

**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

Составитель
А. В. Неведров

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА НА УГЛЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Методические материалы

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки кадров высшей квалификации
18.06.01 Химическая технология
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

Рецензенты

Кошелев Е. А. – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива.

Черкасова Т. Г. – председатель учебно-методической комиссии специальности 18.06.01 Химическая технология

Неведров Александр Викторович.

Контроль качества на углереперерабатывающих предприятиях: методические материалы [Электронный ресурс] для обучающихся направления подготовки кадров высшей квалификации 18.06.01 Химическая технология, направленности 05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, всех форм обучения / сост.: А. В. Неведров; КузГТУ. – Кемерово, 2019.

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

© КузГТУ, 2019

©НеведровА. В.,

составление, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1	
ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ	3
1. Цель работы	3
2. Теоретические положения	3
3. Содержание работы	5
4. Оборудование и реактивы	5
5. Порядок выполнения работы	6
6. Обработка результатов	8
7. Техника безопасности	9
8. Требования к отчету	10
9. Контрольные вопросы	10
Список рекомендуемой литературы	10
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ	12
1. Цель работы	12
2. Теоретические положения	12
3. Порядок выполнения работы	17
4. Правила техники безопасности	22
5. Требования к отчету	22
6. Контрольные вопросы	23
Список рекомендуемой литературы	23
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ	24
Домашние задания	24
Подготовка к лабораторным работам и оформление отчетов	25
Письменный опрос	25
Отчет по лабораторной работе	27
Контрольные вопросы к лабораторным работам	27
ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ	27
СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ	
ЛИТЕРАТУРЫ	29
Основная литература	29
Дополнительная литература	29

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является изучение методики отбора проб и технического анализа сырья с целью контроля производства и специфических свойств используемого сырья.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В Российской Федерации имеется мощная минерально-сырьевая база, позволяющая практически полностью удовлетворить потребности народного хозяйства в минеральном сырье.

Большинство химических продуктов может быть получено при использовании в качестве сырья продуктов горнорудной, нефтяной, газовой, лесной и целлюлозно-бумажной промышленности, черной и цветной металлургии. Развитие сырьевой базы химической промышленности происходит в направлении более полного, по возможности комплексного использования сырья: вовлечение в переработку сырья с низким процентным содержанием основного вещества, утилизация отходов самой химической промышленности и других отраслей, вовлечение в химическую переработку все большей массы разнообразного природного сырья, каким является нефть, газы, уголь, сланцы и др.

В производстве химических продуктов различают исходные вещества (сырье), промежуточные продукты (полупродукты) и готовые продукты. Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам: 1) по происхождению – минеральное, растительное и животное; 2) по запасам – невозобновляемое (руды, минералы, горючие ископаемые) и возобновляемое (вода, воздух, растительное сырье); 3) по химическому составу – неорганическое (руды, минералы) и органическое (нефть, уголь); 4) по агрегатному состоянию – твердое, жидкое и газообразное. Кроме того, сырье можно подразделить на первичное (минеральное, растительное, горючие ископаемые и др.) и вторичное (промышленные отходы), а также на природное и искусственное.

Использование вторичных материальных ресурсов экономит традиционное сырье и снижает загрязнение окружающей среды.

Рациональное и комплексное использование сырьевых ресурсов предусматривает наиболее полное извлечение из недр полезных ископаемых, максимально возможное извлечение всех ценных компонентов из добытого минерального сырья на всех стадиях его переработки, более полное использование отвалов горных пород и отходов обогатительных фабрик, тепловых электростанций, металлургических и химических производств и охрану окружающей среды.

На сырье, так же как и на готовую продукцию, существуют государственные стандарты, отраслевые, республиканские, стандарты предприятия. Химическая промышленность работает в соответствии со стандартами. Стандартизация защищает интересы потребителя, гарантирует определенное качество производимой продукции. С целью соблюдения соответствующих стандартов и норм охраны окружающей среды, с целью соблюдения регламента данного производства на предприятиях химической и других промышленности производится обязательный отбор проб.

