

**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

## **УЛАВЛИВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ**

### **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**

**Улавливание химических продуктов коксования:** 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 улавливания из коксового газа химических продуктов коксования и способов их дальнейшей переработки. Предназначено для закрепления теоретических знаний, полученных на лекционных занятиях, развития и закрепления практических навыков анализа качества продуктов коксования каменных углей, а также выработке навыков самостоятельной работы, в том числе со специальной литературой.

© КузГТУ, 2019

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

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1</b>	5
<b>АНАЛИЗ СУЛЬФАТА АММОНИЯ</b>	5
1. Цель работы	5
2. Теоретические положения	5
3. Оборудование и реактивы	6
4. Порядок выполнения работы	7
5. Требования к отчету	9
6. Правила техники безопасности	9
7. Контрольные вопросы	10
Список рекомендуемой литературы	10
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2</b>	10
<b>АНАЛИЗ АММИАЧНОЙ ВОДЫ</b>	10
1. Цель работы	10
2. Теоретические положения	11
3. Оборудование и реактивы	11
4. Порядок выполнения работы	12
5. Правила техники безопасности	16
6. Требования к отчету	16
7. Контрольные вопросы	17
Список рекомендуемой литературы	17
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3</b>	17
<b>АНАЛИЗ СЫРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ</b>	17
1. Цель работы	17
2. Теоретические положения	17
3. Оборудование и реактивы	19
4. Порядок выполнения работы	20
5. Правила техники безопасности	23
6. Требования к отчету	24
7. Контрольные вопросы	24
Список рекомендуемой литературы	25
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4</b>	25
<b>АНАЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ</b>	25
1. Цель работы	25
2. Теоретические положения	25
3. Порядок выполнения работы	32
4. Правила техники безопасности	44
5. Требования к отчету	44
6. Контрольные вопросы	45
Список рекомендуемой литературы	45

<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5</b>	46
<b>АНАЛИЗ ПОГЛОТИТЕЛЬНОГО МАСЛА</b>	46
1. Цель работы	46
2. Теоретические положения	46
3. Порядок выполнения работы	51
4. Правила техники безопасности	77
5. Требования к отчету	78
6. Контрольные вопросы	78
Список рекомендуемой литературы	79
<b>САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ</b>	79
<b>ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ</b>	79
<b>ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И</b>	
<b>ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ</b>	80
Письменный опрос	80
Отчет по лабораторной работе	81
Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ	81
<b>ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ</b>	83
<b>СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ</b>	84
<b>ЛИТЕРАТУРЫ</b>	
Основная литература	84
Дополнительная литература	84

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

## АНАЛИЗ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью данной лабораторной работы является освоение студентами основных методик анализа качества сульфата аммония, получаемого на коксохимических предприятиях. Качество сульфата аммония определяется по следующим показателям: содержание основного вещества, массовая доля азота, содержание примесей (вода, серная кислота, хлориды, нитраты, металлы и др.).

### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сульфат аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  получается в качестве побочного продукта в некоторых отраслях химической, нефтехимической и коксохимической промышленности.

На коксохимических предприятиях получение сульфата аммония основано на реакции нейтрализации аммиака, содержащегося в коксовом газе, серной кислотой в сатураторах или абсорберах



Товарный сульфат аммония представляет собой белые или слабо-желтые кристаллы с малой гигроскопичностью. Плотность кристаллического сульфата аммония составляет  $1,768 \text{ г/см}^3$ , насыпная масса в зависимости от крупности и влажности кристаллов колеблется в пределах  $780\text{--}830 \text{ кг/м}^3$ . Содержание основного вещества в сульфате аммония составляет не менее 99 % масс., а содержание азота – 21 % масс. В качестве примесей в нем присутствуют: свободная серная кислота, хлориды, нитраты, металлы, вода и др.

Сульфат аммония широко применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Так как он хорошо растворяется в воде, то легко поглощается содержащейся в почве влагой. Основным компонентом, вносимым в грунт, в сульфате аммония является азот, который усваивается из почвы корнями растений. Данное удобрение повышает урожайность таких сельскохозяйственных культур, как рожь, овес, картофель, чай и рис.

Для применения сульфата аммония большое значение имеет размер кристаллов. Очень мелкие кристаллы легко разносятся ветром, неравномерно распределяются в почве, легко слеживаются и образуют комья.

Основными факторами, определяющими качество сульфата аммония, являются температура и кислотность маточного раствора, интенсификация массообмена в ванне сатуратора и чистота маточного раствора.

Повышение температуры и кислотности маточного раствора способствуют образованию большого числа центров кристаллизации, т. е. получению мелких кристаллов.

Интенсификация роста кристаллов сульфата аммония достигается перемешиванием и циркуляцией маточного раствора.

На процесс кристаллизации сульфата аммония влияют примеси, присутствующие в маточном растворе, которые попадают в него из коксового газа, с серной кислотой и в результате коррозии оборудования и коммуникаций. Наличие в маточном растворе органических и неорганических примесей затрудняет кристаллизацию соли, увеличивает ее влажность, кислотность и требует усиленной промывки и длительной сушки товарного продукта. Многие примеси придают сульфату аммония специфическую окраску, которая может служить косвенным показателем чистоты товарного продукта. Смолистые вещества придают сульфату аммония серый цвет; сернистые соединения железа, свинца, меди – черный цвет; роданистые соединения в присутствии железа – красную или розовую окраску; цианистые соединения железа – от зеленого до фиолетового цвета; соединения мышьяка – желтый цвет; смоляной туман – коричневый цвет.

### **3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ**

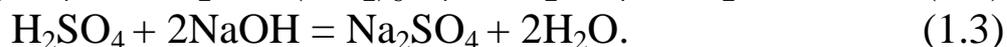
Оборудование: алюминиевый бюкс; сушильный шкаф; эксикатор; мерная колба емкостью 500 мл; колба для титрования вместимостью 250 мл; пипетка на 25 мл; груша; бюретка для титрования вместимостью 50 мл.

Реактивы: 25 %-ный раствор формальдегида, 0,1 н. и 0,5 н. растворы NaOH, метиловый оранжевый.

## 4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определение содержания основного вещества (или массовая доля азота) в соответствии со стандартами проводят титриметрическим методом (прием замещения) [1].

Принцип приема замещения заключается в следующем: к точно отмеренному объему раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  прибавляют в избытке вспомогательный реагент (формальдегид). При этом выделяется новое вещество – серная кислота (заместитель), в количестве, эквивалентном определяемому веществу, которое титруется раствором основного реагента NaOH. При этом протекают следующие реакции:



### 4.1. Определение содержания влаги

Содержание влаги в пробе сульфата аммония определяется гравиметрическим методом.

Около 5 г сульфата аммония взвешивается в алюминиевом бюксе на аналитических весах. Затем бюкс с сульфатом аммония (крышка бюкса должна быть открытой) помещается в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры 100–110 °С. При данной температуре сульфат аммония сушится до постоянной массы. Бюкс с высушенной пробой вынимается из сушильного шкафа, закрывается крышкой, охлаждается в эксикаторе и взвешивается.

Содержание влаги в пробе сульфата аммония  $x_1$  (% масс.) вычисляется по формуле

$$x_1 = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100, \quad (1.1)$$

где  $m$  – масса  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до сушки, г;  $m_1$  – масса  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  после сушки, г.

## 4.2. Определение массовой доли основного вещества

Около 10 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  взвешивается на аналитических весах и помещается в мерную колбу вместимостью 250 мл. В эту колбудо-бавляется около 100 мл дистиллированной воды и все содержимое колбы перемешивается до полного растворения сульфата аммония. После этого объем раствора в колбе доводится до метки путем до-бавления в колбу дистиллированной воды.

Из полученного раствора в две колбы вместимостью 250 мл пи-петкой отбирается по 25 мл раствора. В каждую колбу добавляется пипеткой 25 мл раствора формальдегида (нейтрализованного непо-средственно перед применением 0,5 н. раствором NaOH в присут-ствии фенолфталеина до слабо-розового цвета), 2–4 капли фенолфта-леина. Содержимое колб перемешивается 1–2 минуты и обе пробы титруются 0,5 н. раствором NaOH до слабо-розового окрашивания.

Для расчета берется среднее значение объема раствора NaOH.

Содержание  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в пересчете на сухое вещество ( $x$ , % масс.) определяется по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,03303 \cdot 250}{m \cdot 25 \cdot (100 - x_1)} \cdot 100, \quad (1.2)$$

где  $V$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрова-ние сульфата аммония, мл; 0,03303 – количество  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , соот-ветствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH, г; 250 – объем полученного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , мл; 25 – объем раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятый для анализа, мл;  $m$  – масса  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятого для анализа, г;  $x_1$  – содержание влаги в пробе, % масс.

Содержание азота в пробе сульфата аммония (в % масс.) опре-деляется по формуле

$$x_2 = \frac{V \cdot k \cdot 250}{m \cdot 25 \cdot (100 - x_1)} \cdot 100, \quad (1.3)$$

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрова-ние сульфата аммония, мл;  $k$  – количество азота, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г (для 0,1 н. раствора NaOH  $k=0,0014$ ); 250 – объем полученного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , мл; 25 – объем рас-

твора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятый для анализа, мл;  $m$  – масса  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятого для анализа, г;  $x_1$  – содержание влаги в пробе, % масс.

### 4.3. Определение содержания свободной серной кислоты

Из оставшегося раствора, приготовленного в разделе 4.2, пипеткой отбирается 100 мл раствора, переносится в колбу для титрования объемом 250 мл и титруется 0,1 н. раствором NaOH в присутствии метилоранжа.

Содержание свободной серной кислоты ( $x_3$ ), % масс., рассчитывается по формуле:

$$x_3 = \frac{V \cdot 0,0049 \cdot 250}{m \cdot 100} \cdot 100, \quad (1.3)$$

где  $V$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;  $m$  – масса  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятого для анализа, г; 0,0049 – количество серной кислоты, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH, г; 250 – объем полученного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , мл; 100 – объем раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятый для анализа, мл.

## 5. 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.

## 6. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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 емкости;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в описанной последовательности.

## **7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какие существуют промышленные методы получения сульфата аммония? Дайте краткую характеристику каждому из этих методов.
2. Какими физическими и химическими свойствами обладает сульфат аммония?
3. Какие требования предъявляются к качеству сульфата аммония?
4. Какая область применения сульфата аммония?
5. Какие технологические факторы оказывают влияние на качество сульфата аммония?

## **8. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Глузман, Л. Р. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л. Р. Глузман, И. И. Эдельман. – Москва: Металлургия, 1968. – 472 с.
2. Коляндра, Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – Харьков: Metallurgizdat, 1962. – 468 с.
3. Лазорин, С. Н. Сульфат аммония / С. Н. Лазорин, Е. Н. Стеценко. – Москва: Металлургия, 1973. – 287 с.
4. Харлампович, Г. Д. Технология коксохимического производства: учебник для вузов / Г. Д. Харлампович, А. А. Кауфман. – Москва: Металлургия, 1995. – 384 с.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

## АНАЛИЗ АММИАЧНОЙ ВОДЫ

### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Настоящая работа предназначена для изучения студентами технологических процессов получения аммиачной воды на коксохимических предприятиях и освоения основных методик ее анализа.

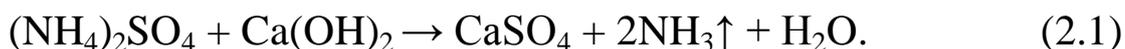
### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Аммиачная вода – водный раствор аммиака, образующийся при коксовании каменных углей в коксовых печах. Кроме аммиака в аммиачной воде содержатся  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , а также в виде примесей цианиды, фенолы, пиридиновые основания и др.

Выход  $\text{NH}_3$  составляет 0,25–0,40 % от массы коксуемых углей, причем 20–30 % аммиака растворяется в надсмольной воде, а остальное количество извлекается из коксового газа различными методами (промыванием его водой в скрубберах, поглощением раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в сатураторах и др.).

Аммиачную воду получают дистилляцией аммиака из надсмольной и скрубберной воды в аммиачных колоннах. Смесь паров воды и аммиака из колонн поступает в дефлегматоры (для увеличения концентрации аммиака), а потом в конденсаторы, из которых стекает готовый продукт.

Для уменьшения содержания  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  в аммиачной воде надсмольную и скрубберную воду предварительно подогревают в диссоциаторах, после чего обрабатывают известковым молоком для разложения солей аммония



Содержание аммиака в аммиачной воде составляет 18–20 %, концентрация  $\text{CO}_2$  – 70 – 100 г/л,  $\text{H}_2\text{S}$  – 30 – 50 г/л. Плотность аммиачной воды составляет 0,91–0,93 г/см<sup>3</sup>.

Основная масса аммиака, образующаяся в процессе коксования углей, используется для производства сульфата аммония.

Кроме этого, аммиачная вода используется в качестве удобрения в сельском хозяйстве, для производства соды, красителей.

Аммиачная вода коксохимического производства анализируется на содержание  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: конические колбы вместимостью 100, 250 и 500 мл; пипетки на 5, 10 и 25 мл; бюретка на 50 мл; груши; мерные цилиндры на 10 и 500 мл.

Реактивы: 1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,1 н. и 1 н. раствор  $\text{NaOH}$ ; 40 %-ный раствор формалина; 10 %-ный раствор  $\text{BaCl}_2$ ; 0,1 н. раствор йода; 5 %-ный раствор уксусной кислоты; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия (гипосульфит); раствор крахмала; индикаторы – метиловый оранжевый и фенолфталеин.

### 4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

#### 4.1. Определение содержания летучего аммиака

Содержание летучего аммиака в аммиачной воде определяется прямым титрованием ее серной кислотой. При этом протекает реакция



##### 4.1.1. Ход определения

В коническую колбу на 100 мл наливается 50 мл дистиллированной воды и добавляется 10 мл исследуемой аммиачной воды. К полученному раствору добавляется 2–3 капли метилового оранжевого и содержимое колбы оттитровывается 1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до образования розового окрашивания.

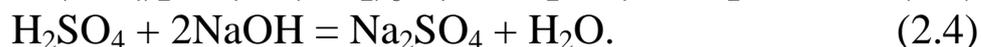
Содержание летучего аммиака в аммиачной воде рассчитывается по формуле

$$C_1 = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 0,01703 \cdot 1000}{10} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1,703, \quad (2.1)$$

где  $C_1$  – концентрация летучего аммиака, г/л;  $V_{H_2SO_4}$  – объем 1 н. раствора серной кислоты, израсходованной на титрование, мл; 0,01703 – количество аммиака, соответствующее 1 мл 1 н. раствора серной кислоты, г; 10 – объем аммиачной воды, взятый для анализа, мл; 1000 – коэффициент для перевода величины объема из мл в л.

## 4.2. Определение содержания общего аммиака формальдегидным методом

Формальдегидный метод определения содержания общего аммиака в аммиачной воде основан на реакции аммонийных солей с формальдегидом и последующим титрованием выделившейся свободной кислоты щелочью. При этом протекают следующие реакции:



### 4.2.1. Ход определения

В коническую колбу на 250 мл наливается 25 мл дистиллированной воды, добавляется из бюретки точно 15 мл 1 н. раствора серной кислоты, пипеткой приливается 10 мл анализируемой аммиачной воды. Полученный раствор кипятится 5–10 мин для удаления сероводорода, охлаждается и оттитровывается избыток серной кислоты 1 н. раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого.

Затем к нейтрализованному раствору добавляется 5–7 капель фенолфталеина и цилиндром 5 мл 40 %-го раствора формалина (формалин должен быть предварительно нейтрализован 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до слабо-розового окрашивания). Формалин реагирует с сульфатом аммония с выделением свободной серной кислоты.

Через 3–5 мин выделившаяся по реакции серная кислота оттитровывается 1 н. раствором NaOH до появления розового окрашивания.

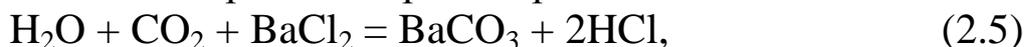
Концентрация общего аммиака рассчитывается по формуле

$$C_2 = \frac{V_{NaOH} \cdot 0,01703 \cdot 1000}{10} = V_{NaOH} \cdot 1,703, \quad (2.2)$$

где  $C_2$  – концентрация общего аммиака в аммиачной воде, г/л;  
 $V_{\text{NaOH}}$  – объем 1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;  
0,01703 – количество аммиака, соответствующее 1 мл 1 н. раствора  
серной кислоты, г; 1000 – коэффициент для перевода величины объ-  
ема из мл в л; 10 – объем аммиачной воды, взятый для анализа, мл.

### 4.3. Определение содержания углекислоты

Определение основано на реакции углекислоты с хлоридом бария в присутствии избытка аммиака, в результате чего образуется нерастворимый в воде карбонат бария по реакциям



Полученный карбонат бария разлагается определенным количеством титрованной соляной кислоты по реакции



Избыток соляной кислоты нейтрализуется раствором NaOH:



#### 4.3.1. Ход определения

В коническую колбу на 250 мл наливается цилиндром около 50 мл дистиллированной воды, добавляется пипеткой 5 мл аммиачной воды.

Затем к раствору по каплям при перемешивании добавляется раствор 10 %-го  $\text{BaCl}_2$  до полного осаждения всей углекислоты. Затем раствор выдерживается при температуре 50–60°C около 15 мин и оставляется на 1,5–2 ч до полного охлаждения и отстаивания осадка карбоната бария.

Осадок карбоната бария отфильтровывается, затем осадок и колба промываются водой до исчезновения щелочной реакции фильтрата (реакция фильтрата проверяется индикатором – фенолфталеином).

Промытый осадок вместе с фильтром переносятся в ту же колбу для титрования, добавляется цилиндром около 50 мл воды, ме-

тиловый оранжевый и приливается из бюретки 0,1 н. раствор HCl при перемешивании до полного растворения осадка и появления розового окрашивания.

Избыток HCl титруется 0,1 н. раствором NaOH.

Содержание CO<sub>2</sub> в исследуемой аммиачной воде рассчитывается по формуле

$$C_3 = \frac{0,0022 \cdot (V_{HCl} - V_{NaOH}) \cdot 1000}{5}, \quad (2.3)$$

где C<sub>3</sub> – концентрация CO<sub>2</sub>, г/л; 0,0022 – количество CO<sub>2</sub>, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора HCl, г; V<sub>HCl</sub> – объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедший на растворение карбоната бария, мл; V<sub>NaOH</sub> – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование избытка соляной кислоты, мл; 5 – объем аммиачной воды, взятый для анализа, мл; 1000 – коэффициент для перевода величины объема из миллилитров в литры.

#### 4.4. Определение содержания сероводорода

Определение основано на реакции сероводорода с йодом:



Раствор йода берется с избытком, который затем оттитровывается раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

##### 4.4.1. Ход работы

В коническую колбу вместимостью 500 мл наливается 250 мл дистиллированной воды и 10 мл 0,1 н. раствора йода. К полученному раствору добавляется 2,5 мл 5 %-го раствора уксусной кислоты.

От анализируемой пробы аммиачной воды отбирается 2,5 мл и приливается к приготовленному подкисленному раствору йода. Колба закрывается пробкой и ее содержимое взбалтывается в течение 1 мин.

