

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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВА

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

Кошелев Е. А. – кандидат химических 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

Теоретические основы химической технологии топлива: методические материалы [Электронный ресурс] для обучающихся направления подготовки 18.03.01 Химическая технология, профиль Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, всех форм обучения / сост.: А. В. Неведров, Е. В. Васильева; КузГТУ. – Кемерово, 2019.

Содержит основные теоретические положения дисциплины, основные методы аналитического контроля качества твердых топлив и углеродсодержащих отходов угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий. 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

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

СОДЕРЖАНИЕ

7 семестр

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В УГЛЯХ	7
1. Цель работы	7
2. Теоретические положения	7
3. Оборудование и реактивы	9
4. Порядок выполнения работы	9
5. Обработка результатов	10
6. Требования к отчету	10
7. Правила техники безопасности	10
8. Контрольные вопросы	11
Список рекомендуемой литературы	11

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ	11
1. Цель работы	11
2. Теоретические положения	11
3. Содержание работы	14
4. Правила техники безопасности	17
5. Требования к отчету	17
6. Контрольные вопросы	18
Список рекомендуемой литературы	18

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕЙ	19
1. Цель работы	19
2. Теоретические положения	19
3. Содержание работы	29
4. Порядок выполнения работы	30
5. Правила техники безопасности	37
6. Требования к отчету	37
7. Контрольные вопросы	39
Список рекомендуемой литературы	39

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТРЕЩИНОВАТОСТИ КОКСА	40
1. Цель работы и теоретические положения	40
2. Порядок выполнения работы	40
3. Правила техники безопасности	42
4. Требования к отчету	42
5. Контрольные вопросы	43

Список рекомендуемой литературы	43
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5	
ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ УГЛЕЙ	43
1. Цель работы	43
2. Теоретические положения	44
3. Содержание работы	44
4. Описание оборудования	44
5. Порядок выполнения работы	46
6. Обработка результатов	48
7. Правила техники безопасности	51
8. Требования к отчету	52
9. Контрольные вопросы	52
Список рекомендуемой литературы	52
8 семестр	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В КОКСЕ	54
1. Цель работы	54
2. Теоретические положения	54
3. Содержание работы	55
4. Порядок выполнения работы	55
5. Правила техники безопасности	57
6. Требования к отчету	58
7. Контрольные вопросы	58
Список рекомендуемой литературы	58
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ	58
1. Цель работы	58
2. Теоретические положения	59
3. Порядок выполнения работы	63
4. Обработка результатов	66
5. Правила техники безопасности	67
6. Требования к отчету	67
7. Контрольные вопросы	68
Список рекомендуемой литературы	69
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ	69
1. Цель работы	69
2. Теоретические положения	69
3. Описание установки	78

4. Реактивы, оборудование и материалы	79
5. Подготовка к испытанию	79
6. Проведение испытания	82
7. Обработка результатов	84
8. Правила техники безопасности	89
9. Требования к отчету	89
10. Контрольные вопросы	90
Список рекомендуемой литературы	90
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9	
ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКО-	
ПАЕМЫХ	91
1. Цель работы	91
2. Теоретические положения	91
3. Содержание работы	95
4. Описание оборудования	95
5. Порядок выполнения работы	100
6. Обработка результатов	102
7. Правила техники безопасности	104
8. Требования к отчету	105
9. Контрольные вопросы	105
Список рекомендуемой литературы	105
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10	
ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ	106
1. Цель работы	106
2. Теоретические положения	106
3. Оборудование и материалы	109
4. Порядок выполнения работы	109
5. Правила техники безопасности	111
6. Требования к отчету	111
7. Контрольные вопросы	112
Список рекомендуемой литературы	112
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ КОКСА	112
1. Цель работы	112
2. Теоретические положения	113
3. Оборудование и реактивы	114
4. Порядок выполнения работы	115
5. Правила техники безопасности	117
6. Требования к отчету	118
7. Контрольные вопросы	118
Список рекомендуемой литературы	118

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ	119
ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ	119
ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ	121
Письменный опрос	121
Отчет по лабораторной работе	123
Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ	123
ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ (7 семестр)	126
ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (8 семестр)	127
СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	128
Основная литература	128
Дополнительная литература	128

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В УГЛЯХ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является получение студентами практических навыков выполнения анализа содержания влаги различных видов твердых горючих ископаемых и закрепление теоретических знаний, полученных при изучении дисциплины «Теоретические основы химической технологии топлива».

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

Вода в угле может находиться в различных состояниях:

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

В зависимости от форм нахождения влаги, характера исходной пробы, степени ее подсушки, способа определения различают по ГОСТ 17070 «Угли. Термины и определения» следующие виды влаги:

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

Пластовая влага – общая влага угля в пласте при его естественном залегании. Обычно пласты угля содержат воду в гораздо большем количестве, чем это свойственно природе угля.

Поэтому количество пластовой влаги в общем случае не является характерным для угля показателем.

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

Свободная ($W^{\text{своб}}$) влага удаляется стеканием. Кусок угля, добытый из пласта, теряет на воздухе влагу, находящуюся на внешней поверхности куска, так называемую влагу смачивания или свобод-

ную влагу. Этот вид влаги вызывает смерзание угля, уменьшает его сыпучесть и затрудняет размол. Свободную влагу определяют как разность между общей влагой и максимальной влагоемкостью.

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

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

Аналитическая влага W^a – количество влаги в пробе угля, доведенной до воздушно-сухого состояния в условиях той или иной лаборатории. Этот вид влаги, определяемый по ГОСТ Р 52911-2013, не является постоянным и используют его лишь с целью выполнения пересчетов результатов анализа.

Гигроскопическая влага $W^{ги}$ – адсорбированная углем вода, которая сохраняется в высушенном до воздушно-сухого равновесного состояния угле при определенной температуре (20 ± 5 °C) и влажности (60 ± 2 %), определяется по ГОСТ 8719-90. В отличие от аналитической, гигроскопическая влага – устойчивая характеристика угля, отражающая ее пористую структуру, гидрофильные свойства органических и минеральных компонентов. В ряду метаморфизма эти свойства закономерно изменяются, что обуславливает и соответствующий характер изменения гигроскопической влаги: от бурых к каменным углям ее количество уменьшается, а затем в области тощих углей и антрацитов повышается за счет роста пористости.

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

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

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

Среди всех видов влаги важное значение с точки зрения классификации углей, характеристики стадии метаморфизма, а также их

окисленности имеет влага гигроскопическая $W^{\text{ги}}$ и максимальная влагоемкость $W_{\text{мах}}$.

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

В углях окисленных пластов содержание влаги выше, чем в углях восстановленного типа, за счет повышенного содержания групп кислого характера. Влажность твердых горючих ископаемых (ТГИ) имеет большое практическое значение. Отрицательное влияние влаги в большинстве технологических процессов вызывает необходимость разрабатывать различные методы и создавать аппараты для сушки ТГИ в промышленных условиях.

3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, термометр с пределом измерения температуры от 0 до 160 °С и ценой деления шкалы 1 °С, весы аналитические, эксикатор с гранулированным хлоридом кальция, стеклянные стаканчики с крышками или алюминиевые бюксы, щипцы тигельные.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В предварительно высушенные и взвешенные с крышкой бюксы помещают $10 \pm 1,0$ г исследуемого угля крупностью не более 3 мм. Открытые бюксы с навеской угля помещают в предварительно нагретый до 160 ± 5 °С сушильный шкаф. Бурые угли сушат 30 мин, антрациты – 20 мин, а каменные угли, горючие сланцы и продукты мокрого обогащения – 15 мин. Затем бюксы с углем достают из сушильного шкафа закрывают крышками, охлаждают

5 мин на воздухе, помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры, после чего взвешивают. Контрольные просушивания не проводят.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет рабочей влажности пробы угля (W_t^r , %) производится по формуле (1.1):

$$W_t^r = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \%, \quad (1.1)$$

где a – масса навески пробы угля, г; b – масса высушенного угля, г.

Результаты рассчитывают с точностью до 0,1 %.

Допустимые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать:

- при массовой доле влаги до 10 %–0,3 %.
- при массовой доле влаги свыше 10 %–3 % относительно среднего значения.

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, выводы по ним.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При определении влажности углей используется сушильный шкаф, который является опасным с точки зрения поражения электрическим током и получения травматических ожогов. Поэтому при выполнении анализа необходимо следить за исправностью заземле-

ния, вилок, розеток, соединительных проводов, выключателей. При обнаружении какой-либо неисправности электрооборудования необходимо немедленно его обесточить и сообщить преподавателю или лаборанту об обнаруженных недостатках.

При установке и удалении бьюков из сушильного шкафа необходимо использовать специальные тигельные щипцы.

Запрещается применять для этой цели полотенца, тряпки, бумагу или тем более брать голыми руками горячие бьюксы

8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды влаги в углях.
2. Методы определения влаги в углях.
3. Необходимость определения влажности углей.
4. Влияние технологий добычи и обогащения на влажность углей.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко, Н. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – 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. Арцер А. С. Угли Кузбасса: Происхождение, качество, использование. Кн. 2 / А. С. Арцев, С. И. Протасов. – Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т, 1999. – 168 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

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

$$P_0 = \frac{d_r^d - d_a^r}{d_r^d} \quad (2.1)$$

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 ~0,015 см³/г и эффективными радиусами более 100–200 нм. Удельная поверхность макропор равна 0,5–2 м²/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.

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 раз-

нороднопористые; 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 газовыделения 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 0,1–0,2 см³/г, для средних стадий метаморфизма – около 0,05 см³/г и в области антрацитов вновь повышается до 0,1 см³/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. СОДЕРЖАНИЕ 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.

3.2.1. 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

$$\alpha = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1}, \quad (2.2)$$

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 объемом 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 в $\text{см}^3/\text{г}$ вычисляют по формуле

$$V_{\Sigma} = \frac{(G_1 - G)}{G_1 \cdot \rho}, \quad (2.3)$$

где G – масса сухого угля, г; G_1 – масса влажного угля, г; ρ – плотность воды, $\text{г}/\text{см}^3$. Плотность воды принимают равной $1 \text{ г}/\text{см}^3$.

3.3. Определение адсорбционной активности углей по йоду

3.3.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: 0,1 н раствор I_2 в KI ; 0,1 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,5 % раствор крахмала, уголь различных марок фракции $< 0,2 \text{ мм}$.

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 тит-

рования 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

$$A = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot V_3}{V_1 \cdot m}, \quad (2.4)$$

где V_1 – объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование пробы с углем, мл; V_2 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1н 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 емкость.

Работать с органическими жидкостями следует в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией. Эксикаторы с легковоспламе-

няющимися 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 статическую 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. – Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т, 1999. – 168 с.
2. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

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

4. Аронов, С. Г. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л. Л. 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. – Москва: Недра, 1983. – 301 с.

7. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный, дробленый. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 1993. – 11 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕЙ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является получение студентами практических навыков выполнения технического анализа различных видов твердых горючих ископаемых и закрепление теоретических знаний, полученных при изучении дисциплины «Химия природных энергоносителей».

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

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

Вода в угле может находиться в различных состояниях:

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

В зависимости от форм нахождения влаги, характера исходной пробы, степени ее подсушки, способа определения различают по ГОСТ 17070 «Угли. Термины и определения» следующие виды влаги:

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

Пластовая влага – общая влага угля в пласте при его естественном залегании. Обычно пласты угля содержат воду в гораздо большем количестве, чем это свойственно природе угля.

Поэтому количество пластовой влаги в общем случае не является характерным для угля показателем.

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

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

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

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

Аналитическая влага W^a – количество влаги в пробе угля, доведенной до воздушно-сухого состояния в условиях той или иной лаборатории. Этот вид влаги, определяемый по ГОСТ Р 52911-2013, не является постоянным и используют его лишь с целью выполнения пересчетов результатов анализа.

Гигроскопическая влага $W^{\text{ги}}$ – адсорбированная углем вода, которая сохраняется в высушенном до воздушно-сухого равновесного состояния угле при определенной температуре (20 ± 5 °С) и влажности (60 ± 2 %), определяется по ГОСТ 8719-90. В отличие от аналитической, гигроскопическая влага – устойчивая характеристика угля, отражающая ее пористую структуру, гидрофильные свойства органических и минеральных компонентов. В ряду метаморфизма эти свойства закономерно изменяются, что обуславливает и соответствующий характер изменения гигроскопической влаги: от бурых к каменным углям ее количество уменьшается, а затем в области тощих углей и антрацитов повышается за счет роста пористости.