Для повышения качества сырья и готовой продукции используют различные методы обогащения сырья. Обогащение сырья – совокупность физических и физико-химических методов обработки сырья для удаления ненужных компонентов и повышения содержания основного целевого компонента. Существуют следующие основные методы обогащения сырья: 1) гравитационный метод – разделение, основанное на разной скорости выпадения частиц разной плотности и крупности в потоке жидкости или газа под действием центробежной силы; 2) электромагнитный – разделение по магнитной проницаемости; 3) электростатический – разделение по электрической проводимости; 4) флотационный – разделение взвешенных в жидкости относительно мелких частиц друг от друга по их способности прилипать к вводимым в суспензию газовым пузырькам с последующим их всплытием на поверхность жидкости и образованием пены.

Жидкие растворы различных веществ концентрируют упариванием растворителя, вымораживанием, выделением примесей в осадок или в газовую фазу. Газовые смеси разделяют на компо-

ненты последовательной конденсацией газов при их сжатии и понижении температуры.

Обогащение сырья является одним из важнейших элементов энергосберегающей технологии.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В лабораторных условиях следует осуществить технический анализ сырья производства серной кислоты. Как известно из теории, сырьем для производства серной кислоты является сера, серный колчедан, серосодержащие отходы других производств. В соответствии с целью данной работы проводится технический анализ серы и серного колчедана.

4. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: аналитические весы, сушильный шкаф, песчаная баня, муфельная печь, эксикатор. Аналитические весы используют для взвешивания проб сырья с точностью до 0,0002 г; сушильный шкаф – для высушивания пробы сырья до постоянной массы; эксикатор – для охлаждения высушенной или прокаленной пробы; муфельная печь – для прокаливания пробы до постоянной массы. В работе применяются термометры, стаканы термостойкие (емкостью 300 мл), стеклянный бюкс с крышкой, фарфоровый тигель, часовое стекло, цилиндры емкостью 10 и 100 мл, стеклянные палочки, воронка, пробирки, плотный фильтр.

Реактивы: концентрированные растворы соляной и азотной кислот, хлорид бария (1 %-ный раствор).

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

5.1. Анализ пробы серы

5.1.1. Определение гигроскопической влаги

Содержание гигроскопической влаги серы (в массовых долях) определяется по потере массы пробы в результате сушки до постоянной массы. Для анализа используется 2 г серы, взвешенной на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. В предварительно высушенный до постоянной массы бюкс помещается приблизительно 2 г пробы серы. Бюкс с содержимым ставится в сушильный шкаф при температуре 70 °С (при этом крышка бюкса должна быть открыта) и сушится в течение одного часа. По истечении указанного времени бюкс извлекается из сушильного шкафа, закрывается крышкой и помещается в эксикатор. После охлаждения бюкс взвешивается и ставится в сушильный шкаф еще на 0,5 часа. Операции повторяются до постоянной массы.

5.1.2. Определение содержания золы

Для анализа используется 2 г серы. В предварительно прокаленный до постоянной массы низкий фарфоровый тигель, взвешенный на аналитических весах с точностью 0,0002 г, помещается 2 г серы, взвешенной на аналитических весах. Тигель аккуратно помещается в нераскаленную область муфельной печи, предварительно разогретой до температуры 700–800 °С. После сгорания серы тигель с помощью длинных щипцов продвигается в раскаленную область муфельной печи. Печь закрывается. Через 15 мин тигель аккуратно извлекается из печи и ставится в эксикатор для охлаждения. После охлаждения тигель взвешивается на аналитических весах.

5.2. Анализ пробы серного колчедана

Содержание серы и влаги в серном колчедане является основным показателем качества сырья. Природный серный колчедан содержит 40–47 % серы. Флотационный серный колчедан в

зависимости от сорта согласно ГОСТ 444–85 содержит 38–50 % серы и не более 3,8 % влаги.

5.2.1. Определение гигроскопической влаги

Определение гигроскопической влаги в серном колчедане определяется так же, как и в сере (см. п. 5.1.1), с тем отличием, что пробу серного колчедана сушат при температуре 100 °С.

