

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

Кафедра химической технологии твердого топлива

Составитель
А. Ю. Игнатова

ЭКОЛОГИЯ УГЛЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Методические материалы

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки *18.04.01 Химическая технология*
в качестве учебного электронного издания
для использования в учебном процессе

Кемерово 2019

Рецензенты:

Неведров А. В., кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива

Черкасова Т. Г., доктор технических наук, профессор, председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 18.04.01 Химическая технология

Игнатова Алла Юрьевна

Экология углереперерабатывающих предприятий: методические материалы [Электронный ресурс]: для обучающихся направления подготовки 18.04.01 Химическая технология, профиль Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, всех форм обучения / сост. А. Ю. Игнатова; КузГТУ. – Электрон. дан. – Кемерово, 2019. – Систем. требования: Pentium IV, Windows XP/Vista/7 – Загл. с экрана.

Методические указания для лабораторных работ предназначены для ознакомления студентов с методами аналитического контроля и процессами очистки сточных вод, способов и технологических схем, снижающих вред, причиняемый окружающей среде объектами углерепереработки, пути улучшения существующих технологий.

Методические указания к самостоятельной работе содержат домашние задания, требования к оформлению отчетов.

© КузГТУ, 2019

©А. Ю. Игнатова,
составление, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ</i> | 7 |
| 1. Цель работы..... | 7 |
| 2. Основные правила работы в лаборатории | 7 |
| 2.1. Химическая посуда и другие принадлежности | 8 |
| 2.2. Мытьё химической посуды..... | 9 |
| 2.3. Сушка посуды | 10 |
| 2.4. Взвешивание..... | 10 |
| 2.5. Приготовление растворов | 14 |
| 2.6. Отфильтровывание и промывание осадков | 16 |
| 3. Работа с реактивами | 17 |
| 3.1. Работа с огнеопасными веществами..... | 19 |
| 3.2. Работа со стеклом | 20 |
| 4. Контрольные вопросы..... | 20 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 21 |
| <i>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1</i> | 21 |
| <i>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА УМЯГЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА</i> | 21 |
| 1. Цель и содержание работы | 21 |
| 2. Теоретические положения | 22 |
| 3. Реактивы, посуда и оборудование | 27 |
| 4. Порядок работы | 27 |
| 5. Обработка результатов..... | 31 |
| 6. Требования к отчету | 33 |
| 7. Контрольные вопросы..... | 34 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 34 |
| <i>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2</i> | 35 |
| <i>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ТВЕРДЫХ СОРБЕНТАХ</i> | 35 |
| 1. Цель и содержание работы | 35 |
| 2. Теоретические положения | 35 |
| 3. Реактивы, посуда и оборудование | 38 |
| 4. Порядок работы | 38 |
| 5. Обработка результатов..... | 42 |
| 6. Требования к отчету | 43 |

| | |
|-------------------------------------------------------|----|
| 7. Контрольные вопросы..... | 44 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 44 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3..... | 45 |
| <i>АНАЛИЗ ПОЧВЫ</i> | 45 |
| 1. Цель работы..... | 45 |
| 2. Теоретические положения..... | 45 |
| 4. Порядок работы..... | 50 |
| 5. Требования к отчету..... | 55 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 55 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 56 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4..... | 56 |
| <i>ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД</i> | 56 |
| 1. Цель и содержание работы..... | 56 |
| 2. Теоретические положения..... | 56 |
| 3. Посуда, оборудование и реактивы..... | 57 |
| 4. Порядок работы..... | 58 |
| 5. Требования к отчету..... | 62 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 62 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 63 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5..... | 63 |
| <i>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСВЕЩЕНИЯ ШЛАМОВЫХ ВОД</i> | 63 |
| 1. Цель работы..... | 63 |
| 2. Теоретические положения..... | 63 |
| 3. Оборудование и материалы..... | 64 |
| 4. Порядок работы..... | 64 |
| 5. Требования к отчету..... | 65 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 65 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 65 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6..... | 66 |
| <i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ</i> | 66 |
| 1. Цель работы..... | 66 |
| 2. Теоретические положения..... | 66 |
| 3. Оборудование и материалы..... | 70 |
| 4. Порядок работы..... | 70 |
| 5. Требования к отчету..... | 72 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 72 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 72 |