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

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

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

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

Понятие «влагосодержание» угля объединяет влагу различных видов. Уголь пронизан трещинами, а также всевозможными порами: открытыми и закрытыми. Молекулы воды сорбируются на внешней и внутренней поверхности угля. Различают наиболее прочно удерживаемый молекулярный слой и последующие слои молекул воды, связь которых с поверхностью угля ослабевает. Эта адсорбционной связанная вода образует пленку на внешней и внутренней поверхности угля, на стенках пор и трещин. Уголь в пластах насыщается водой в течение всего процесса углефикации, поэтому в куске свежедобытого угля имеются не только открытые, но и за-

крытые поры (не сообщающиеся с внешней средой) заполнены водой. Влага закрытых пор удаляется только после измельчения угля.

В углях окисленных пластов содержание влаги выше, чем в углях восстановленного типа, за счет повышенного содержания групп кислого характера. Влажность твердых горючих ископаемых (ТГИ) имеет большое практическое значение. Отрицательное влияние влаги в большинстве технологических процессов вызывает необходимость разрабатывать различные методы и создавать аппараты для сушки ТГИ в промышленных условиях.

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

- газы – окклюдированные, адсорбированные, неконденсирующиеся продукты разложения органических и минеральных веществ углей;

- жидкие в парообразном состоянии продукты, маслянистые продукты разложения органической массы твердых горючих ископаемых.

Выход летучих веществ из каменных углей определяют согласно ГОСТ Р 55660-2013 нагревом его в течение 7 мин в количестве 1 г угля в фарфоровом тигле с крышкой, помещенном в муфельную печь, нагретую до температуры 850 ± 25 °С. Выход летучих веществ приводится на сухое состояние угля (V^d) или пересчитывается на сухую беззольную массу (V^{daf}) по результатам определения в аналитической пробе (V^a) по следующим формулам:

$$V^d = V^a \cdot 100 / (100 - W^a); \quad (3.1)$$

$$V^{daf} = V^a \cdot 100 / (100 - (W^a + A^a)). \quad (3.2)$$

Влияние степени метаморфизма. Общий выход летучих веществ и их состав зависит от природы твердых горючих ископаемых и степени их химической зрелости. Так, торф имеет выход летучих веществ ~ 70 % на сухую беззольную массу, бурые угли – 45–55 %, каменные угли – 10–45 %, антрациты – 2–10 %. То есть выход летучих веществ уменьшается с увеличением химической зрелости углей. Величина выхода летучих веществ зависит от термостабильности углей и используется для подразделения их на стадии химической зрелости, соответствующие разным маркам камен-

ных углей. Для них установлены следующие пределы изменения показателя выхода летучих веществ:

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

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

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

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

Выход летучих веществ из минеральных примесей углей колеблется в пределах 8–12 %. Между количеством минеральных примесей (M) и зольностью угля существует следующая зависимость:

$$M = 1,1 \cdot A^d. \quad (3.3)$$

Исходя из этих данных получена формула, позволяющая оценить выход летучих веществ из органической массы угля V_o путем введения поправки в выход летучих веществ на горючую массу V^{daf} :

$$V_o = \frac{V^{daf}(100 - A^d) - 10 \cdot A^d}{100 - 1,1 \cdot A^d}. \quad (3.4)$$

Анализ этой формулы показывает, что разность по зольности в 10 % обусловит расхождение между показателями V^{daf} и V_o , близкое к 1 %. Хотя разница, на первый взгляд, небольшая, но если такие искаженные данные использовались в ГОСТ 25543-2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам», то можно получить неверную оценку марки угля.

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

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

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

$$V_{ск} = \frac{V_o}{0,01 \cdot СК + С(1 - 0,01СК)}. \quad (3.5)$$

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

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

Влияние степени восстановленности. С повышением степени восстановленности угля увеличивается выход летучих веществ пропорционально показателю степени восстановленности. Если учесть, что для углей Кузбасса показатель степени восстановленности колеблется в пределах от 0,97 до 1,15 ед., то разница между выходом летучих веществ для менее и более восстановленных углей составит 2–5 %.

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

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

Спекаемость петрографических ингредиентов углей можно охарактеризовать по виду тигельных остатков следующим образом: фюзеновые вещества образуют совершенно *неспекшийся* коксовый остаток; витреновые вещества образуют хорошо спекшийся коро-

лек, особенно из углей средней стадии метаморфизма; экзиниты (липтиниты) всегда образуют спекшиеся, сплавленные остатки.

Минеральные компоненты и зольность углей. Горючие ископаемые содержат различные минеральные примеси, которые при термических превращениях образуют твердый остаток – золу. *Минеральная масса угля – это масса химических соединений неорганических элементов, входящих в состав угля.* В состав минеральных веществ входят практически все элементы таблицы Д. И. Менделеева. Содержание и состав этих элементов изменяется в широких пределах. Поэтому их разделяют на два класса:

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

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

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

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

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

Все минеральные вещества в углях принято разделять на следующие группы:

- 1) глинистые минералы (иллит, монтморрилонит, каолинит);
- 2) сульфиды (пирит FeS_2 , марказит, мельниковит, халькопирит CuFeS_2);
- 3) карбонаты (кальцит, анкерит, сидерит FeCO_3 , доломит CaMgCO_3);
- 4) сульфаты, встречаются в углях редко (CaSO_4 , барит BaSO_4);
- 5) фосфаты – сложные соли типа апатита, фосфорита;
- 6) оксиды и гидроксиды (гепатит Fe_3O_4 , кварц SiO_2 , магнетит, лимонит и др.);

- 7) силикаты (циркон, ортоклаз, хлорит, биотит);
- 8) другие соли (галит, NaCl, гипс, бишофит, кизерит и др.).

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

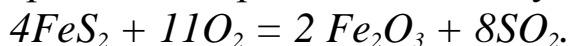
Всоответствии с происхождением минеральных примесей их классифицируют на 4 группы:

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

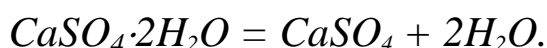
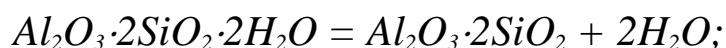
При сгорании органическая масса топлива превращается в СО и СО₂, а минеральные вещества претерпевают ряд сложных изменений, которые в большинстве случаев связаны с изменением массы. Карбонаты при нагревании выше 900 °С полностью разлагаются с выделением двуокиси углерода



Пирит, нагреваемый при избытке воздуха, сгорает

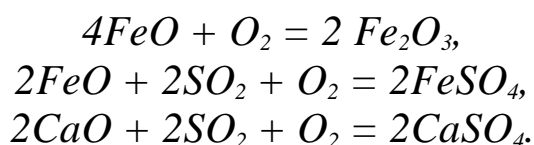


Глинистые вещества, силикаты и гипс теряют кристаллизационную воду



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

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



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

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

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

$$A^d = \frac{A^a \cdot 100}{100 - W^a} . \quad (3.6)$$

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

- *внутреннюю*, связанную с содержанием в первичном материале золообразующих элементов (в основном щелочных металлов);

- *внешнюю первичную*, обусловленную накоплением в торфянике растворимых солей из подстилающей почвы, внесением минеральных примесей грунтовыми водами и ветром;

- *внешнюю вторичную*, обусловленную проникновением минеральных веществ в пласты органических накоплений при погружении торфяника в недра земли и на дальнейших стадиях их генезиса;

- *случайную*, связанную с добычей твердых горючих ископаемых, особенно в условиях применения механизации, за счет вовлечения в товарный продукт боковой породы из кровли, почвы и природных прослоек.

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

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

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

Для уменьшения содержания минеральных примесей в углях их подвергают обогащению различными методами: гравитационным, флотационным, используют масляную агломерацию, а также путем обеззоливания химическими реагентами. В результате получают угольный концентрат, промежуточный продукт и отходы,

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

Примерный химический состав золы углей Кузбасса разного химического возраста представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Примерный химический состав золы углей Кузбасса

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

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

С увеличением в составе золы углей содержания кислотных оксидов кремния и алюминия возрастает и температура ее плавления. Щелочные оксиды кальция, магния и железа, наоборот, уменьшают температуру плавления. То есть чем выше значение соотношения (3.7), тем быстрее плавится зола.

$$K_{пл} = (SiO_2 + Al_2O_3)/(FeO + Fe_2O_3 + CaO + MgO). \quad (3.7)$$

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

4.1. Определение влажности угля прямым методом

4.1.1. Описание оборудования

Анализ угля производится в приборе Дина и Старка (рис. 3.1), который состоит из круглодонной колбы 1 емкостью 500 мл, обратного холодильника 2 и градуированного приемника 3. Для нагрева колбы используется песочная баня или колбонагреватель с закрытой спиралью.

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

4.1.2. Порядок работы

Для определения влажности торфа и бурых углей в колбу прибора Дина и Старка (рис. 3.1) помещают навеску топлива массой 10 г и заливают 50 мл ксилола или толуола, а в приемник наливают 1–2 мл насыщенного раствора поваренной соли. Для каменных углей навеску топлива повышают до 50 г. Колбу соединяют с приемником и обратным холодильником, включают подачу воды в холодильник и нагревают колбу на песочной бане или колбонагревателе до интенсивного кипения. Пары ксилола вместе с парами воды поступают в обратный холодильник, конденсируются и стекают в приемник. Вода, имеющая большую плотность, собирается в нижней части приемника, а избыток ксилола стекает в колбу. Смесь в колбе кипятят до тех пор, пока конденсирующийся в холодильнике ксилол не станет прозрачным, а объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Если на стенках трубки холодильника задерживаются капли воды, то их переводят в приемник конденсирующимся ксилолом путем увеличения интенсивности кипения содержимого колбы. После полного охлаждения жидкости в приемнике количество воды в топливе по объему нижнего водного слоя за вычетом налитого раствора хлорида натрия. Отсчет производят с точностью до 0,2 мл.

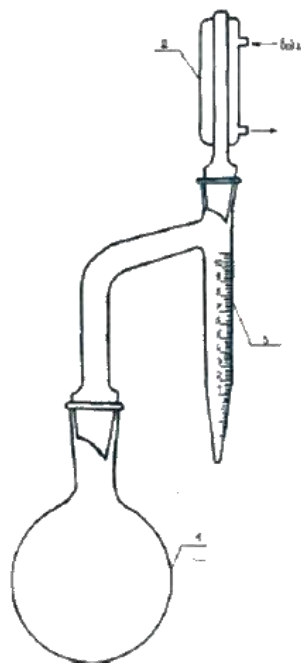


Рис. 3.1. Прибор Дина и Старка

4.1.3. Обработка результатов

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

$$W^a = (b/a) \cdot 100, \quad (3.8)$$

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

4.2. Определение влажности угля косвенным методом

4.2.1. Описание оборудования

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

4.2.2. Порядок работы

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

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

4.2.3. Обработка результатов

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

$$W^a = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \%, \quad (3.9)$$

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

Результаты рассчитывают с точностью до 0,01 %.

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

4.3. Определение зольности углей методом медленного озоления

4.3.1. Описание оборудования

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

4.3.2. Порядок работы

Зольность углей определяют в муфельной печи с устойчивой температурой нагревания 800 ± 25 °С. Озоление производится в фарфоровых лодочках размером 25×3 или 36×47 мм. Фарфоровые лодочки должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы и храниться в эксикаторах. Перед взятием навесок углей масса лодочек проверяется. Зольность определяют в пробе угля аналитического измельчения.

Пробу угля тщательно перемешивают в банке и в 2 предварительно взвешенные лодочки отбирают навески по $1 \pm 0,1$ г на разной глубине в двух-трех местах. Затем лодочки устанавливают на подставку и помещают в холодную или нагретую до температуры не более 300 °С муфельную печь. Лодочки устанавливают так, чтобы они находились в зоне устойчивой температуры (эту зону предварительно определяют при полном накале муфеля). Закрывают дверцу муфельной печи и нагревают ее до температуры 800 ± 25 °С в течение 1–1,5 ч. При этой температуре навески прокаливают в тече-

ние 1 ч. После этого, лодочки с золой вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала на воздухе в течение 5 мин, а затем до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Затем производят контрольные получасовые прокаливания до тех пор, пока убыль массы не составит менее 0,001 г. Тогда испытание заканчивают и для расчета принимают результаты последнего взвешивания. В случае увеличения массы зольного остатка для расчета принимают результаты предпоследнего взвешивания.