5.2.2. Определение содержания серы

Гравиметрический метод определения общего содержания серы основан на переводе ее в растворимое состояние разложением серного колчедана смесью концентрированных азотной и соляной кислот («царской водкой»). При этом образуются сульфат-ионы, которые в дальнейшем осаждаются с помощью хлорида бария. Разложение пробы серного колчедана необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Для анализа используется 0,5–0,6 г измельченного анализируемого вещества, взвешенного с точностью до 0,0002 г. Колчедан помещается в термостойкий стакан емкостью 300 мл. К нему добавляется 15 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Стакан накрывается часовым стеклом и оставляется под тягой до прекращения выделения оксидов азота. Пока идет взаимодействие колчедана с «царской водкой», необходимо на песчаной бане нагреть до кипения 100 мл раствора хлорида бария. Стакан с растворенным колчеданом ставится на песчаную баню и в него при постоянном перемешивании приливается раствор хлорида бария. После осаждения сульфат-ионов песчаная баня отключается, а стакан с содержимым оставляется на песчаной бане еще 30 мин. По истечении указанного времени содержимое стакана отфильтровывается на беззольном фильтре. Фильтр с осадком переносится в предварительно прокаленный и взвешенный тигель и прокаливается в муфельной печи 20 мин. Тигель далее охлаждается в эксикаторе и взвешивается.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание влаги вычисляется по формуле

$$W^a = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m},$$

где m – масса пробы сырья до высушивания, г; m_1 – масса пробы сырья после высушивания, г.

Содержание золы рассчитывается по формуле

$$A^a = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m – масса технической серы, г; m_1 – масса прокалённого остатка, г.

Содержание серы в технической сере определяется расчетным путём как разность между 100 %-ным содержанием серы и содержанием примесей в пересчете на сухое вещество:

$$W^s = 100 - \frac{100 - W^a}{100} \cdot A^a,$$

где W^a – массовое содержание влаги, %; A^a – массовое содержание золы, %.

Содержание серы в серном колчедане рассчитывается по формуле

$$W^s = \frac{m_1 \cdot 0,1374 \cdot 100}{m},$$

где m_1 – масса осадка сульфата бария, г; m – масса колчедана, г; 0,1374 – масса колчедана, соответствующая 1 г сульфата бария, г.

Вычисления проводятся с точностью до второго знака после запятой.

7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Работа выполняется в соответствии с требованиями, изложенными в методических указаниях «Правила работы и техники безопасности в химических лабораториях».

Первая помощь при несчастных случаях:

- при попадании кислоты или щелочи на кожу обожженное место промыть не очень холодной водой, затем на пораженный участок наложить стерильную повязку;

- при попадании брызг кислоты или щелочи в глаза нужно в течение длительного времени промывать их большим количеством воды;

- при порезах убедиться в отсутствии осколков стекла в ране, затем смазать края раны йодом, наложить стерильную повязку.

Во всех случаях после оказания первой медицинской помощи направить пострадавшего в медпункт.

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 сливы;

- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;

- выполнить работу в описанной последовательности.

8. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Материалы работы должны быть оформлены в виде отчета в рабочем журнале с указанием фамилии студента, группы.

Отчет должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;

- цель работы;

- краткое изложение теоретических основ применяемого метода анализа;

- этапы работы и условия их выполнения;

- промежуточные и конечные расчёты;

- расчёт относительной ошибки определения;

- выводы о результатах проделанной работы.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое сырье, полупродукты и продукты?