| | |
|------------------------------------------------------|-----|
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 | 73 |
| <i>ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ</i> | 73 |
| 1. Цель работы..... | 73 |
| 2. Теоретические положения | 73 |
| 3. Оборудование и материалы | 78 |
| 4. Порядок работы | 79 |
| 5. Требования к отчету | 85 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 87 |
| Список рекомендуемой литературы | 87 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 | 87 |
| <i>ОКУСКОВЫВАНИЕ УГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ</i> | 87 |
| 1. Цель работы..... | 87 |
| 2. Теоретические положения | 88 |
| 3. Оборудование и материалы | 89 |
| 4. Порядок работы | 89 |
| 5. Требования к отчету | 90 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 91 |
| Список рекомендуемой литературы | 91 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 | 91 |
| <i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ</i> | 91 |
| 1. Цель работы..... | 91 |
| 2. Теоретические положения | 92 |
| 3. Оборудование и материалы | 93 |
| 4. Порядок работы | 93 |
| 5. Требования к отчету | 95 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 96 |
| Список рекомендуемой литературы | 96 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 | 96 |
| <i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ</i> | 96 |
| 1. Цель работы..... | 96 |
| 2. Теоретические положения | 97 |
| 3. Оборудование и материалы | 100 |
| 4. Порядок работы | 100 |
| 5. Требования к отчету | 103 |
| 6. Контрольные вопросы..... | 103 |
| Список рекомендуемой литературы | 104 |
| САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА..... | 105 |

| | |
|-------------------------------|-----|
| ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ | 105 |
| ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ | 105 |

ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

1. Цель работы

Методические указания предназначены для ознакомления студентов с правилами работы и техникой безопасности в химической лаборатории, которые должны соблюдаться при выполнении ими лабораторных работ.

2. Основные правила работы в лаборатории

В лабораторной практике чрезвычайно важным условием является соблюдение чистоты. Случается, что неряшливость работающего портит опыт или анализ потому, что грязь со стола попадает в посуду, применяемую в работе. Нужно приучить себя к аккуратному обращению с химической посудой. Грязную химическую посуду следует мыть сразу после окончания работы, а не оставлять до момента, когда она снова будет необходима. Важно рационально и правильно использовать рабочее время. Если определение или опыт почему-либо задерживаются, следует начать другое определение или подготовку к другому опыту. Но рационально использовать рабочее время – не значит спешить, так как спешка, в конечном счете, может нередко привести к большей потере времени. Особенно вредна спешка при аналитических работах. Нужно принять за правило: если сделана какая-нибудь ошибка или потеряна часть исследуемого вещества, работу необходимо прекратить и начать снова. Работа в лаборатории требует тишины. Всякий шум, громкие разговоры, не относящиеся к делу, отвлекают внимание работающего и могут привести к ошибкам, особенно при расчетах. Поэтому в лаборатории всегда необходимо соблюдать тишину. Каждый работающий в лаборатории должен иметь халат; он предохраняет от порчи и загрязнения одежду. Там, где работа связана с возможностью загрязнения, лучше иметь темные халаты, а где работа чистая, например, в аналитических лабораториях, рекомендуется иметь белые халаты. При работе с различными приборами и аппаратами необходимо

хорошо знать их устройство и принцип работы. Отсутствие таких знаний может привести к поломке прибора. При работе в химической лаборатории техника выполнения лабораторных работ имеет большое прикладное значение; она основана на строгих научных принципах. Без знания техники выполнения лабораторных работ нельзя быть уверенным в точности поставленного эксперимента или выполненного анализа. Так, например, чистота химической посуды при аналитических исследованиях имеет чрезвычайно большое значение; иногда при использовании недостаточно чисто вымытой химической посуды (по небрежности или по неумению) могут быть получены искаженные результаты опыта или сделаны неправильные выводы. Правильное проведение любой операции или приема в лабораторной работе невозможно, если исполнитель не понимает их смысла и тех теоретических предпосылок, которые лежат в их основе. Поэтому, чтобы овладеть техникой лабораторных работ, необходимо хорошо знать теоретические основы процессов, протекающих при выполнении данной работы.