4.3.3. Обработка результатов

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

$$A^a = (b/a) \cdot 100 \%, \quad (3.10)$$

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

Пересчет зольности на сухую массу угля (A^d , %) производят по формуле (1.11):

$$A^d = \frac{A^a}{100 - W^a} \cdot 100 \%, \quad (3.11)$$

где W^a – содержание влаги в испытуемой аналитической пробе, %.

Вычисление зольности угля, а также пересчет результатов на сухую массу угля производят с точностью до 0,01 %. Окончательные результаты округляют до десятых долей.

Зольность угля в каждой пробе определяют параллельно в двух навесках. При получении результатов с большим расхождением производят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов (в пределах допустимых расхождений). Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями зольности A^a для одной и той же аналитической пробы угля не должны превышать, %: для угля с зольностью до 12 % – 0,2; для угля с зольностью от 12 до 25 % – 0,3; для угля с зольностью свыше 25 % – 0,5.

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

4.4. Определение зольности углей методом быстрого озоления

4.4.1. Описание оборудования

При быстром озолении используется то же оборудование и материалы, что и при определении зольности методом медленного озоления (п. 4.3.1).

4.4.2. Порядок работы

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

4.4.3. Обработка результатов

Расчет зольности производится по методике, описанной в п. 4.3.3.

4.5. Определение выхода летучих веществ

4.5.1. Описание оборудования

При проведении анализа используются оборудование и материалы, перечисленные в п. 4.3.1, только вместо лодочек используют фарфоровые тигли с притертыми крышками.

4.5.2. Порядок работы

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

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

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

- *порошкообразный* – неспекающийся;
- *слипшийся* (при легком надавливании пальцем королек рассыпается в порошок);
- *слабоспекающийся* (при легком надавливании пальцем королек раскалывается на отдельные кусочки с характерным хрустом);
- *спекающийся, несплавленный* (для раскалывания королька на отдельные кусочки необходимо приложить усилие);
- *спекающийся, сплавленный, невспученный* (королек представляет собой плотную лепешку с серебристым металлическим блеском поверхности);
- *спекающийся, сплавленный, вспученный* (с серебристым металлическим блеском поверхности, высота королька менее 15 мм, разлом имеет ноздреватый пузырчатый вид);

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

4.5.3. Обработка результатов

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

$$V^a = \frac{b}{a} \cdot 100 - W^a, \quad (3.12)$$

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

Выход летучих веществ в пересчете на сухую (V^d , %) и сухую беззольную (V^{daf} , %) массы определяют по формулам (3.13, 3.14):

$$V^d = \frac{V^a}{100 - W^a} \cdot 100 \%, \quad (3.13)$$

$$V^{daf} = \frac{V^a}{100 - (W^a + A^a)} \cdot 100 \%. \quad (3.14)$$

где A^a – зольность аналитической пробы, %.

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

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

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

- производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа;

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

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

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

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

Рабочий журнал должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ применяемых методов анализа;
- этапы работы и условия их выполнения;
- четкую запись результатов промежуточных и конечных измерений;
- промежуточные и конечные расчеты;

– основные выводы.

Результаты промежуточных и конечных измерений оформляются в соответствии с приведенным образцом.

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

6.1. Образец оформления результатов промежуточных и конечных измерений

Образец угля _____

1. Определение влаги

№	$M_{\bar{6}} =$	$M_{\bar{6}+cy} =$	№	$M_{\bar{6}} =$	$M_{\bar{6}+cy} =$
	$M_{\bar{6}+y} =$			$M_{\bar{6}+y} =$	
	$M_y =$	$M_{cy} =$		$M_y =$	$M_{cy} =$

$W^a = ((M_y - M_{cy}) / M_y) \times 100$	$W^a =$
	$W^a =$
	$W^a_{cp} =$

2. Определение зольности

№	$M_{\bar{Л}} =$	$M_{\bar{Л}+ост} =$	№	$M_{\bar{Л}} =$	$M_{\bar{Л}+ост} =$
	$M_{\bar{Л}+y} =$			$M_{\bar{Л}+y} =$	
	$M_y =$	$M_{ост} =$		$M_y =$	$M_{ост} =$

$A^a = (M_{ост} / M_y) \times 100$ $A^d = A^a \times 100 / (100 - W^a)$	$A^a =$
	$A^a =$
	$A^a_{cp} =$ $A^d =$

3. Определение выхода летучих веществ

№	$M_{\bar{T}} =$	$M_{\bar{T}+ост} =$	№	$M_{\bar{T}} =$	$M_{\bar{T}+ост} =$
	$M_{\bar{T}+y} =$			$M_{\bar{T}+y} =$	
	$M_y =$	$M_{ост} =$		$M_y =$	$M_{ост} =$
$V^a = ((M_y - M_{ост}) / M_y) \times 100$ $V^d = ((M_y - M_{ост}) / M_y) \times 100 - W^a$ $V^{daf} = V^d \times 100 / (100 - W^a - A^a)$			$V^a =$		
			$V^a =$		
			$V^a_{cp} =$		
			$V^d =$ $V^{daf} =$		

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко, Н. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – 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: учеб. 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. / А. М. Гюльмалиев. – Москва, 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.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТРЕЩИНОВАТОСТИ КОКСА

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Целью работы является получение студентами практических навыков выполнения анализа качества продукта высокотемпературного коксования углей – кускового кокса и закрепление теоретических знаний, полученных при изучении курса «Теоретические основы химической технологии топлива».

Сущность определения степени поверхностной трещиноватости кускового кокса заключается в определении длины проекции трещин, видимых на поверхности граней кусков, и площади проекций этих граней.

Измерение площади проекций отдельных граней кусков кокса и длины проекция трещин, расположенных на этих гранях, производят при помощи специальной сетки (рис. 4.1). Размеры сетки 15×20 см в просвете. Сетка состоит из алюминиевой рамки, на которую натянуты белые нитки, образующие квадратики 1×1 см. Для удобства отсчетов сбоку рейки поставлены порядковые номера. Края рамки для придания ей жесткости загибают под прямым углом с бортиком в 5 мм.

2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Испытываемый кусок кокса располагают за сеткой (по отношению к наблюдателю), до возможности ближе к ее плоскости, так, чтобы конфигурация куска и его поверхность были четко видны сквозь сетку. Кусок кокса не должен натягивать сетку и искажать форму квадратиков. Измерение производят для каждой грани, кроме торцевых. Торцевые грани обмеру не подлежат. Площадь проекции грани куска подсчитывают измеряя до 0,5 см² для каждого неполного квадрата.

Длину проекций трещин измеряют с точностью до 0,5 см отдельно для поперечных и продольных трещин. Производят замер средней ширины каждого куска. Измерению подвергают последовательно все куски данной пробы.

Результаты измерений заносят в таблицу 4.1.

Таблица 4.1

Измерения трещиноватости кокса

Порядко- вый № куска в пробе	Порядко- вый № грани	Длина проекций трещин, см		Пло- щадь проек- ций гра- ни, см ²	Средний раз- мер кусков, см	
		попереч- ных	продоль- ных		про- доль- ных	попе- речных
1	2	3	4	5	6	7
1	1	24	18	140	14	10

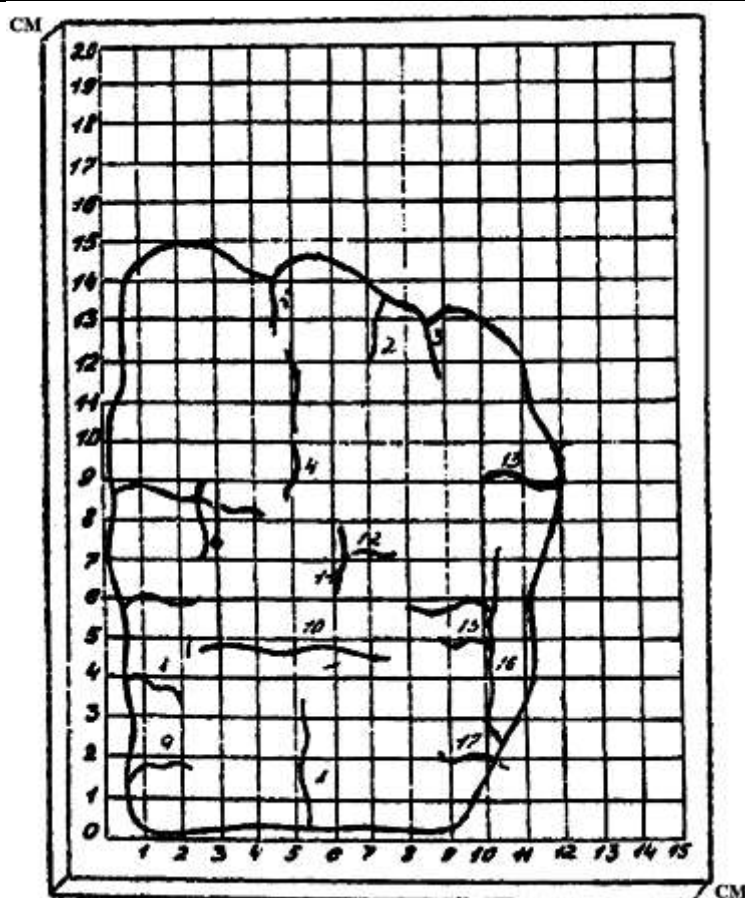


Рис. 4.1. Сетка для измерения площади проекций отдельных граней кусков кокса и длины проекций трещин

Степень поверхностной продольной трещиноватости $T_{\text{прод}}$ вычисляют по формуле

$$T_{\text{прод}} = \frac{\sum l_{\text{прод}}}{\sum S}. \quad (4.1)$$

где $\sum l_{\text{прод}}$ – сумма длин проекций продольных трещин кокса, см;
 $\sum S$ – сумма площадей проекций граней, см².

Степень поверхностной поперечной трещиноватости кокса вычисляют по формуле:

$$T_{\text{попер}} = \frac{\sum l_{\text{попер}}}{\sum S}. \quad (4.2)$$

где $\sum l_{\text{попер}}$ – сумма длин проекций продольных трещин кокса, см;
 $\sum S$ – сумма площадей проекций граней, см².

Степень общей поверхностной трещиноватости кокса определяют по формуле

$$T_{\text{общ}} = T_{\text{попер}} + T_{\text{прод}}. \quad (4.3)$$

Вычисляют также отношение поперечной трещиноватости к продольной

$$\alpha = \frac{T_{\text{попер}}}{T_{\text{прод}}}. \quad (4.4)$$

Допустимые расхождения для величины $T_{\text{попер}}$, $T_{\text{прод}}$, $T_{\text{общ}}$ – 0,005 см/см².

3. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4. 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, выводы по ним.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Влияние качественных показателей шихты на трещиноватость кокса.

2. Влияние условий подготовки шихты на трещиноватость кокса.

3. Влияние режима процесса коксования на трещиноватость кокса.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гофтман, М. В. Прикладная химия твердого топлива. – Москва: Госнаучтехиздат, 1963. – 598 с.

2. Мучник, Д. А. Теория и техника охлаждения кокса/ Д. А. Мучник, Ю. С. Постольник. – Киев–Донецк: Вища школа. Головное изд-во, 1979. – 160 с.

3. Мучник, Д. А. Сортировка кокса / Д. А. Мучник, Е. Б. Иванов. – Москва: Металлургия, 1968. – 296 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ УГЛЕЙ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является усвоение студентами основных приемов дилатометрического испытания углей и закрепление теоретических знаний о процессах, протекающих при термической деформации 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 соот-

ветствующее 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 состоянии наблюдается при тигельном коксовании, а давление распирания – 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. 5.1. Он состоит из нагревательного блока 10, плиты 11, регистрирующего барабана 1 и системы записи 4, 17, 18.