2. По каким признакам и на какие виды классифицируется сырье?
3. Какие существуют основные методы обогащения сырья?
4. В чем состоит суть рационального и комплексного использования сырьевых ресурсов и каково его значение?
5. Какое значение имеет технический анализ сырья и контроль в производстве?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутепов, А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – Москва: Высшая школа, 2006. – 520 с.
2. Мухленов, И. П. Основы химической технологии: учеб. для студентов хим.-технол. спец. вузов/ И. П. Мухленов, А.З. Горштейн, Е. С. Тумаркина; под ред. И.П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш.шк., 1991. – 463 с.
3. Амелин, А. Г. Технология серной кислоты: учебник для вузов / А. Г. Амелин. – 2-е изд., перераб. – Москва: Химия, 1983. – 360 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

Сера присутствует во всех твердых топливах, причем содержание ее колеблется в широких пределах: от 0,3 до 70 %, а иногда и больше. Наибольшим содержанием серы характеризуются Волжские горючие сланцы.

В углях различных угольных бассейнов содержание серы неодинаково. В промышленности принята следующая группировка углей по сернистости (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Группировка углей по сернистости

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

В соответствии с приведенным выше разделением углей на группы в табл. 5.2 дана характеристика по сернистости углей различных бассейнов.

Таблица 5.2

Характеристика по сернистости углей различных бассейнов

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

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

$$S_t = S_o + S_{FeS_2} - S_{SO_4}, \quad (5.1)$$

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

В ископаемых углях сера находится в виде сульфатов, сульфидов, сераорганических соединений и в свободном виде. Поэтому общая сера в углях подразделяется на сульфидную, органическую, сульфатную и элементарную.

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

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

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

Все сернистые соединения, входящие в состав твердых горючих ископаемых, могут быть разделены на минеральные и органические. Минеральные сернистые соединения представляют собой сумму пиритной (FeS_2) и сульфатной ($FeSO_4$, $CaSO_4$) серы.

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

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

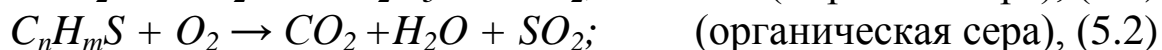
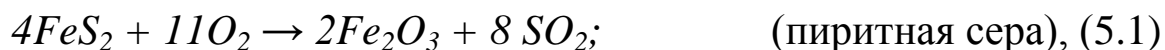
- из трех основных форм серы в каменных углях наименьшая доля принадлежит сульфатной сере (если угли не подвергались окислению);

- в углях невысокой сернистости преобладает органическая сера (чаще всего от 0,5 до 2 %);

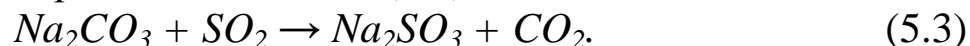
– в высокосернистых углях доминирует пиритная сера, причем с увеличением содержания общей серы наблюдается тенденция к возрастанию содержания органической серы (иногда до 5–6 %).

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

Определение серы по методу Эшка заключается в прокаливании угля со смесью, состоящей из одной части карбоната натрия и двух частей оксида магния (смесь Эшка). Во время прокаливания угля с этой смесью при взаимодействии с сернистым газом, полученным в результате реакций 5.1 и 5.2, образуются сернистые металлы:



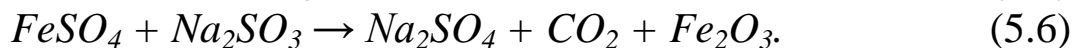
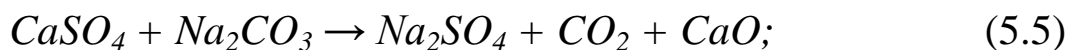
с углекислым натрием смеси Эшка (5.3)



При высокой температуре и наличии кислорода происходит дальнейшее окисление сульфитов в сульфаты натрия (5.4)



Сульфатная сера подвергается обменному взаимодействию с образованием сульфата натрия (5.5, 5.6)



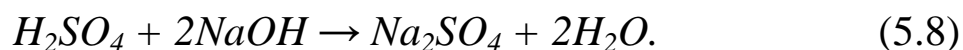
Таким образом, при прокаливании угля в смеси Эшка в присутствии кислорода сера переходит в растворимую форму в виде Na_2SO_4 . Дальнейшее количественное определение осаждением с помощью водорастворимой соли бария (например, $BaCl_2$) не представляет затруднений.