Избыток непрореагировавшего йода оттитровывается 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, прибавляемого в количестве около 1 мл в конце титрования, при слабо-

желтом окрашивании раствора. Титрование проводится до появления едва заметного голубоватого окрашивания.

Содержание сероводорода в анализируемой аммиачной воде определяется по формуле

$$C_4 = \frac{0,0017 \cdot (a - b) \cdot 1000}{5}, \quad (2.4)$$

где  $C_4$  – концентрация сероводорода в анализируемой аммиачной воде, г/л; 0,0017 – количество сероводорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора йода, г;  $a$  – объем 0,1 н. раствора йода, взятый для анализа, мл;  $b$  – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование избыточного йода, мл; 5 – объем аммиачной воды, взятый для анализа, мл; 1000 – коэффициент для перевода величины объема из мл в л.

## 5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Аммиачная вода – негорючий продукт с характерным резким запахом аммиака (и сероводорода). Работа выполняется с использованием обычных средств индивидуальной защиты при соблюдении инструкций по работе с концентрированными и разбавленными растворами щелочей и кислот.

С растворами аммиачной воды и формальдегида необходимо работать в вытяжном шкафу.

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

- работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;
- работать аккуратно, соблюдать чистоту;
- сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливы;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в описанной последовательности.

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

Отчет должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ применяемого метода анализа;
- этапы работы и условия их выполнения;
- промежуточные и конечные расчёты;
- расчёт относительной ошибки определения;
- выводы о результатах проделанной работы.

## **7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Дайте краткую характеристику аммиачной воде (где образуется, состав, свойства и т. д.).
2. Какие химические реакции положены в основу методов анализа аммиачной воды?
3. Как проводится анализ аммиачной воды на содержание свободного аммиака, связанного аммиака,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ?
4. Какая область применения аммиачной воды?

## **СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Глузман, Л. Р. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л. Р. Глузман, И. И. Эдельман. – Москва: Metallurgia, 1968. – 472 с.
2. Коляндра, Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – Харьков: Metallurgizdat, 1962. – 468 с.
3. Макаров, Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович. – Москва: Химия, 1986. – 496 с.
4. Лейбович, Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – Москва: Metallurgia, 1982. – 359 с.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

### АНАЛИЗ СЫРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

#### 1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Работа предназначена для изучения студентами состава и свойств сырого бензола, факторов, влияющих на его выход и состав, для освоения методов анализа сырого бензола.

#### 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сырой бензол – это смесь различных углеводородов, основными из которых являются бензол и его гомологи (толуол, ксилол и др.). В качестве примесей в нем содержатся непредельные соединения (стирол, кумарон, инден и др.), сернистые соединения (сероуглерод, тиофен и др.), фенолы, пиридиновые основания и др.

Состав сырого бензола непостоянен и зависит от состава шихты и технологических условий коксования.

Сырой бензол представляет собой прозрачную легкоподвижную жидкость слабо-желтого цвета. Он значительно легче воды, почти не растворяется в ней и легко от нее отстаивается. При хранении сырой бензол быстро темнеет вследствие окисления и полимеризации непредельных соединений в смолистые вещества, которые растворяются в бензоле и окрашивают его.

Сырой бензол – легко воспламеняющаяся жидкость, горящая коптящим пламенем. Пары сырого бензола образуют с воздухом взрывчатую смесь при таких пределах концентраций: нижний предел – 1,4 % (об.); верхний предел – 7,5 % (об.).

Выход сырого бензола составляет 0,8–1,2 % от массы сухой шихты. Качественные характеристики сырого бензола определяются величиной отгона до 180 °С. Чем больше количество отгона до 180 °С, тем выше качество сырого бензола. Хороший сырой бензол должен иметь величину отгона до 180 °С не менее 92 %. Остаток сырого бензола, кипящий выше 180 °С, представляет собой легкие погоны поглотительного масла и нафталин.

Состав сырого бензола может колебаться в значительных пределах. В среднем содержание его отдельных компонентов может характеризоваться данными, представленными в табл. 3.1.

Улавливание сырого бензола из коксового газа осуществляется с помощью твердых или жидких поглотителей, а также путем вымораживания при повышенных давлениях. Наибольшее распространение в коксохимической промышленности получил метод улавливания бензольных углеводородов поглотительным маслом.

Этот процесс производится в скрубберах, заполненных преимущественно деревянной (хордовой) или металлической (спиральной) насадкой. В скрубберах масло и коксовый газ движутся по принципу противотока. Насыщенное бензолом масло (бензине) поступает в бензольное отделение, где из него выделяют сырой бензол. Выделение сырого бензола из масла производится продувкой острым паром предварительно подогретого масла. Освобожденное от сырого бензола поглотительное масло (дебензине) после охлаждения снова поступает на улавливание бензола.

Таблица 3.1

Состав сырого бензола

Компонент	Содержание, %	Примечание
Бензол	55–75	–
Толуол	11–22	–
Ксилолы	2,5–6	Все изомеры и этилбензол
Триметилбензолы и этилтолуолы	1–2	Все изомеры
Непредельные соединения, в том числе:	7–12	–
циклопентадиен	0,6–1,0	–
стирол	0,5–1,0	–
кумарон	1,0–2,0	Совместно с гомологами-
инден	1,5–2,5	То же
Сернистые соединения, в том числе:	0,3–1,8	Считая на серу
сероуглерод	0,3–1,4	–
тиофены	0,2–1,6	–
Насыщенные углеводороды	0,6–1,5	–

Сырой бензол сам по себе не имеет практического применения, поэтому его подвергают ректификации с целью получения товарных продуктов.

На выход и состав сырого бензола оказывают влияние степень метаморфизма углей, тепловой режим работы коксовых печей, объем подсводового пространства коксовых камер. С увеличением степени метаморфизма выход сырого бензола снижается. С увеличением температуры и объема подсводового пространства увеличивается глубина пиролиза летучих продуктов коксования, поэтому увеличивается выход сырого бензола и в нем повышается содержание бензола.

### **3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ**

Оборудование: набор точных ареометров; термометры с пределами измерения температуры от 0 до 30 °С и от 0 до 250 °С; мерные цилиндры объемом 100 и 200 мл; колба круглодонная емкостью 150 мл; делительная воронка на 300 мл; мерная колба объемом 500 мл; пипетка на 50 мл; стеклянный холодильник; стеклянная насадка (одношариковый дефлегматор с отводной трубкой); масляная баня; электроплитка; подъемный столик; ЛАТР.

Реактивы: сырой бензол; гидроксид калия спиртовой раствор (11 г КОН в 90 г этилового спирта); 0,5 %-ный раствор уксусной кислоты; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; хлорид кальция гранулированный.

### **4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ**

Анализ сырого бензола включает в себя определение плотности, содержания отгона до 180 °С, содержания сероуглерода.

Определение плотности производится с помощью ареометров. Содержание отгона до 180 °С определяется разгонкой сырого бензола. Содержание сероуглерода определяется обработкой сырого бензола спиртовым раствором гидроксида калия, а образовавшийся при этом ксантогенат оттитровывается раствором йода.

#### **4.1. Определение плотности**

В цилиндр емкостью 200 мл наливается сырой бензол до уровня на 2–3 см ниже верхнего края. Затем медленно и осторожно

в него погружается чистый и сухой ареометр. После того, как ареометр установится и прекратит колебаться, производится отсчет по верхнему краю мениска жидкости. После извлечения ареометра из цилиндра замеряется температура сырого бензола путем погружения в него термометра. Показания термометра снимаются через 2 минуты после его погружения в сырой бензол.

Если температура бензола выше или ниже 20 °С, то значение плотности при температуре 20 °С вычисляется по формуле

$$\rho^{20} = \rho^t + 0,0014 \cdot (t - 20), \quad (3.1)$$

где  $\rho^t$  – плотность сырого бензола при температуре испытания, г/см<sup>3</sup>;  
 $t$  – температура сырого бензола во время испытания, °С.

#### 4.2. Определение содержания отгона до 180 °С

Собирается установка согласно рис. 3.1 и проверяется надежность ее крепления.

Для проведения эксперимента мерным цилиндром отмеряется 100 мл испытуемого сырого бензола и помещается в круглодонную колбу. В эту же колбу помещается несколько «кипелок». В колбу устанавливается насадка с отводной трубкой, а в насадку термометр, причем конец термометра должен находиться ниже отводной трубки. После завершения всех подготовительных операций подключается вода к рубашке холодильника и включается нагрев бани. Как только из холодильника в приемник упадет первая капля, отмечается температура и в дальнейшем регулируется нагрев колбы с сырым бензолом с помощью ЛАТРа таким образом, чтобы сырой бензол перегонялся со скоростью 4–5 мл/мин.

При достижении температуры 180 °С выключается электроплитка и из-под колбы убирается масляная баня. После полного стекания конденсата из холодильника в приемник измеряется объем отгона.

Количество отгона до 180 °С (мл) соответствует содержанию его в сыром бензоле в объемных процентах. Для вычисления содержания отгона в процентах по массе его необходимо предварительно взвесить.

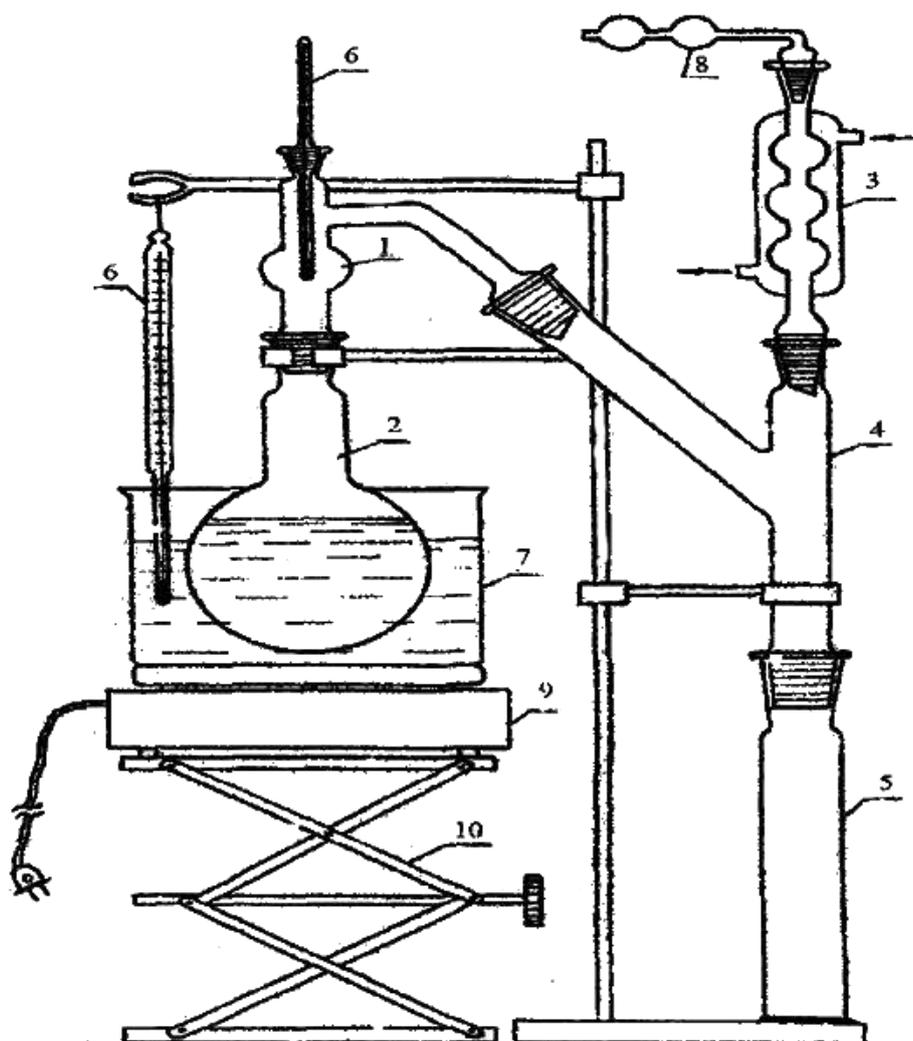


Рис. 3.1. Схема установки для определения отгона до 180 °С:  
 1 – стеклянная насадка с отводной трубкой; 2 – круглодонная колба;  
 3 – холодильник; 4 – насадка; 5 – мерный цилиндр; 6 – термометр;  
 7 – масляная баня; 8 – хлоркальциевая трубка; 9 – электроплитка;  
 10 – подъемный столик

### 4.3. Определение содержания сероуглерода

В колбу емкостью 500 мл насыпается 5–8 г хлорида кальция и наливается 120 мл сырого бензола. Содержимое колбы встряхивается 2–3 минуты и затем оставляется в покое на 20 минут. Затем 50 мл обезвоженного продукта смешивается в делительной воронке с 50 мл спиртового раствора гидроксида калия. Смесь энергично встряхивается в течение 15 минут. При этом образуется растворимое в воде и нерастворимое в бензольных углеводородах соединение – ксантогенат:



Смесь отстаивается в течение одного часа, после чего к ней приливается 100 мл дистиллированной воды, снова взбалтывается и отстаивается до полного разделения углеводородного и водного слоев. Водная вытяжка сливается в мерную колбу, а оставшийся в делительной воронке продукт промывается несколько раз дистиллированной водой (всего используется 100–150 мл воды). Промывная вода сливается в ту же мерную колбу и уровень раствора в ней доводится дистиллированной водой до метки. Из колбы с помощью пипетки отбирается 50 мл раствора, переносится в колбу для титрования и нейтрализуется раствором уксусной кислоты (с индикатором фенолфталеином). Содержимое колбы оттитровывается 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления голубого окрашивания.

Одновременно в таких же условиях проводится контрольный опыт без испытуемого сырого бензола.

По количеству 0,1 н. раствора йода, пошедшего на титрование, определяется содержание сероуглерода по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,007614 \cdot 100 \cdot 500}{V \cdot \rho^t \cdot 50}, \quad (3.2)$$

где  $x$  – содержание сероуглерода, %;  $V_1$  – объем 0,1 н. раствора йода, пошедший на титрование при анализе сырого бензола, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н. раствора йода, пошедший на титрование при контрольном опыте, мл;  $V$  – объем испытуемого продукта, взятый для анализа, мл; 0,007614 – количество сероуглерода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора йода, г;  $\rho^t$  – плотность обезвоженного сырого бензола при температуре испытания, г/см<sup>3</sup>; 500 – объем промывной воды, мл; 100 – объем воды, приливаемый к бензольным углеводородам перед взбалтыванием, мл; 50 – объем раствора, взятый для титрования, мл.

## 5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Сырой бензол является легковоспламеняющейся жидкостью (ЛВЖ), пары его токсичны и образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При работе с сырым бензолом следует придерживаться трех основных принципов:

- не допускать попадания паров в атмосферу;

– исключить возможность воспламенения при случайном образовании пожаровзрывоопасной концентрации паров;

– заранее принимать меры, чтобы последствия аварии, если она все же произойдет, были минимальными.

При выполнении лабораторной работы студенты обязаны:

– работать в халатах;

– соблюдать чистоту, работать аккуратно, чтобы химические реагенты не попали на кожу и в глаза;

– сливать отработанные растворы кислот и щелочей в специальные бутылки.

При выполнении лабораторной работы запрещается:

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

– выливать отходы ЛВЖ в канализацию;

– использовать для нагрева ЛВЖ электроплитки с открытой спиралью;

– включать нагрев бани до пуска воды в рубашку охлаждения холодильника;

– производить разборку установки до полного ее охлаждения;

– повышать температуру масла в бане выше 200 °С;

– оставлять установку без присмотра.

## **6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ**

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

Рабочий журнал должен содержать:

– название работы и дату ее выполнения;

– цель работы, краткое изложение теоретических основ применяемого метода анализа;

– этапы исследования и условия эксперимента;

– четкую запись промежуточных и конечных результатов испытания;

– промежуточные и конечные расчеты, графические зависимости;

– анализ полученных результатов, выводы и рекомендации по ним.

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

## 7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Состав и свойства сырого бензола. Какие факторы влияют на выход и состав сырого бензола?
2. Какие существуют методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа? Дайте их сравнительную характеристику.
3. Что является движущей силой процесса абсорбции бензольных углеводородов поглотительным маслом?
4. Какие технологические факторы влияют на степень извлечения бензольных углеводородов из коксового газа?
5. Какие существуют технологические схемы дистилляции бензольных углеводородов из поглотительного масла?
6. Какие методы аналитического контроля используются для определения качества сырого бензола?

## **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. Макаров, Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович. – Москва: Химия, 1986. – 496 с.
3. Лейбович, Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – Москва: Металлургия, 1982. – 359 с.
4. Коляндра, Л. К. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – Москва: Металлургиздат, 1962. – 468 с.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4**

## **АНАЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ**

### **1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Работа предназначена для выработки у студентов навыков выполнения анализов качественных характеристик каменноугольной смолы и закрепления теоретических знаний, полученных при изучении курса «Улавливание химических продуктов коксования».

### **2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Каменноугольная смола – уникальный сырьевой источник, покрывающий более 95 % мировой потребности в конденсированных ароматических углеводородах и гетероциклических соединениях. Формирование смолы высокотемпературного коксования проходит через стадию образования «первичной» смолы в области температур 300–500 °С. Выход и состав первичной смолы связан с вещественным составом органической массы исходных углей, определяемым генезисом и условиями их метаморфизма. В табл. 4.1. приведены данные выхода первичной смолы из углей различных марок по результатам лабораторных коксований.

Для углей буроугольной стадии зрелости выход первичной смолы колеблется в пределах 5–16 %. Сапропелиты и липтобиолиты дают выход первичной смолы в количестве 24–68 %.

Таблица 4.1

Выход смолы и марочный состав углей, % на сухую массу

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС
Выход смолы	~17,0	11,5–12,0	~8,5	6,8–7,5	~3,0

В состав первичных смол входят предельные и непредельные углеводороды – парафины, нафтены, олефины; ароматические углеводороды – бензол, нафталин, антрацен и их алкилгомологи; органические основания – гомологи пиридина и хинолина; кислородсодержащие соединения – фенолы, карбоновые кислоты, кетоны и спирты.

Общий выход смолы высокотемпературного коксования и ее химический состав зависят от химической природы и степени метаморфизма угля. С повышением степени химической зрелости углей выход смолы уменьшается; в составе смолы уменьшается относительное содержание масел и кислых компонентов. При нагреве до 650 °С (табл. 4.2) в условиях минимального пиролиза первичной смолы получены следующие результаты (% на сухую массу):

Таблица 4.2

Выход смолы при нагревании углей до 650 °С

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС	Т
Выход смолы	20,5	19,7	12,9	10,7	4,8	4,4

В зависимости от петрографического состава углей выход смолы высокотемпературного коксования составляет (% от сухой беззольной массы углей): из дюрена – 5,2–5,6; из кларена – 3,4–4,9; из витрена – 3,0–4,4.

Химический состав смолы высокотемпературного коксования связывают с температурным режимом коксования, условиями пиролиза парогазовых продуктов в подсводовом пространстве печной камеры и в меньшей мере – с марочным составом угольной шихты.