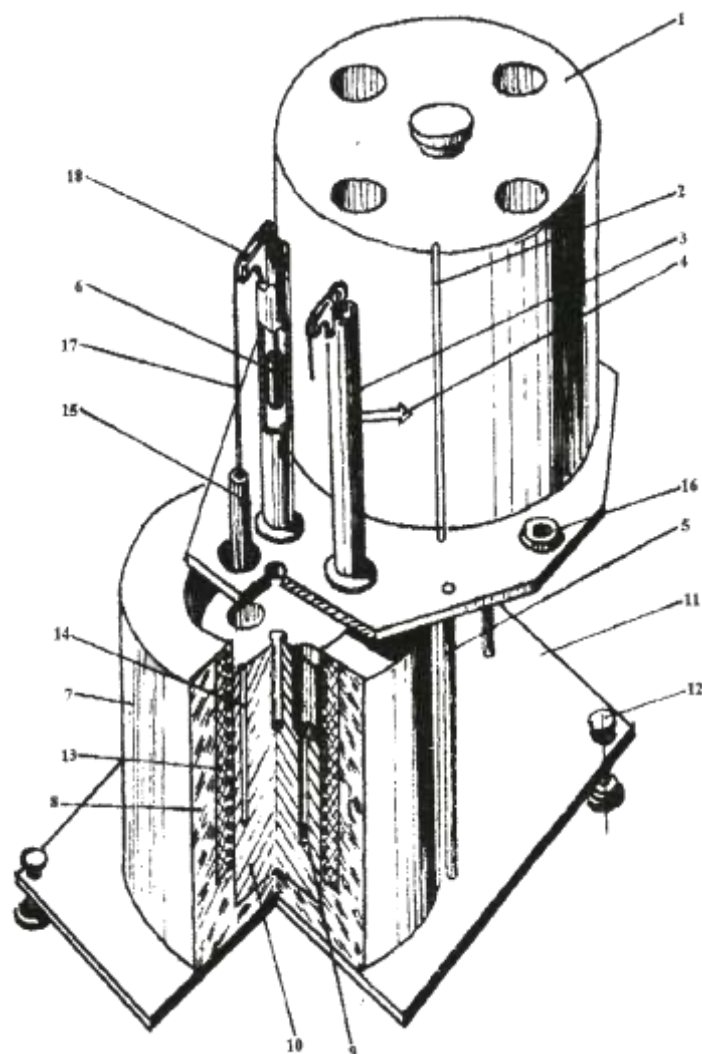


Рис. 5.1. Схема прибора ИГИ-ДМетИ: 1 – барабан; 2 – прижимная планка; 3 – направляющая трубка; 4 – перо; 5 – стойка; 6 – груз; 7 – корпус печи; 8 – теплоизоляция; 9 – трубка для загрузки угля; 10 – нагревательный блок; 11 – опорная плита; 12 – установочные винты; 13 – нихромовая спираль; 14 – отверстия для термопар; 15 – штампель; 16 – уровень; 17 – нить; 18 – блок

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.

Штемпель 15 соединен нитью 17 через систему блоков 18 с записывающим пером 4. Вес штампера 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 отверстия 14 (рис. 5.1) в стальном блоке, сделанные между двумя отверстиями для трубок.

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛЕНИЯ РАБОТЫ

Перед испытанием внутреннюю поверхность трубки, доньшко и головку штампера 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 отроостком.

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

$$P_x = 218 \frac{d_T^2}{d_{\Pi}^2} \quad (5.1)$$

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 равно

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

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. 5.2. Бумагу необходимо повернуть на 180° , как показано на рис. 5.3, и нанести координаты.



Рис. 5.2. Первоначальный вид кривой (до обработки)

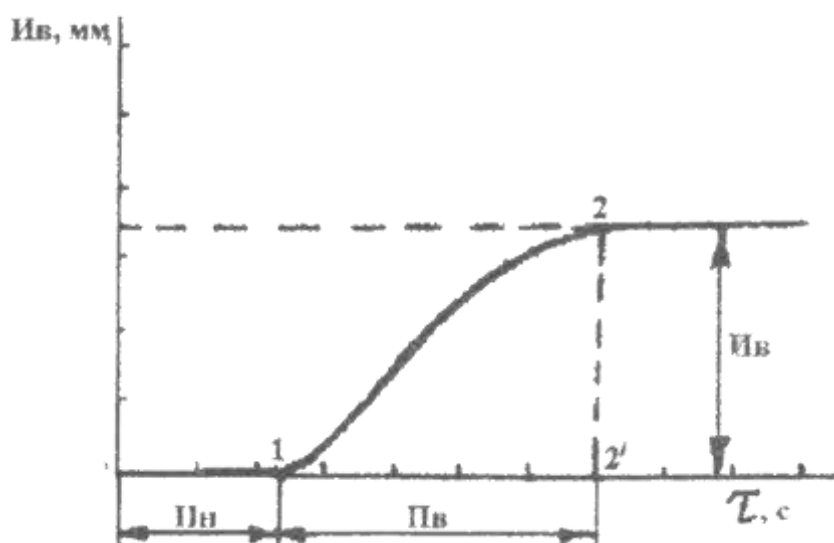


Рис. 5.3. Вид обработанной кривой

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. Проекции 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 Пн, и 1–2` – период вспучивания, обозначаемый Пв.

Величины Пн и Пв выражены в секундах. Величина ординаты в мм, соответствующая отрезку 2`–2, представляет собой приращение высоты брикета за весь период вспучивания и обозначается индексом вспучивания – Ив.

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. 5.4).

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.

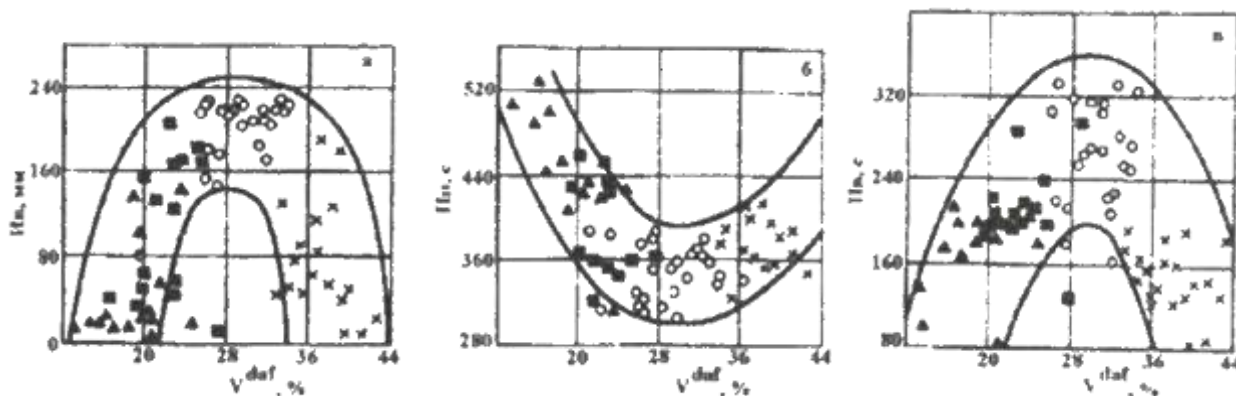


Рис. 4. Зависимость между выходом летучих веществ и дилатометрическими показателями углей: а – Ив, б – Пн; в – Пв; х, о, □, Δ – угли марок соответственно Г, Ж, К, ОС

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 раз-

деляются 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 ($r = 0,487$):

$$\text{Ив} = 1,235\text{RI} + 10,89; \quad (5.2)$$

$$\text{RI} = 0,19\text{Ив} + 0,84. \quad (5.3)$$

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:

- отсутствии 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;
 - отсутствии или нарушении ограждения токоведущих, частей.
- При обнаружении любой из неисправностей электрообору-

дования 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. – Москва: Недра, 1983. – 301 с.

2. Скляр, М. Г. Интенсификация коксования и качество кокса. – Москва: Металлургия, 1980. – 186 с.
3. Скляр, М. Г. Физико-химические основы спекания углей / М. Г. Скляр. – Москва: Металлургия, 1984. – 200 с.
4. Обуховский, Я. М. Дилатометрия углей, применяемых для коксования / Я. М. Обуховский, А. М. Шейхет, М. Я. Гольдберг. – Москва: Металлургия, 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 ме-

тода 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 № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В КОКСЕ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы – получение студентами практических навыков выполнения анализа содержания серы в коксе и закрепление теоретических знаний, полученных при изучении курса «Теоретические основы химической технологии топлива».

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Определение содержания серы входит в технический анализ углеродных материалов. При техническом анализе кокса обычно определяют аналитическую влажность W^a , рабочую влагу W_t^r , зольность на сухую массу A^d , содержание общей серы S_t^d и выход летучих веществ на сухое беззольное состояние V^{daf} . Результаты технического анализа кокса дают представление о его качестве и практической ценности, например, при использовании кокса для доменного производства.

Содержание серы в углях. Сера является одним из самых нежелательных элементов в твердых горючих ископаемых, так как с увеличением ее содержания снижается теплота сгорания, увеличиваются выбросы сернистого газа в атмосферу при энергетическом использовании углей.

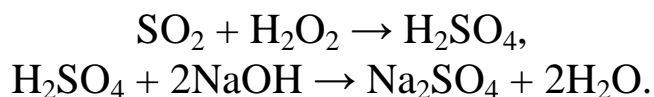
Сера присутствует во всех твердых топливах, причем со-

держание ее колеблется в широких пределах: от 0,3 до 7 %, а иногда и больше. В ископаемых углях сера находится в виде сульфатов, сульфидов, сероорганических соединений и в свободном виде.

Содержание серы в коксе. При коксовании до 80 % серы, содержащейся в угле, переходит в кокс. Содержание серы в коксе существенно влияет на результаты доменной плавки. При работе на богатой доменной шихте и сернистом коксе вредное влияние серы в коксе особенно велико. Изменение содержания серы в коксе на 0,1 % повлечет за собой изменение расхода кокса на тонну чугуна в 25 кг, известняка – в 120 кг и снижение производительности доменной печи до 5 %.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Сущность метода заключается в сжигании навески кокса при температуре 900–1100 °С в токе воздуха в керамической трубке, улавливании образующихся оксидов серы раствором пероксида водорода и определении серы по количеству образовавшейся серной кислоты в поглотительном растворе:



4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Реактивы: пероксид водорода; 0,05 М раствор серной кислоты; гидроксид натрия, 40 % и 0,05 М растворы; перманганат калия, 0,1 М раствор; смешанный индикатор: 0,2 % масс. раствор в этиловом спирте метилового красного и 0,1 % масс. раствор в этиловом спирте метиленового синего (1:1).

Подготовка прибора: прибор для сжигания навески угля изображен на рис. 6.1. Компрессор 1 нагнетает воздух для сжигания кокса. Промывные склянки 2, 3 служат для очистки воздуха. В склянку 2 заливается раствор KMnO_4 , а в склянку 3–40 %-ный раствор NaOH . В абсорбционную колбу 7 перед сжиганием наливают 100 мл дистиллированной воды, 5 мл пероксида водорода и 7 мл 0,05 М раствора серной кислоты, а в адсорбционную колбу 8 наливают 50 мл дистиллированной воды и 3–4 капли пероксида водорода.

Собирают прибор, как указано на рис. 6.1 и проверяют всю си-

стему на герметичность. Для этого открывают запорный кран 9 на отводной трубке и включают компрессор. Если система герметична, то во всех склянках и абсорбционной колбе будет наблюдаться проскок пузырьков воздуха. После проверки на герметичность включают печь 6.