2.1. Химическая посуда и другие принадлежности

Применяемая в лабораториях химическая посуда может быть разделена на ряд групп. По назначению посуду можно разделить: на посуду общего назначения, специального назначения и мерную. По материалу: на посуду из простого стекла, специального стекла, из кварца, фарфора и прочее. К группе общего назначения относятся те предметы, которые всегда должны быть в лаборатории и без которых нельзя провести большинство работ. Такими предметами являются пробирки, воронки простые и делительные, плоскодонные колбы, кристаллизаторы, конические колбы (Эрленмейера), колбы Бунзена (для отсасывания жидкости при фильтровании под вакуумом), холодильники, реторты, тройники, краны. К группе специального назначения относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели, например аппарат Киппа (для получения углерода и других газов), круглодонные колбы, эксикаторы и др. К мерной посуде относятся мерные цилиндры и мензурки, пипетки, бюретки и мерные колбы.

2.2. Мытьё химической посуды

Наиболее распространенные способы мытья посуды: мытье водой. В случаях, когда химическая посуда не загрязнена смолой, жировыми и другими, не растворяющимися в воде веществами, посуду можно мыть теплой водой. Стеклянная посуда считается чистой, если на стенках ее не образуется отдельных капель и вода оставляет равномерную тончайшую пленку. Если на стенках посуды имеется налет каких-либо солей или осадок, посуду необходимо очистить (предварительно смочив водой) щеткой или ершом и уже затем окончательно промыть водой. В случаях, когда удалить загрязнения со стенок посуды не удастся, применяются моющие порошки. При работе с ершом нужно следить, чтобы нижний конец его не ударялся ни о дно посуды, ни о стенки посуды, так как этим концом можно выбить дно или проломить стенку. Хорошо вымытую в теплой воде посуду необходимо обязательно 2-3 раза сполоснуть дистиллированной водой для удаления солей, содержащихся в водопроводной воде.

- Мытьё с применением моющих средств.

Для удаления не растворяющихся в воде загрязнений органического происхождения, особенно жировых и смолистых веществ, рекомендуется применение различных моющих растворов. В лабораториях чаще всего используются растворы хозяйственного мыла, стиральных порошков, соды (карбоната натрия), фосфата натрия. После мытья посуды щелочными моющими растворами, следует очень тщательно промыть ее горячей водой, а еще лучше ополоснуть разбавленной соляной кислотой, так как щелочи хорошо адсорбируются поверхностью стекла и при ополаскивании холодной водой полностью с нее не удаляются.

При мытьё химической посуды следует соблюдать следующие основные правила:

- Мыть посуду следует сразу же после ее использования.
- При выборе способа очистки необходимо исходить из природы загрязнений, их растворимости в воде или водных растворах, в органических растворителях, способности окисляться.

- Если заранее неизвестно, какой метод очистки следует предпочесть, начинать надо с наиболее простого и доступного способа – мытья горячей или мыльной водой. Прибегать к использованию более сильных средств следует только в тех случаях, когда загрязнения не отмываются водой.

- При мытье посуды хромовой смесью надо обязательно надевать резиновые перчатки, защитные очки или маску. Весьма желательно, чтобы очистка посуды осуществлялась непосредственно работавшим с ней студентом.

- Посуду, предназначенную для проведения аналитических работ, после мытья водопроводной водой следует несколько раз ополоснуть дистиллированной водой.

2.3. Сушка посуды

Сушку посуды на воздухе удобно проводить, используя специальные (располагаемые обычно над раковинами) доски с наклонными колышками. Каждый раз перед сушкой посуды колышки необходимо тщательно протирать, поскольку они могут быть пыльными. Не следует допускать, чтобы высохшая посуда долго хранилась на колышках, поскольку при этом она неизбежно пылится. Для ускорения сушки обычно используются сушильные шкафы. Рекомендуемая температура сушки – 100-120 °С. В современных сушильных шкафах с принудительной вентиляцией посуда сохнет за несколько минут. При хранении чистой сухой посуды важно исключить возможность ее загрязнения, поэтому после сушки посуду необходимо помещать в ящики лабораторного стола или шкаф. Крупные сосуды, которые не помещаются в стол, следует обязательно закрывать пробками, ватными тампонами или фильтровальной бумагой.

