эксплуатационные свойства углей.

3. Методы исследования состава и структуры поверхности углей.

4. Классификация пор по размерам.

5. Пористые характеристики углей, различающихся по генетическим признакам, степени метаморфизма и петрографическому составу.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арцер, А. А. Угли Кузбасса: происхождение, качество, использование / А. А. Арцер, С. И. Протасов; Кузбас. гос. техн. ун-т. – Кемерово, 1999. – 168 с.

2. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

3. Эттингер, И. Л. Пористая структура ископаемых углей / И. Л. Эттингер // Химия твердого топлива. – 1970. – № 2. – С. 22–29.

4. Аронов, С. Г. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, П. П. Нестеренко. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. – 317 с.

5. Глузман, Л. Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. – Харьков: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1957. – 636 с.

6. Тайц, Е. М. Методы анализа и испытания углей / Е. М. Тайц, И. А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.

7. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный, дробленный. Технические условия. Введ. 01.01.1976. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 11 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ УГЛЕЙ
(метод ИГИ-ДМетИ)

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является усвоение студентами основных приемов дилатометрического испытания углей и закрепление теоретических знаний о процессах, протекающих при термической деструкции углей разных стадий метаморфизма.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Важнейшим следствием образования пластического состояния при нагреве некоторых каменных углей является связывание между собой зерен угля и образование внешне более или менее однородных сплошных кусков. Это явление называется *спеканием*, а соответствующее ему свойство угля – *спекаемостью*. Некоторые угли обладают способностью не только самостоятельно спекаться, но и, образуя жидкую фазу - пластическое состояние, схватывать, то есть спекать зерна других, так называемых инертных материалов, в том числе и не спекающихся самостоятельно углей, образуя спекшийся монолит; это свойство угля называется *спекающей способностью*.

Однако *коксуемость* угля, как его способность давать кок того или иного качества охватывает сумму всех свойств, обеспечивающих возможность протекания процессов коксообразования, в которых спекаемость является только одной из его стадий.

Для разграничения спекающихся углей предложен ряд методов, основанных на свойстве углей вспучиваться при коксовании. *Вспучиванием* углей при коксовании называется увеличение объема пластической массы в результате выделения газо- и парообразных продуктов, образовавшихся при свободном расширении вязкотекучей пластической массы. Если пластическая масса угля не имеет возможности свободно расширяться, то возникает давление газов внутри пластического слоя, приводящее к расширению угля – вспучиванию или дилатации. Вспучивание углей в пластическом состо-

янии наблюдается при тигельном коксовании, а давление расpirания – в процессе коксования углей в промышленных печах.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Сущность метода заключается в нагреве 2 г спрессованного угля и определении начала, продолжительности и величины вспучивания угольного брикета в условиях свободного расширения в трубке.

4. ОПИСАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ

Аппарат, созданный в Днепропетровском металлургическом институте является усовершенствованным аппаратом для определения вспучивания углей, предложенный ИГИ. Усовершенствование позволяет получать автоматически вычерченные кривые динамики процесса вспучивания.

Схема аппарата показана на рис. 1. Он состоит из нагревательного блока 10, плиты 11, регистрирующего барабана 1 и системы записи 4, 17, 18.

Аппарат смонтирован на опорной плите 11, имеющей четыре установочных винта 12, с помощью которых дилатометр устанавливается в строго горизонтальном положении. Для проверки горизонтальности положения аппарата имеется уровень 16. Основной частью печи является массивный стальной блок 10 с двумя отверстиями диаметром 26 мм, в которые вставляются трубки 9. Обогрев печи производится нихромовой спиралью 13. Для уменьшения потерь тепла нагревательный блок изолирован асбестом 8 и заключен в корпус печи 7. Барабан 1 приводится во вращение мотором СД-2 с редуктором, обеспечивающим скорость вращения 13 мм/мин. Штмпель 15 соединен нитью 17 через систему блоков 18 с записывающим пером 4. Вес штмпеля уравновешен футом 6, на котором закреплено перо. Груз движется в направляющей трубке 3.

Электронный потенциометр типа ЭПД поддерживает постоянную заданную температуру. Лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) служит для регулирования тока в нагревательном элементе. Для замера температуры используют хромель-алюмелевые термопары с милливольтметром, которые помещают в специальные от-

верстия 14 (рис. 1) в стальном блоке, сделанные между двумя отверстиями для трубок.

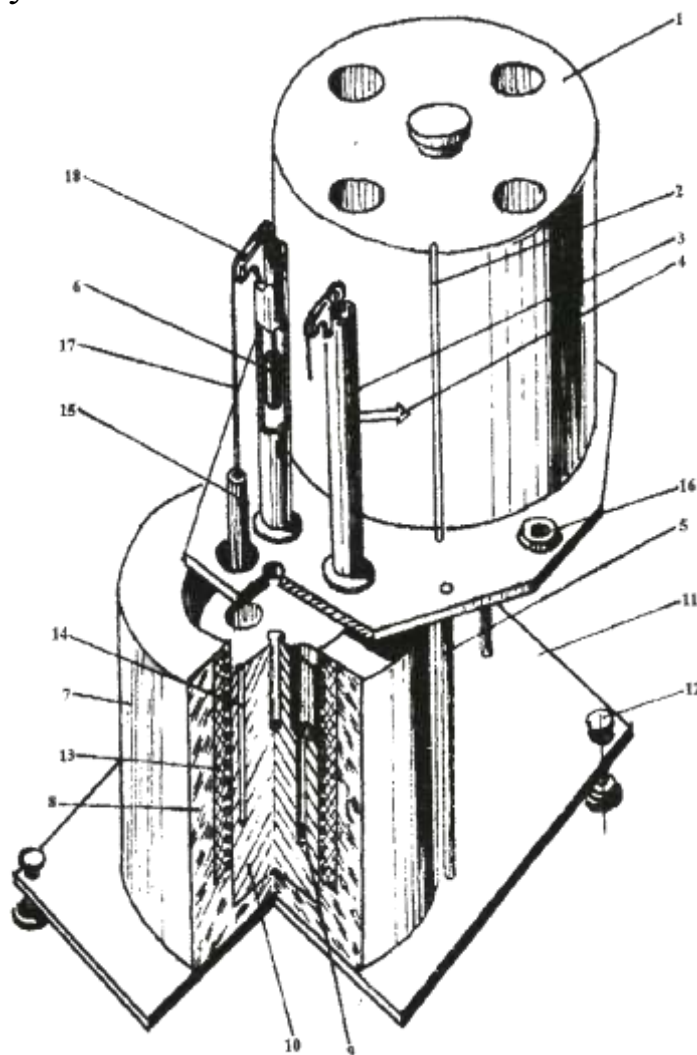


Рис. 1. Схема прибора ИГИ-ДМетИ: 1 – барабан; 2 – прижимная планка; 3 – направляющая трубка; 4 – перо; 5 – стойка; 6 – груз; 7 – корпус печи; 8 – теплоизоляция; 9 – трубка для загрузки угля; 10 – нагревательный блок; 11 – опорная плита; 12 – установочные винты; 13 – нихромовая спираль; 14 – отверстия для термопар; 15 – штампель; 16 – уровень; 17 – нить; 18 – блок

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Перед испытанием внутреннюю поверхность трубки, доньшко и головку штампеля тщательно очищают наждачной бумагой до блеска от прикоксовавшихся во время предыдущего опыта частиц. Применение для этой цели металлических инструментов не допускается.

Пробы углей с зольностью менее 10 % подвергаются испытанию без предварительного обогащения. В этом случае 1 кг угля доводят до воздушно-сухого состояния и измельчают до прохождения через сито с отверстиями 0,2 мм. Проба сокращается до 125 г, а затем поступает для определения динамики вспучивания в аппарате ИГИ-ДМетИ.

Навеску испытуемого угля в 2 г (точность взвешивания $\pm 0,01$ г) засыпают в трубку с помощью воронки с коротким, но широким отростком.

Уголь уплотняют, для чего в трубку вставляют пуансон, а затем переносят ее под гидравлический пресс. Уплотнение производят при давлении 218 МПа.

Расчет давления прессования производится по формуле (1):

$$P_x = 218 \frac{d_T^2}{d_{\Pi}^2} \quad (1)$$

где: P_x – показание манометра, соответствующее давлению 218 МПа; d_T – внутренний диаметр трубки, мм; d_{Π} – диаметр поршня, мм.