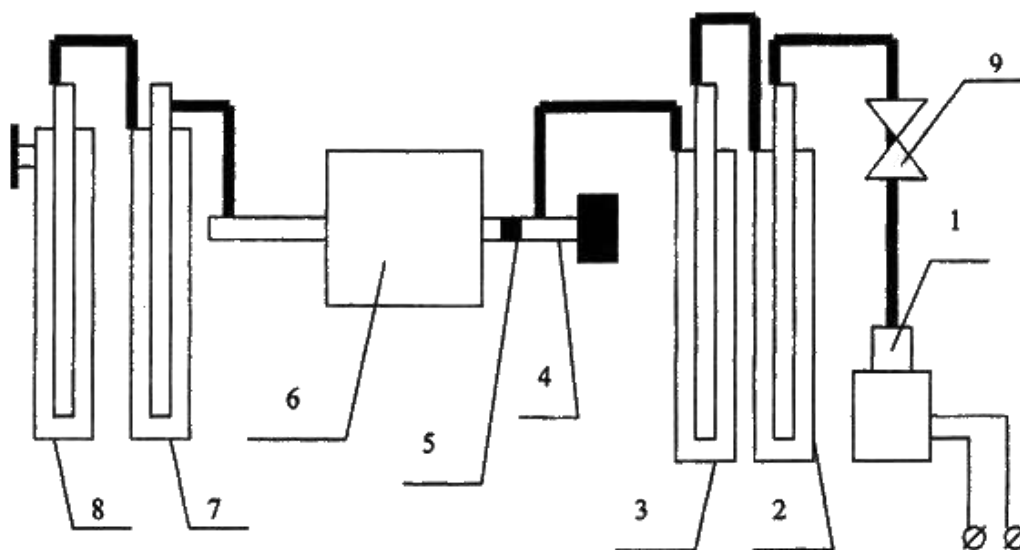


Рис. 6.1. Схема прибора для определения серы методом сжигания в трубке: 1 – компрессор; 2 – склянка с раствором KMnO_4 ; 3 – склянка с 40 %-ным раствором NaOH ; 4 – керамическая трубка; 5 – лодочка с навеской; 6 – электропечь; 7, 8 – абсорбционные колбы; 9 – запорный кран

Методика эксперимента. Отбирают пробу анализируемого топлива массой 0,5 г в стандартную лодочку 5 с точностью $\pm 0,0002$ г. Навеска должна быть равномерно распределена по всему дну лодочки. Затем осторожно засыпают кокс промытым и прокаленным при $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ кварцевым песком. Подготовленную лодочку вставляют в керамическую трубку 4 перед входом в печь. Закрывают отверстие трубки пробкой и включают компрессор. Когда печь нагреется до $900\text{ }^\circ\text{C}$, начинают сжигание, постепенно продвигая лодочку в центр печи. Для полного сгорания навески достаточно 30–40 мин, после чего отключают компрессор и отсоединяют абсорбционные колбы. Содержимое абсорбционных колб 7 и 8 переливают в колбу для титрования. Титрование ведут 0,05 М раствором гидроксида натрия с добавлением 8 капель смешанного индикатора до перехода красно-фиолетовой окраски в грязно-зеленую. Аналогичным образом проводят опыт без навески топлива.

Обработка результатов. Массовую долю серы на аналитическую массу S^a (%) рассчитывают по формуле

$$S^a = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0016 \cdot 100}{m}, \quad (6.1)$$

где V и V_1 – объем 0,05 М раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование соответственно в контрольном и холостом опыте, мл; 0,0016 – масса серы, соответствующая 1 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия, г; m – масса топлива, взятого для анализа, г.

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

Запрещается оставлять без присмотра работающие установки и включенные электронагревательные приборы.

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

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

Горячие лодочки необходимо вытаскивать только специальным крючком. **Запрещается трогать горячие лодочки руками.**

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

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

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сера в коксе и ее влияние на его качество, методы определения содержания серы.
2. Способы снижения содержания серы в коксе.
3. Значение технического анализа кокса.

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.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

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 от-

ношении 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 продуктов 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 способ-

ностью. 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, нафтенy, 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 разложения 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 (7000–8000 ккал/м³). Плотность газа составляет 1–1,2 кг/м³; выход газа – 10–12 %. Полукоксовый газ содержит большое количество метана и его гомологов, непредельные углево-

дороды, СО, незначительное количество водорода. После очистки от смолы и СО 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 парциального 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 значитель-

ному 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. 7.1.

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 водяной рубашке 6. Газ пиролиза поступает в газометр 12 за счет разрежения в системе при открытых кранах 8 и 10. Разрежение в системе контролируется манометром 7.

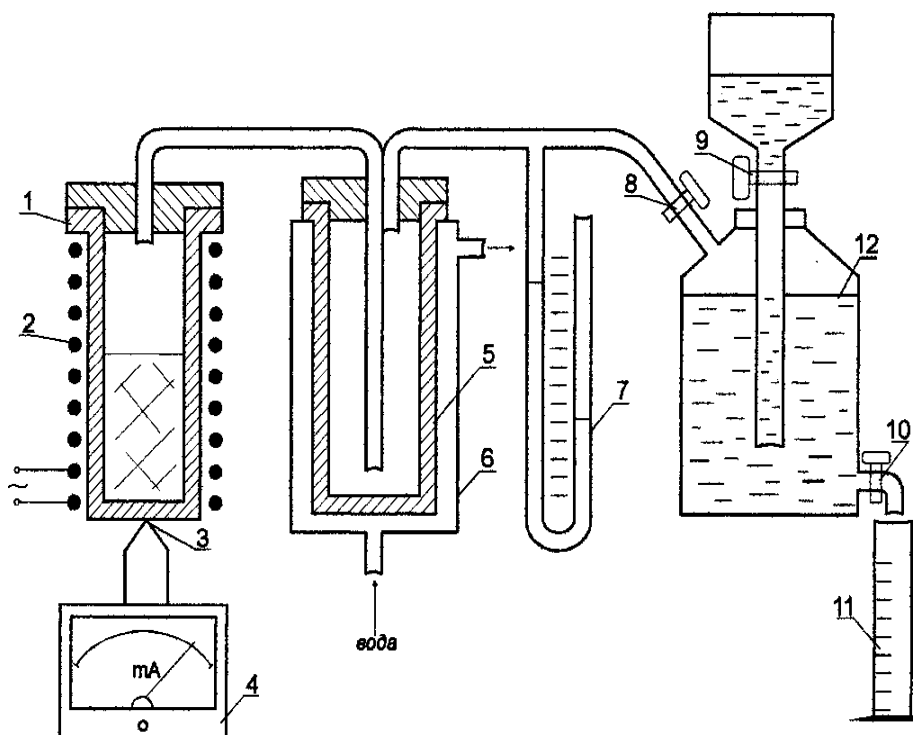


Рис. 7.1. Схема установки полукоксования: 1 – реторта; 2 – печь; 3 – термопара; 4 – милливольтметр; 5 – приемник-конденсатор для смолы и воды; 6 – водяная рубашка; 7 – манометр; 8 – трехходовой кран; 9, 10 – краны на газометре; 11 – мерный цилиндр; 12 – газометр

3.2. Порядок сборки установки полукоксования

Реторта 1 в разборном виде взвешивается на аналитических весах. Точно взвешенная навеска угля около 5 г помещается в реторту, после чего взвешивается реторта с углем. Результаты заносятся в табл. 7.1. Влажность угля, взятого для анализа, определяется ускоренным методом по методике технического анализа.

Приемник конденсата 5 в разобранном виде (без водяной рубашки 6) также взвешивается и результаты заносятся в табл. 7.1.

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 приемника 5 водяная рубашка 6. Герметичность соединений обеспечивается резиновыми кольцами.

Таблица 7.1

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			

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

Приемник 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 подъема температуры в реторте после 250 °С обеспечивается автоматически со скоростью около 5 °С/мин 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 приемника. Раскручивается крышка реторты, после чего реторта взвешивается, результат заносится в табл. 7.1. Разбирается приемник конденсата, высушивается от воды салфеткой и взвешивается. Результат заносится в табл. 7.1.

В приемнике конденсата содержится смесь смолы и воды. Для определения количества воды и составления материального баланса пользуются методом определения воды по методу Дина и Старка.

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 приемника (смола + вода) и водой, определяемой по методу Дина и Старка.

Масса газа – разница между навеской и привесом приёмника конденсата.

Результаты заносятся в табл. 7.2.

Таблица 7.2

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. – Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 832 с.
2. Химическая технология твердых горючих ископаемых: учебник для вузов / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович, Ю. Г. Королев и др. – Москва: Химия, 1986. – 496 с.

3. Федосеев, С. Д. Полукоксование и газификация твердого топлива: учебник для вузов / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышов. – Москва: 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 № 8

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 действию высоких температур, претерпевают ряд превращений, в ре-

зультате 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), тиюфен (C_4H_4S) и его гомологи, легкие пиридиновые основания ($0,4\text{--}0,6\text{ г/м}^3$), 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 – $58\text{--}62\%$, CH_4 – $24,5\text{--}26,5\%$, CO – $5\text{--}6,5\%$, CO_2 – $1,6\text{--}3,0\%$, N_2 – $2\text{--}3,5\%$, O_2 – $0,4\text{--}0,8\%$), а также остатков сероводорода, бензольных углеводородов, углеводородов непредельного ряда, незначительных количеств оксидов азота и др.

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

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

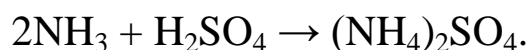
2. Улавливание аммиака из газа

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.

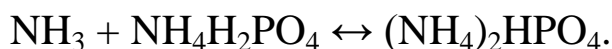
При сатураторном методе сульфат аммония из аммиака коксового газа получают в аппаратах, называемых сатураторами. В сатураторах коксовый газ барботирует сквозь слой серной кислоты. Аммиак при этом вступает в реакцию с кислотой и образует в качестве продукта нейтрализации соль – сульфат аммония.

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 гидролизуется, 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, диклопентадиен, 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.

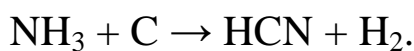
Очистка газа от нафталина производится в специальных скрубберах путем промывки его маслами, являющимися хорошими растворителями нафталина. В качестве растворителей наибольшее распространение нашли соляровое масло и газойль.

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 (полусульфидом 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 газовую серу, 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 это-

го 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 полиитионатами 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 проходу газа, легкостью утилизации регенерированной серы и одновременной очисткой газа от цианистого водорода.

3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка для определения выхода химических продуктов коксования (рис. 8.1) 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 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$; термометра 6; водяных манометров 7; хлоркальциевых трубок 8; поглотительной склянки для двуокиси углерода и сероводорода 9; поглотительной склянки для непредельных углеводородов 10; трубок с активированным углем 11; газометра 12 вместимостью 10–20 дм³; мерного цилиндра 13; погло-

тительной 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.

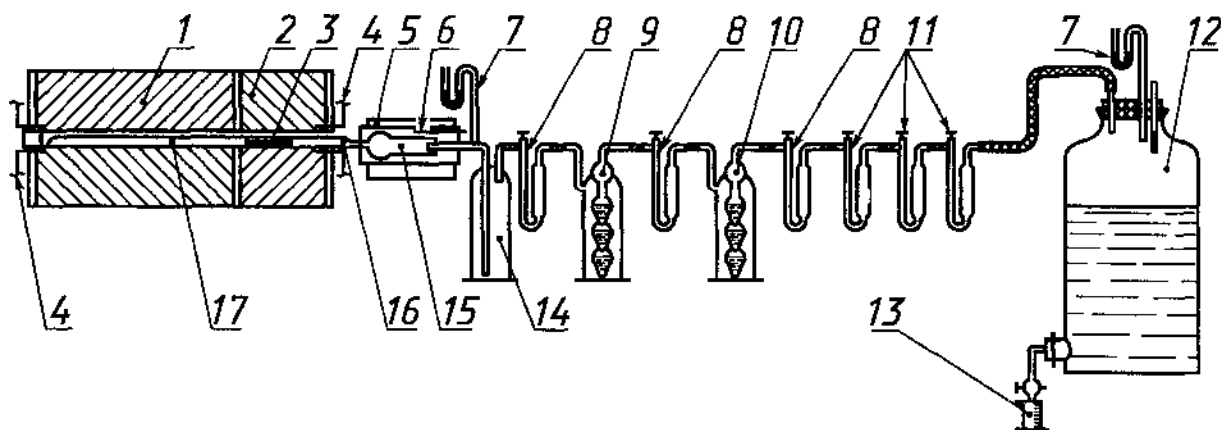


Рис. 8.1. Установка для определения выхода химических продуктов коксования

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/дм^3 и разбавленная 1:3 и 1:9; кислота соляная, разбавленная 1:1; гидроксид натрия, растворы молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм^3 и 300 г/дм^3 ; натрий углекислый безводный; калий йодистый, свежеприготовленный раствор концентрации 100 г/дм^3 ; калий двуххромовокислый, раствор молярной концентрации эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$; натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), раствор молярной концентрации эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$; йод, раствор молярной концентрации эквивалента

0,1 моль/дм³; 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 °С.