Ускоренный метод определения общей серы в углях используется при необходимости быстрой оценки ее содержания в угле и за-

ключается в сжигании навески угля в струе воздуха в трубчатой печи при 1150 ± 50 °С. Для диссоциации сульфатной серы к навеске добавляют оксид кремния (IV). При сжигании навески угля сернистые соединения окисляются с образованием диоксида серы, который на выходе из печи улавливается водой и окисляется пероксидом водорода до серной кислоты (5.7)



По количеству раствора едкого натра, израсходованного на титрование образовавшейся серной кислоты, вычисляют содержание серы в угле (5.8):



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

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

Содержание органической серы находят по разности

$$S_{org} = S_{об} - S_{суммарн} - S_{пир}. \quad (5.2)$$

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

3.1. Определение массовой доли общей серы по методу Эшка

3.1.1. Оборудование и реактивы

Оборудование:

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

Реактивы:

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

3.1.2. Порядок работы

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

Параллельно готовят холостую пробу в тигле со смесью Эшка.

Тигли с содержимым устанавливают в холодный муфель, затем в течение 1–1,5 ч разогревают до температуры $850 \pm 25^\circ\text{C}$ и прокаливают 1–1,5 ч. Содержимое тиглей после охлаждения разрыхляют палочкой, пересыпают в стаканы вместимостью 300 мл, прибавляют 100–150 мл горячей воды и смывают пристывшие к

стенкам тигля частички. Если в тигле или в стакане имеются несгоревшие частички угля черного цвета, всплывшие на поверхность раствора, то анализ повторяют.

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

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

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

Фильтры с осадком сульфата бария переносят в тигли, слегка уплотняют, а затем обугливают в муфельной печи, не допуская воспламенения фильтра. Тигли прокаливают в муфельной печи при 850 ± 25 °С в течение 30–40 мин, после чего их вынимают из муфеля, охлаждают сначала на воздухе 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Прокаливание повторяют до тех пор, пока разность в массе при двух последовательных взвешиваниях будет меньше 0,001 г, после чего вычисляют массу полученного сульфата бария m_1 .

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

3.1.3. Обработка результатов

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

$$S_t^a = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,1373 \cdot 100}{m}, \quad (5.3)$$

где m – навеска угля, г; m_1 – масса сульфата бария, полученного при анализе испытуемого угля, г; m_2 – масса сульфата бария, полученного при опыте без угля, г; $0,1373$ – коэффициент для пересчета массы сульфата бария на массу серы.

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

$$s_t^d = \frac{S_t^a}{100 - W^a} \cdot 100, \quad (5.4)$$

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

3.2. Определение содержания общей серы ускоренным методом

3.2.1. Оборудование и реактивы

Оборудование:

- установка, представленная на рис. 3.1;
- бюретка объемом 25 мл;
- промывалка;
- коническая колба объемом 300 мл;
- резиновая груша.

Реактивы:

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

3.2.2. Подготовка прибора

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

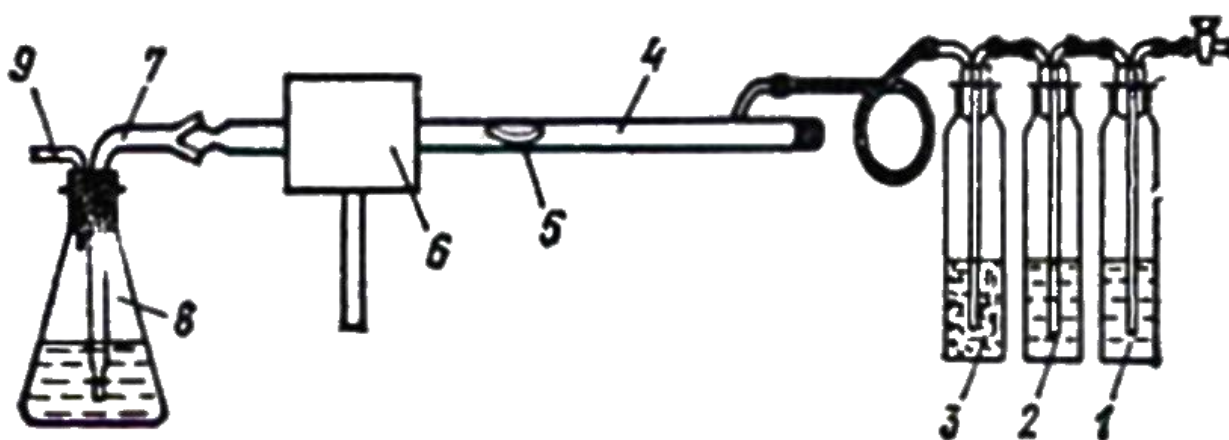


Рис. 1. Схема прибора для определения серы методом сжигания в трубке: 1 – склянка с раствором KMnO_4 ; 2 – склянка с 40 %-ным раствором NaOH ; 3 – склянка с ватой; 4 – кварцевая трубка; 5 – лодочка для навески; 6 – электропечь; 7 – соединительное кварцевое колено; 8 – абсорбер; 9 – трубка к вакуум-насосу

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

3.2.3. Порядок работы

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

3.2.4. Обработка результатов

Массовую долю серы $X(\%)$ рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0008 \cdot 100}{G} \quad (5.5)$$

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

4. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

При выполнении лабораторной работы применяется электрооборудование (муфельная печь, трубчатая электропечь, автотрансформатор, воздуходувка и т. д.), которое вызывает опасность поражения электрическим током, а также используются концентриро-

ванные кислоты (соляная, азотная) и пероксид водорода, которые могут вызвать химические ожоги различной тяжести. Поэтому перед включением установки необходимо убедиться в исправности электрооборудования, наличии заземления, целостности и исправности вилок, розеток, переключателей и т. д. При обнаружении какой-либо неисправности необходимо прекратить работу и сообщить об этом преподавателю.

Запрещается оставлять без присмотра работающие установки и включенные электронагревательные приборы.

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

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

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

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды серы в углях
2. Классификация углей и угольных бассейнов по содержанию серы.
3. Происхождение серы углей.

4. Превращение сернистых соединений при сжигании и термической переработке углей и кокса.

5. Способы обессеривания углей и кокса.

7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко, Н.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых. – Киев: Вища школа, 1980. – 255 с.

2. Аронов, С.Г. Химия твердых горючих ископаемых / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. – 371 с.

3. Камнева, А.И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых: учебник для вузов / А.И. Камнева, В. В. Платонов. – Москва: Химия, 1990. – 287 с.

4. Гюльмалиев, А. М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей. – Москва: Трек, 2007. – 149 с.

5. Арцер, А. С. Угли Кузбасса: Происхождение, качество, использование. Кн. 2 / А. С. Арцев, С. И. Протасов; КузГТУ. – Кемерово, 1999. – 168 с.

8. 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.

Домашнее задание Дз1 – самостоятельное изучение правил работы, техники безопасности и противопожарной безопасности при работе в химических лабораториях. Классификация углей, их состав, свойства. Положение с углеродсодержащим сырьем для энер-

готехнологических процессов, свойства и состав углеродсодержащего топлива, подготовка его к переработке. Требования к качеству углеродсодержащему сырью.

Домашнее задание Дз2 – самостоятельное изучение вопросов: методы технического анализа углей, термины и определения, зольность, определение влаги. Подготовка к лабораторной работе № 1 и оформление отчета.

Домашнее задание Дз3 – самостоятельное изучение вопросов: виды вязкости; влияние температуры и давления на вязкость жидкости; методы определения вязкости. Подготовка к лабораторной работе № 2 и оформление отчета.

Домашнее задание Дз4 – самостоятельное изучение вопросов: методы определения серы в углях; влияние серы на качество продуктов пиролиза твердого топлива; методы очистки продуктов коксования от серосодержащих соединений.

Домашнее задание Дз5 – самостоятельное изучение вопросов: окисление углей при хранении и влияние окисления на свойства углей; механизмы окисления и самовозгорания углей; методы оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию, их сравнительная характеристика.