Например, если диаметр поршня равен 80 мм, то давление на манометре будет (1):

$$P_x = 218 \frac{d_T^2}{d_{\Pi}^2} = \frac{218 \cdot 12^2}{80^2} = 4,9 \text{ МПа.}$$

Испытание углей производится при температуре 575 °С.

В связи с тем, что после опускания трубок в гнезде температура рабочего пространства несколько снижается, опускать трубки с углями надо при температуре 585 °С.

На барабан с помощью планки 2 прикрепляется миллиметровая бумага таким образом, чтобы горизонтальные линии обрезанных концов совпали. Перья прижимают к миллиметровой бумаге и включают барабан, после чего немедленно в оба гнезда одновременно опускают трубки с испытуемыми пробами и на поверхности спрессованного угля устанавливают штемпели. Во время опускания штемпелей в трубки необходимо придерживать блочки, чтобы зафиксировать нулевое положение перьев.

Время между включением барабана и опусканием трубок в гнезда печи должно быть минимальным (2–3 с), так как начало записи кривой динамики вспучивания должно совпадать с началом нагрева испытуемого угля.

Через некоторое время, когда уголь прогреется до температуры образования пластической массы, объем угольной загрузки начинает увеличиваться, происходит процесс, который называется вспучиванием. По мере вспучивания штемпель поднимается и на миллиметровой бумаге автоматически записывается динамика вспучивания угля в стадии пластического состояния.

Вспучивание считается законченным, когда на кривой после ее подъема вычерчивается прямая горизонтальная линия.

После окончания опыта снимают перья, поднимают штемпели, извлекают трубки. После охлаждения трубок из них выбивают королки и производят чистку. Рекомендуются механическая очистка трубок путем введения обернутого наждачной бумагой штыря в трубку, вращающуюся вместе с патроном-держателем от электромотора.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

На одной миллиметровой бумаге может разместиться несколько кривых. Каждую кривую обрабатывают следующим образом. Вращение барабана и движение пера происходят таким образом, что на миллиметровой бумаге получается кривая, представленная на рис. 1. Бумагу необходимо повернуть на 180° , как показано на рис. 2 и нанести координаты.

По оси абсцисс откладывается, время в секундах, а по оси ординат – индекс вспучивания в мм.

Затем на кривой вспучивания находят точки 1 – начало вспучивания и 2 – конец вспучивания. Проекция точек 1 и 2 на ось абсцисс делят отрезок 0-2', представляющий собой общее время нагрева угля от начала опыта до конца вспучивания, на две части или периода: 0-1 – период нагрева до начала вспучивания, обозначаемый P_n , и 1-2' – период вспучивания, обозначаемый P_v .

Величины P_n и P_v выражены в секундах. Величина ординаты в миллиметрах, соответствующая отрезку 2-2', представляет собой приращение высоты брикета за весь период вспучивания и обозна-

чается индексом вспучивания – Ив.



Рис. 1. Первоначальный вид кривой (до обработки)

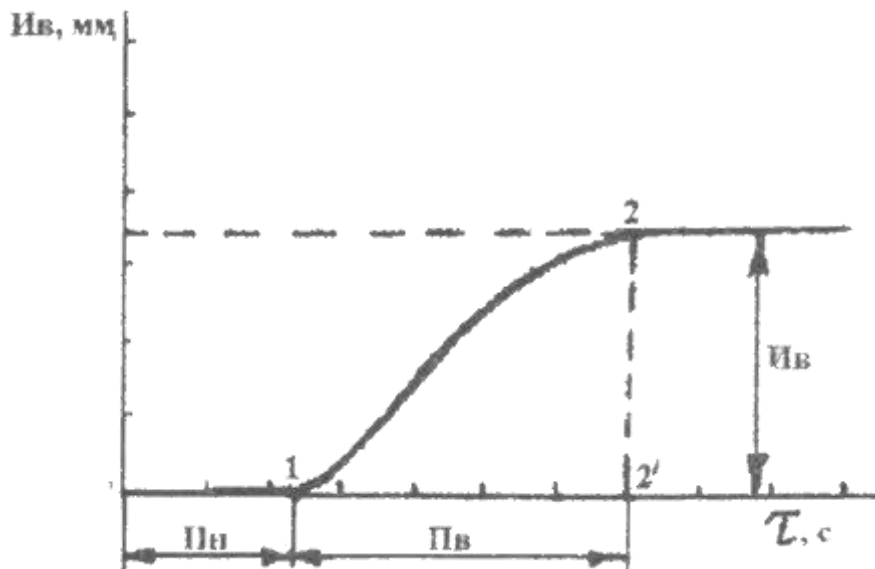


Рис. 2. Вид обработанной кривой

В случае отсутствия на кривой отчетливо видимой границы конца вспучивания для расчета показателя $Пв$ принимают точку, начиная с которой поднятие кривой происходит не более, чем на 0,5 мм за 1 мин.

Для облегчения перевода величин показателей динамики вспучивания $Пн$ и $Пв$ из миллиметров, получаемых по кривой в секунды, составляют вспомогательную таблицу.

Для составления таблицы нужно знать скорость вращения барабана. Для этого устанавливают перья на миллиметровой бумаге.

Затем одновременно включают барабан и секундомер. Производят пятикратный замер отрезков, которые вычерчиваются перьями за 10 мин. Затем рассчитывают среднюю скорость вращения барабана и составляют таблицу.

Таким образом, каждый уголь характеризуется тремя показателями динамики вспучивания: Ив, Пн, Пв.

Определение этих показателей производится для каждой пробы в двух навесках (в двух трубках).

Расхождение между результатами двух параллельных опытов не должны превышать:

а) по показателю Ив:

- 4 мм – для углей с Ив до 50 мм;
- 8 мм – для углей с Ив свыше 50 до 80 мм;
- 12 мм – для углей с Ив свыше 80 мм;

б) по показателям Пн и Пв: 15 % по отношению к среднему арифметическому двух параллельных определений.

Если расхождение величин показателя Ив между двумя параллельными определениями не превышает допустимые, то за окончательный результат опыта берут среднее арифметическое из двух определений по всем показателям динамики вспучивания: Ив; Пн, Пв.

Если же расхождения превышают допустимые, то производят третий опыт и за окончательный результат берут среднее арифметическое из двух наиболее близких определений. Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к каждому из предыдущих, то за результат анализа принимают среднее из трех определений.

Показатели динамики вспучивания являются характерными величинами для каждой марки угля. Наиболее высокими значениями показателей индекса вспучивания (Ив) обладают жирные угли, а наиболее низкими – угли марки ОС.

Показатели Пн и Пв можно использовать для дополнительной характеристики углей внутри марок. Так, максимальными величинами Пн обладают отощенно-спекающиеся угли, что дает возможность отличить угли марки ОС от других углей не только по величине индекса вспучивания, но и по показателю Пн.

Изменение периода вспучивания Пв при последовательном переходе углей от марки Г к ОС происходит по выпуклой кривой,

максимум которой соответствует области жирных углей (рис. 4).

Показатели динамики вспучивания зависят от ряда факторов, таких как содержание минеральных примесей в углях, температура при проведении опыта, степень уплотнения угля, способ отбора проб и т. д.

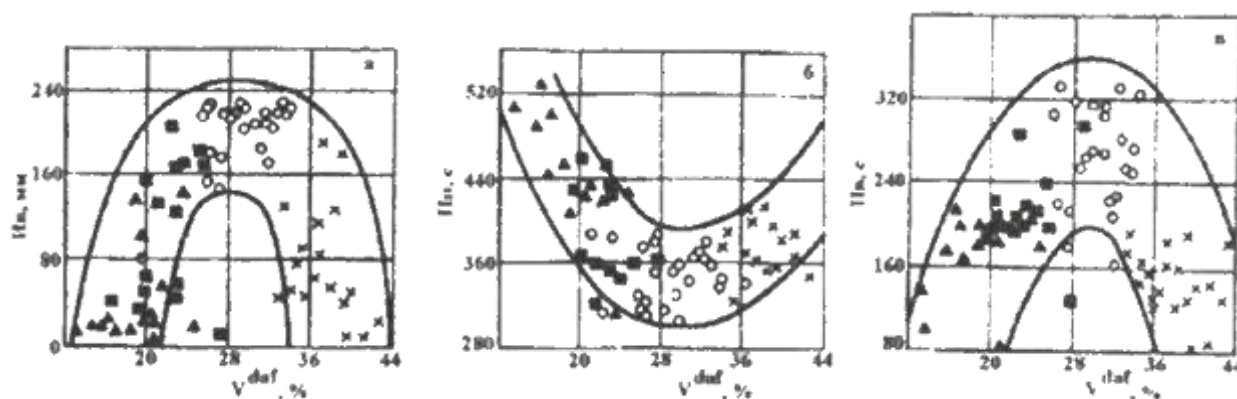


Рис. 4. Зависимость между выходом летучих веществ и дилатометрическими показателями углей: а – Ив, б – Пн; в – Пв; х, о, □, Δ – угли марок соответственно Г, Ж, К, ОС

На величину вспучивания большое влияние оказывает скорость нагревания угольного брикета. При погружении трубки с брикетом в печь, разогретую до 600 °С, большинство углей марки ОС имеет индекс вспучивания равный нулю. Поэтому они не разделяются от тощих углей.