Смола высокотемпературного коксования представляет собой черную, маслянистую, вязкую жидкость с характерным запахом нафталина. Образование высокотемпературной смолы связано главным образом с пирогенетическим разложением первичной смо-

лы в процессе коксования. Свойства смолы регламентируются ГОСТ 1462-80 и техническими условиями (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Характеристика сырой каменноугольной смолы

Показатель	ГОСТ 1462-80	ТУ 14-6-171-80			
		Марка А		Марка Б	
		1 сорт	2 сорт	1 сорт	2 сорт
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	1220	1220	1220	1220	1240
Массовая доля воды, %, не более	4	3	4	3	4
Массовая доля веществ, не растворимых в толуоле (α-фракция), %, не более	9	8	10	Ненормируется	
Зольность, %, не более	0,2	0,08	0,10	0,08	0,10
Массовая доля нафталина, %, не более	10	–	–	–	–
Вязкость условная при 80 °С, °Э	2,5–4,2	–	–	–	–

Главными компонентами каменноугольной смолы являются ароматические, гетероциклические, а также серо-, кислород-, и азотсодержащие углеводороды. По химическим свойствам все соединения смолы делят на три группы: нейтральные, кислые и основные.

Главными представителями нейтральных соединений являются полиароматические углеводороды – нафталин C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, фенантрен и антрацен C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, хризен C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Спутниками ароматических углеводородов являются также многоядерные гетероатомные соединения – индол, карбазол, дифениленоксид и др.

Из непредельных соединений в смоле содержатся стирол, инден, кумарон и их производные.

Серосодержащие соединения представлены тиофеном C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, тионафеном C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S и их метилпроизводными, дифенилсульфидом и др.

Основная масса этих соединений сосредоточена в поглощательной, нафталиновой и антраценовой фракциях. Общее содержание нейтральных соединений в смоле достигает 43 %. Наиболее ценными из них являются нафталин и антрацен, которые выделяют из смолы в виде фракций – нафталиновой и антраценовой.

Кислая часть смолы представлена соединениями, содержащими кислород в боковой цепи: фенолом  $C_6H_5OH$ , крезолом  $C_6H_4CH_3OH$ , ксилолом  $C_6H_3(CH_3)_2OH$  и многоядерными фенолами, общее содержание которых достигает 1,2–2 %. Наибольшую ценность представляют фенол и о-, п-, м-крезолы. Основная часть этих соединений выделяется из смолы в виде фенольной фракции, а остальная часть распределяется по другим фракциям.

Основными свойствами обладают азотсодержащие соединения смолы – пиридин  $C_5H_5N$ , хинолин  $C_8H_7N$  и их производные, а также высококипящие основания. Общее содержание оснований в смоле достигает 0,8–3,0 %. При фракционировании смолы они распределяются по фракциям в зависимости от температуры кипения. В табл. 4.4 приведены последовательность и температурные пределы отбора фракций, усредненная характеристика и химический состав смолы отечественных предприятий.

Таблица 4.4

Характеристика фракций усредненной каменноугольной смолы

Фракция	Пределы отбора, °С	Выход к смоле, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание, %		
				фенолов	оснований	непредельных соединений
Лёгкая	до 170	0,4–1,0	0,92–0,93	3–6	0,5–1,0	5–10
Фенольная	170–210	1,5–2,5	0,95–0,98	38–45	1,8–2,5	12–18
Нафталиновая	210–230	9–12	1,015–1,02	6–8	1,2–1,8	2–4
Поглотительная	230–300	9–13	1,04–1,06	3–4	3,5–4,5	3–5
Антраценовая	300–360	19–24	1,11–1,14	0,8–1,2	2,3	–

Важнейшим показателем, характеризующим качество смолы и ее фракций, является плотность. Повышение или понижение плотности смолы определяется содержанием в ней веществ, не растворимых в толуоле. Чем больше в смоле этих веществ, тем выше ее плотность и тем меньше выход масел и фенолов при переработке.

Процесс переработки каменноугольной смолы осуществляется в смолотермическом цехе и включает следующие основные стадии: подготовку смолы к переработке; окончательное обезвоживание; ректификацию (или дистилляцию) с получением фракций;

химическую очистку фракций и масел от фенолов и пиридиновых оснований; обработку среднетемпературного пека; получение высокотемпературного пека и его коксование; получение очищенного нафталина, антрацена и других продуктов.

Подготовка смолы к ректификации включает следующие технологические операции: прием и хранение смолы, усреднение ее состава, обезвоживание, обессоливание и обеззоливание.

Обезвоживание является важнейшим технологическим процессом. Повышение содержания воды в смоле на 1 % приводит к увеличению расхода топлива, охлаждающей воды и поверхности конденсационной аппаратуры на 3–4 %. Перед обезвоживанием смолу отстаивают при повышенной температуре; в результате при 65–75 °С удается снизить содержание воды за счет испарения до 3–4 %. Одновременно в виде фусов отделяется до 70 % зольных примесей. В зависимости от принятой схемы дистилляции (периодической или непрерывной) смола обезвоживается либо в трубчатых обезвоживателях непрерывного действия, либо в конвекционной секции трубчатой печи при 125–135 °С. Испарением удается достичь содержания воды в смоле 0,3–0,5 %.

Для предотвращения коррозирующего действия некоторых солей, остающихся в смоле после ее отстаивания в хранилищах, используют раствор кальцинированной соды. Действие соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) основано на переводе солей аммония в термостойкие соли натрия и выделении свободного аммиака



В настоящее время для разделения смолы на фракции на отечественных коксохимических заводах внедрены непрерывные атмосферные одно- и двухколонные схемы с однократным испарением смолы. Наибольшее распространение получила схема, в которой ректификация испаряемой части смолы осуществляется в одноколонном агрегате (рис. 4.1). В этой схеме все фракции, кроме легкого масла, отводятся в виде боковых отборов в жидкой фазе.

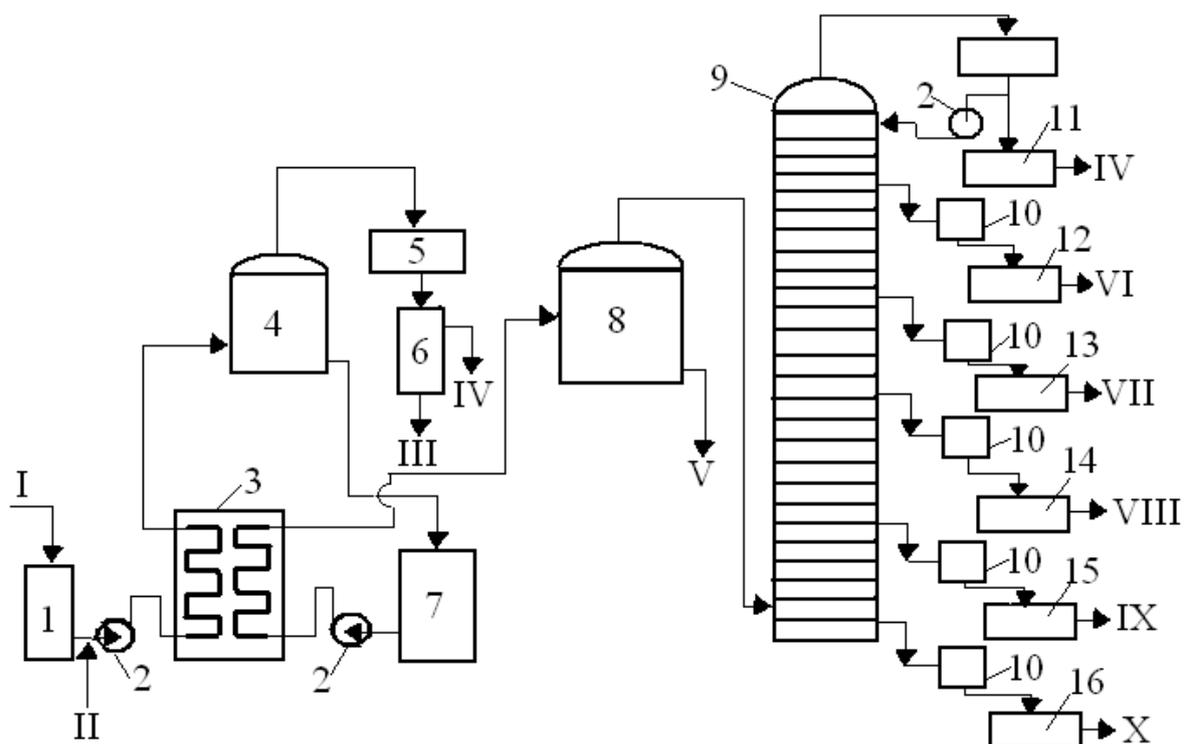


Рис. 4.1. Принципиальная схема одноколонного трубчатого агрегата: I – смола; II – раствор соды; III – вода; IV – легкое масло; V – пек; VI, VII, VIII, IX, X – фенольная, нафталиновая, поглотительная, I и II антраценовые фракции соответственно.  
 1, 7, 11–16 – сборники; 2 – насос; 3 – трубчатая печь; 4 – испаритель I ступени; 5 – конденсатор воздушного охлаждения; 6 – сепаратор; 8 – испаритель II ступени; 9 – ректификационная колонна; 10 – холодильник

Подобная технологическая схема используется и при переработке нефти и многих других смесей высококипящих продуктов. От традиционных схем ректификации эта схема отличается следующим:

- для нагревания многокомпонентной смеси используют трубчатую печь, в которой осуществляется однократное испарение;

- традиционные ректификационные схемы предполагают подачу питания на колонну в виде жидкой фазы на одну из средних тарелок колонны (тарелка питания, разделяющая ректификационную колонну на две секции – укрепляющую и исчерпывающую), тогда как в предлагаемой схеме питание подается в виде паровой фазы на нижнюю тарелку колонны;

- во всех схемах ректификационная колонна орошается сверху, а избыточное тепло, необходимое для испарения этого орошения, подается снизу. При ректификации смол отсутствует специ-

альный подвод избыточного тепла. Тепло, необходимое для проведения процесса ректификации, подводится лишь с каменноугольной смолой, которая поступает в колонну из трубчатой печи;

– обычно при разделении методом ректификации любых смесей продукты отводятся либо в паровой фазе (сверху колонны), либо в жидкой фазе (снизу колонны), причем их качество можно регулировать, изменяя либо орошение, либо подачу тепла. При этом для разделения смеси из  $N$  компонентов необходимо использовать  $(N-1)$  колонну. Здесь же из одной колонны отбирают шесть различных продуктов, причем четыре наиболее представительные фракции отводятся в виде жидкой фазы путем бокового отбора.

Применение одноколонного агрегата с боковым отводом фракций при ректификации смолы связано с тем, что ресурсы легкого масла и фенольной фракции невелики, и они относительно легко отделяются от наиболее ценной нафталиновой фракции.

Использование многоколонной схемы фракционной конденсации связано с определенными трудностями, так как требуется несколько подогревателей типа трубчатых печей.

Совершенствование существующих схем ректификации каменноугольной смолы предусматривает: использование тепла фракций и пека для предварительного подогрева смолы; осуществление подвода дополнительного тепла в колонны (подачей горячего орошения и рециркуляции теплоносителя), что позволяет сосредоточить в нафталиновой фракции до 90 % нафталина и улучшить качество поглотительной и антраценовой фракций; применение усовершенствованных тарелок; снижение расхода острого пара; применение двукратного испарения смолы (на первой и на второй ступенях нагрева смолы под атмосферным или повышенным давлением).

Полученные при ректификации смолы фракции подвергаются переработке для выделения содержащихся в них индивидуальных продуктов. Нафталиновая и I антраценовая фракции содержат значительное количество веществ, выделяющихся при охлаждении в твердом виде, и поэтому перерабатываются методом кристаллизации. Легкое масло, фенольная, поглотительная фракции перерабатываются с целью выделения из них фенолов, пиридиновых оснований и получения масел.

Выделение из фракций фенолов и пиридиновых оснований производится химическим методом, заключающимся в обработке

фракций водными растворами щелочи и серной кислоты. Эти процессы носят название обесфеноливание и обеспиридиновение.

Остаток, полученный при фракционировании каменноугольной смолы, называется каменноугольным пеком. Это продукт черного цвета, однородный по внешнему виду. Пек застывает в определенном температурном интервале в твердую хрупкую массу, имеет раковистый излом. По своей химической природе каменноугольный пек представляет многокомпонентную смесь многоядерных и гетероциклических углеводородов. По физической природе – это переохлажденная система истинных и коллоидных растворов.

В зависимости от температуры размягчения пеки разделяются на мягкие, средние и твердые. Мягкие пеки имеют температуру размягчения 40–55 °С (плотность 1,286 г/см<sup>3</sup>), средние 65–90 °С (плотность 1,290 г/см<sup>3</sup>) и твердые 135–150 °С (плотность 1,320 г/см<sup>3</sup>). Пек является самым многотоннажным продуктом переработки смолы.

Области применения продуктов переработки смолы разнообразны. В синтезе красителей используются антрацен, карбазол и аценафтен. Разработан синтез новых видов фенольных смол на основе высших фенолов и ионообменных смол на базе пиридиновых оснований. Сырьем для синтеза некоторых лекарственных веществ являются пиридиновые и хинолиновые основания, а также флуорен и кумарон. Из некоторых соединений смолы изготавливают поверхностно-активные вещества – детергенты, эмульгаторы, смачивающие и гидрофобные вещества. Соединения смолы используются в изготовлении ядохимикатов, в парфюмерной промышленности, в производстве различных видов клеев, дубителей, взрывчатых веществ, теплоносителей и т. д. Каменноугольный пек используется для производства пекового кокса, изготовления электродов, нужд строительства, изготовления мастик, дегтя, красок, смазок и т. д.

### **3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ**

#### **3.1. Обезвоживание смолы перед анализом**

##### **3.1.1. Описание оборудования**

Реактивы: смола каменноугольная.

Посуда и оборудование: фарфоровый или стеклянный стакан вместимостью 1,5 л; водяная баня высокая для нагрева стакана.

### 3.1.2. Ход работы

Перед анализом смолу отделяют от содержащейся в ней надсмольной воды. Для этого около 1200 г смолы нагревают в течение 2 ч в высоком стакане при температуре около 80 °С, погрузив стакан в водяную баню. Выделившуюся над смолой воду сливают.

Обезвоженную таким образом смолу используют для анализа.

## 3.2. Определение плотности смолы

### 3.2.1. Описание оборудования

Реактивы: смола каменноугольная.

Посуда и оборудование: ареометр на 1,0–1,2 г/см<sup>3</sup>; цилиндр объемом 200–250 мл; фарфоровый стакан или железная кружка вместимостью около 500 мл; термометр с пределом измерения до 100 °С с делениями 1 °С.

### 3.2.2. Ход работы

Около 400 мл смолы подогревают в стакане или кружке до 40–50 °С, выливают в цилиндр и погружают в нее ареометр, доливают смолой почти доверху и отмечают, какого деления ареометра достигает смола (величина  $a$ ). Одновременно измеряют температуру находящейся в цилиндре смолы ( $T$ ).

Плотность смолы при 20 °С находят по формуле

$$d_{20} = a + 0,0007 \cdot (T - 20), \quad (4.1)$$

где 0,0007 – величина поправки к плотности на 1 °С.

Плотность безводной смолы  $d$  вычисляют по формуле

$$d_{\text{безв}} = \frac{(100 - W) \cdot d_{20}}{100 - W \cdot d_{20}}, \quad (4.2)$$

где  $d_{20}$  – плотность водной смолы при 20 °С, г/см<sup>3</sup>;  $W$  – содержание воды в смоле, масс. %.

### 3.3. Определение содержания воды

#### 3.3.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: смола каменноугольная; толуол марки хч; насыщенный раствор хлорида натрия; кусочки неглазурованного фарфора.

Посуда и оборудование: круглодонная колба объемом 500 мл; стеклянный обратный холодильник; градуированный приемник.

#### 3.3.2. Ход работы

Содержание воды определяют ее отгонкой в присутствии толуола на установке, состоящей из круглодонной колбы (1), обратного холодильника (3) и специального градуированного приемника (2) (рис. 4.2).

В колбу 1 прибора наливают 100 г исследуемой смолы и 100 мл чистого толуола; содержимое колбы тщательно перемешивают взбалтыванием и прибавляют несколько кусочков неглазурованного фарфора.

В приемник 2 наливают до определенной метки 1–2 мл насыщенного раствора хлорида натрия и соединяют приемник с колбой 1 и холодильником 3. Жидкость в колбе нагревают до кипения и равномерно кипятят, закрыв колбу асбестовым полотном так, чтобы конденсирующийся растворитель не накапливался в холодильнике, а спокойно стекал навстречу поднимающимся парам жидкости. В этих условиях отгоняющаяся вода падает на дно приемника 2.

Кипячение прекращают, когда объем воды в приемнике 2 перестанет увеличиваться. Отсчет объема воды производят после полного охлаждения жидкости в приемнике.

Содержание воды в смоле определяют по замеру нижнего водного слоя в приемнике за вычетом налитого ранее раствора хлорида натрия и вычисляют в процентах от смолы.

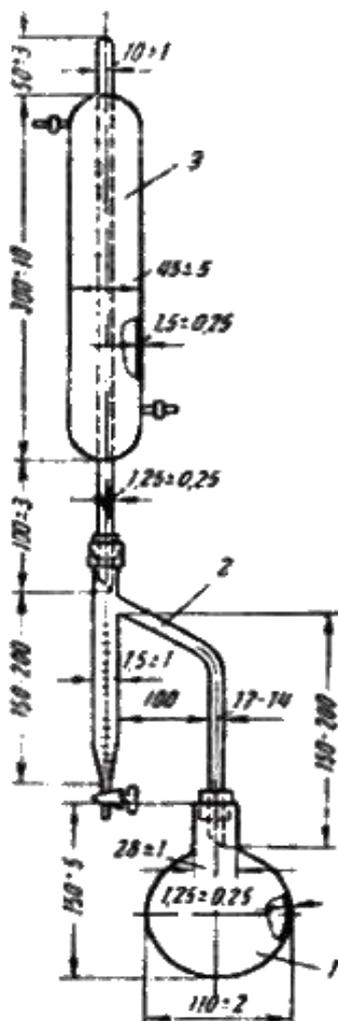


Рис. 4.2. Прибор для определения воды в каменноугольной смоле

### 3.4. Определение содержания не растворимых в толуоле веществ

#### 3.4.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: смола каменноугольная; толуол марки хч; беззольные фильтры (белая лента).

Посуда и оборудование: электрическая песчаная баня; коническая колба объемом 500 мл; обратный водяной холодильник с внутренней трубкой длиной 600 мм; воронка для фильтрования; стаканчик для взвешивания; весы аналитические; сушильный шкаф.

#### 3.4.2. Ход работы

К навеске 5 г смолы прибавляют 200 мл толуола и кипятят в течение 1 ч на песчаной бане (рис. 4.3). Затем содержимое колбы быстро отфильтровывают через предварительно промытые толуо-

лом, высушенные и взвешенные 2 фильтра; осадок на фильтрах промывают 200 мл подогретого толуола и сушат в сушильном шкафу при 120 °С до постоянной массы. Взвешиванием определяют массу углеродистого остатка.