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. 8.2).

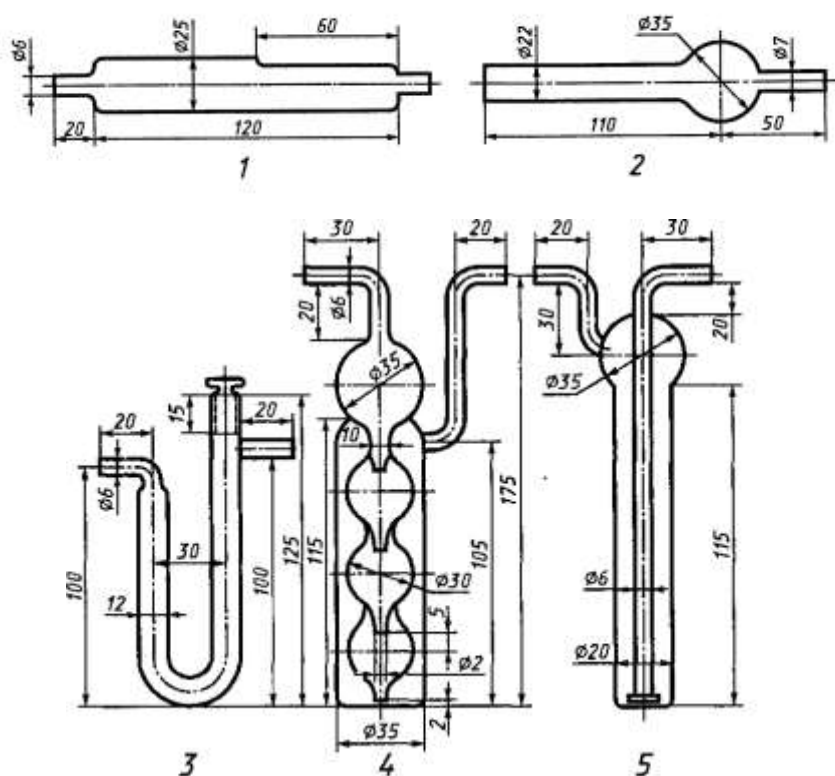


Рис. 8.2. Поглотительная аппаратура

Фильтр для улавливания смолы заполняют гигроскопической ватой массой 3 г. Перед взвешиванием вата должна быть высушена в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С в течение 1 ч.

Для улавливания аммиака в поглотительную склянку из бюретки наливают 10 см³ раствора серной кислоты концентрации эквивалента 1 моль/дм³, подкрашенного метиловым оранжевым.

Для улавливания диоксида углерода и сероводорода в поглотительную склянку из бюретки наливают 15 см³ 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±5) °С 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±5) °С.

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 10–20 дм³, 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 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 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. 8.1. 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 газометра, 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. Реакцион-

ную 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

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m}, \quad (8.1)$$

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 массе легких смоляных погонов, извлеченных эфиром из поглотительного раствора для аммиака.

Выход легких смоляных погонов определяют следующим образом: поглотительный раствор для аммиака из поглотительной склянки переводят в делительную воронку вместимостью 25 см³, а поглотительную склянку тщательно промывают небольшими порциями (по 1,5–2 см³) 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 см³ 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 см³. 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. 8.3, 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.

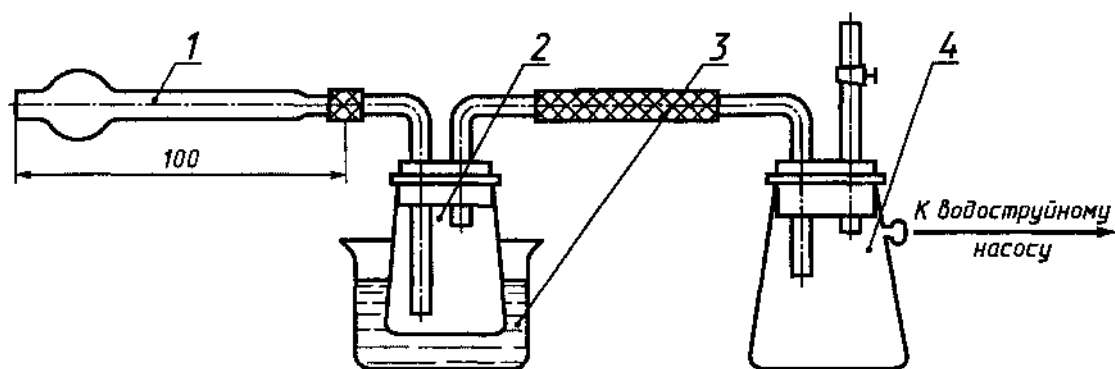


Рис. 8.3. Прибор для отгонки петролейного эфира

Выход смолы (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 100}{m}, \quad (8.2)$$

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

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (8.3)$$

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 погоньев, извлеченных эфиром.

Выход общей влаги (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (8.3)$$

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):

$$X_4 = X_3 - W^a, \quad (8.5)$$

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. Про-

мывные 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 0,1н 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

$$X_5 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}, \quad (8.6)$$

где V – объем раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, взятый для анализа, см³; V_1 – объем раствора тиосульфата натрия концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование избытка йода, не вступившего в реакцию с сероводородом, см³; T – титр раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, выраженный по сероводороду, г/см³; 250 – общий объем испытуемого раствора, см³; m – масса навески угля, г; 25 – аликвотная часть раствора, см³.

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

$$X_6 = \frac{m_1 \cdot 100}{m} - X_5, \quad (8.7)$$

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

$$X_8 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (8.8)$$

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

$$X_9 = \frac{v \cdot 1000}{m} \cdot \frac{(B - p) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 101324,72}, \quad (8.10)$$

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 (8.11), (8.12) и (8.13):

$$X_{10} = \frac{X_5 \cdot 10}{p_1}, \quad (8.11)$$

$$X_{11} = \frac{X_6 \cdot 10}{p_2}, \quad (8.12)$$

$$X_{12} = \frac{X_7 \cdot 10}{p_3}, \quad (8.13)$$

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

$$X_{13} = X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12}, \quad (8.14)$$

где X_9 – выход выделившегося газа без учета выхода сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, м³/т; X_{10}, X_{11}, X_{12} – выход соответственно сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, м³/т.

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

$$B^c = \frac{B^a \cdot 100}{100 - W^a}, \quad (8.15)$$

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.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

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. – Москва: Металлургия, 1982. – 359 с.

2. Коляндра, Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – Москва: Metallurgizdat, 1953. – 415 с.

3. Справочник коксохимика в 6 томах. Том III. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / под ред. А. К. Шелкова. – Москва: Металлургия, 1966. – 391 с.

4. Химические вещества из угля / под ред. И. В. Калечица. – Москва: 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. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 11 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

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, слагающие 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:

$$Q = 81C + 300H - 26(O-S), \quad (9.1)$$

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:

$$Q_v = 80,8C + 345(H - O/8), \quad (9.2)$$

$$Q_o = 80,8C + 291(H - O/8) + 25S - 6,09W. \quad (9.3)$$

где Q_v – высшая теплота сгорания угля, Q_o – 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

$$B_{см} = K (H - 4,2), \quad (9.4)$$

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

Кроме того, они предложили формулу для подсчета выхода бензольных углеводородов при коксовании углей

$$B_{6,y} = 0,68(H - 3,5), \quad (9.5)$$

Рапопорт установил, что по мере того, как в углях растёт 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:

$$\frac{H \cdot 100}{C + 0,55S_{\text{орг}} + 0,5S_{\text{пир}}}, \quad (9.6)$$

$$\frac{O}{H + 0,5S_{\text{орг}}}. \quad (9.7)$$

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 другими 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). Со-

держание 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 принимается 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. 9.1 приведены теплота сгорания и

элементный состав органической массы донецких углей.

Таблица 9.1

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_o^{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. 9.1. 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; магния перхлорат, безводный (ангидрон), свободный от пыли, с размером частиц 0,7–1,2 мм.

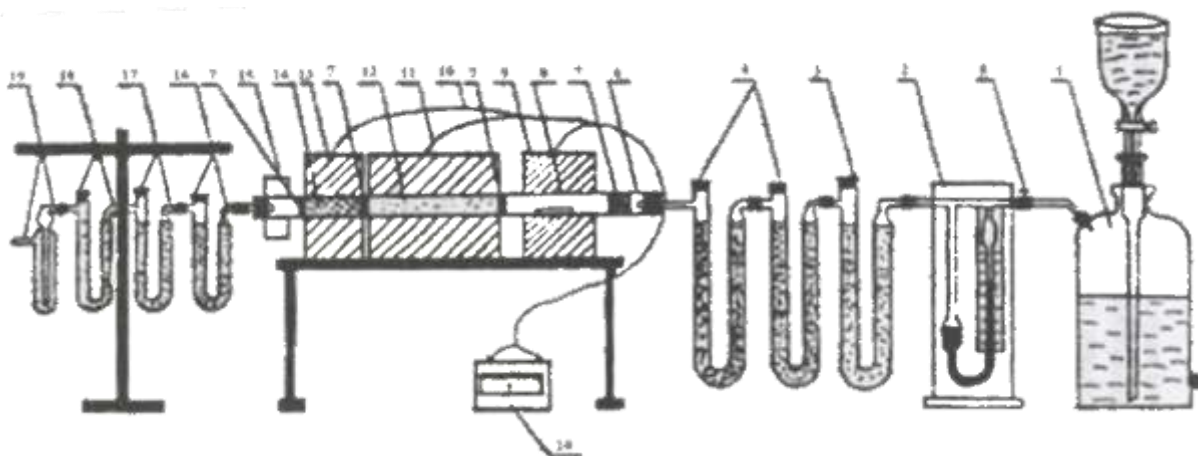


Рис. 9.1. Схема установка для определения углерода и водорода:

1 – газометр; 2 – реометр; 3 – колонки для очистки газа от CO_2 ;
 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 CO_2 ; 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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 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 по-

мещают небольшой: слой ваты. После этого U-образную трубку заполняют не слишком плотно аскаритом или натронной известью на $\frac{2}{3}$ 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 пришлифованными 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 хромовоокислого свинца отсеивают мелочь с размером менее 3 мм.

Для очистки реактивов от оксидов серы оксид меди промывают несколько раз горячей водой. Хромовоокислый 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, обра-

щенного 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.9.1. Всю аппаратуру соединяют 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 ВЫПОЛНЕНИЯ 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 по ГОСТ 52911-2013. 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. 9.2.

Таблица 9.2

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. 9.2.

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 не-сгоревших 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 %:

$$C^a = \frac{[(m_2 - m_1) + (m_4 - m_3)] \cdot 0,273 \cdot 100}{m}; \quad (9.8)$$

– при содержании диоксида углерода карбонатов в аналитической пробе более 2 %:

$$C^a = \frac{[(m_2 - m_1) + (m_4 - m_3)] \cdot 0,273 \cdot 100}{m} - 0,273(CO_2)_K^a; \quad (9.9)$$

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 испытываемой пробе топлива, определенное по ГОСТ 13455-62, %; m – масса навески испытываемого топлива, г.

Содержание водорода в аналитической пробе топлива (H^a) в процентах вычисляют по формуле

$$H^a = \left[\frac{(m_6 - m_5) \cdot 100}{m} - W^a \right] \cdot 0,112; \quad (9.10)$$

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 испытываемого топлива, определенное по ГОСТ 52911-2013, %; 0,112 – коэффициент пересчета H_2O на H; m – масса навески испытываемого топлива, г.

Определение содержания углерода и водорода проводят параллельно в двух навесках аналитической пробы испытываемого 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

$$C^d = C^a \frac{100}{100 - W^a}; \quad (9.11)$$

$$C^{daf} = C^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}; \quad (9.12)$$

$$H^d = H^a \frac{100}{100 - W^a}; \quad (9.13)$$

$$H^{daf} = H^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}; \quad (9.14)$$

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;
- одевать защитные очки и резиновые перчатки при переливании кислот и щелочей;
- 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, 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. – Москва: Металлургия, 1962. – 597 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

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.