Если же брикеты этих же углей погрузить в печь, разогретую до 700 °С, то одни из углей начинают вспучиваться, а другие проявляют это свойство только при 800 °С. Тощие же угли не вспучиваются под воздействием этой температуры. Поэтому их легко разделить от ОС.

Предложено следующее разграничение высокометаморфизованных углей с нулевым пластическим слоем (испытание при 800 °С)

- а) тощие, не обнаруживающие вспучивания (Т1);
- б) тощие, имеющие индекс вспучивания 15 мм (Т2);
- в) отощенные спекающиеся, имеющие индекс вспучивания > 15 мм (ОС).

Найдена корреляционная связь между индексом вспучивания по методу ИГИ-ДМетИ и индексом Рога ($r = 0,487$) (2, 3):

$$Ив = 1,235RI + 10,89; \quad (2)$$

$$RI = 0,19Ив + 0,84. \quad (3)$$

7. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

При выполнении лабораторной работы используются электропечи, а также система питания и автоматического регулирования, находящиеся под напряжением 220 В. Так как по степени опасности поражения людей электрическим током химические лаборатории относятся к помещениям с повышенной опасностью, необходимо строго соблюдать правила электробезопасности.

Для предотвращения поражения электрическим током запрещается работать при:

- отсутствию или нарушении заземления прибора;
- появлении на корпусе прибора электрического напряжения вследствие «замыкания на корпус» или «пробоя на корпус»;
- повреждении корпуса прибора;
- нарушении изоляции соединительных проводов;
- отсутствию или нарушении ограждения токоведущих частей.

При обнаружении любой из неисправностей электрооборудования необходимо немедленно обесточить установку и поставить в известность об этом преподавателя или лаборанта.

Для обеспечения пожарной безопасности при проведении дилатометрического испытания углей запрещаются какие-либо работы с горючими и легковоспламеняющимися веществами в одной вытяжном шкафу с дилатометром.

8. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

При выполнении работы все записи должны быть занесены в рабочий журнал и протокол дилатометрического испытания.

Рабочий журнал должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;

- этапы исследования и условия эксперимента;
- четкую запись промежуточных и конечных результатов дилатометрического испытания;
- промежуточные и конечные расчеты, графические зависимости;
- выводы.

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Методы дилатометрического исследования углей.
2. Влияние вязкости и газопроницаемости пластической массы на дилатометрические характеристики углей.
3. Влияние степени метаморфизма и петрографического состава на показатели динамики вспучивания углей.
4. Взаимосвязь дилатометрических показателей и спекаемости углей.
5. Направления использования данных дилатометрического исследования углей и их смесей.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тайц, Е. М. Методы анализа и испытания углей / Е. М. Тайц, И. А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
2. Скляр, М. Г. Интенсификация коксования и качество кокса. – М.: Metallurgy, 1980. – 186 с.
3. Скляр, М. Г. Физико-химические основы спекания углей / М. Г. Скляр. – М.: Metallurgy, 1984. – 200 с.
4. Обуховский, Я. М. Дилатометрия углей, применяемых для коксования / Я. М. Обуховский, А. М. Штейхет, М. Я. Гольдберг. – М.: Metallurgy, 1967. – 180 с.
5. Глущенко, И. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / И. М. Глущенко. – Киев: Вища школа, 1980. – 255 с.
6. Шейхет, А. М. Сдвоенный аппарат ИГИ-ДМетИ для определения динамики вспучивания углей в процессе коксования / А. М. Шейхет, Ю. В. Пыжов, П. Я. Гольдберг, Г. Г. Рабухина // Кокс

и химия. – 1963. – № 6. – С. 15–18.

7. Разграничение слабоспекающихся и тощих углей в аппарате ИГИ-ДМетИ / Я. М. Обуховский, П. Я. Гольдберг, Г. Г. Рабухина, А. М. Шейхет // Кокс и химия. – 1964. – № 5. – С. 6–8.

8. Зависимость механических свойств кокса от динамики вспучивания шихты / Я. М. Обуховский, А. М. Шейхет, П. Я. Гольдберг, Б. И. Мениович, М. М. Сорокин, А. А. Педан // Кокс и химия. – 1965. – № 5. – С. 6–9.

9. Химиченко, А. В. Оценка спекаемости и коксуемости углей и прогноз структурной прочности кокса / А. В. Химиченко, И. М. Глущенко // Кокс и химия. – 1971. – № 11. – С. 13–17.

10. Некоторые закономерности изменения качества кокса в зависимости от свойств коксуемой шихты / Ю. Я. Филоненко, И. М. Дорофеев, Л. А. Жижина, П. Г. Муравков // Кокс и химия. – 1972. – № 3. – С. 30–32.

11. Усовершенствованный дилатометр ИГИ-ДМетИ / Я. М. Обуховский, А. М. Шейхет, Г. В. Малявина, П. Я. Гольдберг, Л. П. Лапшина, Е. М. Тайц, Л. П. Базилевич // Кокс и химия. – 1972. – № 4. – С. 4–6.

12. Технологическая группировка донецких углей на основе дилатометрического метода / А. М. Шейхет, Я. М. Обуховский, Г. В. Малявина, П. Я. Гольдберг, А. Г. Беличенко, Ф. З. Еленский, Ю. А. Чернышов, М. М. Сорокин, А. А. Педан // Кокс и химия. – 1973. – № 5. – С. 3–7.

13. Голощапова, В. И. Применение дилатометрического метода ИГИ-ДМетИ для контроля качества углей и шихт для коксования / В. И. Голощапова, И. М. Глущенко // Кокс и химия. – 1973. – № 11. – С. 2–3.

14. Глущенко, И. М. О методах прогноза качества кокса / И. М. Глущенко // Кокс и химия. – 1975. – № 4. – С. 9–12.

15. Шейхет, А. М. О влиянии марочного состава и спекаемости шихты на выход кокса / А. М. Шейхет, В. М. Чучминов, В. Ф. Ильин // Кокс и химия. – 1976. – № 9. – С. 21–24.

16. Шейхет, А. М. Влияние свойств шихты и кокса на производительность доменной печи / А. М. Шейхет, В. М. Чучминов // Кокс и химия. – 1978. – № 2. – С. 18–21.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Работа предназначена для освоения студентами основных правил и приемов выполнения элементного анализа углей и, в частности, определения углерода и водорода ускоренным методом.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Все ископаемые угли, независимо от их особенностей и степени метаморфизма, представляют собой сложные вещества, органическая масса которых состоит, в основном, из трех элементов: углерода, водорода и кислорода. Кроме того, в состав органической массы входят сера и азот.

При существующих методах анализа не представляется возможным определить химические соединения, составляющие органическую массу, не показывая, какие химические соединения входят в ее состав. Элементный состав органической массы позволяет судить о химической природе углей, подсчитать теплоту сгорания, состав продуктов горения, выход химических продуктов коксования.

По эмпирическим формулам, по данным элементного анализа можно рассчитать теплоту сгорания углей Q , не прибегая к экспериментам (1):

$$Q = 81C + 300H - 26(O - S), \quad (1)$$

где C , H , O и S – соответственно содержание углерода, водорода, кислорода и серы в угле.

Исходя из предположения о том, что весь кислород топлива связывает только часть водорода, а тепло при нагревании может выделить лишь водород, не связанный с кислородом, Дюлонг предложил такие формулы для расчета теплоты сгорания (2, 3):

$$Q_v = 80,8C + 345(H - O/8), \quad (2)$$

$$Q_0 = 80,8C + 291(H - O/8) + 25S - 6,09W, \quad (3)$$

где Q_v – высшая теплота сгорания угля, Q_0 – теплота сгорания органической массы угля, W – влага угля.

Данными элементного анализа часто пользуются для характеристики углей как сырья, для термохимической переработки разными методами.