2.4. Взвешивание

Взвешиванием называют сравнение массы данного тела с массой гирь, масса которых известна и выражена в определенных единицах. Взвешивание – сравнительно несложная, но в то же время одна из самых ответственных операций в химической ла-

боратории. Весы являются важнейшим прибором в химической лаборатории, так как почти ни одна работа в ней не обходится без определения массы того или иного вещества или тары, в которую помещается взвешиваемое вещество.

В зависимости от точности, с которой проводится взвешивание, весы подразделяются на следующие группы:

- для грубого взвешивания (точность до граммов);
- для точного взвешивания (точность от 1 до 10 мг);
- аналитические весы: а) обычные (точность 0,1-0,2 мг); б) полумикрохимические (точность до 0,01-0,02 мг); в) микрохимические (точность до 0,001 мг); г) ультрамикрохимические (точность свыше 0,001 мг).
- специальные.

Каждые весы имеют свой разновес, т.е. набор гирь. На каждой гирьке разновеса обозначена ее масса, причем эта масса носит название номинальной. Истинная масса обычно не равна номинальной. Для разновеса аналитических весов это отклонение выражается в десятых, а иногда в сотых долях миллиграмма и не отражается на точности взвешивания. Но чем меньше гиря, тем больше ее относительная неточность. К грубому взвешиванию в лабораторной практике прибегают сравнительно редко, например, при расфасовке реактивов в крупную тару. Основную часть взвешиваний в химических лабораториях (за исключением аналитических лабораторий) выполняют на технических весах. Несмотря на, кажущуюся простоту устройства, такие весы являются прибором высокого класса точности, поэтому обращение с ними требует предельной аккуратности и осторожности. Грузоподъемность технических весов может составлять от 20 г до 10 кг, а допустимая погрешность от 5 до 500 мг. У весов для точного взвешивания имеются арретирное устройство и балансировочные гайки. При помощи арретирного устройства самые ответственные части весов – призмы, коромысла и подушки в нерабочем состоянии отделяются и не касаются площадок. Точные весы устанавливаются стационарно, в определенном месте, строго по отвесу, с соблюдением правил, указанных в инструкции к ним. Для регулировки положения весов имеются передние винтовые ножки, которые опираются на круглые металлические подставки с выем-

ками в центре. При правильной установке весов отверстие отвеса должно совпадать с вершиной конца, находящегося у подножки колонки. Если при опускании арретира весы не будут находиться в равновесии, его добиваются при помощи балансировочных гаек. Для взвешивания на лабораторных технических весах применяется точный разновес. Он представляет собой набор гирь, расположенных в определенном порядке в гнездах деревянного ящика, имеющего крышку. Самая крупная гиря в таком разновесе имеет массу 500 г. Аналитические весы используются для особо точных взвешиваний, главным образом в количественном анализе, а также в исследовательских лабораториях при работе с малыми (менее 1 г) количествами веществ. Обычные аналитические весы позволяют взвешивать с точностью до 0,1-0,4 мг, а микроаналитические до 0,01-0,02 мг.

Правила работы с весами:

- Обязательной операцией, предшествующей каждому взвешиванию, является определение минимальной точности, необходимой для успешного осуществления данной работы. Проведение взвешивания (как, впрочем, и любых других измерений) с неоправданно высокой точностью является такой же грубой ошибкой, как и недостаточная точность. В этом случае следует воспользоваться обычными аналитическими весами. При проведении работ, не связанных с количественным анализом, за редким исключением вполне достаточна точность до 1 % измеряемой величины. Недопустимо использование аналитических весов для грубых взвешиваний. Категорически запрещается также превышение максимальной грузоподъемности данных весов.

- Перед каждым взвешиванием или серией взвешиваний необходимо проверить состояние весов. Правильность установки весов определяется по отвесу. Стрелка ненагруженных весов должна указывать на нулевое деление шкалы или колебаться около него на равные расстояния в ту или иную стороны. Если это условие не выполняется, весы следует отрегулировать с помощью поворотных грузиков на коромысле.