Привес фильтров показывает количество во взятой навеске веществ, не растворимых в толуоле. Результат анализа выражают в процентах от смолы.

$$X = \frac{H_{oc} \cdot 100}{b}, \quad (4.3)$$

где  $H_{oc}$  – масса веществ, не растворимых в толуоле, г;  $b$  – масса навески смолы, г.

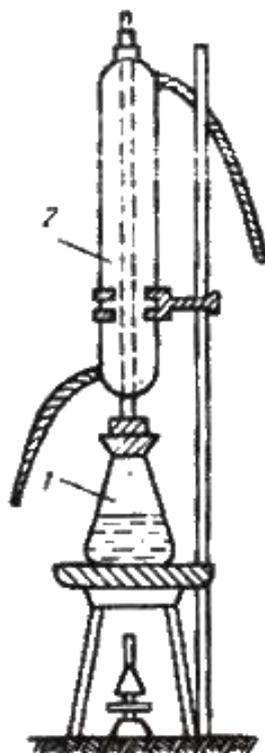


Рис. 4.3. Установка для определения веществ, не растворимых в толуоле

### 3.5. Определение зольности смолы

#### 3.5.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: смола каменноугольная.

Посуда и оборудование: весы аналитические; фарфоровый тигель; муфельная печь с нагревом до 900 °С.

### 3.5.2. Ход работы

Фильтр с высушенным углеродистым остатком, образовавшимся после определения содержания не растворимых в толуоле веществ, помещают в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, осторожно сжигают фильтр при постепенном продвижении тигля в зону наивысшего накала муфеля и прокаливают до постоянной массы при температуре  $800 \pm 20$  °С при открытой дверце муфеля.

Тигель с зольным остатком взвешивают после полного охлаждения в эксикаторе с хлористым кальцием. Взвешивание проводят с точностью до 0,0002 г.

Содержание золы в смоле определяют по формуле

$$A = \frac{b \cdot 100}{e}, \%, \quad (4.4)$$

где  $A$  – содержание золы в смоле, масс. %;  $b$  – масса полученного зольного остатка, г;  $e$  – навеска смолы, взятой для определения содержания не растворимых в толуоле веществ, г.

Полученный результат пересчитывают на безводную смолу по формуле

$$A_1 = \frac{A \cdot 100}{100 - W}, \%, \quad (4.5)$$

где  $A_1$  – содержание золы в безводной смоле, масс. %;  $W$  – содержание воды в смоле, масс. %.

## 3.6. Разгонка смолы на фракции

### 3.6.1. Ручной метод

#### 3.6.1.1. Оборудование и реактивы

Реактивы: смола каменноугольная обезвоженная.

Посуда и оборудование: колба Вюрца из термостойкого стекла; воздушный холодильник  $l = 200$  мм,  $d_{\text{вн}} = 8-10$  мм; термометр с пределом измерений до 350 °С; приемники фракций; колбы объемом 200 мл; электроплитка; асбестовые утеплители.

### 3.6.1.2. Ход работы

1. В предварительно взвешенную колбу Вюрца с кипелками (кипелки помещают в пустую колбу) наливают около 500 г каменноугольной смолы и взвешивают на технических весах.

2. Собирают установку согласно схеме, изображенной на рис. 4.4.

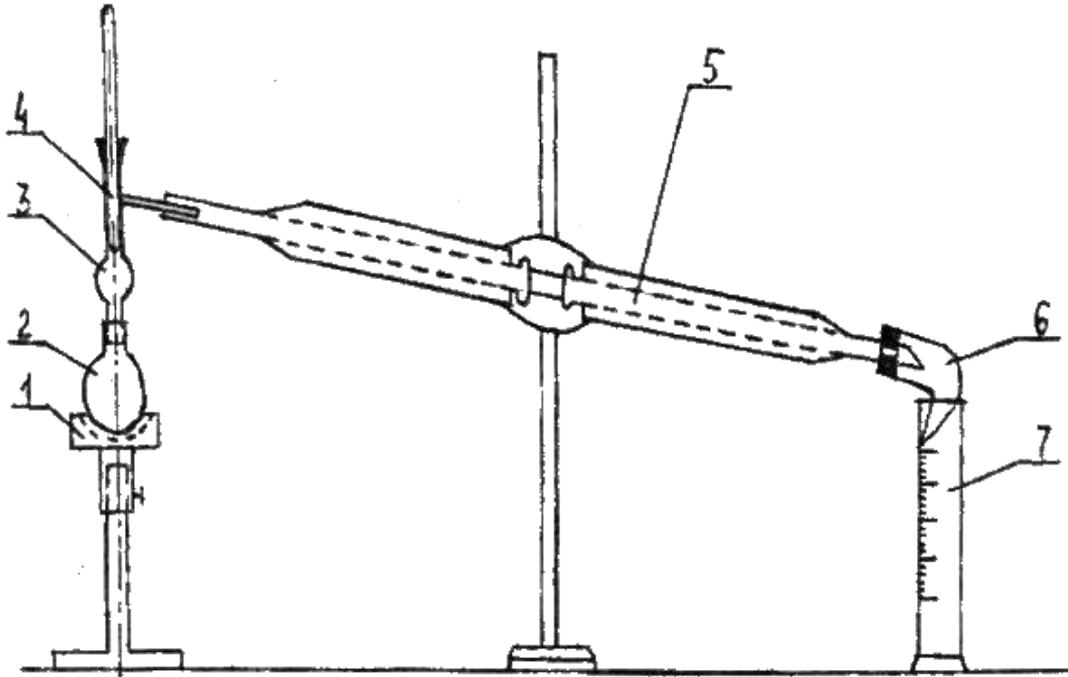


Рис. 4.4. Схема лабораторной установки разгонки каменноугольной смолы на фракции: 1 – электрическая плитка, 2 – колба Вюрца, 3 – стеклянный переходник, 4 – термометр, 5 – холодильник, 6 – лонжерон, 7 – приемник фракций

3. Утепляют колбу асбестовым полотном и начинают ее нагревать. Перегонку ведут со скоростью 1–3 капли в минуту, температуру нагрева регулируют положением переключателя на плитке.

4. В предварительно пронумерованные и взвешенные приемники отгоняют фракции легкого масла (до 170 °С), фенольную (170–210 °С), нафталиновую 210–230 °С и поглотительную (230–290 °С). Антраценовую фракцию не отбирают из-за необходимости подъема температуры в колбе и трудности последующего слива остатка.

5. Приемники с фракциями смолы и остаток в колбе после охлаждения взвешивают. Результат заносят в таблицу материального баланса (табл. 4.5).

6. Приемники с фракциями в дальнейшем используются для

определения содержания фенолов и оснований высокочастотным кондуктометрическим титрованием.

7. Остаток после охлаждения и взвешивания выливается в слив органики.

### **3.6.2. Аппаратный метод**

#### **3.6.2.1. Оборудование и реактивы**

Реактивы: смола каменноугольная обезвоженная.

Посуда и оборудование: аппарат для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-1; колба круглодонная (Вюрца) вместимостью 100 мл анализируемого продукта; термометр ASTM 8С (-2...+400 °С); цилиндры мерные с носиком объемом 100 мл; шомпол.

#### **3.6.2.2. Ход работы**

Разгонка каменноугольной смолы осуществляется только в вытяжном шкафу на приборе АРН-ЛАБ-1, предназначенном для определения фракционного состава нефтепродуктов в диапазоне температур от 35 до 400 °С. К работе на приборе допускаются лица, изучившие техническое описание и инструкцию по эксплуатации прибора и стандарт ГОСТ 2177 (СТ СЭВ 758-77) «Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава». Схематично устройство прибора показано на рис. 4.5.

Перед началом работы необходимо убедиться, что корпус прибора заземлен через кабель питания. Заливной и сливной патрубки бани должны быть подключены к водопроводу или к термостату.

Перед началом перегонки трубку холодильника необходимо очистить от жидкости, оставшейся от предыдущей перегонки, для чего трубку протирают внутри мягкой тканью, прикрепленной к медной или алюминиевой проволоке (шомполом) и смоченной в растворителе (толуол).

Сухим, чистым измерительным цилиндром отмеривают 100 мл смолы и осторожно переливают ее в колбу для перегонки так, чтобы она не попала в отводную трубку колбы. При этом температура смолы должна быть около  $33 \pm 3$  °С.

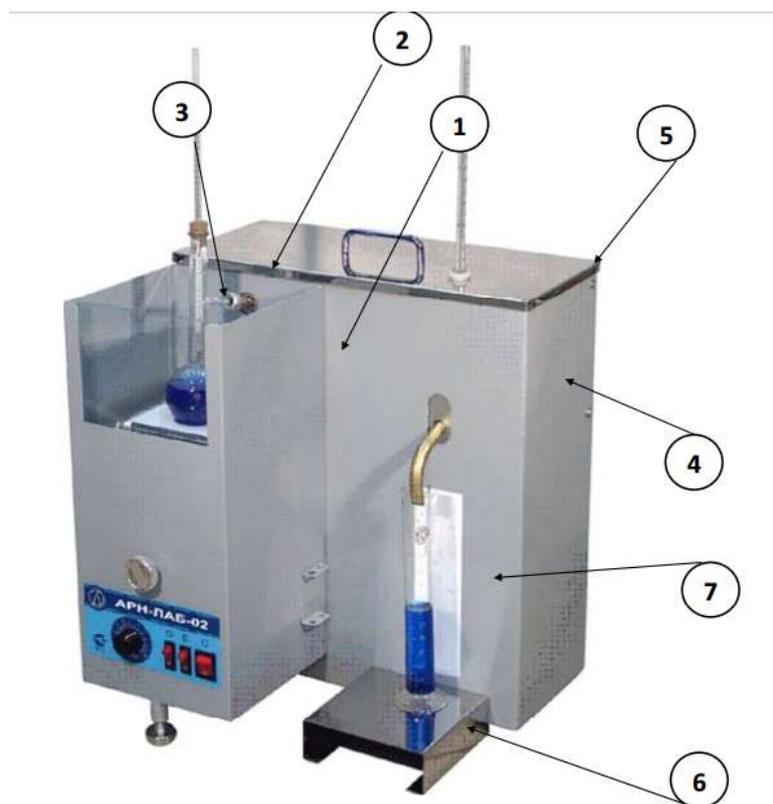


Рис. 4.5. Аппарат для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-01:  
1–корпус аппарата; 2– подставка; 3– защитное стекло; 4– корпус блока конденсации; 5– крышка; 6– подставка; 7– мерный цилиндр

В шейку колбы с продуктом вставляют термометр на плотно прилегающей пробке так, чтобы ось термометра совпадала с осью шейки колбы, а верх ртутного шарика находился на уровне нижнего края отводной трубки в месте ее припая. Колбу со смолой устанавливают на асбестовую прокладку. Отводную трубку колбы соединяют с верхним концом трубки холодильника при помощи плотно пригнанной пробки так, чтобы отводная трубка входила в трубку холодильника на 25–40 мм и не касалась стенок последней. Затем, закрывая колбу, на асбестовую прокладку устанавливают верхний кожух.

Под конец трубки холодильника ставят чистый сухой приемный цилиндр так, чтобы трубка холодильника входила в него не менее чем на 25 мм и не касалась его стенок. На время перегонки отверстие цилиндра закрывают ватой или листом фильтровальной бумаги.

Включить прибор в сеть, при этом ручка регулировки нагрева должна быть в крайнем левом положении, а выключатель нагрева в положении «Выкл». При необходимости можно включить лампу подсветки приемного цилиндра.

После подготовки аппарата начинают равномерно нагревать колбу так, чтобы до падения первой капли дистиллята с конца трубки холодильника в приемный цилиндр прошло 10–15 мин. Температуру, показываемую термометром в момент падения первой капли дистиллята с конца трубки холодильника в цилиндр, записывают как температуру начала перегонки. Перегонку ведут так, чтобы скорость отгона первых 8–10 мл была 2–3 мл/мин, а затем 4–5 мл/мин.

До температуры 170 °С осуществляется отгонка легкой фракции каменноугольной смолы. По достижении данной температуры, отмечают объем дистиллята в приемном цилиндре. Затем заменяют его на новый и осуществляют отгон фенольной фракции смолы до температуры 210 °С. После достижения конечной температуры, нагрев колбы прекращают, дают стечь дистилляту в течение 5 мин и записывают объем жидкости в цилиндре.

После прекращения нагрева колбы верхний кожух снимают, дают колбе охладиться в течение 10 мин и, сняв термометр и отсоединив колбу от трубки холодильника, осторожно выливают горячий остаток из колбы в измерительный цилиндр. Цилиндр с остатком охлаждают до  $20 \pm 3$  °С и записывают объем остатка.

Результаты фракционного анализа заносят в таблицу материального баланса (табл. 4.5).

Расхождения между двумя параллельными определениями фракционного состава одного образца смолы не должны превышать следующих величин:

– для температуры начала перегонки – по температуре 4 °С, по объему 1 мл;

– для конечной и промежуточных точек фракционного состава – по температуре 2 °С, по объему 1 мл;

– для остатка – по объему 0,2 мл.

Остатки после перегонки выливаются в слив органики.

### **3.6.3. Обработка результатов**

Полученные результаты определения фракционного состава заносят в табл. 4.5.

Таблица 4.5

## Материальный баланс разгонки смолы

Вещество	Приход		Расход			
	Масса, г	Объем, мл	Вещество	Масса, г	Объем, мл	%
Смола ка- менно- угольная			легкое масло и вода			
			фенольная фракция			
			нафталиновая фрак- ция			
			Поглотительная фракция			
			Остаток			
Итого			Итого			100

**3.7. Определение фенолов рефрактометрическим методом****3.7.1. Оборудование и реактивы**

Реактивы: фенольная фракция каменноугольной смолы; едкий натр, 15 % раствор; серная кислота 30 %-й раствор; бензол марки хч; хлористый натрий прокаленный.

Посуда и оборудование: рефрактометр лабораторный универсальный марки РЛУ; делительная воронка на 250 мл; стаканчики для взвешивания; стаканчики объемом 50 мл; стеклянные палочки.

**3.7.2. Ход работы**

До взятия навески пробу освобождают от влаги путем взбалтывания ее в течение 5 мин с прокаленным хлористым натрием; расход высушивающего вещества – около 5 % от нафталиновой фракции.

Для анализа в стаканчик берут навеску около 5–6 г испытуемой жидкости. Навеску из стаканчика для взвешивания переводят в делительную воронку на 100–250 мл. Стаканчик ополаскивают бензолом, который также переводят в делительную воронку. Количество бензола должно быть примерно равно объему взятой навески, но не менее 20 мл. К содержимому воронки добавляют точно отмеренные пипеткой 5 мл стандартного раствора 15 % щелочи и тщательно взбалтывают смесь в течение 5 мин. После полного отстаивания спускают феноляты (нижний слой) в другую делительную воронку, в

которую добавляют 20 мл бензола, и тщательно взбалтывают для извлечения из фенолятов оставшихся в них масел.

После полного расслаивания из нижнего слоя спускают в стаканчик 1 мл жидкости и отбирают по несколько капель для определения показателя преломления.

Согласно табл. 4.6 по найденному показателю преломления определяют процентное содержание фенолов в смеси щелочь – фенолы.

Содержание фенолов в исходной фракции вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \cdot K \cdot 100}{(100 - A) \cdot B}, \% \quad (4.6)$$

где  $X$  – содержание фенолов во фракции, %;  $A$  – содержание фенолов в фенолятном слое, %;  $K$  – масса 5 мл щелочи (5,8 г), г;  $B$  – навеска фракции, г.

Таблица 4.6

Таблица для определения содержания фенолов рефрактометрическим методом в 15 %-ном растворе NaOH

Показатель преломления	Фенол, %	Показатель преломления	Фенол, %	Показатель преломления	Фенол, %
1,373*	0,0	1,396	10,80	1,419	21,60
1,374	0,50	1,397	11,28	1,420	22,05
1,375	0,95	1,398	11,75	1,421	22,55
1,376	1,40	1,399	12,20	1,422	23,00
1,377	1,90	1,400	12,68	1,423	23,45
1,378	2,35	1,401	13,15	1,424	23,95
1,379	2,80	1,402	13,60	1,425	24,40
1,380	3,30	1,403	14,10	1,426	24,85
1,381	3,70	1,404	12,55	1,427	25,35
1,382	4,25	1,405	15,00	1,428	25,80
1,383	4,70	1,406	15,50	1,429	26,28
1,384	5,18	1,407	15,98	1,430	25,75
1,385	5,62	1,408	16,45	1,431	27,21
1,386	6,10	1,409	16,92	1,432	27,70

Показатель преломления	Фенол, %	Показатель преломления	Фенол, %	Показатель преломления	Фенол, %
1,387	6,59	1,410	17,38	1,433	28,15
1,388	7,05	1,411	17,85	1,434	28,60
1,389	7,53	1,412	18,32	1,435	29,10
1,390	8,00	1,413	18,80	1,436	29,55
1,391	8,45	1,414	19,25	1,437	30,00
1,392	8,95	1,415	19,71	1,438	30,50
1,393	9,40	1,416	20,20	1,439	30,95
1,394	9,88	1,417	20,65	1,440	31,45
1,395	10,35	1,418	21,10		

\*1,373 =  $n_D^{20}$  15 %-ного раствора NaOH

Найденное содержание фенолов  $X$  в фенольной фракции каменноугольной смолы пересчитывают в процентах по массе ( $\phi$ ) от исходной смолы по формуле

$$\phi = \frac{X \cdot P}{100}, \% \quad (4.7)$$

где  $X$  – содержание фенолов во фракции, %;  $P$  – выход фенольной фракции от смолы, %.

#### 4. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

Применяемые в работе реактивы (толуол, каменноугольная смола) являются легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). При работе с ЛВЖ следует придерживаться следующих принципов:

- не допускать попадания паров в атмосферу;
- исключить возможность воспламенения при случайном образовании пожаро- и взрывоопасной концентрации паров;
- заранее принимать меры, чтобы последствия аварии, если она все же произойдет, были минимальными.

Поэтому запрещается:

- производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа;
- выливать отходы ЛВЖ в канализацию;

– производить любые работы с ЛВЖ, не связанные с их нагреванием при включенных электрических приборах и других потенциальных источниках зажигания;

– использовать для нагрева ЛВЖ электроплитки с открытой спиралью;

– включать нагрев бани до пуска воды в рубашку холодильника;

– производить перегонку ЛВЖ досуха;

– повышать температуру масла в бане выше 200 °С;

– применять для тушения масла воду;

– оставлять установку без присмотра;

– находиться в лаборатории без халата.

## **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. Состав каменноугольной смолы. Влияние компонентов смолы на технологию ее переработки.

2. На какие фракции осуществляется разгонка каменноугольной смолы? В каком температурном интервале они отбираются?

3. Влияние влажности смолы на процесс ее переработки.

4. Особенности технологических схем ректификации смолы.

5. Как осуществляется переработка легкого масла, фенольной и поглотительной фракций? Какие продукты при этом получаются?

6. Сущность процесса получения каменноугольного пека. Область его использования.

## **СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Глузман, Л. Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. – Москва: Metallurgia, 1968. – 472 с.