Так, Мотт и Спунер предложили эмпирическую формулу для вычисления выхода смолы при полукоксовании и коксовании углей (4):

$$B_{см} = K(H - 4,2), \quad (4)$$

где $B_{см}$ – выход смолы, %; K – коэффициент, зависящий от температурного режима (при 500 °С $K = 10,3$; при 600 °С $K = 7,6$); H – содержание водорода в угле, %.

Кроме того, они предложили формулу для подсчета выхода бензольных углеводородов при коксовании углей (5):

$$B_{б.у.} = 0,68(H - 3,5). \quad (5)$$

Рапопорт установил, что по мере того, как в углях растет отношение C/H , способность их к деструктивной гидрогенизации уменьшается, причем, если величина этого отношения больше 16-17, то практически уголь непригоден к гидрогенизации, так как выход масел весьма невелик.

Многие исследователи (А. Ф. Добрянский, С. М. Григорьев, В. С. Веселовский, С. И. Панченко) использовали данные элементного анализа для построения различных вариантов классификаций твердых горючих ископаемых.

Панченко С. И. были предложены для классификации твердых горючих ископаемых следующие два параметра (6, 7):

$$\frac{H \cdot 100}{C + 0,55S_{орг} + 0,5S_{пир}}, \quad (6)$$

$$\frac{O}{H + 0,5S_{орг}}. \quad (7)$$

По представлениям автора первый параметр характеризует

вязкость пластической массы спекающихся углей, а второй – термическую устойчивость.

Для более глубокого понимания особенностей свойств различных твердых горючих ископаемых необходимо сочетание данных элементного анализа углей с результатами других методов их исследования – химическими, физико-химическими и физическими.

В процессе нагревания угля без доступа воздуха органическая масса претерпевает деструктивное разложение. Боковые группы отщепляются в первую очередь, а оставшиеся частицы, уплотняясь, образуют еще более крупные молекулы с довшенным содержанием углерода. При пирогенетической переработке углерод менее реакционноспособен по сравнению с другим элементами. Поэтому количество углерода, переходящего в жидкие и газообразные продукты, обычно незначительно в сравнении с тем его количеством, которое остается в твердых продуктах.

Углерод является основной составной частью ископаемых углей. При сгорании угля он соединяется с кислородом и образует CO_2 . Горение сопровождается выделением значительного количества тепла (8140 ккал на каждый килограмм углерода). Содержание углерода растет со степенью углефикации ископаемых углей и колеблется от 75 до 95 %. Но одновременно с этим падает содержание водорода, теплота сгорания которого значительно превышает таковую для углерода. Поэтому теплота сгорания углей возрастает с увеличением степени углефикации только до известного предела, начиная с которого дальнейшее повышение содержания углерода сопровождается повышением этой теплоты.

По современным воззрениям, органическая часть углей состоит из сложных молекул различного строения; основными частями являются ароматические, полисопряженные, алициклические и алифатические структуры, а кислород, азот и сера входят в состав отдельных боковых групп и гетеросоединений.

Второй весьма важной составляющей частью является водород, содержание которого, считая на органическую массу, уменьшается с ростом степени углефикации с 6 до 1 %. При сгорании угля соединение водорода с кислородом воздуха сопровождается выделением тепла 34200 ккал на каждый килограмм водорода.

Необходимо иметь в виду, что не весь водород, содержащийся в угле, может служить источником тепла. Часть его условно прини-

мается связанной в виде воды. Поэтому горючим является лишь водород за вычетом из общего его содержания части, равной одной восьмой содержания кислорода.

Водород более реакционноспособен, чем углерод. В процессах пирогенетической переработки угля водород выделяется с образующимися летучими продуктами в виде различных соединений и в виде свободного водорода. В твердом остатке содержание его невелико.

Содержание кислорода в твердых горючих ископаемых изменяется в широких пределах, доходя до 40 % в торфах и падая до 1–2 % в антрацитах.

При термической переработке характер разложения угля зависит от содержания в нем кислорода. Последний является реакционноспособным, так как будучи расположенным в боковых группах, он легко отщепляется. Поэтому молодые малометаморфизованные угли с большим числом боковых цепей легче и полнее разлагаются при нагревании, образуя большое количество летучих веществ.

В качестве примера в табл. 1 приведены теплота сгорания и элементный состав органической массы донецких углей.

Таблица 1

Теплота сгорания и элементный состав органической массы

Марка	Горючая масса		Состав условной органической массы*			
	V^{daf}	Q_H	C_o^{daf}	H_o^{daf}	N^{daf}	O_d^{daf}
Д	42	7650–8100	76–86	5,0–6,0	1,8	10–17,5
Г	35–44	7900–8300	78–89	4,5–5,5	1,7	6,8–16
ПЖ	26–35	8300–8700	84–90	4,0–5,4	1,7	5,0–10,5
К	18–26	8400–8750	87–92	4,0–5,2	1,5	3,0–8,0
ПС	12–18	8450–8720	89–94	3,8–4,9	1,5	2,0–5,0
Т	17	8300–8700	90–95	3,4–4,4	1,2	1,6–4,5

*Условная органическая масса состоит только из углерода, водорода, азота и кислорода, а вся сера отнесена к минеральным примесям.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Определение углерода, водорода в каменных и бурых углях и антрацитах производится по ГОСТ 2408.3-95, содержание кислорода определяется как разность между 100 % и суммой содержания остальных элементов.

Метод основан на сжигании навески испытуемого топлива в потоке кислорода, окислении продуктов неполного сгорания раскаленной окисью меди и весовом определении образующихся при этом двуокиси углерода и воды.

Выделяющиеся при сжигании топлива и мешающие определению газы поглощаются: хлор – пероксидом свинца или серебряной сеткой, оксиды серы – хромовокислым свинцом, оксиды азота – диоксидом марганца.

Работа рассчитана на 6 часов.

4. ОПИСАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ

Для проведения испытания применяется установка, изображенная на рис. 1. Установка состоит из стеклянного газометра 1; стеклянного лабораторного реометра 2; колонки для очистки газа от CO_2 3 и двух колонок для осушки газа 4; зажима 5; кварцевой (или из тугоплавкого стекла) реакционной трубки 6 длиной 1000–1100 мм, с внутренним диаметром 15–20 мм и толщиной стенок 1,5–2,5 мм (для лучшей герметичности конец трубки, обращенный к поглотительной системе, может быть оттянут таким образом, чтобы наружный диаметр был 4–5 мм, а внутренний 2–3 мм); четырех пробок из медной сетки 7; фарфоровой лодочки № 1 для сжигания навески 8; трубчатой электропечи, состоящей из трех подвижных элементов с внутренним диаметром 35–40 мм: первый элемент 9 длиной 150–180 мм должен обеспечивать нагрев до температуры 800 °С, второй элемент 11 длиной 330–350 мм должен обеспечивать нагрев оксида меди 12 до температуры 800 °С, третий элемент 13 длиной 130–150 мм должен обеспечивать нагрев хромовокислого свинца 14 до температуры 600 °С (в середине кожуха в каждом элементе печи должно быть отверстие диаметром 9–10 мм. В каждое отверстие устанавливают термопару 10 и закрепляют ее так, чтобы горячий спай термопары не касался дна отверстия); муфты 15 с

электрическим обогревом внутренним диаметром 35–45 мм, обеспечивающей нагрев до температуры 105–110 °С для удаления из реакционной трубки сконденсировавшейся влаги; U-образной трубки для поглощения воды 16 и двух U-образных трубок 17 и 18 для поглощения диоксида углерода; склянки типа Дрекслея 19 вместимостью 25–50 см³; гальванометра 20 с переключателем или потенциометра для замера температуры. Установка включает также: автотрансформаторы лабораторные ЛАТР-1М для регулирования нагрева отдельных элементов трубчатой печи; весы аналитические; U-образные трубки; пробирку стеклянную с притертой пробкой для хранения лодочки с навеской; крючок из жароупорной проволоки, с помощью которого извлекают из реакционной трубки лодочку и пробки из медной сетке; трубки резиновые с внутренним диаметром 2–3 мм; палочки стеклянные длиной 20–30 мм с диаметром 4–5 мм; хлорид кальция двухводный свежеприготовленный с размером зерен 0,7–1,2 мм; известь натронная гранулированная или аскарит с размером зерен 3–5 мм; магнезия перхлорат, безводный (ангидрон), свободный от пыли, с размером частиц 0,7–1,2 мм.