- Взвешиваемый предмет всегда помещается на левую чашу весов, а разновес – на правую. Исключение составляют весы с полным механическим гиреналожением, имеющие лишь одну

чашу. Не допускается взвешивание каких-либо веществ непосредственно в чаше весов. Гигроскопические и летучие твердые, а также жидкие вещества обязательно помещаются в плотно закрывающиеся сосуды. Инертные вещества разрешается взвешивать в открытых сосудах или на листах гладкой бумаги. Однако, чтобы предотвратить возможность случайного просыпания вещества и загрязнения весов, рекомендуется загнуть края листа так, чтобы он приобрел форму кюветы. Некоторые марки весов снабжены специальным механизмом для компенсации тары.

- Все марки весов снабжены арретиром – специальным приспособлением для приведения коромысла весов в рабочее состояние. Открывать арретир можно только на момент взвешивания. При открытом арретире категорически запрещаются всякие манипуляции с весами – добавление или убавление взвешиваемого вещества или разновеса, а также любые прикосновения к коромыслу или чашкам весов. Поворачивать диск арретира следует осторожным, плавным движением. При подборе разновесов, пока чаши весов не уравновешены, арретир открывают не до отказа, а лишь на столько, чтобы стало ясно, куда отклоняется стрелка. При взвешивании какого-либо предмета разновес подбирают не беспорядочно, а руководствуясь следующей системой. Сначала на глаз грубо оценивают массу предмета и помещают на правую чашу гирьку заведомо большей массы. Слегка приоткрыв арретир, убеждаются, что гирька действительно перевешивает. В этом случае она заменяется следующей по порядку гирькой меньшей массы. Так поступают до тех пор, пока гирька не окажется легче взвешиваемого предмета. Тогда к ней добавляют следующую меньшую гирьку. Операцию повторяют, не пропуская ни одной гирьки. Когда предмет будет почти уравновешен, арретир открывают полностью и наблюдают за показаниями стрелки.

- Весы и разновес следует всячески оберегать от неблагоприятных внешних воздействий. Технические и аналитические весы обычно устанавливаются на специальный фундамент, не связанный с полом помещения, на кронштейны, заделанные в капитальную стену, или на амортизирующую подставку. Для аналитических весов по возможности рекомендуется выделять специальную комнату. Весы должны быть надежно защищены от дей-

ствия прямого солнечного света, а также потоков теплого и холодного воздуха. Аналитические, а также некоторые марки технических весов снабжены застекленной витриной. Непосредственно в момент взвешивания она должна быть закрыта. Не разрешается взвешивать предметы, температура которых отличается от комнатной, – это приводит к искажению результатов.

- Разновесы к точным весам должны содержаться в идеальной чистоте. Запрещается брать гирьки руками. Для этого в каждом наборе имеется специальный пинцет с пластмассовыми или костяными наконечниками. Каждая гирька, если ею в данный момент не пользуются, должна находиться в отведенном для нее гнезде в специальном ящичке. Помещать гирьки даже временно непосредственно на рабочий стол или витрину весов запрещается. Нельзя также оставлять разновес на полках после окончания взвешивания.

- После каждого взвешивания необходимо убедиться, что чаши весов или пол витрины не загрязнены случайно просыпанным веществом. Если небрежность все же допущена, весы немедленно очищаются с помощью специального перышка или мягкой кисточки и протираются чистым куском замши, но ни в коем случае не влажной тряпкой. Чаши весов при очистке обязательно снимают с коромысла, менять их при этом местами не разрешается.

2.5. Приготовление растворов

При приготовлении растворов следует соблюдать чистоту. Вся необходимая посуда должна быть заранее тщательно вымыта. Готовить растворы следует, используя чистые реактивы и дистиллированную воду.

Подлежащие растворению твердые вещества, особенно труднорастворимые, рекомендуется измельчать, так как растворение крупных кристаллов и комков происходит очень медленно.

Из кислот в качестве растворителей используют уксусную, хлороводородную, серную, азотную, фтороводородную, хлорную.

Из смесей кислот – «царскую водку» (смесь концентрированных азотной и соляной кислот), смесь азотной и фтороводородной кислот. Например, для растворения CaCO_3 лучше взять

HCl, но не H₂SO₄, так как CaSO₄ трудно растворим в воде. Количество кислоты или щелочи, необходимое для растворения навески, рассчитывают по уравнению реакции с учетом концентрации растворителя.

Применение для приготовления растворов горячей воды при точных работах не рекомендуется. Хотя нагревание и ускоряет процесс растворения, оно приводит к изменению концентрации за счет испарения и к неточностям в измерении объемов.