Домашнее задание Дз6 – самостоятельное изучение вопросов: состав к/усмолы; продукты переработки; сущность процесса получения к/у пека, область его применения.

Домашнее задание Дз7 – самостоятельное изучение вопросов: методы получения сульфата аммония; физико-химические свойства сульфата аммония; определение качества товарного сульфата аммония; область применения сульфата аммония; факторы влияющие на качество сульфата аммония.

Домашнее задание Дз8 – самостоятельное изучение вопросов: товарные продукты из сырого бензола, качество и область их применения; по каким показателям оценивается качество бензольных углеводородов, методы их определения; какие существуют сорта бензола, их отличие; какие примеси находятся в товарном бензоле.

Подготовка к лабораторным работам и оформление отчетов

Подготовка к лабораторной работе и оформление отчета Л_{зп} производится для проведения текущего контроля знаний ТК по выполненной лабораторной работе после 4, 8, 12 и 16 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 Тразработаны контрольные вопросы.

Текущий опрос Т₁

1. Углеродсодержащие материалы.
2. Классификация углей.
3. Стандартные методы отбора проб углеродсодержащего сырья.
4. Организация контроля лабораторных исследований.
5. Отбор проб из потока.
6. Отбор проб из транспортных сосудов.

Текущий опрос Т₂

1. Методы механических испытаний твердого топлива.
2. Гранулометрический состав твердого топлива.
3. Методы фракционного анализа.
4. Методы технического анализа углей.
5. Определение зольности углей.
6. Методы определения влаги углеродсодержащего сырья.

Текущий опрос Т₃

1. Формы выражения результатов анализов.
2. Классификация и характеристика показателей качества кокса.

3. Определение оптимизированных значений стандартизируемых показателей.
4. Зависимость качества товарного продукта от качества сырья в углехимии.
5. Определение летучих веществ в твердом топливе и их значимость.
6. Определение качества бензольных углеводородов.

Текущий опрос Т₄

1. Качественные показатели для продуктов из каменноугольной смолы.
2. Анализ надсмольной воды высокотемпературного коксования.
3. Анализ продуктов полукоксования углей.
4. Качественные показатели аммиачной воды и сульфата аммония.
5. Качественные показатели углей для процесса коксования.
6. Сера – показатель качества товарной продукции из угля.
7. Нормативные документы оценки качества продуктов углехимии.

Отчет по лабораторной работе

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

Контрольные вопросы к лабораторным работам

Лабораторная работа № 1 «Технический анализ сырья».

Контрольные вопросы

1. Что такое сырье, полупродукты и продукты?
2. По каким признакам и на какие виды классифицируется сырье?
3. Какие существуют основные методы обогащения сырья?

4. В чем состоит суть рационального и комплексного использования сырьевых ресурсов и его значение?

5. Значение контроля и технического анализа сырья на производстве.

Лабораторная работа № 2 «Определение содержания серы в углях».

Контрольные вопросы

1. В какой форме сера присутствует в углях?
2. Методы определения серы в углях.
3. Влияние серы на качество продуктов пиролиза твердого топлива.
4. Методы очистки продуктов коксования от серосодержащих соединений.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Углеродсодержащие материалы.
2. Классификация углей.
3. Стандартные методы отбора проб углеродсодержащего сырья.
4. Организация контроля лабораторных исследований.
5. Отбор проб из потока.
6. Отбор проб из транспортных сосудов.
7. Методы механических испытаний твердого топлива.
8. Гранулометрический состав твердого топлива.
9. Методы фракционного анализа.
10. Методы технического анализа углей
11. Определение зольности углей.
12. Методы определения влаги углеродсодержащего сырья.
13. Формы выражения результатов анализов.
14. Классификация и характеристика показателей качества кокса.
15. Определение оптимизированных значений стандартизируемых показателей.
16. Зависимость качества товарного продукта от качества сырья в углехимии.