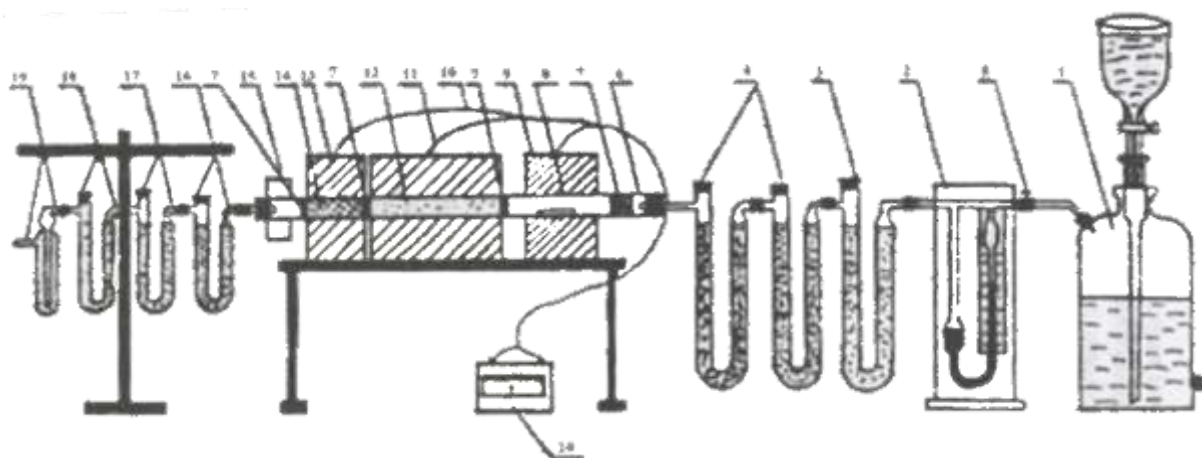


Рис. 1. Схема установка для определения углерода и водорода: 1 – газометр; 2 – реометр; 3 – колонки для очистки газа от CO₂; 4 – колонки для осушки газа; 5 – зажим; 6 – реакционная трубка; 7 – пробка из медной сетки; 8 – лодочка № 1; 9 – первый элемент печи; 10 – термопара; 11 – второй элемент печи; 12 – оксид меди; 13 – третий элемент печи; 14 – хромовокислый свинец; 15 – муфта; 16 – трубки для поглощения воды; 17, 18 – трубки для поглощения CO₂; 19 – склянка Дрекслея; 20 – гальванометр

После испытания ангидрон не регенерируют, так как он взрывоопасен; оксид меди гранулированный или кусочки проволоки из чистой меди длиной 3–5 мм, диаметром 1–1,5 мм, окисленные при 800 °С и отсеянные от мелочи и окалины; свинец хромовокислый гранулированный; пероксид свинца, ч.д.а. или сетка из серебра; сетка из чистой меди; диоксид марганца гранулированный; кислота янтарная; кислород газообразный, полученный методом глубокого охлаждения воздуха (применение кислорода, полученного методом электролиза воды, не допускается); асбест листовой.

4.1. Заполнение приборов реактивами, смена реактивов и их регенерация

4.1.1. Заполнение U-образных трубок натронной известью, аскаритом, хлоридом кальция, ангидроном

U-образные трубки предварительно промывают, высушивают и на соединительные отростки их надевают резиновые трубки, закрытые оплавленными стеклянными палочками. Внутри U-образной трубки перед одним из соединительных отростков помещают небольшой слой ваты. После этого U-образную трубку заполняют не слишком плотно аскаритом или натронной известью на 2/3 объема, а остальную часть хлоридом кальция или ангидроном. Между аскаритом или натронной известью и хлоридом кальция (ангидроном) помещают слой ваты. Затем концы U-образной трубки закрывают слоем ваты и стеклянными шлифованными или резиновыми пробками.

U-образные трубки для поглощения воды заполняют хлоридом кальция или ангидроном.

4.1.2. Смена реактивов и их регенерация

Смену реактивов, заполняющих трубки для сжигания, производят не реже, чем через 50 определений (сжиганий).

Реактивы извлекают отдельно. От оксида меди и от хромовокислого свинца отсеивают мелочь с размером менее 3 мм.

Для очистки реактивов от оксидов серы оксид меди промывают несколько раз горячей водой. Хромовокислый свинец кипятят

в течение 1 ч с раствором соды и затем тщательно промывают горячей водой. После промывки реактивы высушивают.

Смену реактивов в очистительной системе производят не реже чем через 100 определений.

О необходимости замены аскарита судят по изменению его цвета (из коричневого в белый). О замене остальных твердых поглотителей судят по их оплавлению.

Для очистки и осушки кислорода, для поглощения воды и диоксида углерода, образующихся при горении топлива, в очистительной и поглотительной системах должны применяться одинаковые поглотители, чтобы вследствие разности упругости паров не было погрешности в испытании.

4.2. Подготовка аппаратуры к испытанию

Из медной сетки изготавливают три цилиндрические пробки длиной 30 мм и одну длиной 100 мм. Диаметр пробки должен быть таким, чтобы они входили в реакционную трубку свободно, но достаточно плотно. Пробки прокалывают в пламени газовой горелки или муфеле.

Реакционную трубку начинают наполнять с конца, обращенного к поглотительной системе, в следующем порядке: на расстоянии 100 мм от конца трубки вставляют пробку из медной сетки длиной 30 мм, насыпают в трубку для поглощения оксидов серы хромовокислый свинец, заполняют ее на 130–150 мм по длине, вставляют пробку из медной сетки длиной 30 мм, насыпают оксид меди, заполняя трубку на 330–350 мм по длине, вставляют пробку из медной сетки длиной 30 мм и на расстоянии 150 мм от нее вставляют пробку из медной сетки длиной 100 мм. Оба конца реакционной трубки закрывают резиновыми пробками с вставленными в них сплавленными на концах стеклянными палочками. Если один конец трубки оттянут, его закрывает резиновой трубкой со вставленной в нее оплавленной палочкой.

Устанавливают элементы печи так, чтобы первая пробка (по ходу тока газа) из медной сетки была закрыта первым элементом, оксид меди – вторым, хромовокислый свинец – третьим.

Наполняют соответствующими реактивами аппараты для поглощения воды и диоксида углерода, образующихся при сжигании

топлива:

- для поглощения воды наполняют U-образную трубку хлоридом кальция или ангидроном;
- для поглощения оксидов азота наполняют U-образную трубку на 2/3 объема гранулированным диоксидом марганца и на 1/3 – хлоридом кальция или ангидроном;
- для поглощения диоксида углерода наполняют U-образную трубку на 2/3 объема натронной известью или аскаритом и на 1/3 – хлоридом кальция или ангидроном.

При испытании кроме U-образной трубки с аскаритом устанавливают контрольную U-образную трубку, наполненную теми же твердыми поглотителями.

4.3. Сборка установки и проверка ее на герметичность

Установку собирают по схеме, изображенной на рис. 1. Всю аппаратуру соединяет встык резиновыми трубками длиной 20 мм и внутренним диаметром 2-3 мм.

Последовательно соединяют газометр с кислородом с очистительной системой, реакционной трубкой, поглотительной системой, которая заканчивается склянкой Дрекслея вместимостью 25–50 см³ с серной кислотой.

В случае необходимости для поглощения оксидов азота между поглотителями для воды и диоксида углерода ставят U-образную трубку, наполненную диоксидом марганца.

После сборки установки ее проверяют на герметичность. Скорость тока кислорода должна быть равна проходу одного пузырька в секунду. На свободный отросток склянки Дрекслея (в конце поглотительной системы) надевают резиновую трубку, закрывают ее стеклянной палочкой и следят за тем, чтобы через 1–2 мин прекратилось поступление кислорода. Если за это время поступление кислорода не прекратится, систему испытывают по частям.

Для этого отсоединяют отдельные аппараты установки один за другим, и каждый раз надевают на свободный отросток склянки Дрекслея резиновую трубку, закрытую стеклянной палочкой.

Обнаруженные неплотности устраняют, после чего все поглотительные аппараты соединяют в одну систему и вновь проверяют на герметичность. При проведении испытаний проверку установки

на герметичность периодически повторяют.

Вновь наполненную реакционную трубку перед проведением испытаний прокаливают. При этом поглотители для улавливания воды и диоксида углерода в цепь не включают, а после реакционной трубки устанавливают только склянку Дрекслея с серной кислотой. Затем включают ток во всех элементах печи и в муфте и пускают ток кислорода из газометра со скоростью 2–3 пузырька в секунду. По достижении максимальной температуры, установленной для каждого элемента печи, пропускают кислород еще в течение 1 ч. За 15–20 мин до окончания прокаливания муфту подвигают к концу трубки и удаляют сконденсировавшуюся влагу. После такой подготовки трубку можно применять для проведения не более 50 испытаний, после чего ее следует перезарядить.