Если растворение происходит медленно, суспензию необходимо перемешать с помощью механической мешалки, или лучше взбалтывать в закрытой склянке или колбе на механическом встряхивателе.

Легкорастворяющиеся твердые вещества и жидкости перемешивают вручную в закрытом сосуде (если не предвидится выделение газов или паров) путем встряхивания или многократного перевертывания сосуда; можно перемешивать их стеклянной лопаточкой в стакане.

При растворении сильных кислот, особенно серной и азотной, следует приливать кислоту в воду, но ни в коем случае не наоборот.

Следует помнить, что взвешивание жидких кислот, а также летучих жидкостей можно проводить только в герметично закрывающихся сосудах. Нужные количества жидкостей чаще отмеряют мерными цилиндрами или пипетками. Плотность жидкостей при этом измеряют с помощью ареометра, либо находят в справочниках. В последнем случае измерение объема жидкости необходимо производить при той же температуре, для которой указана плотность: разница даже в несколько градусов может привести к заметным ошибкам.

Растворение сухих щелочей в воде необходимо производить, добавляя щелочь в воду небольшими порциями, осторожно перемешивая. Если оставить гранулированную или чешуйчатую щелочь в сосуде с водой на некоторое время без перемешивания, гранулы слипнутся в единый комок, на растворение которого уйдет очень много времени, даже если перемешивание затем возобновить.

Концентрированные растворы щелочей не следует хранить; их готовят непосредственно перед употреблением.

Подлежащие хранению растворы необходимо сразу после приготовления перелить в плотно закрывающиеся сосуды и снабдить этикетками с указанием названия и формулы растворенного вещества, концентрации раствора и даты его приготовления. Вместимость сосуда для хранения должна быть такой, чтобы раствор заполнял его почти доверху.

2.6. Отфильтровывание и промывание осадков

Для фильтрования выбирается подходящий по пористости и размерам фильтр. Осторожно, чистыми сухими руками лист перегибается пополам, затем полученный прямоугольник перегибается еще раз пополам. Такой способ подготовки фильтра дает возможность плотно вложить его в воронку. Затем ножницами отрезается лишняя бумага со стороны свободного края. После этого фильтр разворачивается так, чтобы образовался конус (для этого первый слой бумаги отгибается от остальных), и вставляется в стеклянную воронку, телесный угол которой должен составлять $\sim 60^\circ \text{C}$. Фильтр слегка смачивается из промывалки дистиллированной водой и края его осторожно прижимаются пальцами к стенкам воронки так, чтобы фильтр плотно без зазоров прилегал к воронке одинарным слоем бумаги.

Воронка с фильтром вставляется в кольцо штатива (воронка должна плотно и устойчиво держаться в кольце), под воронку ставится чистый стакан для сбора фильтрата таким образом, чтобы носик воронки касался внутренней стенки стакана. После этого приступают к фильтрованию. Осадок должен находиться на дне стакана, его не следует взмучивать (если взмутить осадок, то после внесения на фильтр первых порций жидкости с осадком фильтрование сильно замедлится, так как частицы осадка забьют поры фильтра). Стакан с осадком берется правой рукой, подносится к воронке, левой рукой осторожно вынимается палочка из стакана, чтобы ни одна капля раствора не попала мимо фильтра. Палочка ставится почти вертикально над воронкой, ее конец опускается на глубину воронки примерно на 2 см в той части

фильтра, где он имеет три слоя (палочка не должна касаться фильтра!), затем подносят стакан, прижимают его носик к палочке и, наклоняя стакан, жидкость сливается на фильтр. После этого приступают к промыванию осадка декантацией перенесению его на фильтр. Предварительно выбирается промывная жидкость. Ею может быть вода, но чаще это разбавленные растворы электролитов, которые при высушивании или прокаливании осадка улетучиваются. Промывной раствор должен находиться в промывалке. Промывание декантацией заключается в том, что струей промывной жидкости, направленной из промывалки, взмучивают осадок, перемешивают его палочкой, дают ему отстояться несколько минут, и осветленную жидкость сливают по палочке на фильтр, оставляя основную часть осадка в стакане. Эта операция повторяется 2-3 раза. После этого с помощью небольших порций промывной жидкости, взмучивая осадок и не давая ему отстаиваться, переносят его на фильтр. После того, как фильтр с осадком подсушен, он извлекается из воронки. С помощью тоненького металлического шпателя или стеклянной лопаточки отделяют края фильтра от стенок воронки и загибают их над осадком, полностью закрывая последний. Пакетик с осадком извлекается из воронки и помещается в тигель.