2. Коляндр, Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Л. Я. Коляндр. – Москва: Metallurgizdat, 1962. – 468 с.

3. Лейбович, Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – Москва: Metallurgia, 1982. – 359 с.

4. Справочник коксохимика / под ред. А. К. Шелкова. Т. 3. – Москва: Metallurgia, 1966. – 392 с.

5. Брон, Я. А. Трубчатые агрегаты для перегонки каменноугольной смолы / Я. А. Брон, С. Я. Сатановский. – Москва: Metallurgizdat, 1961. – 320 с.

6. Химические вещества из угля. Пер. с нем. под ред. И. Б. Калечица / под общ. ред. Ю. Фальбе. – Москва: Химия, 1980. – 611 с.

7. Химическая технология твердых горючих ископаемых / под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – Москва: Химия, 1986. – 496 с.

8. ГОСТ 2177 (СТ СЭВ 758-77) «Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава». – Москва: Издательство стандартов, 1978.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5**

### **АНАЛИЗ ПОГЛОТИТЕЛЬНОГО МАСЛА**

#### **1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Работа предназначена для выработки у студентов навыков выполнения анализа поглотительного масла и для закрепления теоретических знаний, полученных при изучении курса «Улавливание химических продуктов коксования».

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Главным методом первичной переработки каменноугольной смолы является ректификация с получением фракций, подвергающихся дальнейшей переработке. Относительно высокая термическая стабильность основных компонентов каменноугольной смолы позволяет широко использовать этот хорошо освоенный, высокопроизводительный и легко управляемый процесс.

Технологический процесс разделения смол ректификацией обязательно включает предварительную подготовку, заключающуюся в обезвоживании смолы, освобождении ее от взвешенных и зольных примесей, а также растворенных солей. Повышение содержания воды в смоле на 1 % увеличивает на 3–4 % расход топлива и охлаждающей воды, а также поверхность конденсационной аппаратуры.

Перед обезвоживанием смолу отстаивают при повышенной температуре, в результате при 65–75 °С удается снизить содержание воды за счет испарения до 3–4 %. Одновременно в виде фусов отделяется до 70 % зольных примесей. Эффективность отстаивания повышается при центрифугировании смолы или при отстаивании под давлением при 115–120 °С; содержание воды при этом снижается до 0,7–1,0 %. Оставшееся количество воды испаряется за счет снятия тепла перегрева при снижении давления до атмосферного (рис. 5.1).

Как видно из кривой истинных температур кипения (НТК) (рис. 5.2), большая часть смолы представляет собой непрерывную смесь, выкипающую в основном при температурах выше 300 °С, т. е. простой ректификацией нельзя получить многие компоненты в виде концентрированных фракций.

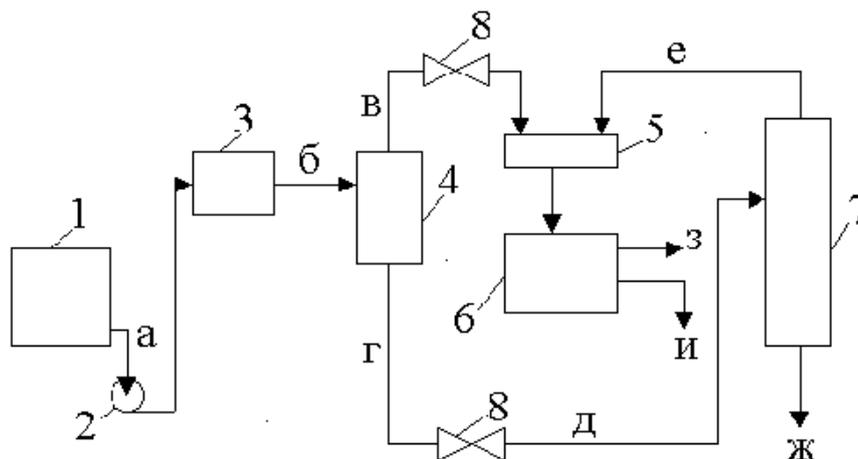


Рис. 5.1. Принципиальная схема обезвоживания каменноугольной смолы вод давлением: 1 – хранилище смолы; 2 – насос; 3 – трубчатая печь; 4 – отстойник для работы под давлением; 5 – конденсатор, 6 – сепаратор; 7 – испаритель; 8 – дроссельные вентили; а – смола с содержанием воды (2–6 %); б – нагретая смола; в – перегретая вода (140–160 °С); г – смола с содержанием воды (0,3–0,6 %); д – смола после дросселирования; е – пары воды и легкого масла; ж – обезвоженная смола ( $\leq 0,1$  % воды); з – легкое масло; и – вода

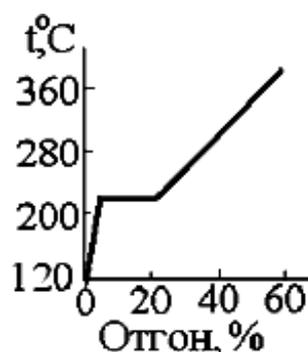


Рис. 5.2. Кривая ИТК каменноугольной смолы

На большинстве заводов России фракционирование каменноугольной смолы проводят по схеме, представленной на рис. 5.3, отбирая поглотительную фракцию с 15, 17, 19, 21, 23 тарелок.

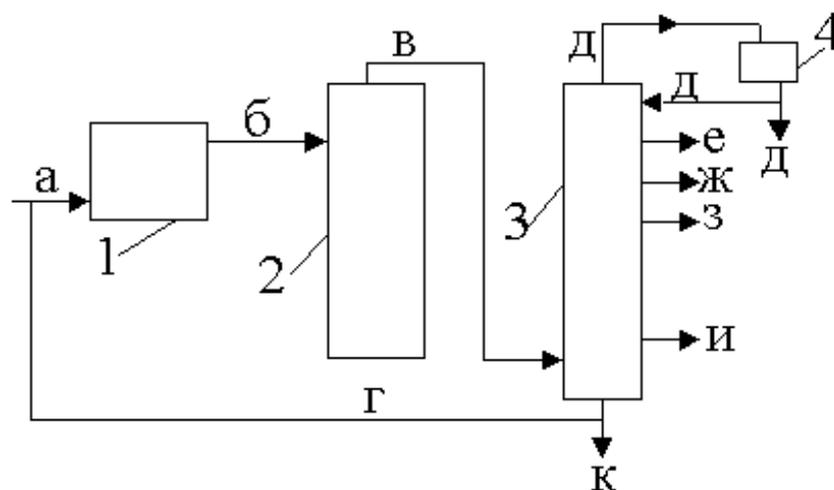


Рис. 5.3. Традиционная одноколонная схема дистилляции каменноугольной смолы: 1 – трубчатая печь; 2 – испаритель; 3 – фракционная колонна; 4 – конденсатор; а – обезвоженная смола; б – паромасляная эмульсия при 400 °С; в – пары фракций смолы; г – каменноугольный пек; д – легкое масло; е – фенольная фракция; ж – нафталиновая фракция; з – поглотительная фракция; и – I антраценовая фракция; к – II антраценовая фракция

В этой схеме, использующей однократное испарение смолы, все фракции, кроме легкого масла, отводятся в виде боковых отборов в жидкой фазе. Для испарения орошающей жидкости используется тепло конденсации этих фракций. Из-за отсутствия исчерпывающих секций во всех боковых фракциях содержатся равновесные количества низкокипящих компонентов. Отсутствие отпарных колонн, кроме того, затрудняет управление качеством отбираемых фракций. В табл. 5.1 приведены сведения о качестве и выходах фракций, получаемых на типовых установках.

Поглотительная фракция кроме того содержит аценафтен, флуорен, дифениленоксид, индол, дифенил, хинолин и его гомологи, сернистые непредельные соединения. Эта фракция промывается растворами щёлочи и кислоты для удаления фенолов и хинолиновых оснований. Мытое поглотительное масло используется для производства различных технических масел, улавливания бензола из коксового газа, получения ряда индивидуальных веществ – метилнафталинов, индола, аценафтена, флуорена и др. Состав поглотительной фракции представлен в табл. 5.2.

Таблица 5.1

## Выход и характеристики фракций каменноугольной смолы

Название фракции	Пределы отбора, °С	Выход, %	Содержание во фракциях, %		
			нафталина	фенолов	оснований
Легкая	80–170	0,6	2,0	0,5	0,8
Фенольная	170–210	2,5	18,0	38,0	6,2
Нафталиновая	210–230	10,0	82,0	6,0	3,8
Поглотительная	230–30	9,5	8,0	5,0	4,5
Антраценовая I	310–360	17,4	2,5	–	–
Антраценовая II	310–440	8,0	1,5	–	–
Пек	> 360	52,0	–	–	–

В процессе коксования из тонны сухой шихты выделяется в среднем около 1 % сырого бензола. Содержание сырого бензола в коксовом газе составляет 30–35 г/м<sup>3</sup>. Извлекают бензолные углеводороды из газа их конденсацией при пониженных температурах, адсорбцией на твёрдых сорбентах, абсорбцией при атмосферном или повышенном давлении. Абсорбция используется наиболее широко. В качестве сорбента используют масла каменноугольного и нефтяного происхождения. Имея меньшую молярную массу (170–180) каменноугольное поглотительное масло обладает бóльшей поглотительной способностью (может поглощать до 2,0–2,5 % сырого бензола по сравнению с 1,5–2,0 % для солярового масла). Расход подаваемого в абсорберы каменноугольного масла на 1 т коксуемой шихты равен 0,5 м<sup>3</sup> против 0,65 м<sup>3</sup> солярового масла.

В результате полимеризации непредельных соединений, входящих в состав сырого бензола и масел, а также из-за накопления высококипящих компонентов масел (по мере уноса низкокипящих компонентов масла, из десорбционной колонны вместе с сырым бензолом) изменяются физико-химические свойства поглотительных масел. Это снижает поглотительную способность сорбента, повышает его вязкость, увеличивая расход энергии на перекачивание, уменьшая коэффициенты абсорбции. Изменение свойств в бóльшей степени присуще каменноугольному маслу, содержащему заметные количества непредельных соединений, удовлетворительно растворяющему неорганические вещества, например роданиды. Последние образуют комплексные соединения с ароматическими и гетероциклическими соединениями.

Таблица 5.2

## Состав поглотительной фракции

Компоненты	Температура кипения, °С	Содержание во фракции
нафталин $C_{10}H_8$	217,9	13,85
$\alpha$ -метилнафталин $C_{11}H_{10}$	244,7	6,00
$\beta$ -метилнафталин $C_{11}H_{10}$	241,1	8,00
диметилнафталины $C_{12}H_{12}$	262–271	8,00
индол $C_8H_8NH$	254,7	1,87
дифенил $C_{12}H_{12}$	258,5	2,77
аценафтен $C_{12}H_{10}$	277,5	13,90
флуорен $C_{12}H_{12}CH_2$	297,9	6,60
дифениленоксид $C_{12}H_{12}O$	285,1	0,90
фенантрен $C_{14}H_{10}$	340,2	1,05
антрацен $C_{14}H_{14}$	342,0	0,86
карбазол $C_{12}H_{12}NH$	354,8	0,57
сернистые соединения	–	3,52
непредельные соединения	–	3,55
гомологи пиридина	–	0,2
хинолин $C_9H_9N$	237,7	1,5
гомологи хинолина	–	1,5
прочие основания	–	2,0
о-, м-, п-крезолы $C_7H_8O$	190,8–202,5	1,0
ксиленолы $C_8H_{10}O$	203,0–225,0	0,8
нафтолы и его производные $C_{10}H_{10}OH$	288,4 и >	2,0
неидентифицированные углеводороды	–	21,11

При улавливании бензола из газа извлекаются остатки нафталина (до 40 % абсорбируются поглотительным маслом совместно с бензолом). В результате десорбции необходимо уменьшить содержание сырого бензола в поглотительном масле с 2,0–2,5 % до 0,1–0,2 %. Это возможно при температуре десорбции, близкой к температуре кипения абсорбента. В традиционной схеме (рис. 5.4) насыщенное масло перед десорбцией подогревается паром до 140 °С, и в десорбер подается острый пар в количестве 2–3 т на 1 т десорбируемого сырого бензола.

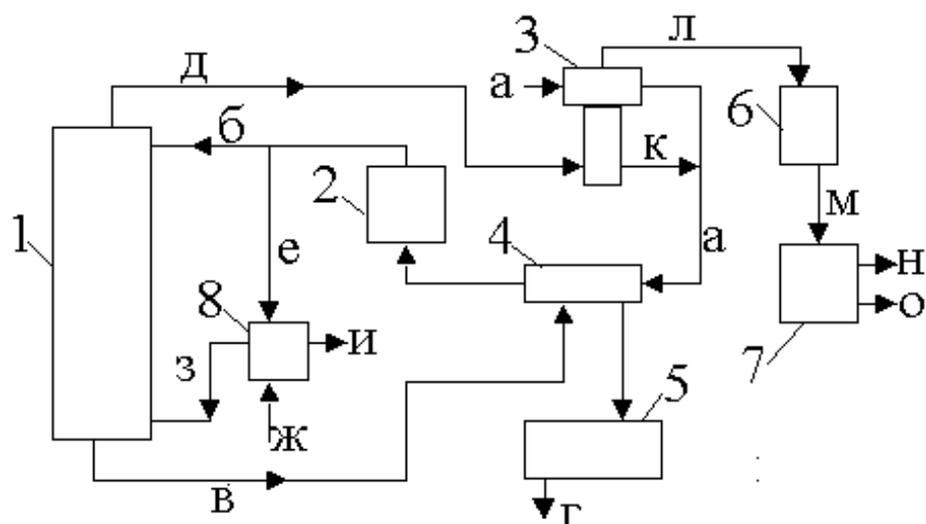


Рис. 5.4. Принципиальная схема десорбции сырого бензола из абсорбента: 1 – бензольная колонна; 2 – паровой подогреватель; 3 – дефлегматор; 4 – теплообменник; 5 – холодильник; 6 – конденсатор; 7 – сепаратор; 8 – регенератор; а – абсорбент на десорбцию; б – горячий абсорбент, насыщенный бензолом; в – горячий абсорбент после десорбции; г – охлажденный абсорбент; д – пары воды, бензола и абсорбента; е – абсорбент на регенерацию; ж – водяной пар; з – пары воды и абсорбента; и – тяжелый остаток; к – флегма; л – пары воды и сырого бензола; м – конденсат; н – сырой бензол; о – сточная вода

### 3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

#### 3.1. Отбор проб для анализа

Пробы поглотительного масла, содержащие кристаллы, необходимо предварительно разогреть в сушильном шкафу до однородного состояния при температуре 100–110 °С. При нагреве сосуд с пробкой прикрывают крышкой, например, из листовой жести. Стеклоанная трубка для отбора проб разогретого поглотительного масла должна быть также нагрета. Трубку с оттянутым концом погружают в масло, закрыв ее верхнее отверстие, чтобы не захватить слой отстойной воды (если таковая имеется), затем открывают отверстие, погружают трубку на половину слоя жидкости, закрывают её верхнее отверстие и извлекают трубку.

### 3.2. Определение плотности масла

Плотность масла (безводного) определяют при температуре 20 °С с помощью ареометра или пикнометра.

В случае содержания в масле больше 2–3 % воды ее предварительно отделяют путем отстаивания.

### 3.3. Определение содержания воды и пределов кипения масла

Содержание воды и пределы кипения определяют путем дистилляции в приборе для перегонки масел (стеклянная круглодонная колба на 200–250 мл) с одношариковым дефлегматором (рис. 5.5). Для анализа берут поглотительное масло из тщательно перемешанной пробы.

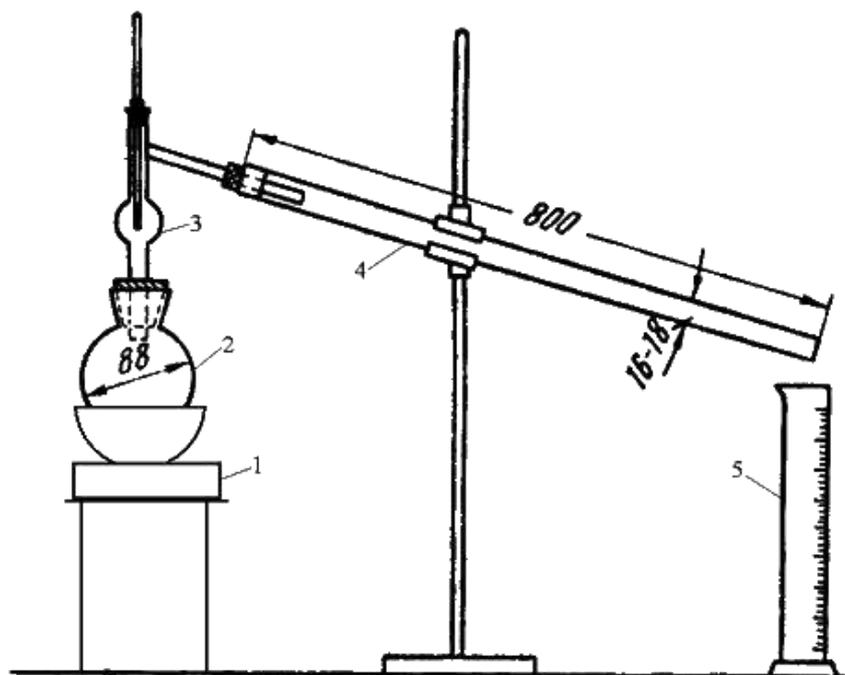


Рис. 5.5. Прибор для определения пределов кипения поглотительного масла: 1 – колбонагреватель; 2 – колба; 3 – одношариковый дефлегматор; 4 – прямой холодильник; 5 – приёмник

В перегонную колбу при помощи мерного цилиндра вводят 100 мл масла. Колбу устанавливают в колбонагреватель. Колбу закрывают плотной корковой пробкой, сквозь которую пропускают трубку одношарикового дефлегматора с укрепленным в нем точным термометром с делениями в 1° со шкалой до 350 °С. Дефлегма-

тор соединяют с холодильником (можно воздушным) длиной до 800 мм и диаметром ~15 мм.

От начала кипения до 200 °С перегонку, для обеспечения лучшей отгонки воды, проводят осторожно и медленно. Эту фракцию собирают отдельно в цилиндр емкостью 25 мл, в который предварительно наливают 5 мл насыщенного раствор NaCl.

Выше 200 °С перегонку ведут со скоростью две капли в секунду (4–5 мл/мин); эту фракцию собирают в мерный цилиндр от начала кипения до 230 и 300 °С через каждые 20 °С.

Фракционный состав поглотительного масла может быть определён на аппарате для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-1.

Температуры, получаемые при испытании дистилляции, точек кипения, отмечаемые по термометрам с полным погружением, должны быть исправлены, если ртутный столбик выступал над пробкой. Эти поправки вычисляют по следующей формуле

$$T = T' + c + l \cdot d(T' + c - t), \quad (5.1)$$

где  $T$  – действительная температура;  $T'$  – температура, показываемая термометром без применения стандартизованных поправок;  $l$  – длина непогруженной части ртутного столбика, выраженная в градусах;  $d$  – разница коэффициентов расширения ртути и стекла;  $t$  – средняя температура непогруженной части ртутного столбика термометра;  $c$  – указанная в паспорте или стандартизованная поправка.