После подготовки трубки и проверки установки на герметичность проводят контрольный опыт без навески топлива.

Поглотительные аппараты должны быть предварительно взвешены.

При максимальной температуре, установленной для каждого элемента печи, пропускают ток кислорода в течение 2 ч со скоростью 50–70 см³/мин (2–3 пузырька в секунду), после чего поглотитель взвешивают. При этом масса аппаратов, поглощающих влагу, должна измениться не более чем на 1 мг, поглощающих диоксид углерода, – не более чем на 0,5 мг. В противном случае устанавливают причины увеличения массы поглотителей и после устранения их повторяют контрольный опыт.

Вновь собранную установку (смена реакционной трубки) проверяют по определению содержания углерода и водорода в чистом органическом веществе, для чего используют янтарную кислоту.

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛЕНИЯ РАБОТЫ

Из аналитической пробы топлива, приготовленной в зависимости от вида испытуемого топлива по ГОСТ 11303-70, берут в предварительно взвешенную лодочку навеску массой 0,3–0,5 г и распределяют ее равномерно по дну лодочки. Лодочку с навеской помещают в пробирку для хранения навески с притертой пробкой. Одновременно из той же пробы берут навески для определения содержания влаги в зависимости от вида испытуемого топлива во

ГОСТ 11014-81 или ГОСТ 11305-83. Все взвешивания производят с погрешностью не более 0,2 мг.

Между реакционной трубкой и склянкой Дрекслея включают предварительно взвешенные аппараты поглотительной системы. Затем температуру первого элемента печи доводят до 300–400 °С, второго – до 800±10 °С и третьего до 600±10 °С, включают ток кислорода и регулируют его скорость (2–3 пузырька в секунду) при помощи винтового зажима. Ток кислорода во время сжигания испытуемого топлива не должен прерываться.

Открывают реакционную трубку со стороны, обращенной к очистительной системе, вынимают крючком медную пробку и кладут ее в чистую фарфоровую чашку. В реакционную трубку помещают лодочку с навеской топлива между первым и вторым элементами печи, вставляют в трубку вынутую пробку из медной сетки, соединяют реакционную трубку с очистительной системой.

В течение всего испытания температура второго элемента печи должна поддерживаться 800±10 °С, а третьего – 600±10 °С. Местоположение этих элементов печи не меняется.

Режим сжигания испытуемого топлива регулируют изменением местоположения и температуры первого элемента печи в зависимости от выхода летучих веществ на горючую массу топлива.

Температура первого элемента печи, положение элемента по отношению к лодочке с навеской топлива и время выдерживания элемента в этом положении указаны в табл. 2.

Таблица 2

Параметры сжигания навески при элементном анализе

Выход летучих веществ на горючую массу, %	Время при положении элемента, мин				Температура при положении элемента, °С			
	у переднего конца лодочки	надвинуть на 1/3 длины лодочки	надвинуть на 2/3 длины лодочки	полностью закрывает лодочку	у переднего конца лодочки	надвинуть на 1/3 длины лодочки	надвинуть на 2/3 длины лодочки	полностью закрывает лодочку
Более 15	5	40	10	40	300	300–600	600–800	800
Менее 15	5	60	10	60	400	400–700	400–800	800

Повышение температуры от 300 до 600 °С и от 400 до 700 °С, а также от 600 до 800 °С производят равномерно в течение времени, указанного в табл. 2.

В процессе сжигания, в период интенсивного горения, скорость тока кислорода в поглотительных аппаратах резко снижается. В этот период увеличивают скорость тока кислорода, доводя ее в поглотительной цепи до 2–3 пузырьков в секунду.

За 10 мин до окончания испытания первый элемент печи вплотную пододвигают ко второму, а нагретую до температуры 105–110 °С муфту постепенно передвигают на конец реакционной трубки, а затем на соединительный отросток аппарата для поглощения влаги.

После полного сгорания пробы первый элемент помещают над первой медной пробкой, которую немного прокаливают, и выключают элемент.

Аппараты поглотительной системы отсоединяют друг от друга, закрывают каждый из них с двух сторон резиновыми трубками со вставленными в них стеклянными палочками. Переносят аппараты к весам, выдерживают 20-30 мин, после чего взвешивают, предварительно сняв резиновые трубки с отводных трубок аппаратов. После взвешивания на отводные трубки аппаратов вновь надевают резиновые трубки со вставленными в них стеклянными палочками.

Тщательно исследуют золу в лодочке. При обнаружении негоревших частиц испытание повторяют.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание углерода в аналитической пробе топлива (C^a) в процентах вычисляют по формулам:

– при содержании диоксида углерода карбонатов в аналитической пробе менее 2 % (8):

$$C^a = \frac{[(m_2 - m_1) + (m_4 - m_3)] \cdot 0,273 \cdot 100}{m}; \quad (8)$$

– при содержании диоксида углерода карбонатов в аналитической пробе более 2 % (9):

$$C^a = \frac{[(m_2 - m_1) + (m_4 - m_3)] \cdot 0,273 \cdot 100}{m} - 0,273(CO_2)_K^a; \quad (9)$$

где m_1 – масса U-образной трубки до проведения испытания, г; m_2 – масса U-образной трубки после проведения испытания, г; m_3 – масса контрольной U-образной трубки до проведения испытания, г; m_4 – масса контрольной U-образной трубки после проведения испытания, г; 0,273 – коэффициент пересчета CO_2 на C; $(CO_2)_K^a$ – содержание диоксида углерода карбонатов в испытуемой пробе топлива, определенное по ГОСТ 13455-62, %; m – масса навески испытуемого топлива, г.

Содержание водорода в аналитической пробе топлива (H^a) в процентах вычисляют по формуле (10):

$$H^a = \left[\frac{(m_6 - m_5) \cdot 100}{m} - W^a \right] \cdot 0,112; \quad (10)$$

где m_5 – масса U-образной трубки с ангидроном или хлоридом кальция до проведения испытания, г; m_6 – масса U-образной трубки после проведения испытания, г; W^a – содержание влаги в аналитической пробе испытуемого топлива, определенное, в зависимости от вида испытуемого топлива, по ГОСТ 11014-81 или 11305-83, %; 0,112 – коэффициент пересчета H_2O на H; m – масса навески испытуемого топлива, г.

Определение содержания углерода и водорода проводят параллельно в двух навесках аналитической пробы испытуемого топлива.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений в пределах допускаемых расхождений. Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать в процентах:

0,8 – при определении содержания углерода;

0,15 – при определении содержания водорода.

При получении результатов с расхождениями, более указанных, производят третье определение.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов определений в пределах допускаемых расхождений. Если результат третьего определения

находится в пределах допускаемых расхождений, с результатами каждого из двух предыдущих определений, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

Пересчет аналитических данных содержания углерода и водорода в используемом топливе на сухую (C^d) и (H^d) и сухую беззольную массу (C^{daf}) и (H^{daf}) в процентах производят по формулам (11–14):

$$C^d = C^a \frac{100}{100 - W^a}; \quad (11)$$

$$C^{daf} = C^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}; \quad (12)$$

$$H^d = H^a \frac{100}{100 - W^a}; \quad (13)$$

$$H^{daf} = H^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}; \quad (14)$$

где C^a – содержание углерода в аналитической пробе топлива, %; W^a – содержание влаги в аналитической пробе топлива, %; A^a – зольность аналитической пробы топлива, %; H^a – содержание водорода в аналитической пробе топлива, %.

Вычисление результатов испытания на сухую беззольную массу производят до второго десятичного знака, окончательные результаты округляют до первого десятичного знака.

7. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Студенты допускаются к работе только 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, в глаза;
- надевать защитные очки и резиновые перчатки при переливании кислот и щелочей;
- сливать отработанные растворы кислот и щелочей в спе-

циальные бутылки (но не в раковину);

- строго соблюдать инструкцию по работе со стеклом и стеклянной посудой;

- беречь посуду, реактивы, оборудование, вовремя выключать электроприборы.

В случае пожара рекомендуется немедленно отключить электроприборы, вентиляцию, унести находящиеся поблизости горючие вещества, сообщить о случившемся преподавателю или лаборанту и помочь тушить пламя подходящими средствами: водой, песком, огнетушителем. В случае невозможности ликвидации пожара своими силами вызвать пожарную команду по телефону 01 или 112.