17. Определение летучих веществ в твердом топливе и их значимость.
18. Определение качества бензольных углеводородов.
19. Качественные показатели для продуктов из каменноугольной смолы.
20. Анализ надсмольной воды высокотемпературного коксования.
21. Анализ продуктов полукоксования углей.
22. Качественные показатели аммиачной воды и сульфата аммония.
23. Качественные показатели углей для процесса коксования.
24. Сера – показатель качества товарной продукции из угля.
25. Нормативные документы оценки качества продуктов углехимии

СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Школлер, М. Б. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив [Текст]: монография [для магистров, аспирантов] / М. Б. Школлер, С. Н. Дьяков, С. П. Субботин. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2012. – 287 с.
2. Авдохин, В. М. Обогащение углей [Текст] Т. 1. Процессы и машины: учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки «Горное дело», [а также для бакалавров, специалистов, магистров, аспирантов] / В. М. Авдохин. – Москва: Горная книга, 2012. – 424 с. – Доступна электронная версия:
<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=229021>
3. Авдохин, В. М. Обогащение углей [Текст] Т. 2. Технологии: учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки «Горное дело», [а также для бакалавров, специалистов, магистров, аспирантов] / В. М. Авдохин. – Москва: Горная книга, 2012. – 475 с. – Доступна электронная версия:
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=229022

4. Авдохин, В. М. Обогащение углей: учебник. В 2 т. Т. 2. Технологии. – Москва: Горная книга, 2012. – 475 с. – Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=229022. – Загл. с экрана.

Дополнительная литература

1. Геология и геохимия горючих ископаемых [Текст] Ч. 2. Твердые горючие ископаемые: учебник для студентов, обучающихся по направлению подготовки 020700 «Геология» / М. В. Голицын [и др.]; подред. В. И. Вялова; МГУ им. М. В. Ломоносова, Геол. фак. – Москва: Книжный дом Университет, 2012. – 236 с.

2. Катылымов, А. В. Переработка твердого топлива [Текст]: учебное пособие для вузов / А. В. Катылымов, А. И. Кобыков; Моск. гос. ун-т инж. экологии. – Москва, 2003. – 248 с.

3. Новые подходы к стандартизации методов оценки качества углей в системе технического регулирования [Текст]: каталог-справочник / Г. С. Головин [и др.]; под общ. ред. В. М. Щадова; Федер. агентство по энергетике. – Москва, 2007. – 288 с.

4. Белосельский, Б. С. Технология топлива и энергетических масел [Текст]: учебник для вузов / Б. С. Белосельский. – Москва: Издательство МЭИ, 2005. – 348 с.

5. Мирошин, И. В. Метрология, стандартизация, сертификация [Текст]: учебное пособие по курсу [для студентов специальностей 130403 «Открытые горные работы», 130404 «Подземная разработка месторождений полезных ископаемых» и 150402 «Горные машины и оборудование» всех форм обучения] / И. В. Мирошин; ГОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т». – Кемерово, 2010. – 132 с. – Доступна электронная версия:

<http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90450&type=utchposob:common>

6. Иголинская, Н. М. Метрология, стандартизация, сертификация [Электронный ресурс]: учебное пособие [для студентов вузов, аспирантов] / Н. М. Иголинская; ГОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т». – Кемерово, 2006. – 98 с. Доступна электронная версия: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90300&type=utchposob:common>

7. Соболева, Е. В. Химия горючих ископаемых [Текст]: [учебник для студентов вузов, магистрантов, аспирантов, обучающихся по направлению 020300 «Геология» и по специальности

020305«Геология и геохимия горючих ископаемых»] / Е. В. Соболева,

А. Н. Гусева. – Москва: Издательство МГУ, 2010. – 312 с.

8. Камнева, А. И. Химия горючих ископаемых [Текст]: учебное пособие для студентов химико-технологических вузов / А. И. Камнева. – Москва: Химия, 1974. – 270 с.

9. Воробьев, Б. М. Уголь мира. Т. 1. Глобальный аспект [Электронный ресурс]. – Москва: Горная книга, 2007. – 296 с. –

Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=99712. – Загл. с экрана.