Среднюю температуру  $t$  находят делением на 2 температур верхней и нижней части термометрической трубки, включая непогруженный столбик. Для точного получения этих температур в каждом из пунктов помещают короткий термометр таким образом, чтобы его резервуар находился в непосредственном контакте с термометрической трубкой данного термометра и в то же время был хорошо изолирован от окружающего воздуха. Небольшой кусок изоляционной ленты, плотно обернутой вокруг обоих термометров, дает необходимую изоляцию.

Величина  $d$  для стоградусной шкалы принимается равной 0,00016.

Пример. Отмеченная температура или показание термометра – 170,2 °С; при этой точке поправка в паспорте равна – 0,2 °С. Температура на вершине ртутного столбика 24 °С, а у пробки дистилля-

ционной колбы 30 °С; средняя величина 27 °С. Термометрическая трубка выставлена наружу с 70 °С, таким образом, снаружи остается 100,2 °С. Поэтому исправленная температура:

$$T = 170,2 - 0,2 + 100,2 \cdot 0,00016(170,2 - 0,2 - 27) = 170 + 2,288 = 172,3 \text{ °С.}$$

При всех определениях точек кипения и при всех испытаниях дистилляции вводится поправка на колебания барометрического давления. Она вводится по следующему правилу: для каждого миллиметра отклонения барометрического давления от нормального (760 мм ртутного столба) прибавляют или вычитают от полученной точки кипения (воды 0,037 °С; бензола 0,46 °С; нафталина 0,59 °С). Если показания барометра ниже 760 мм рт. ст., то поправка прибавляется к показанию термометра; если показания выше 760 мм рт. ст., то поправка вычитается. Показания барометра должны отмечаться при всех испытаниях.

### 3.4. Определение содержания фенолов

Поглотительная способность масла по отношению к бензольным углеводородам определяется многими факторами, основными из которых являются содержание фенолов и пиридиновых оснований, вязкость и молярная масса.

Фенолы и пиридиновые основания являются нежелательными примесями в поглотительном масле, так как они способствуют образованию с водой трудно делимых эмульсий и повышению вязкости масла. Фенолы, кроме того, могут образовывать соединения с бензолом, снижая тем самым выход готового продукта.

Анализ этих компонентов представляет весьма сложную проблему. Объясняется это многообразием компонентов, входящих в понятие фенолы и основания, так и многообразием требований, предъявляемых к методам их анализа. В смолах пиролиза углей, например, обнаружено 122 фенола. Естественно, что такие смеси не представляется возможным анализировать каким-либо одним из известных методов. Поэтому часто ограничиваются определением суммарного содержания фенолов, используя характерные химические или физические свойства. Это особенно важно в тех химических процессах, где примеси фенолов оказывают отрицательное действие.

Подобно органическим кислотам большинство фенолов растворяется в разбавленных водных растворах щелочей с образованием фенолятов. Нерастворимые в водной щёлочи фенолы могут быть переведены в феноляты действием спиртовой щелочи. Фенолы, не имеющие заместителей, осаждаются из водных растворов диоксидом углерода. Фенолы могут быть обнаружены, например, по выделению аммиака при взаимодействии с амидом натрия



### **3.4.1. Описание оборудования и материалов**

Для проведения анализа используется следующее оборудование и материалы: рН-метр, например, SevenEasypH «MettlerToledo»; электроды стеклянные «Inlab 413», ЭСЛ-44; электрод хлорсеребряный проточный; микробюретка на 5 мл; цилиндры мерные на 25 и 10 мл; трубки стеклянные для отбора проб диаметром 6–7 мм, длиной около 250 мм с оттянутым с одной стороны концом диаметром 2–3 мм; 0,2 н. водный раствор КОН, приготовленный в мерной колбе из 50 %-ного раствора, отстоявшегося в течение нескольких дней от карбонатов; спирт этиловый гидролизный; 0,1 н. спиртоводный раствор КОН; фенол перегнаный; ацетон; индикатор метиловый красный.

#### **3.4.1.1. Приготовление спиртоводного раствора щелочи**

Для приготовления 0,1 н. спиртоводного раствора щелочи смешивают равные по объему части 0,2 н. водного раствора и этилового спирта. Поправочный коэффициент устанавливают титрованием 0,1 н. водным раствором серной кислоты в присутствии двух-трёх капель индикатора метилового красного до появления устойчивой окраски.

Индикатор метиловый красный, 0,1 %-ный раствор, готовят растворением 0,001 г индикатора в 100 мл 60 %-ного этилового спирта.

#### **3.4.1.2. Приготовление фенола для калибровки рН-метра**

Фенол массой 15–20 г перегоняют из колбы Вюрца емкостью 50 мл. Первые порции отгона удаляют, отбирают дистиллят в ин-

тервале  $181 \pm 1$  °С с учётом поправок на давление и выступающий столбик ртути.

После отгонки фенол закрывают герметично и хранят в эксикаторе или в бьюксе.

### 3.4.1.3. Измеритель SevenEasy pH «Mettler Toledo»

Измеритель является экономичным инструментом для измерения pH и ЭДС.

#### 3.4.1.3.1. Органы управления и индикации SevenEaserH

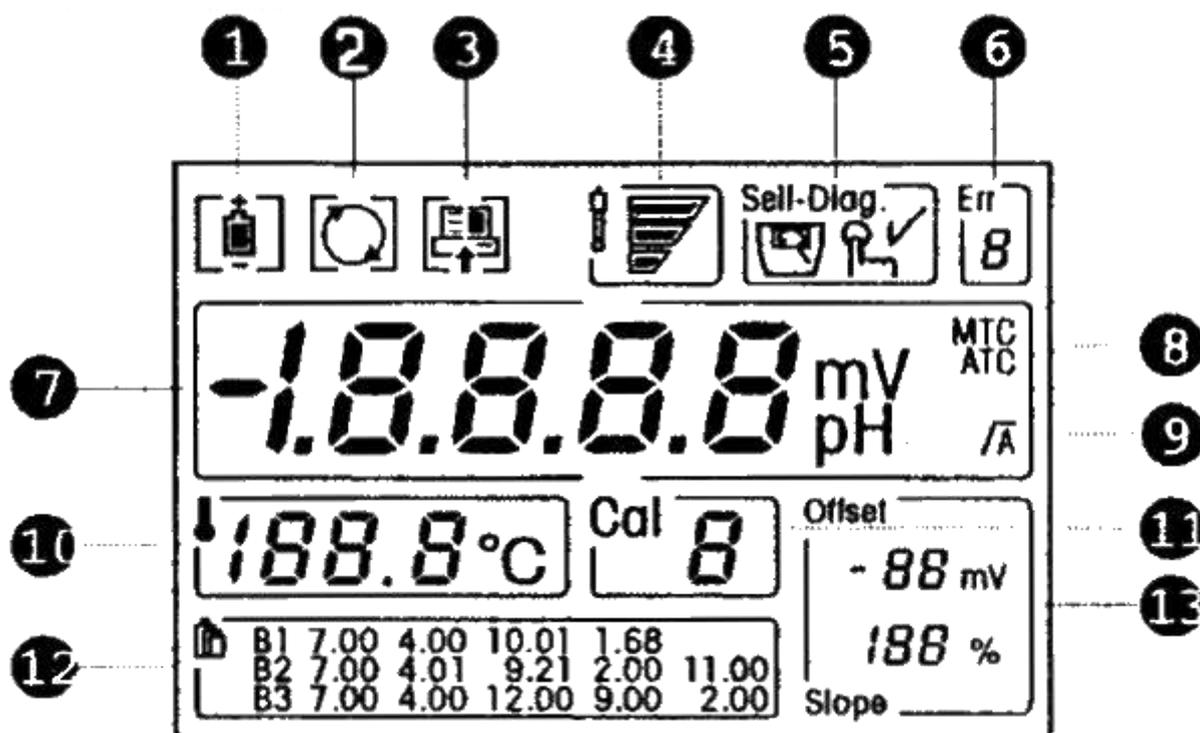
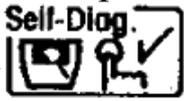


Рис. 5.6. Дисплей

На дисплее (рис. 5.6) установлены следующие клавиши:

1 – индикатор состояния батарей; 2 – индикатор блокировки функции автовыключения при питании от батареи; 3 – индикатор вывода данных в ПК/принтер; 4 – индикатор состояния электрода ( – крутизна: 95–105 %; сдвиг:  $\pm$  (0–15) мВ; удовлетворительное состояние электрода; – крутизна: 90–94 %; сдвиг:  $\pm$ (15–35) мВ; необходима очистка электрода; – крутизна: 85–89 %;

сдвиг:  $\pm(> 35)$  мВ; электрод неисправен); 5 – функция самодиагностики измерителя ( – индикатор функции самодиагностики;  – индикатор приглашения нажать клавишу;  – индикатор успешного завершения самоиндикации); 6 – индикатор ошибок; 7 – результат измерения рН/ЭДС; 8 – индикаторы автоматической/ручной температурной коррекции; 9 – индикаторы конца измерения ( – индикатор стабильности результата измерения;  – индикатор режима автоматического определения конца измерения); 10 – индикатор температуры; 11 – точка настройки; 12 – группы буферов; 13 – значения сдвига и крутизны электрода

На клавиатуре (рис. 5.7) установлены следующие клавиши:

 – нажмите и отпустите;  – нажмите и удерживайте в течение 2 с;  – клавиша включения/выключения;  – клавиша блоки-

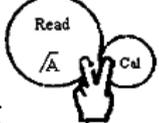
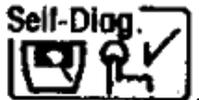
ровки функции автовыключения при питании от батареи;  – запуск и завершение измерения;  – возврат в режим измерения;  – сохранение введённого значения;  – включение/выключение режи-

ма автоматического определения конца измерения;  – запуск процедуры настройки;  – подтверждение выбора группы буферов;

 – переключение режимов измерения рН/ЭДС;  – выбор групп настроечных буферов;  – увеличение значения параметра в

процессе конфигурирования;  – задание температуры для ручной температурной компенсации;  – уменьшение значения параметра в процессе конфигурирования;

 – вывод данных в ПК или

принтер;  – запуск процедуры самодиагностики .

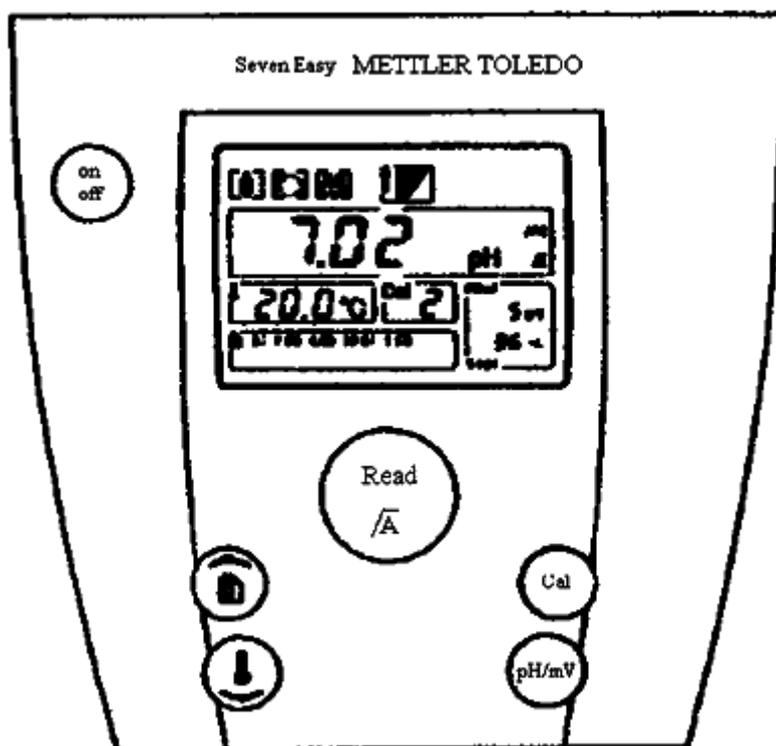


Рис. 5.7. Клавиатура

#### 3.4.1.3.2. Подготовка к проведению измерений (выполняет лаборант)

1. Установить стойку электрода. Она может быть установлена отдельно или прикреплена к корпусу прибора. Держатель электрода устанавливается в одно из трех отверстий основания. Если стойка будет установлена отдельно от измерителя, держатель электрода рекомендуется установить в центральное отверстие основания (при этом необходимо удалить соответствующую заглушку и закрепить держатель в основании винтом).

2. Отрегулировать затяжку фиксирующей рукояти.

3. Удалить закорачивающую заглушку разъема для подключения электрода измерения рН.

4. Подключить электрод. Если используемый электрод имеет встроенный датчик температуры, подключите его кабель к разъёму АТС (см. рис. 5.8).

5. При использовании отдельного датчика температуры подключите его кабель к разъёму АТС.

6. Подключите адаптер электропитания к разъёму питания прибора.



Рис. 5.8. Задняя панель рН-метра

### 3.4.1.3.3. Настройка рН-метра

#### 3.4.1.3.3.1. Установка параметров

Прибор позволяет выполнять настройку по одной, двум или трем точкам. Если для настройки выбрана одна из трех заданных в измерителе групп настроечных буферов, в процессе настройки обеспечивается автоматическое распознавание буферов.

В измерителе заданы следующие 3 фиксированных группы буферов:

V1: (25 °C)	7,00	4,00	10,01	1,68	—
V2: (25 °C)	7,00	4,01	9,21	2,00	11,00
V3: (20 °C)	7,00	4,00	12,00	9,00	2,00

Можно также задать собственную группу буферов, используя нижеописанную процедуру. Однако в этом случае автоматическое распознавание буферов в процессе настройки не работает.

#### 3.4.1.3.3.2. Выбор фиксированной группы буферов

Нажмите клавишу  – текущая выбранная группа буферов на дисплее начнёт мигать. Если текущая группа является пользовательской группой буферов, мигает пустая рамка.

С помощью клавиши  или  выберите группу буферов. Когда требуемая группа буферов на дисплее мигает, нажмите клавишу  для подтверждения выбора.

### 3.4.1.3.3. Задание пользовательской группы буферов

Выберите пользовательскую группу буферов, как описано в разделе 2, и нажмите клавишу , когда на дисплее будет мигать пустая рамка. На дисплее отображается текущее заданное значение температуры, при этом десятичная точка и рамка мигают (по умолчанию задана температура 25 °С). С помощью клавиши  или  измените значение температуры. Для сохранения установленного значения нажмите .

После сохранения значения температуры на дисплее вводится текущее заданное значение рН первого буфера (значение по умолчанию 4,00 ед. рН). С помощью клавиши  или  установите необходимое значение. Для сохранения установленного значения нажмите клавишу .

После завершения ввода параметров первого настроенного буфера, нажмите клавишу , чтобы начать ввод параметров второго буфера.

Процедура аналогична описанной выше.

Примечание

В процессе настройки с использованием пользовательских буферов на дисплей выводятся заданные значения рН. Убедитесь, что используемый буферный раствор соответствует заданному. Температура буферного раствора также должна соответствовать заданной при определении буфера. При использовании датчика температуры измеритель выдаёт сообщение об ошибке «Error 5», если измеренная температура буферного раствора отличается от заданной более чем на 1 °С.

## 3.4.1.3.2. Настройка

### 3.4.1.3.2.1. Настройка по одной точке

Поместите электрод в настроечный буфер и нажмите клавишу

.

При выполнении настройки прибор автоматически определяет конец измерения. Для завершения измерения вручную нажмите

клавишу  .

На дисплее фиксируется измеренное значение рН буфера и отображается величина смещения электрода.

Для возврата в режим измерения образцов нажмите клавишу

 .

### 3.4.1.3.2.2. Настройка по двум точкам

Шаг 1. Выполните настройку по одной точке, как описано выше.

Шаг 2. Промойте электрод дистиллированной водой.

Шаг 3. Поместите электрод во второй настоечный буфер и нажмите клавишу  .

При выполнении настройки прибор автоматически определяет конец измерения. Для завершения измерения вручную нажмите

клавишу  . На дисплее фиксируется измеренное значение рН буфера, отображаются скорректированная величина смещения и значение крутизны электрода.

Для возврата в режим измерения образцов нажмите клавишу

 .

### 3.4.1.3.2.3. Настройка по трем точкам

Выполните настройку по двум точкам, как описано выше, затем повторите шаг 2 и 3 для настройки прибора по третьей точке.

Примечание

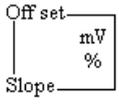
Рекомендуется использовать отдельный датчик температуры или электрод со встроенным датчиком. При использовании ручной температурной компенсации температура всех образцов и буферных растворов должна соответствовать заданной температуре. Для повышения точности результатов измерения рН следует регулярно выполнять процедуру настройки.

### 3.4.1.3.2.4. Самодиагностика

Одновременно нажмите и удерживайте клавиши  и  до появления на дисплее функции самодиагностики .

В первый момент на дисплее загораются одновременно все сегменты и индикаторы, затем они начинают поочередно мигать. На завершающем этапе самодиагностики проверяется функционирование клавиатуры. Это требует участия оператора.

Когда индикатор  начинает мигать, необходимо в течение 5 с нажать соответствующую клавишу:

- когда мигает индикатор , нажмите клавишу ;
- когда мигает индикатор , нажмите клавишу ;
- когда мигает индикатор , нажмите клавишу ;
- когда мигает индикатор , нажмите клавишу ;
- когда мигает индикатор  °C, нажмите клавишу .

После успешного завершения самодиагностики на дисплее загорается индикатор . Если на дисплее выводится сообщение об ошибке, см. раздел 7 «Сообщение об ошибках», в котором описаны способы устранения неисправностей.

### 3.4.1.3.3. Работа с питанием от батареи

Прибор может работать с питанием от батареи. Установите 4 элемента типа АА в отсек, расположенный на задней стенке вторичного преобразователя прибора. Если адаптер электропитания отключён, прибор питается от батареи, при этом на дисплее загорается индикатор .

Если батарея разряжена, отображается индикатор .

При работе с батарейным питанием можно использовать функцию автовыключения. Если в течение 10 мин не была нажата ни одна клавиша, прибор автоматически выключается для эконо-

мии заряда батареи. Для того чтобы заблокировать функцию автовыключения, нажмите клавишу  и удерживайте её до зажигания индикатора .

#### 3.4.1.3.4. Сообщения об ошибках

Error 1. Величина смещения вне допустимого диапазона.

Убедитесь, что используется свежий буферный раствор, соответствующий заданному.

Промойте или замените электрод.

Error 2. Величина крутизны вне допустимого диапазона.

Убедитесь, что используется свежий буферный раствор, соответствующий заданному.

Промойте или замените электрод.

Error 3. Измеритель не может распознать буфер.

Убедитесь, что используется свежий буферный раствор, соответствующий заданному.

Убедитесь, что в процессе настройки один и тот же буфер не был использован несколько раз.

Error 4. Ошибка ввода данных при задании пользовательского буфера.