Запрещается оставлять установку без присмотра.

8. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ применяемого метода анализа;
- этапы работы и условия их выполнения;
- четкую запись промежуточных результатов и конечных взвешиваний, перечень порядковых номеров используемых тиглей, лодочек, бюксов, весов и т. д.;
- промежуточные и конечные расчеты;
- расчет относительной ошибки определения и при необходимости статистическую обработку результатов анализа.

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Основные элементы органической массы углей.
2. Элементный состав различных твердых горючих ископаемых.
3. Связь элементного состава со свойствами твердых горючих ископаемых.

4. Методы определения элементного состава и применение данных элементного анализа.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аронов, С. Г. Химия горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л. Я. Нестеренко. – Харьков: Харьковский ун-т, 1960. – 371 с.
2. Гофтман, М. В. Прикладная химия твердого топлива / М. В. Гофтман. – М.: Металлургия, 1962. – 597 с.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

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

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

Домашние задания ДЗ посвящены подготовке студентов к текущему контролю знаний ТК после 4, 8, и 12 недель. Текущий контроль проводится в виде письменного опроса Т. Подготовка домашнего задания проверяется при проверке отчетов к лабораторным работам.

7 семестр

ДЗ1: Самостоятельное изучение вопросов: влияние влаги на качество нефтепродуктов, методы определения содержания влаги в нефтепродуктах, методы обезвоживания нефти.

ДЗ2: Самостоятельное изучение вопросов: состав и свойства нефти, методы очистки нефтепродуктов, влияние химического состава нефти на качество нефтепродуктов.

ДЗ3: Самостоятельное изучение вопросов: групповой состав нефти, влияние химического состава нефти на качество нефтепродуктов, октановое и цетановое число топлив.

ДЗ4: Самостоятельное изучение вопросов: теории происхождения нефти, кислотность нефтепродуктов, методы обессоливания нефти.

ДЗ5: Самостоятельное изучение вопросов: факторы, влияющие на температуру замерзания нефтепродуктов; влияние парафинов на качество нефтепродуктов; отличие зимнего автомобильного топлива от летнего.

ДЗ6: Самостоятельное изучение вопросов: технологические основы разделения и очистки дистиллятов и остатков перегонки нефти с применением разных реагентов.

8 семестр

Д31: Самостоятельное изучение следующих вопросов: методы дилатометрического исследования углей; взаимосвязь дилатометрических показателей и спекаемости углей.

Д32: Самостоятельное изучение вопросов: продукты полукоксования, методы полукоксования, влияние различных факторов на процесс полукоксования, область применения полукокса и других продуктов полукоксования.

Д33: Самостоятельное изучение вопросов: процесс коксования, сырье для коксования; типы печей для коксования; продукты коксования и область их применения; физико-химические процессы при коксовании углей; факторы, влияющие на выход и качество продуктов коксования.

Д34: Самостоятельное изучение следующих вопросов: физико-химические процессы при гидрогенизации и терморазложении твердых горючих ископаемых; область применения продуктов гидрогенизации и терморазложения.

Д35: Самостоятельное изучение следующих вопросов: технология процесса пиролиза древесины, состав и свойства продуктов пиролиза, область их применения.

Д36: Самостоятельное изучение следующих вопросов: методы активации углей; технология получения пористых углеродных материалов.

Д37: Самостоятельное изучение следующих вопросов: свойства и область применения фуллеренов и графитов; способы их получения.

Д38: Самостоятельное изучение следующих вопросов: стадии получения углеграфитовых материалов, сырье для их производства.

ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ

Подготовка к лабораторной работе и оформление отчета $L_{\text{зп}}$ производится для проведения текущего контроля знаний ТК по выполненной лабораторной работе после 4, 8, и 12 недель. Текущий контроль проводится в виде устной защиты лабораторной работы. Студенты готовятся к устной защите по литературным источникам и лекциям.

Письменный опрос

Для текущего контроля знаний студентов ТК в виде письменного опроса Т разработаны контрольные вопросы.

Курс 4 семестр 7

Текущий опрос Т₁

1. Состояние и перспективы производства и применения углеродных материалов.
2. Природные энергоносители как основное сырьё для производства химических продуктов.
3. Мировые и Российские запасы природных энергоносителей.
4. Состав и свойства природных и попутных газов.
5. Состав и свойства газов переработки горючих ископаемых, смолы и др.
6. Теории происхождения природного газа.
7. Область применения природного и попутного газа.
8. Область применения газов, получаемых при переработке горючих ископаемых.

Текущий опрос Т₂

1. Методы осушки природных газов.
2. Влияние влаги на качество природного газа.
3. Методы очистки природного газа от сероводорода?
4. Получение серы и другой товарной продукции из природного газа.
5. Методы разделения углеводородных газов, их характеристика.
6. Состав нефти и газоконденсата.
7. Методы подготовки нефти к переработке и разделению на фракции.
8. Теории происхождения нефтей.

Текущий опрос Т₃

1. Атмосферная перегонка нефти и газоконденсата.
2. Атмосферно-вакуумная перегонка нефти.
3. Технологические основы разделения и очистки дистиллятов и остатков перегонки нефти с применением разных реагентов.
4. Деасфальтизация нефтей и нефтепродуктов.
5. Депарафинизация нефтей и нефтепродуктов.

Текущий опрос Т₄

1. Термический крекинг под давлением.
2. Коксование нефтяных остатков.
3. Термоокислительные процессы в производстве битумов и пеков.
4. Процесс пиролиза и его значение.
5. Каталитические процессы в нефтехимии.
6. Риформинг нефтепродуктов.
7. Каталитическая изомеризация углеводородов.
8. Гидроочистка и гидрообессеривание дистиллятов.
9. Гидрокрекинг нефтепродуктов.
10. Технология производства смазочных масел и специальных жидких продуктов.

Курс 4 семестр 8Текущий опрос Т₁

1. Виды твердых горючих ископаемых, их состав и свойства.
2. Область применения твердых горючих ископаемых.
3. Процессы полукоксования и среднетемпературного коксования твердых топлив.
4. Продукты полукоксования и область их применения.
5. Физико-химические процессы, протекающие при полукоксовании топлив.
6. Коксование углей.
7. Продукты коксования и область их применения.
8. Физико-химические процессы, протекающие при коксовании топлив.
9. Основные направления развития современных коксохимических производств.
10. Процессы улавливания и переработки химических продуктов коксования.

Текущий опрос Т₂

1. Энергохимическая переработка твердых горючих ископаемых.
2. Процесс газификации твердых горючих ископаемых.
3. Продукты газификации и область их применения.
4. Способы газификации твердого топлива.
5. Технологические процессы терморастворения и гидрогенизации твердых горючих ископаемых.
6. Пиролиз древесины.

7. Состав, свойства и область применения продуктов пиролиза.
8. Область применения углеродных материалов и сырье для их производства.

9. Пористые углеродные адсорбенты. Их свойства, область применения и способы получения.

Текущий опрос Т₃

1. Аллотропные модификации углерода.
2. Свойства и область применения алмазов.
3. Технология производства синтетических алмазов.
4. Фуллерены: свойства, область применения, технология производства.
5. Углеграфитовые материалы: сырье, свойства, область применения.
6. Технология производства углеграфитовых материалов.
7. Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе: сырье, область применения, свойства и способы получения.

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

7 семестр

Лабораторная работа № 1

1. Как влияет вода на качество нефти и нефтепродуктов?
2. Что такое эмульсия? Какие существуют виды нефтяных эмульсий?
3. Что такое эмульгаторы? Какие вещества нефти являются эмульгаторами?
4. Что такое деэмульгаторы? Каков механизм их воздействия на нефтяные эмульсии?
5. Какие существуют методы обезвоживания нефти? Дайте им краткую характеристику.
6. Каковы условия образования газовых гидратов?

7. Какова сущность метода определения содержания воды дистилляционным методом?

8. Чем отличается зимнее моторное топливо от летнего?

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. Дайте определение нефти и охарактеризуйте ее групповой и элементный состав.

2. Для каких целей необходимо знать состав нефти?

3. Что такое «фракция» нефти?

4. Какие фракции переработки нефти Вы знаете? Назовите их. Укажите температурный интервал отбора и содержание в нефти.

5. Из каких углеводородов состоит петролейная фракция? Для чего она используется?

6. Из каких углеводородов состоит бензиновая фракция? Для чего она используется?

7. Из каких углеводородов состоит лигроиновая фракция? Для чего она используется?

8. Из каких углеводородов состоит керосиновая фракция? Для чего она используется?