Древесина издавна применяется как строительный, конструкционный, поделочный материал и как топливо. Древесина относит-

ся 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 одновре-

менно 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 1,12–1,4 г/см³. Смолу затем подвергают разгонке, при этом получают масла и пек.

К маслам относятся фракции, выкипающие в интервале 180–295 и 290–335 °С. Фракция с интервалом кипения 180–295 °С составляет около 60 % смолы. Ее состав, % масс.: фенолы – 45–60, нейтральные вещества (например нафталин, антрацен, фенантрен, их гомологи) – 25–30, кислоты C₂–C₇ – 12–15.

Фракция с интервалом кипения 290–335 °С содержит производные фенолов, окисленные вещества C₇–C₁₁ (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 (кубковые 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 (% об.): 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, Са, 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.).

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 2,5 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

$$W^a = \frac{a - b}{a} \cdot 100, \quad (10.1)$$

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

4.2. Пиролиз древесины

Схема установки для пиролиза древесины представлена на рис. 10.1. 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 муфельную 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.

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

$$B = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (10.2)$$

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

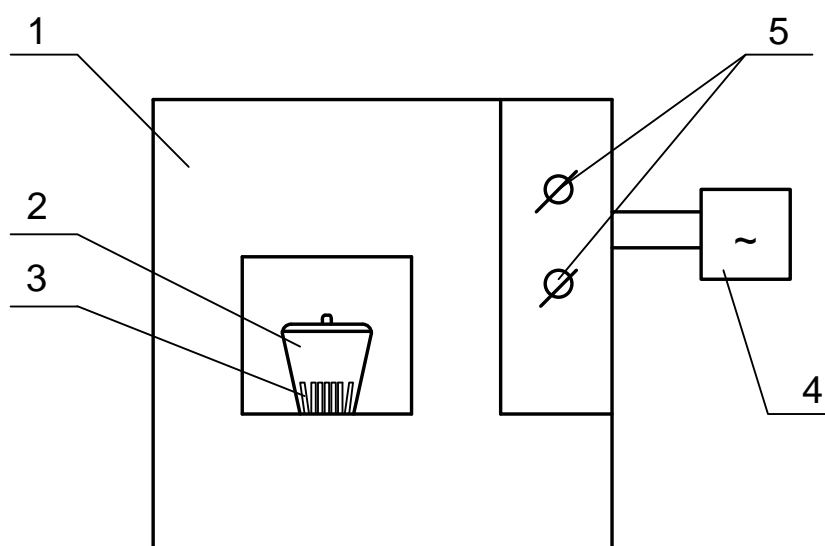


Рис. 10.1. Установка пиролиза древесины: 1 – корпус муфельной печи; 2 – фарфоровый тигель; 3 – измельченная древесина; 4 – источник переменного тока; 5 – регуляторы температуры и скорости нагрева

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, выводы по ним.

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 получают 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. – Москва: Советская энциклопедия, 1961. – С. 731, 1204–1207.
2. Коротков, С. Я. Энергохимическое использование древесины. – Ленинград: Химия, 1958. – 198 с.
3. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ КОКСА

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Работа предназначена для изучения студентами свойств кокса, а также для освоения методик определения плотности и пористости кокса.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Высокотемпературный кокс представляет собой остаток, который получается при коксовании угольной шихты в коксовых печах при температуре 950–1100 °С. Свойства, которыми должен обладать кокс, изменяются в зависимости от области его применения.

В основном кокс используется:

- 1) для выплавки чугуна в доменных печах;
- 2) для плавки цветных металлов в тиглях и чугуна в вагранках;
- 3) для производства газа в газогенераторах;
- 4) как топливо для производственных печей, паровых котлов, домашних топок;
- 5) для химических процессов и цветной металлургии;
- 6) для агломерации железной руды;
- 7) в качестве адсорбента.

Наибольшее количество кокса расходуется на выплавку чугуна. Кокс в доменной печи выполняет следующие функции:

- 1) обеспечивает потребное для ведения доменного процесса количество тепла;

2) восстанавливает железную руду (но не непосредственно, а через образующийся в доменной печи оксид углерода);

3) создает проницаемость для воздуха и газов в загрузке доменной печи.

Для выполнения первых двух функций кокс должен содержать максимальное количество углерода (другими словами, минимальное количество посторонних примесей: влаги, золы и сернистых соединений).

Для выполнения третьей функции кокс должен быть в кусках, по возможности, равномерного размера и обладать способностью сохранять однородность и крупность кусков на всем пути движения их в доменной печи. Основными критериями качества кокса, определяющими газопроницаемость столба шихтовых материалов в печи, являются ситовый состав кокса – его крупность, степень однородности по кусковатости и прочность кускового кокса – его дробимость и истираемость.

Все свойства кокса можно условно разбить на три группы:

1) химические свойства: содержание влаги, золы, летучих веществ, серы, фосфора и мышьяка; химический состав золы; элементный состав кокса;

2) механические свойства: ситовый состав, насыпная масса, газопроницаемость, прочность к дроблению и истиранию, термическая стойкость, строение и внешний вид куска, трещиноватость;

3) физико-химические свойства – реакционная способность, горючесть, пористость, действительная и кажущаяся плотности.

В ходе выполнения лабораторной работы студенты изучают и определяют физико-химические свойства кокса.

Действительная плотность кокса составляет $1,8\text{--}2\text{ г/см}^3$, а кажущаяся – $0,8\text{--}1,0\text{ г/см}^3$.

Пористость кокса зависит от выхода летучих веществ шихты, насыпной массы и величины усадки шихты, от условий коксования. Величина пористости кокса колеблется в пределах 42–57 %.

Существующие методы определения плотности и пористости кокса заключаются в том, что поры и пустоты измельченного кокса заполняются какой-либо жидкостью и по количеству проникшей жидкости определяют плотность и пористость кокса.

Удаление воздуха из пор осуществляют продолжительным кипячением или специальной откачкой. Среди большого количества существующих методов определения действительной плотности кокса наиболее распространен пикнометрический метод. Кажущаяся плотность определяется как отношение массы кокса к его объему (вместе с порами).

В исследовательской практике кажущуюся плотность кокса определяют с использованием ртути или парафина. Так, ртуть не смачивает поверхность кокса и не проникает в его поры. Аналогично, парафиновая пленка препятствует проникновению в поры кокса жидкости, смачивающей поверхность кокса.

Важной характеристикой кокса является пористость, которая представляет отношение объема, занимаемого порами, к общему объему кокса. Общая пористость пор включает объем, занимаемый открытыми и закрытыми порами.

3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: алюминиевый бюкс; стеклянная воронка; пикнометр; водяная баня; аналитические весы; технические весы; металлическая корзина; металлический контейнер; мерный цилиндр объемом 500 мл, металлический поддон.

Реактивы: этиловый спирт или мыльный раствор.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

4.1. Определение действительной плотности кокса

Действительную плотность кокса определяется пикнометрическим методом по отношению массы и объема твердой фазы.

Около 2 г предварительно высушенной пробы измельченного кокса из бюкса с помощью воронки переносится во взвешенный сухой и чистый пикнометр. Пикнометр с коксом взвешивается и определяется величина массы. Пикнометр наполняется на 1/3 объема спиртом, навеска перемешивается тонкой проволокой так, чтобы частички кокса были смыты спиртом в пикнометр. Затем пикнометр закрывается пробкой. Далее пикнометр помещается с открытой пробкой на капилляре в водяную баню. Пикнометр нагревается в водяной бане в течение 5 мин после начала кипения спирта, следя

за тем, чтобы не было выбросов спирта и навески. После удаления воздуха пикнометр охлаждается в сосуде с холодной водой, в него доливается спирт до уровня пробки, а затем пикнометр помещается в термостат. Вытеснение пузырьков воздуха из пикнометра производится легким нагревом содержимого пикнометра в горячей водяной бане.

Выдержку в термостате и взвешивание пикнометра с навеской кокса и спирта производится так же, как и при определении водного числа. Водное число определяется аналогично выше изложенной методики, только без кокса. По каждой пробе производят два параллельных определения.

Действительная плотность кокса (ρ_c) в г/см³ вычисляется по формуле

$$\rho_c = \frac{m_2 \cdot \rho_1}{V \cdot \rho_1 - (m_3 - m_4)}, \quad (11.1)$$

где m_2 – масса порошка кокса, г; ρ_1 – плотность спирта при температуре определения, г/см³ (принимается из справочников); m_3 – масса пикнометра со спиртом и коксом, г; m_4 – масса пикнометра с коксом, г; V – вместимость пикнометра (водное число), см³.

Разработан также пикнометрический метод определения действительной плотности с использованием в качестве смачивателя поверхностно-активных веществ (ОП-7, ОП-10, мыльный раствор и др.).

В этом случае действительная плотность кокса (ρ_c) в г/см³ определяется по формуле

$$\rho_c = \frac{m \cdot \rho_p}{m_1 - (m_2 - m)}, \quad (11.2)$$

где m_1 – масса пикнометра с раствором смачивателя, г; m_2 – масса кокса и пикнометра с раствором смачивателя, г; ρ_p – плотность раствора смачивателя, условно принятая равной 1 г/см³ при 20°C; m – масса сухого кокса, г.

Масса сухого кокса m рассчитывается по формуле

$$m = \frac{m_3(100 - W^a)}{100}, \quad (11.3)$$

где m_3 – масса влажного кокса, г; W^a – влажность кокса, %.

4.2. Определение кажущейся плотности кокса

Кажущаяся плотность кокса определяется по соотношению массы сухого кокса и объема.

Специально приготовленная проба около 3 кг кокса крупностью 25–60 мм, высушенная при 200–230 °С до постоянной массы и взвешенная на технических весах, загружается в корзину.

Затем корзина с коксом погружается в бак с кипящей водой на подставку на 1,5–2 ч до полного удаления воздуха из открытых пор кокса.

После кипячения корзина с коксом вынимается из бака, помещается на металлический поддон и в течение 1 мин дают стечь воде. Далее корзина с коксом медленно погружается в контейнер, заполненный до краев водой и размещенный на сухом поддоне. При этом вода, вытесняемая коксом с корзиной, будет стекать в поддон. Затем вода из поддона переливается в мерный цилиндр для определения ее объема. Объем воды, вытесненный коксом, определяют по разности объема воды, вытесненного корзиной с коксом, и объемом воды, вытесненным пустой корзиной (определяется до эксперимента).

Кажущаяся плотность кокса (ρ_k , г/см³) вычисляется по формуле

$$\rho_k = \frac{m}{V}, \quad (11.4)$$

где m – масса сухой пробы кокса, г; V – объем пробы кокса, равный объему вытесненной воды, см³.

Определение кажущейся пористости ускоренным методом проводится следующим образом: после замера объема вытесненной воды корзина с коксом вынимается, дают стечь воде в течение 2 мин и корзина с кусками кокса, пропитанными водой, взвешивается на противне (масса пустого противня определяется заранее).

Кажущаяся пористость (Π_k) вычисляется по формуле

$$\Pi_k = \frac{m_1 - m}{V} 100\%, \quad (11.5)$$

где m – масса сухой пробы кокса, г; m_l – масса кусков кокса, пропитанных водой, г; V – объем пробы кокса, равный объему вытесненной воды, см^3 .

4.3. Определение пористости кокса

Общая пористость кокса (Π) вычисляется по формуле

$$\Pi = \frac{\rho_c - \rho_k}{\rho_c} \cdot 100 \%, \quad (11.6)$$

где ρ_c – действительная плотность кокса, г/см^3 ; ρ_k – кажущаяся плотность кокса, г/см^3 .

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При определении влажности углей используется Электроплитка, которая является опасной с точки зрения поражения электрическим током и получения травматических ожогов. Поэтому при выполнении анализа необходимо следить за исправностью заземления, вилок, розеток, соединительных проводов, выключателей. При обнаружении какой-либо неисправности электрооборудования необходимо немедленно его обесточить и сообщить преподавателю или лаборанту об обнаруженных недостатках.

При выполнении лабораторной работы студенты обязаны:

- работать в халатах;
- соблюдать чистоту, работать аккуратно;
- строго соблюдать инструкции по работе со стеклянной посудой.