При задании пользовательских буферов прибор не принимает значение рН, если оно отличается от значений рН других заданных буферов менее чем на одну единицу рН.

Введите другое значение рН.

Error 5. Измеренное значение температуры отличается от заданного пользователем.

Приведите в соответствие температуру буфера или образца с заданным значением температуры.

Error 6. Измеренное значение температуры буфера вне допустимого диапазона.

Проверьте температуру буфера.

Error 7, (—). Измеренное значение ЭДС вне допустимого.

Убедитесь, что электрод подключён к прибору.

Если электрод не подключён, установите в разъём закорачивающую заглушку.

Error 8. Превышение диапазона измерения рН.

Проверьте правильность подключения электрода, убедитесь, что с электрода снят защитный колпачок и что электрод погружен в образец раствора.

Error 9. Ошибка самодиагностики.

Повторите процедуру самодиагностики, обращая внимание на правильность нажатия клавиш при мигающем индикаторе .

#### 3.4.1.4. Градуировка рН-метра

Определение содержания фенолов производится прямым потенциометрическим титрованием фенолов в органической среде спиртоводным раствором гидроксида натрия или калия с рН-метрической индикацией точки эквивалентности.

Фенолы титруются количественно по реакции



В связи с тем, что эквивалентная точка нейтрализации фенолов для каждой системы электродов хотя и незначительно, но меняется и лежит для электродов типа ЭСЛ-44 в пределах 13,40–13,65 рН, необходимо после проверки прибора по буферным растворам проградуировать его по растворам чистого фенола, установить рН эквивалентной точки ( $\text{pH}_{\text{ЭКВ}}$ ) для данной пары электродов.

Для этого берут навеску чистого фенола массой 0,2–0,3 г с точностью 0,0002 г в стакан, приливают 23 мл ацетона, перемешивают до полного растворения фенола и добавляют 7 мл дистиллированной воды. Полученный раствор титруют 0,1 н. спиртоводным раствором гидроксиданатрия или калия, отмечая его расход через каждые 0,05 ед. рН, начиная с рН 13,30. Для каждого значения рН подсчитывают массу оттитрованного фенола (в г) и определяют ошибку в процентах. 1 мл NaOH соответствует 0,0094 г фенола.

Величина рН соответствующая минимальной ошибке определения (не более  $\pm 3\%$ ), принимается за  $\text{pH}_{\text{ЭКВ}}$ . При смене прибора или одного из электродов эту операцию повторяют. Поверку прибора по чистому фенолу производят периодически, 1–2 раза в неделю. Если при двух близких значениях рН, например, 13,40 и 13,45 получена ошибка одного порядка, но с разными знаками, то следует

проводить титрование рабочих проб до этих значений рН и для расчета брать средний расход титранта.

### 3.4.2. Порядок работы

В предварительно взвешенный стакан с плотной корковой пробкой с помощью трубки с оттянутым концом набирают навеску поглотительного масла массой 2,0–2,2 г и взвешивают с точностью 0,0002 г. В стакан с пробой приливают 23 мл ацетона, осторожно перемешивают смесь вращательным движением до полного растворения навески и добавляют 7 мл воды. Для снятия электростатического заряда верхнюю часть стакана для титрования следует обернуть полоской ткани, смоченной раствором NaCl. Устанавливают стакан на столик магнитной мешалки, погружают в раствор электроды и измеряют его рН. Титрование осуществляют 0,1 н. водно-спиртовым раствором NaOH, KOH. Если исследуемый раствор имеет рН более 6,5, его сразу титруют при перемешивании 0,1 н. спиртоводным раствором гидроксида натрия или калия до  $pH_{ЭКВ}$ , установленного ранее по чистому фенолу. Титрант приливают вначале быстро, соблюдая интервалы в 10–20 с между порциями титранта, а при приближении к  $pH_{ЭКВ}$  – медленно, по каплям. Когда рН раствора достигнет  $pH_{ЭКВ}$  и это значение будет неизменным в течение 10–20 с, титрование заканчивают.

Если рН исходного раствора меньше 6,5, то в пробе имеются минеральные примеси кислого характера. В этом случае примеси оттитровывают осторожно, по каплям, этим же титрантом до рН 6,5÷9,0 (не более) и в расчет его не принимают. Расходом титранта при доведении рН до 6,5÷9,0 в 1–2 капли (0,02–0,03 мл) пренебрегают. Раствор, имеющий рН 6,5–9,0, титруют до  $pH_{ЭКВ}$ .

Если рН исходного раствора больше 13,0 это означает, что в пробе практически отсутствуют свободные фенолы.

После опыта электроды промывают ацетоном.

### 3.4.3. Обработка результатов

Содержание фенолов в поглотительном масле ( $\Phi$ , %) рассчитывают по формуле

$$\Phi = \frac{V_{\text{ЭКВ}} \cdot 0,1 \cdot K \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000}, \quad (5.2)$$

где  $V_{\text{ЭКВ}}$  – расход 0,1 н. спиртоводного раствора щёлочи на титрование от исходного рН (не менее 6,5) до  $\text{pH}_{\text{ЭКВ}}$ , установленного по чистому фенолу, мл; 0,1 – эквивалентная концентрация раствора титранта, моль/л;  $K$  – коэффициент пересчета;  $M$  – средняя молярная масса фенолов, содержащихся в поглотительном масле (принимается равной 116, г/моль);  $m$  – масса пробы, г.

При анализе проб поглотительного масла с содержанием фенолов менее 0,3 % в расчётную формулу необходимо вводить поправку на холостой опыт. При этом из общего объема титранта, пошедшего на титрование пробы, вычитают его объем, идущий на титрование растворителя (смеси 23 мл ацетона и 7 мл воды от исходного значения рН (7,5–8,3) до рН, меньшего на 0,1 единицы по сравнению с  $\text{pH}_{\text{ЭКВ}}$ . Например, если  $\text{pH}_{\text{ЭКВ}}$ , установленный по чистому фенолу, равен 13,60, то титруют растворитель до рН 13,50.

Объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, определяют по формуле

$$V_{\text{ЭКВ}} = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{1 - \frac{V_0 - V_2}{V_0 - V_1} \cdot \frac{1}{f}}, \quad (5.3)$$

где  $V_0 = V_{\text{п}} + V_{\text{ац}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$  – сумма объемов пробы, ацетона и воды до начала титрования (или до рН = 6,5, если  $\text{pH}_{\text{исход}} < 6,5$ ) соответственно, мл;  $V_1$  – объем первой прибавленной порции раствора КОН, мл;  $V_2$  – объем второй прибавленной порции раствора КОН, мл;  $f$  – антилогарифм величины  $E$  (находят по таблице антилогарифмов);  $E$  – разность ЭДС  $(E_1 - E_2)/\theta$  ячейки после прибавления, соответственно,  $V_1$  и  $V_2$  мл щёлочи, мВ;  $\theta = \frac{RT}{zF}$ ; для 25 °С  $\theta = 59$  мВ.

Можно расчет вести по следующей формуле

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,1 \cdot K \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000}, \quad (5.4)$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н. щёлочи, пошедший на титрование образца от  $\text{pH}_{\text{исх}}$  (не < 6,5) до  $\text{pH}_{\text{ЭКВ}}$ , установленный по чистому фенолу, мл;

$V_2$  – объем 0,1 н. щелочи, пошедший на холостой опыт, мл; 0,1 – эквивалентная концентрация раствора титранта, моль/л;  $K$  – коэффициент пересчёта;  $m$  – масса образца, г.

Содержание фенола вычисляют как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Расхождение между результатами двух параллельных определений в относительных процентах не должно превышать:

- 8,0 % при концентрации фенола менее 1,0 %;
- 4,6 % при концентрации фенола 1,0–5,0 %;
- 3 % при концентрации более 5 %.

### **3.5. Определение содержания пиридиновых оснований**

#### **3.5.1. Описание оборудования**

Для проведения анализа используется оборудование и материалы, приведённые в разделе 3.4.1. Отличие заключается в использовании для титрования 0,1 н. спиртоводного раствора соляной кислоты, который готовится смешением равных по объему частей 0,2 н. водного раствора кислоты и этилового спирта.

#### **3.5.2. Порядок работы**

В предварительно взвешенный стакан с плотной корковой пробкой с помощью трубки с оттянутым концом набирают навеску поглотительного масла массой 1,5–2,0 г с точностью  $\pm 0,0002$  г, приливают 23 мл ацетона, перемешивают смесь осторожным вращательными движениями до полного растворения и добавляют 7 мл воды. Устанавливают стакан на столик магнитной мешалки, погружают в раствор электроды и измеряют его рН.

Если исследуемый раствор имеет рН не более 9, его сразу титруют 0,1 н. спиртоводным раствором соляной кислоты до рН эквивалентной точки, равной 2,4. Титрант приливают вначале быстро, соблюдая интервалы во времени для перемешивания раствора, а при приближении к рН 2,4 – медленно, по каплям. Когда рН раствора достигнет этого значения и оно останется неизменным в течение 10–20 с, титрование заканчивают.

Если рН исследуемого раствора больше 9, то в пробе имеются посторонние примеси основного характера. Их оттитровыва-

ют осторожно, по каплям, этим же титрантом до рН 8–9, но не ниже, и расход его в расчет не принимают. Если на титрование идет 1–2 капли титранта, примесям можно пренебречь и вести титрование пиридиновых оснований от исходного значения рН.

Проводят также холостой опыт – титрование растворителя смесью (23 мл ацетона и 7 мл воды) до рН 2,5.

По окончании опыта электроды промывают ацетоном.

### 3.5.3. Обработка результатов

Содержание пиридиновых оснований в поглотительном масле (П, %) рассчитывают по формуле

$$П = \frac{(V - V_0) \cdot 0,1 \cdot K \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000}, \quad (5.5)$$

где  $V$  – расход 0,1 н. спиртоводного раствора HCl на титрование от исходного рН не более 9 до рН 2,4, мл;  $V_0$  – расход 0,1 н. спиртоводного раствора HCl на холостой опыт, мл; 0,1 – эквивалентная концентрация раствора титранта, моль/л;  $K$  – коэффициент пересчета;  $M$  – молярная масса пиридиновых оснований, для поглотительного масла принимается равной 134 г/моль;  $m$  – масса пробы, г.

Содержание пиридиновых оснований вычисляют как среднее-арифметическое двух параллельных определений.

Расхождение между результатами двух параллельных определений (в относительных процентах) не должно превышать:

- 10 % при содержании пиридиновых оснований менее 1 %;
- 2,4 % при содержании пиридиновых оснований более 1 %.

## 3.6. Определение вязкости

### 3.6.1. Описание оборудования

Принцип работы вискозиметра заключается в определении времени истечения 200 мл анализируемой жидкости через сточную трубку вискозиметра при заданной температуре.

Вискозиметр ВУ-М (общий вид прибора на рис. 5.9) состоит из отдельных блоков, функционально соединенных в одну систему:

- вискозиметра;

– блока регулирования температуры БРТ-М.

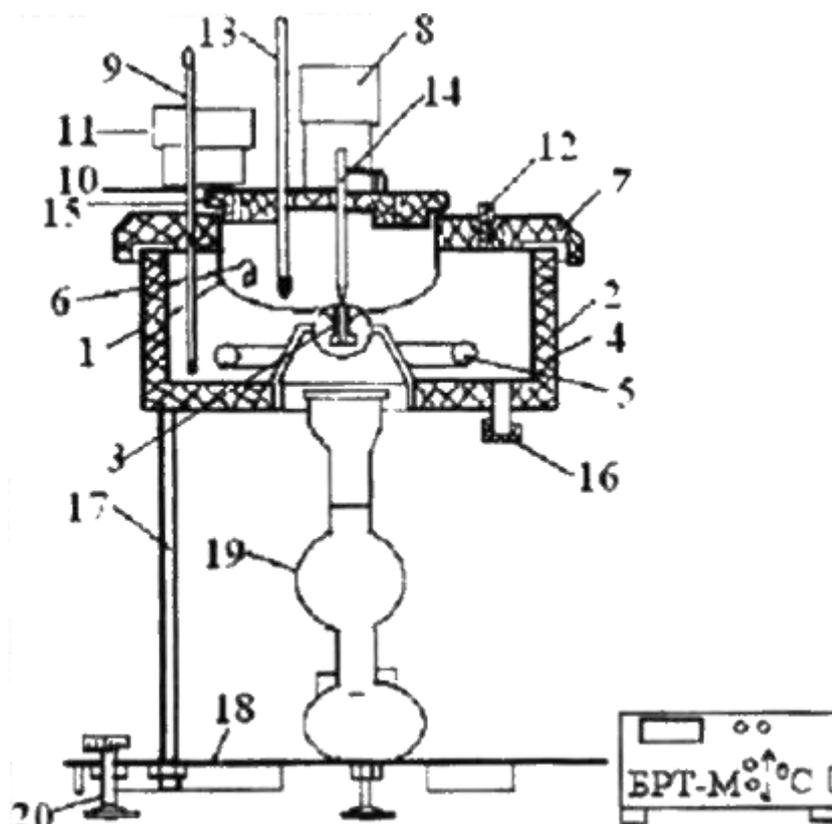


Рис. 5.9. Схема вискозиметра ВУ-М: 1 – резервуар; 2 – цилиндрический корпус; 3 – сточная трубка; 4 – теплоизоляция; 5 – трубчатый нагреватель; 6 – крючок; 7 – крышка корпуса; 8, 11 – электродвигатель; 9, 13 – термометр; 10 – кронштейн; 12 – отверстие с пробкой; 14 – стержень; 15 – крышка резервуара; 16 – штуцер с пробкой; 17 – шпилька; 18 – подставка; 19 – измерительная колба; 20 – опора

Вискозиметр конструктивно представляет собой резервуар 1 со сточной трубкой 3, установленный внутри емкости (ванны) цилиндрического корпуса 2, состоящего из двух кожухов, между которыми проложена теплоизоляция 4.

Во внутренней емкости (ванны) корпуса также установлены:

– трубчатый нагреватель ТЭН-5, который служит для подогрева термостатирующей жидкости;

– вал электромешалки с крыльчатками для перемешивания термостатирующей жидкости;

В резервуаре имеются специальные крючки 6, по которым выставляется уровень и горизонтальность анализируемого продукта. На крышке корпуса 7 расположены:

- электродвигатель 8 для привода вращения мешалки, закрытый сверху крышкой;
- отверстия, в которые устанавливаются контрольный ртутный термометр 9 и термодатчик;
- кронштейн 10, на котором крепится электродвигатель 11 для привода вращения крышки резервуара;
- отверстие с пробкой 12 для заливки термостатирующей жидкости.

На крышке 15 резервуара расположены:

- втулки с отверстиями для установки контрольного ртутного термометра 13 и стержня 14, используемого в качестве пробки для сточной трубки;
- держатель с фиксатором для удержания стержня при испытании;
- на внешний фланец крышки установлено зубчатое колесо, которое входит в зацепление с шестерней привода, в результате чего крышка резервуара приводится во вращение.

К внешней части корпуса крепится коммутационное устройство, закрытое крышкой, к которому подведен жгут с проводами от блока регулирования температуры БРТ-М для подключения питания к нагревателю (ТЭНу) и электродвигателям привода мешалки и крышки резервуара, к винту заземления.

В днище корпуса находится штуцер с пробкой 16 для слива термостатирующей жидкости.

Корпус вискозиметра тремя шпильками 17 крепится к подставке 18, на которой устанавливается измерительная колба 19, фиксируемая кронштейном.

Устанавливается вискозиметр при помощи трех опор 20, горизонтальность анализируемого продукта в резервуаре достигается вращением винтов данных опор.

Электрическая схема прибора включает в себя:

- БРТ-М;
- вискозиметр;

Электрическая схема вискозиметра включает в себя:

- электродвигатель для привода вращения мешалки;
- электродвигатель для привода вращения крышки резервуара;

– термодатчик, являющийся датчиком температуры термостатирующей жидкости в ванне корпуса вискозиметра и подсоединяемый к БРТ-М.

- плату для подключения питания электродвигателей;
- жгут с вилкой для подключения вискозиметра к БРТ-М;
- винт заземления.

Сведения, необходимые для эксплуатации блока регулирования температуры, приведены в паспорте на БРТ-М.

### **3.6.2. Контрольно-измерительные приборы**

В комплект вискозиметра ВУ-М входят следующие контрольно-измерительные приборы: термометры стеклянные ртутные типа ТНЗ-1, ТНЗ-2 по ТУ 92-887.19-90 с диапазонами 0–60 °С, 50–110 °С и ценой деления 0,5 °С.

Термометры предназначены для контроля температуры термостатирующей жидкости во внутренней емкости (ванне) корпуса вискозиметра и анализируемого продукта в резервуаре.

Термодатчик температуры термостатирующей жидкости подсоединяется к БРТ-М данного прибора. Показания температуры выдаются на цифровом табло.

### **3.6.3. Подготовка к работе**

Установить блоки вискозиметра, как показано на рис. 5.9.

Подсоединить вилку разъема вискозиметра в розетку БРТ-М.

Подсоединить термодатчик к БРТ-М и установить его в соответствующее отверстие крышки корпуса вискозиметра.

Вынуть пробку 12 и залить в баню вискозиметра термостатирующую жидкость (воду) до уровня на 5–10 мм ниже нижней кромки заливного отверстия.

Анализируемый продукт наливается в резервуар до уровня, при котором вершины всех трех крючков касаются поверхности испытуемого продукта, что достигается вращением установочных опор основания.

Подготовку анализируемого продукта, термостатирующей жидкости и вискозиметра провести в соответствии с ГОСТ 6258-85 «Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости».

Подсоединить сетевую вилку БРТ-М к электрической сети.

После подключения БРТ-М в сеть на индикаторе температуры появится значение текущей температуры (°С) термостатирующей жидкости.

Для установления требуемого значения установки температуры используются кнопки на передней панели БРТ-М. При нажатии на любую из них на цифровом индикаторе температуры появится значение нижнего предела регулирования температуры. Удерживая кнопку нажатой, можно изменить значение установки, причем, чем дольше кнопка удерживается нажатой, тем быстрее происходит изменение значения установки. Одна из кнопок увеличивает значение температуры, а другая уменьшает его. Кратковременным нажатием на любую из них можно проконтролировать значение выбранной установки на цифровом индикаторе температуры, не изменяя ее.

Оптимальная мощность, подводимая к нагревателю, выбирается автоматически. При включении нагревателя индикатор работы загорается желтым светом. При достижении термостатирующей жидкости температуры установки индикатор выхода на режим загорается зеленым светом.

#### **3.6.4. Определение постоянной (водного числа) вискозиметра**

Внутренний резервуар вискозиметра промывают последовательно этиловым или петролейным эфиром, этиловым спиртом, дистиллированной водой и высушивают.

В верхнее отверстие сточной трубки вставляют чистый сухой стержень, не употребляемый для испытания нефтепродуктов.

В измерительную колбу, предварительно тщательно вымытую последовательно хромовой смесью, водопроводной и дистиллированной водой, отфильтровывают дистиллированную воду через фильтрованную бумагу.

Дистиллированную воду, имеющую температуру 20 °С, из измерительной колбы наливают во внутренний резервуар вискозиметра до риски.