9. Из чего состоит дизельная фракция? Для чего она используется?

10. Что такое мазут?

11. Что такое гудрон?

12. По каким основным физико-химическим свойствам фракции нефти отличаются друг от друга?

13. Назовите и охарактеризуйте основные процессы переработки нефти (подготовка нефти к переработке, атмосферная перегонка, вакуумная перегонка). Опишите технологические схемы процессов.

14. Что такое ИТК и где они применяются?

15. Крекинг, риформинг, изомеризация, коксование. Виды. Характеристика.

16. Октановое число. Цетановое число.

Лабораторная работа № 4

1. Назовите основные фракции переработки нефти.

2. Чем обуславливается коррозионное воздействие нефтепродуктов на металлы?

3. Охарактеризуйте метод сернокислотной очистки нефтепродуктов.

4. С какой целью применяется метод сернокислотной очистки нефтепродуктов?

5. Охарактеризуйте основные этапы работы и условия их выполнения.

Лабораторная работа № 5

1. С какой целью определяется температура замерзания нефтепродуктов?

2. В чем заключается сущность метода определения температуры замерзания на приборе ЛАЗ-93М?

3. В чем заключается сущность определения температуры застывания ручным методом?

4. Каков порядок работы на приборе ЛАЗ-93М?

5. Какие факторы влияют на температуру замерзания нефтепродуктов?

Лабораторная работа № 6

1. Какие виды парафинов присутствуют в нефти?

2. Какими физическими и химическими свойствами обладают парафины? Какова область их применения?

3. Каким образом температура плавления характеризует качество нефтепродуктов?

4. Как влияют парафины на свойства нефти и нефтепродуктов?

5. Как классифицируются нефти по содержанию в них парафинов?

6. Какие существуют методы депарафинизации нефтяных фракций? В чем заключается суть каждого метода?

Лабораторная работа № 7

1. Дайте определение нефти и охарактеризуйте ее состав.
2. Назовите основные фракции переработки нефти.
3. Охарактеризуйте основные фракции переработки нефти по температурам вспышки, температурам воспламенения.

4. Что такое температура вспышки, температура воспламенения, температура самовоспламенения?

5. Чем отличаются легковоспламеняющиеся жидкости от горючих?

6. С какой целью определяются температура вспышки, воспламенения, самовоспламенения?

7. Охарактеризуйте основные этапы работы и условия их выполнения.

8 семестр

Лабораторная работа № 8

1. В чем заключаются особенности древесины как твердого топлива?

2. Какова технологическая схема пиролиза древесины?

3. Какие продукты получают в результате пиролиза древесины? Какова область их применения?

4. Каков состав газа, образующегося при пиролизе древесины? Где этот газ применяется?

5. Какими физическими и химическими свойствами обладает древесный уголь?

6. Какова область применения древесного угля?

Лабораторная работа № 9

1. В чем заключаются отличительные особенности процесса полукоксования от коксования твердых горючих ископаемых?

2. Какие виды твердых горючих ископаемых можно использовать для процесса полукоксования?

3. Какие физико-химические процессы протекают при полукоксовании твердых горючих ископаемых?

4. Какие факторы и какое влияние оказывают на процесс полукоксования?

5. Какие существуют промышленные методы полукоксования? Дайте им сравнительную характеристику.

6. Какие продукты образуются в процессе полукоксования твердых горючих ископаемых и какова область их применения?

Лабораторная работа № 10

1. Какие физические и химические процессы протекают при нагревании углей до высоких температур (в процессе коксования)?

2. Какие факторы оказывают влияние на выход продуктов коксования?

3. Какие продукты образуются в процессе коксования? Какова их область применения?

4. Каков примерный состав прямого коксового газа?

5. Какие существуют методы улавливания аммиака из коксового газа?

6. Какие существуют методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа?

7. Какие существуют методы улавливания сероводорода из коксового газа?

8. Какие существуют сорта кокса?

Лабораторная работа № 11

1. Дайте определение пористости. Что является основными параметрами пористой структуры углей?

2. Влияние пористости на эксплуатационные свойства углей.

3. Методы исследования состава и структуры поверхности углей.

4. Классификация пор по размерам.

5. Пористые характеристики углей, различающихся по генетическим признакам, степени метаморфизма и петрографическому составу.

Лабораторная работа № 12

1. Методы дилатометрического исследования углей.

2. Влияние вязкости и газопроницаемости пластической массы на дилатометрические характеристики углей.
3. Влияние степени метаморфизма и петрографического состава на показатели динамики вспучивания углей.
4. Взаимосвязь дилатометрических показателей и спекаемости углей.
5. Направления использования данных дилатометрического исследования углей и их смесей.

Лабораторная работа № 13

1. Основные элементы органической массы углей.
2. Элементный состав различных твердых горючих ископаемых.
3. Связь элементного состава со свойствами твердых горючих ископаемых.
4. Методы определения элементного состава и применение данных элементного анализа.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ И ЗАЧЕТУ

Вопросы к зачету

1. Состояние и перспективы производства и применения углеродных материалов.
2. Природные энергоносители как основное сырьё для производства химических продуктов.
3. Мировые и Российские запасы природных энергоносителей.
4. Состав и свойства природных и попутных газов.
5. Состав и свойства газов переработки горючих ископаемых, смолы и др.
6. Теории происхождения природного газа.
7. Область применения природного и попутного газа.
8. Область применения газов, получаемых при переработке горючих ископаемых.
9. Методы осушки природных газов.
10. Влияние влаги на качество природного газа.
11. Методы очистки природного газа от сероводорода?
12. Получение серы и другой товарной продукции из природного газа.

13. Методы разделения углеводородных газов, их характеристика.
14. Состав нефти и газоконденсата.
15. Методы подготовки нефти к переработке и разделению на фракции.
16. Теории происхождения нефтей.
17. Атмосферная перегонка нефти и газоконденсата.
18. Атмосферно-вакуумная перегонка нефти.
19. Технологические основы разделения и очистки дистиллятов и остатков перегонки нефти с применением разных реагентов.
20. Деасфальтизация нефтей и нефтепродуктов.
21. Депарафинизация нефтей и нефтепродуктов.
22. Термический крекинг под давлением.
23. Коксование нефтяных остатков.
24. Термоокислительные процессы в производстве битумов и пеков.
25. Процесс пиролиза и его значение.
26. Каталитические процессы в нефтефизии.
27. Риформинг нефтепродуктов.
28. Каталитическая изомеризация углеводородов.
29. Гидроочистка и гидрообессеривание дистиллятов.
30. Гидрокрекинг нефтепродуктов.
31. Технология производства смазочных масел и специальных жидких продуктов.

Вопросы к экзамену

1. Виды твердых горючих ископаемых, их состав и свойства.
2. Область применения твердых горючих ископаемых.
3. Процессы полукоксования и среднетемпературного коксования твердых топлив.
4. Продукты полукоксования и область их применения.
5. Физико-химические процессы, протекающие при полукоксовании топлив.
6. Коксование углей.
7. Продукты коксования и область их применения.
8. Физико-химические процессы, протекающие при коксовании топлив.

9. Основные направления развития современных коксохимических производств.

10. Процессы улавливания и переработки химических продуктов коксования.

11. Энергохимическая переработка твердых горючих ископаемых.

12. Процесс газификации твердых горючих ископаемых.

13. Продукты газификации и область их применения.

14. Способы газификации твердого топлива.

15. Технологические процессы терморазложения и гидрогенизации твердых горючих ископаемых.

16. Пиролиз древесины.

17. Состав, свойства и область применения продуктов пиролиза.

18. Область применения углеродных материалов и сырье для их производства.

19. Пористые углеродные адсорбенты. Их свойства, область применения и способы получения.

20. Аллотропные модификации углерода.

21. Свойства и область применения алмазов.

22. Технология производства синтетических алмазов.

23. Фуллерены: свойства, область применения, технология производства.

24. Углеродистые материалы: сырье, свойства, область применения.

25. Технология производства углеродистых материалов.

26. Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе: сырье, область применения, свойства и способы получения.

СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Школлер, М.Б. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив: учебное пособие / М. Б. Школлер, С. Н. Дьяков, С. П. Субботин. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2012. – 287 с.

2. 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: 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. Каталымов, А. В. Переработка твердого топлива: учеб пособие для вузов / А. В. Каталымов, А. И. Кобяков. – 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. Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. – Москва: Альянс, 2011. – 328 с.

14. Камнева, А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – Москва: Химия, 1990. – 287 с.