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, выводы по ним.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова область применения кокса?
2. Какие функции выполняет кокс в доменном процессе?
3. Какими основными химическими, механическими и физико-химическими свойствами обладает кокс?
4. Что такое пористость кокса? От каких факторов она зависит?
5. Что такое действительная и кажущаяся плотности кокса?
6. Какие существуют методы и способы определения плотности и пористости кокса?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гофتمان, М. В. Прикладная химия твердого топлива. – Москва: Госнаучтехиздат, 1963. – 398 с.
2. Бутырин, Г. М. Высокопористые углеродные материалы. – Москва: Химия, 1976. – 192 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

ДЗ 1: самостоятельное изучение следующих вопросов: влияние влаги на качество углей, методы определения содержания влаги в углях. Основные месторождения углей в России и в мире. Подготовка к лабораторной работе № 1 и оформление отчета Л1;

ДЗ 2: самостоятельное изучение следующих вопросов: область применения углей, физические и физико-химические свойства углей, методы определения пористости углей. Подготовка к тестированию, повторение лекционного материала. Подготовка к лабораторной работе № 2 и оформление отчета Л2;

ДЗ 3: самостоятельное изучение следующих вопросов: влажность, зольность и выход летучих веществ из углей; методы их определения. Подготовка к лабораторной работе № 3 и оформление отчета Л3;

ДЗ 4: самостоятельное изучение следующих вопросов: обогатимость углей, флотация, грохочение углей, трещиноватость кокса, зольность углей и кокса; факторы, влияющие на обогатимость углей; утилизация отходов обогащения углей. Подготовка к тестированию, повторение лекционного материала. Подготовка к лабораторной работе № 4 и оформление отчета Л4;

ДЗ 5: самостоятельное изучение вопросов: дробимость углей; факторы, влияющие на дробимость углей; конструкции дробилок; связующие для брикетирования топлив; качественные характеристики брикетов. Подготовка к тестированию, повторение лекционного материала. Подготовка к лабораторной работе № 5 и оформление отчета Л5.

8 семестр

ДЗ 6: самостоятельное изучение следующих вопросов: виды топлив, способы их сжигания; влияние серы на качество углей; способы снижения содержания серы в углях. Подготовка к лабораторной работе № 6 и оформление отчета Л6;

ДЗ 7: самостоятельное изучение следующих вопросов: продукты полукоксования, методы полукоксования, влияние различных факторов на процесс полукоксования, область применения полукокса и других продуктов полукоксования. Подготовка к лабораторной работе № 7 и оформление отчета Л7;

ДЗ 8: самостоятельное изучение следующих 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. Подготовка к лабораторной работе № 8 и оформление отчета Л8. Подготовка к тестированию, повторение лекционного материала;

ДЗ 9: самостоятельное изучение следующих вопросов: физико-химические процессы при гидрогенизации и терморастворении твердых горючих ископаемых; область применения продуктов гидрогенизации и терморастворения. Подготовка к лабораторной работе № 9 и оформление отчета Л9;

ДЗ 10: самостоятельное изучение следующих вопросов: технология процесса пиролиза древесины, состав и свойства продуктов пиролиза, область их применения. Подготовка к лабораторной работе № 10 и оформление отчета Л10;

ДЗ 11: самостоятельное изучение следующих вопросов: продукты каталитического пиролиза, область их применения, используемые катализаторы. Подготовка к лабораторной работе № 11 и оформление отчета Л11. Подготовка к тестированию, повторение лекционного материала;

ДЗ 12: самостоятельное изучение следующих вопросов: факторы, влияющие на спекаемость; способы определения спекающей способности углей;

ДЗ 13: самостоятельное изучение следующих вопросов: физико-химические процессы при термической деструкции углей; факторы, влияющие на процессы газовой выделения из углей. Подготовка к тестированию, повторение лекционного материала.

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, 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.

Текущий контроль по разделу «Состояние и тенденции развития мировой топливно-энергетической системы» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Каковы состояние и перспективы добычи и применения природных энергоносителей?
2. Какова область применения природных энергоносителей?
3. Каковы мировые и российские запасы природных энергоносителей?

Текущий контроль по разделу «Направления переработки твердых горючих ископаемых» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Каковы состав и свойства каменных углей?
2. Как осуществляется технический анализ углей?
3. Какова область применения каменных углей?

Текущий контроль по разделу «Обогащение углей» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Что такое «обогащаемость углей»?
2. Какие существуют методы обогащения углей?
3. Как осуществляется флотация углей?
4. Как осуществляется грохочение углей?
5. Какие существуют способы утилизации отходов обогащения углей?

Текущий контроль по разделу «Брикетирование» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Чем вызвана необходимость получения брикетного топлива?
2. Какие существуют способы брикетирования?
3. Какие требования предъявляются к качеству топливных брикетов?
4. Какие вещества можно использовать в качестве связующего для получения брикетов?

Текущий контроль по разделу «Горение топлива» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Каковы теоретические основы процесса горения твердого топлива?
2. Каковы основные реакции, протекающие при горении топлива?
3. Каковы механизм и кинетика горения углерода?
4. Каково влияние вторичных реакций на скорость горения углерода?

Текущий контроль по разделу «Газификация твердых горючих ископаемых» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Что такое процесс газификации твердых горючих ископаемых?
2. Какие продукты получаются при газификации и какова область их применения?
3. Какие существуют способы газификации твердого топлива?
4. В каких случаях рационально использовать подземную газификацию углей?

Текущий контроль по разделу «Термическая переработка углей» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Какие физико-химические процессы протекают при полукоксовании и коксовании твердых горючих ископаемых?
2. Какие продукты образуются при полукоксовании твердых горючих ископаемых? Где они применяются?
3. Какие продукты образуются при коксовании твердых горючих ископаемых? Где они применяются?
4. Какое сырье используется для полукоксования и коксования твердых горючих ископаемых?
5. Какие существуют методы полукоксования?

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

Семестр 7

Лабораторная работа № 1

1. Виды влаги в углях.
2. Методы определения влаги в углях.
3. Необходимость определения влажности углей.
4. Влияние технологий добычи и обогащения на влажность углей.

Лабораторная работа № 2

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 № 3

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

Лабораторная работа № 4

1. Влияние качественных показателей шихты на трещиноватость кокса.
2. Влияние условий подготовки шихты на трещиноватость кокса.

3. Влияние режима процесса коксования на трещиноватость кокса.

Лабораторная работа № 5

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.

Семестр 8

Лабораторная работа № 6

1. Сера в коксе и ее влияние на его качество, методы определения содержания серы.
2. Способы снижения содержания серы в коксе.
3. Значение технического анализа кокса.

Лабораторная работа № 7

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 № 8

1. Какие физические и химические процессы протекают при нагревании углей до высоких температур (в процессе коксования)?
2. Какие факторы оказывают влияние на выход продуктов кок-

сования?

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 № 9

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.

Лабораторная работа № 10

1. В чем заключаются особенности древесины как твердого топлива?

2. Какова технологическая схема пиролиза древесины?

3. Какие продукты получают 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?

Лабораторная работа № 11

1. Какова область применения кокса?

2. Какие функции выполняет кокс в доменном процессе?

3. Какими основными химическими, механическими и физико-химическими свойствами обладает кокс?

4. Что такое пористость кокса? От каких факторов она зависит?
5. Что такое действительная и кажущаяся плотности кокса?
6. Какие существуют методы и способы определения плотности и пористости кокса?

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ (7 семестр)

1. Состояние и перспективы добычи и применения природных энергоносителей.
2. Природные энергоносители как основное сырьё для производства химических продуктов.
3. Мировые и Российские запасы природных энергоносителей.
4. Состав и свойства каменных углей.
5. Технический анализ углей.
6. Область применения каменных углей.
7. Область применения продуктов термической переработки углей.
8. Методы переработки углей.
9. Обогащаемость углей.
10. Методы обогащения углей.
11. Влажность, зольность и выход летучих веществ из углей.
12. Методы определения влажности, зольности и выхода летучих веществ из углей.
13. Флотация углей.
14. Грохочение углей.
15. Утилизация отходов обогащения углей.
16. Дробление и измельчение углей.
17. Гипотезы дробления.
18. Классификация дробильно-размольных машин.
19. Физические основы дробления и измельчения.
20. Зольность углей и кокса.
21. Методы дилатометрического исследования углей.
22. Влияние вязкости и газопроницаемости пластической массы на дилатометрические характеристики углей.
23. Влияние степени метаморфизма и петрографического состава на показатели динамики вспучивания углей.
24. Необходимость получения брикетного топлива.
25. Сущность и способы брикетирования.

26. Качественные характеристики брикетов.
27. Требования, предъявляемые к брикетам.
28. Процесс прессования.
29. Факторы, влияющие на процесс прессования.
30. Связующие для брикетирования топлив.
31. Преимущества брикетов.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (8 семестр)

1. Теоретические основы горения твёрдого топлива.
2. Основные реакции процесса горения.
3. Механизм и кинетика горения углерода.
4. Влияние вторичных реакций на скорость горения углерода.
5. Процесс горения твердого топлива в тонком слое.
6. Энергохимическая переработка твердых горючих ископаемых.
7. Процесс газификации твердых горючих ископаемых.
8. Продукты газификации и область их применения.
9. Способы газификации твердого топлива.
10. Термические превращения твердых горючих ископаемых.
11. Теоретические основы термического разложения органических соединений.
12. Энергии разрыва связей.
13. Технологические процессы терморастворения и гидрогенизации твердых горючих ископаемых.
14. Полукоксование углей.
15. Стадии превращения углей при нагревании.
16. Влияние генетических и технологических факторов на выход и качество продуктов полукоксования.
17. Пиролиз. Факторы, влияющие на процесс пиролиза.
18. Состав, свойства и область применения продуктов пиролиза.
19. Кинетика процессов, протекающих при нагревании углей.
20. Пластическое состояние и спекаемость углей.
21. Вязкость пластической массы.
22. Вспучивание углей и давление распираания.
23. Усадка углей при коксовании.
24. Газовыделение в различные периоды коксования и газопроницаемость пластической массы.

25. Температурный интервал пластичности.

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. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов: монография [Электронный ресурс]. – Новосибирск: Сибирское отделение Российской академии наук, 2012. – 212 с. – Режим доступа:

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=140435. – Загл. с экрана.

3. Крутский, Ю. Л. Производство углеграфитовых материалов: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Новосибирск: НГТУ, 2012. – 116 с. – Режим доступа:

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=228850. – Загл. с экрана.

Дополнительная литература

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

2. Трясунов, Б. Г. Технология коксования и оборудование коксовых батарей Ч. 2. Улавливание химических продуктов коксования: учебное пособие [для магистров] / Б. Г. Трясунов; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева», Каф. хим. технологии твердого топлива и экологии. – Кемерово, 2012. – 182 с. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) – Доступна электронная версия: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90851&type=utchposob:common>

3. Гребенюк, А. Ф. Расчеты процессов коксового производства. Пособие по проектированию [Текст]: [учебное пособие для

студентов вузов и инженерно-технических работников] / А. Ф. Гребенюк, А. И. Збыковский. – Донецк: Норд-Пресс, 2008. – 322 с.

4. Ахметов, С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых [Текст]: учебное пособие для студентов вузов, [магистров, аспирантов], обучающихся по специальности 250400 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман; под ред. С. А. Ахметова. – Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 832 с.

5. Филоненко, Ю. Я. Введение в химическую технологию природных энергоносителей и углеродных материалов [Текст]: учебное пособие / Ю. Я. Филоненко, А. А. Кауфман, В. Ю. Филоненко; Урал. гос. техн. ун-т, Липец. гос. техн. ун-т, Липецк. эколого-гуманитар. ин-т. – Липецк: ЛЭГИ, 2008. – 82 с.

6. Химическая технология твердых горючих ископаемых [Текст]: учебник для студентов химико-технологических факультетов вузов / под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харламповича. – Москва: Химия, 1986. – 496 с.

7. Лейбович, Р. Е. Технология коксохимического производства [Текст]: учебник для техникумов / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – Москва: Металлургия, 1982. – 360 с.

8. Камнева, А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых [Текст]: учебник для студентов химико-технологических вузов по специальности «Химическая технология топлива и углеродных материалов» / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – Москва: Химия, 1990. – 287 с.