Водой такой же температуры заполняют и ванну вискозиметра до расширенной верхней части внутреннего резервуара.

Горизонтальность плоскости достигается вращением установочных винтов (опор).

Опорожненную, еще мокрую колбу подставляют под сточную трубку внутреннего резервуара и, приподняв стержень несколько

выше устройства, задерживающего его опускание, спускают всю воду из резервуара в колбу, не измеряя времени ее истечения. При этом водой наполняется и вся сточная трубка, на нижнем конце которой повисает крупная капля воды.

Опустив конец стержня в сточную трубку, вновь осторожно выливают воду из колбы в резервуар по стеклянной палочке, избегая разбрызгивания; опорожненную колбу держат 1–2 мин над резервуаром в опрокинутом положении, чтобы свободно стекла содержащаяся в ней вода, и затем колбу вновь подставляют под сточную трубку резервуара.

Воду во внутреннем резервуаре тщательно перемешивают, вращая крышку (с вставленным в нее термометром) вокруг стержня. Воду в водяной бане перемешивают с помощью мешалки. Убедившись, что температура воды в резервуаре и ванне равна  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в течение 5 мин отклонение температуры не превышает  $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а уровень воды во внутреннем резервуаре установлен строго горизонтально, быстро приподнимают стержень, пуская одновременно в ход секундомер, и наблюдают вытекание воды из резервуара. Когда нижний край мениска достигнет кольцевой метки на колбе, соответствующей вместимости  $200\text{ см}^3$ , останавливают секундомер. Измерение времени истечения  $200\text{ см}^3$  дистиллированной воды производят последовательно четыре раза. Если результаты измерений отличаются от среднего арифметического не более чем на 0,5 с, среднее арифметическое результатов записывают в качестве среднего результата.

Проводят еще одну серию из четырех измерений времени истечения воды. Если средние результаты, полученные в обеих сериях измерений, отличаются не более чем на 0,5 с, выводят среднее арифметическое результатов восьми измерений, которое и принимают в качестве постоянной вискозиметра (водного числавискозиметра)  $\tau_{20}^{H_2O}$ .

Для стандартного вискозиметра время истечения через сточную трубку  $200\text{ см}^3$  воды при температуре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  должно быть от 50,0 до 52,0 с. Если значение постоянной вискозиметра выходит из этого предела, вискозиметр к определению вязкости не допускается.

### 3.6.5. Подготовка пробы

Поглотительное масло перед определением вязкости профильтровывают через сетку. При наличии воды в масле его предваритель-

но обезвоживают, взбалтывают со свежепрокаленными и охлажденными хлористым натрием или серноокислым натрием, или хлористым кальцием, хорошо отстаивают, а затем фильтруют через сетку.

### 3.6.6. Проведение испытания

Перед началом испытания каждой пробы масла внутренний резервуар вискозиметра и его сточную трубку тщательно промывают чистым профильтрованным растворителем и просушивают воздухом (вытирать внутренний резервуар нельзя, допускается снимать оставшиеся капли фильтровальной бумагой, все края которой ровно обрезаны). При повторном определении условной вязкости той же пробы масла промывку вискозиметра не производят.

При определении условной вязкости испытуемого поглотительного масла при заданной температуре в ванну вискозиметра наливают воду (при определении вязкости до 80 °С), масло (нефтяное с вязкостью 20–60 мм<sup>2</sup>/с и температурой вспышки в открытом тигле не ниже 180 °С) или глицерин (при определении вязкости при 50–100 °С) и нагревают до температуры несколько выше заданной температуры определения. Сточное отверстие вискозиметра закрывают плотно стержнем (при закрывании сильно нажимать на стержень нельзя, так как это ведет к его быстрому изнашиванию) и наполняют внутренний резервуар подготовленным испытуемым маслом, предварительно подогретым несколько выше заданной температуры определения. Необходимо следить за тем, чтобы при этом не образовывались пузырьки воздуха. Уровень налитого масла должен быть немного выше риски.

Для поддержания температуры масла во время испытания на определенном уровне поступают следующим образом: температуру масла, налитого во внутренний резервуар, доводят до заданной температуры; выдерживают ее в течение 5 мин с отклонениями, не превышающими ±0,5 °С, замечают соответствующую температуру жидкости в ванне (обычно на 0,5–1 °С выше температуры масла) и поддерживают ее на этом уровне с погрешностью ±0,5 °С в течение всего испытания, перемешивая содержимое ванны мешалкой и, когда нужно, слегка подогревая электрическим нагревательным прибором (ТЭНом).

Подняв немного стержень, дают стечь излишку масла.

Если масла вытечет больше, чем нужно, следует добавить его по каплям до указателя уровня, следя за тем, чтобы в масле не оставалось пузырьков воздуха.

Установив вискозиметр, закрывают его крышкой и под сточное отверстие ставят чистую сухую измерительную колбу. Масло перемешивают, осторожно вращая вокруг стержня крышку прибора, в которую вставлен термометр. Перемешивание продолжают в течение 3–5 мин, включив клавишей двигатель привода вращения крышки вискозиметра.

Когда находящийся в масле термометр будет показывать заданную температуру определения, следует выждать еще 5 мин, отключить клавишей привод вращения крышки, быстро вынуть стержень, зафиксировав его в держателе и одновременно нажать кнопку секундомера. Когда масло в измерительной колбе дойдет точно до метки, соответствующей  $200 \text{ см}^3$  (пена в расчет не принимается), секундомер останавливают и отсчитывают время истечения масла с точностью до 0,2 с.

### 3.6.7. Обработка результатов

Условную вязкость испытуемого ВУТ при температуре  $t$  ( $\text{ВУ}_t$ ) в условных градусах вычисляют по формуле

$$\text{ВУ}_t = \frac{\tau_t}{\tau_{20^0}^{H_2O}} \quad (5.6)$$

где  $\tau_t$  – время истечения из вискозиметра  $200 \text{ дм}^3$  испытуемого нефтепродукта при температуре испытания, с;  $\tau_{20^0}^{H_2O}$  – водное число вискозиметра, с.

Допустимые расхождения двух параллельных определений времени истечения масла не должны превышать 1 с.

## 3.7. Определение молярной массы криоскопическим методом

### 3.7.1. Описание оборудования

Определение молярной массы поглотительного масла производится с помощью прибора (рис. 5.10), состоящего из двух пробирок: внутренней 1, служащей для определения температуры кри-

сталлизации, и внешней 2, являющейся воздушной рубашкой. Внутренняя пробирка снабжена пробкой с двумя отверстиями: одно для термометра Бекмана 3 и второе для мешалки 4. Пробирки вставляются одна в другую с помощью пробки. Термометром 5 контролируют температуру в ледяной бане 6, заполненной мелко-истолчённым льдом или снегом с водой и снабжённой мешалкой 7.

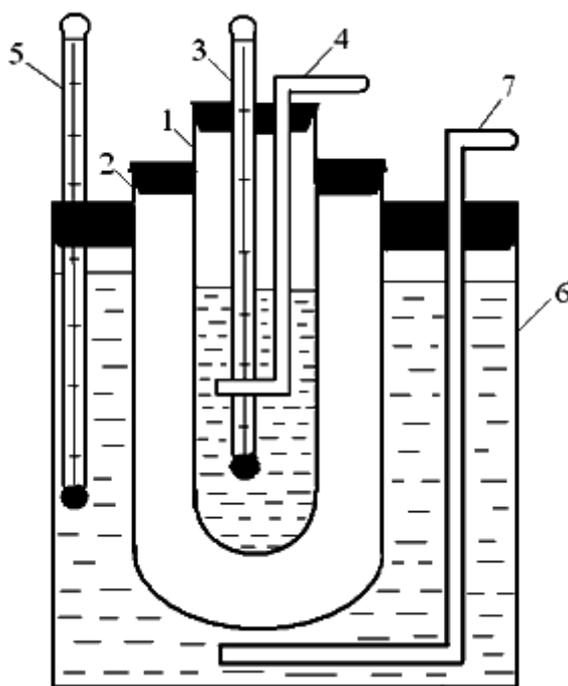


Рис. 5.10. Прибор для определения молярной массы поглотительного масла: 1 – внутренняя пробирка; 2 – внешняя пробирка (воздушная рубашка); 3 – термометр Бекмана; 4, 7 – мешалки; 5 – термометр; 6 – ледяная баня

### 3.7.2.Порядок работы

Чистую сухую пробирку 1 плотно закрывают корковой пробкой и взвешивают на аналитических весах, подвешивая ее на тоненькой проволочке; затем наливают в неё 20–25 мл криоскопического бензола и, закрыв плотно пробкой, снова взвешивают. Собирают прибор, как показано на рис. 5.10, и определяют температуру кристаллизации бензола, следя за тем, чтобы температура бани была на 2–2,5 °С ниже предполагаемой температуры кристаллизации. Ртутный шарик термометра во время опыта не должен касаться дна и стенок пробирки, а уровень охлаждающей смеси в бане должен быть выше уровня жидкости в пробирке 1.

Помешивая бензол, следят по термометру Бекмана за медленным подниманием температуры. При этом температура сначала все время понижается, а затем происходит резкий скачок столбика ртути вверх. Наивысшее значение показания термометра и есть температура кристаллизации. В это же время в пробирке появляются игольчатые кристаллы бензола. Эту температуру отмечают с точностью до третьего знака, который определяют с помощью лупы, и записывают как температуру кристаллизации чистого растворителя.

Затем вынимают пробирку 1 с термометром из прибора и, осторожно приоткрыв пробку, с помощью пипетки вносят несколько капель исследуемого поглотительного масла. Для определения массы добавленного масла маленькую пробирку с пробкой и пипеткой взвешивают до и после отбора пробы и по разности определяют навеску взятого поглотительного масла.

Смесь в пробирке тщательно перемешивают, после чего пробирку с термометром вставляют в прибор и определяют температуру кристаллизации растворителя с испытуемым поглотительным маслом.

### 3.7.3. Обработка результатов

Молярную массу поглотительного масла ( $M$ ) рассчитывают по формуле

$$M = \frac{K \cdot 100 \cdot a}{b(T - T_1)}, \quad (5.7)$$

где  $K$  – криоскопическая постоянная для чистого криоскопического бензола ( $K = 5,13$ );  $a$  – масса испытуемого поглотительного масла, г;  $b$  – масса криоскопического бензола, г;  $(T - T_1)$  – разность температур кристаллизации чистого растворителя  $T$  и растворителя с поглотительным маслом  $T_1$ , °С.

## 4. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении лабораторной работы помимо соблюдения общих правил обращения с химическими реактивами необходимо обращать особое внимание на исправность электрических приборов (рН-метра, вискозиметра, колбонагревателя или АРН-ЛАБ-1).

При обнаружении неисправностей в вилках, розетках, соединительных проводах, а также при нарушении заземления приборов необходимо немедленно обесточить их и сообщить об обнаруженных неисправностях преподавателю или лаборанту.

## **5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ**

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

Рабочий журнал должен содержать:

- название работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ примененных методов анализа;
- этапы работы и условия их выполнения;
- четкую запись результатов промежуточных и конечных измерений;
- промежуточные и конечные расчеты, выводы по ним.

Оформленная работа должна быть подписана студентом, проверена и подписана преподавателем.

## **6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Состав и свойства поглотительного масла, требования, предъявляемые к нему.
2. Влияние фенолов, пиридиновых оснований, нафталина на поглотительную способность масла.
3. Методы регенерации поглотительного масла в процессе улавливания бензольных углеводородов.
4. Порядок выполнения работ при определении концентрации фенолов, пиридиновых оснований в поглотительном масле.
5. Правила работы с термометром Бекмана.

## **СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Химическая технология твердых горючих ископаемых: учебник для вузов / под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – Москва: Химия, 1986. – 496 с.

2. Руководство по коксованию. Т. 2 / под ред. О. Гросскинского. – Москва: Металлургия, 1966. – 606 с.

3. Глузман, Л. Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. – Москва: Металлургия, 1968. – 472 с.

4. Груздева, Н. А. Электрометрические методы анализа коксохимических продуктов / Н. А. Груздева, Т. К. Тейхриб, Л. А. Коган. – Москва: Металлургия, 1973. – 159 с.

5. Харлампович, Г. Д. Фенолы / Г. Д. Харлампович, Ю. В. Чуркин. – Москва: Химия, 1974. – 376 с.

6. Дирихс, А. Фенолы и основания из углей / А. Дирихс, Р. Кубичка. – Москва: Гостоптехиздат, 1958. – 468 с.

7. Петренко, Д. С. Пиридиновые и хинолиновые основания. Изд. 2-е, доп. и перераб. – Москва: Металлургия, 1973. – 322 с.

8. Русьянова, Н. Д. Азотистые основания в продуктах коксования угля (состав, методы выделения и пути использования) / Н. Д. Русьянова, Б. Е. Коган, М. А. Косарева // Химия гетероцикл. соедин. – 1976. – № 12. – С. 1587–1600.

## 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.

ДЗ1: Самостоятельное изучение следующих вопросов: свойства сульфата аммония, показатели качества сульфата аммония. Подготовка к ЛР № 1.

ДЗ2: Самостоятельное изучение следующих вопросов: соединения аммиака в аммиачной воде, применение аммиачной воды, показатели качества аммиачной воды. Подготовка к ЛР № 2.

Д33: Самостоятельное изучение следующих вопросов: состав сырого бензола, чистые продукты из сырого бензола, методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа. Подготовка к ЛР № 3.

Д34: Самостоятельное изучение следующих вопросов: состав и свойства каменноугольной смолы, фракционный состав смолы, область применения смолы. Подготовка к ЛР № 4.

Д35: Самостоятельное изучение следующих вопросов: состав поглотительного масла, показатели качества поглотительного масла, методы регенерации поглотительного масла. Подготовка к ЛР № 5.

## ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ

Подготовка к лабораторной работе и оформление отчета  $L_{3п}$  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 «Первичное охлаждение коксового газа» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Состав прямого коксового газа.
2. Какие существуют конструкции газосборников?
3. Какие типы холодильников могут использоваться для первичного охлаждения коксового газа?
4. Какие продукты выделяются из коксового газа при первичном охлаждении?

Текущий контроль по разделу «Улавливание химических продуктов из коксового газа» будет заключаться в представлении студентом результатов самопознания и опрос по контрольным вопросам. Например:

1. Какие существуют методы улавливания аммиака из коксово-

го газа?

2. Какие требования предъявляются к поглотительному маслу?
3. Каков состав сырого бензола?
4. Технологическая схема улавливания бензольных углеводородов из коксового газа.

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

1. Состав и свойства каменноугольной смолы.
2. Фракционный состав каменноугольной смолы.
3. Какие продукты можно получать при переработке смолы?
4. Технология получения каменноугольного пека.

### **Отчет по лабораторной работе**

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

### **Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ**

#### Лабораторная работа № 1

1. Какие существуют промышленные методы получения сульфата аммония? Дайте краткую характеристику каждому из этих методов.
2. Какими физическими и химическими свойствами обладает сульфат аммония?
3. Какие требования предъявляются к качеству сульфата аммония?
4. Какая область применения сульфата аммония?
5. Какие технологические факторы оказывают влияние на качество сульфата аммония?

#### Лабораторная работа № 2

1. Дайте краткую характеристику аммиачной воде (где образуется, состав, свойства и т. д.).
2. Какие химические реакции положены в основу методов анализа аммиачной воды?

3. Как проводится анализ аммиачной воды на содержание свободного аммиака, связанного аммиака,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ?

4. Какая область применения аммиачной воды?

### Лабораторная работа № 3

1. Состав и свойства сырого бензола. Какие факторы влияют на выход и состав сырого бензола?

2. Какие существуют методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа? Дайте их сравнительную характеристику.

3. Что является движущей силой процесса абсорбции бензольных углеводородов поглотительным маслом?

4. Какие технологические факторы влияют на степень извлечения бензольных углеводородов из коксового газа?

5. Какие существуют технологические схемы дистилляции бензольных углеводородов из поглотительного масла?

6. Какие методы аналитического контроля используются для определения качества сырого бензола?

### Лабораторная работа № 4

1. Состав каменноугольной смолы. Влияние компонентов смолы на технологию ее переработки.

2. На какие фракции осуществляется разгонка каменноугольной смолы? В каком температурном интервале они отбираются?

3. Влияние влажности смолы на процесс ее переработки.

4. Особенности технологических схем ректификации смолы.

5. Как осуществляется переработка легкого масла, фенольной и поглотительной фракций? Какие продукты при этом получаются?

6. Сущность процесса получения каменноугольного пека. Область его использования.

### Лабораторная работа № 5

1. Состав и свойства поглотительного масла, требования, предъявляемые к нему.

2. Влияние фенолов, пиридиновых оснований, нафталина на поглотительную способность масла.

3. Методы регенерации поглотительного масла в процессе улавливания бензольных углеводородов.

4. Порядок выполнения работ при определении концентрации фенолов, пиридиновых оснований в поглотительном масле.

## 5. Правила работы с термометром Бекмана.

### ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. Состав прямого и обратного коксового газа.
2. Технологические схемы первичного охлаждения коксового газа.
3. Аппаратура для первичного охлаждения коксового газа.
4. Физико-химические основы процесса охлаждения коксового газа.
5. Содержание аммиака в коксовом газе.
6. Технологические схемы улавливания аммиака из коксового газа.
7. Физико-химические основы процесса улавливания аммиака.
8. Физико-химические основы процесса улавливания пиридиновых оснований.
9. Состав сырого бензола.
10. Технологические схемы улавливания и выделения бензольных углеводородов из коксового газа.
11. Аппаратура для улавливания и выделения бензольных углеводородов из коксового газа.
12. Физико-химические основы процесса улавливания бензольных углеводородов.
13. Состав каменноугольной смолы.
14. Технологические схемы переработки смолы.
15. Аппаратура для отделений переработки смолы.
16. Физико-химические основы процесса переработки смолы.
17. Химический состав каменноугольного пека.
18. Технологические схемы для получения пека.
19. Аппаратура для отделений получения пека.
20. Физико-химические основы процесса получения пека.

### СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

#### *Основная литература*

1. 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>

2. 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.

### *Дополнительная литература*

1. Руководство по коксованию: в 2 т. [Текст] Т. 1 / К. Абрамский [и др.]; под ред. О. Гросскинского; пер. с нем. Г. Ф. Возного. – Москва: Металлургия, 1966. – 406 с.

2. Бернер, Г. Я. Технология очистки газа за рубежом [Электронный ресурс]. – Москва: Новости теплоснабжения, 2006. – 262 с. – Режим доступа:

[http://biblioclub.ru/index.php?page=book\\_red&id=56224](http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=56224). – Загл. с экрана.

3. Коробчанский, И. Е. Расчеты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования [Текст] / И. Е. Коробчанский, М. Д. Кузнецов. – Москва: Металлургия, 1972. – 295 с.

4. Коляндра, Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Текст] / Л. Я. Коляндра. – Харьков: Металлургиздат, 1962. – 468 с.

5. Гюльмалиев, А. М. Теоретические основы химии угля [Текст]: [для студентов вузов и аспирантов] / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – Москва: Издательство МГГУ, 2003. – 556 с. – Доступна электронная версия:

<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=100102/>

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. 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.