3. Работа с реактивами

При работе с реактивами следует исходить из того, что обычные химические вещества, даже самые «безобидные», в большей или меньшей степени ядовиты. Для предотвращения попадания химических соединений на кожу, в рот, в дыхательные пути необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

- В рабочих помещениях не следует создавать запасов реактивов, особенно летучих – через неплотности в упаковке они могут испаряться и отравлять атмосферу в лаборатории. Необходимые для текущей работы реактивы следует держать плотно упакованными, а наиболее летучие (например, соляную кислоту, раствор аммиака, бром) – на специальных полках в вытяжном шкафу.

- Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить только в вытяжном шкафу. Шкафы, в которых сушат вещества, также обязательно устанавливаются под тягой.

- При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо быть особенно аккуратными. Просыпанные или пролитые случайно реактивы следует немедленно и тщательно убрать.

- Категорически запрещается сливать в раковины, не смешивающиеся с водой жидкости, высококонцентрированные кислоты и щелочи, а также сильные яды. Отходы подобного рода следует переливать в специально отведенные для слива емкости.

- В аварийных ситуациях, когда лабораторное помещение внезапно оказывается отравленным ядовитыми парами или газами, оставаться в помещении для проведения каких-либо работ (отключения аппаратуры, уборки пролитого растворителя и т.п.) можно только в противогазе. Противогаз всегда должен находиться на рабочем месте и быть готовым к немедленному применению.

- При разбавлении многих концентрированных кислот (олеума, серной, ледяной уксусной, азотной) наблюдается значительный тепловой эффект. В некоторых случаях разогревание так велико, что жидкость начинает кипеть. Неравномерный нагрев приводит иногда к тому, что посуда разрушается, а жидкость разбрызгивается. Для избежания этого необходимо концентрированную кислоту медленно и осторожно приливать в воду, но не наоборот.

- При работе с солями бария, меди, свинца, мышьяка, ртути необходима особая осторожность. Эти соединения не должны попадать внутрь организма, поэтому категорически запрещается прием пищи в лаборатории. По окончании работ необходимо тщательно вымыть руки.

- Реакции, которые сопровождаются выделением ядовитых газов и паров, например H_2S , Cl_2 , Br_2 , должны выполняться под тягой.

- Пробирки с растворами реагирующих веществ, как правило, следует нагревать на водяной бане. Это предотвращает выброс реагирующих веществ. Отверстие пробирки при этом нельзя направлять на себя или на работающих рядом, тем более нельзя

заглядывать в пробирку сверху, так как возможен мгновенный выброс содержимого пробирки.

Важным требованием техники безопасности является сохранение чистоты реактивов. Ни в коем случае нельзя путать пробки от банок с реактивами, собирать просыпанное вещество и ссыпать его обратно в банку с реактивом, доставать продукт грязным шпателем и т.п.

3.1. Работа с огнеопасными веществами

Многие органические жидкости (диэтиловый эфир, ацетон, гексан, бензин, спирт и др.) являются огнеопасными, а пары их – взрывоопасными. Нельзя хранить горючие, легковоспламеняющиеся и летучие вещества вблизи пламени и нагревательных приборов. Каждое рабочее помещение должно быть снабжено средствами для тушения пожаров в соответствии с существующими нормами. Обязательно наличие сухого песка, асбестового одеяла, пенного или углекислотного огнетушителя. Оперативное и правильное применение средств огнетушений является залогом успешной ликвидации локальных очагов возгорания. Водой нельзя тушить не смешивающиеся с ней жидкости, например: бензин, петролейный эфир, бензол, толуол и другие углеводороды, а также бурно реагирующие с ней вещества – щелочные металлы, карбид кальция и т.п. Небольшие очаги пламени иногда легко ликвидировать, засыпав их песком, накрыв асбестовым одеялом или мокрой тряпкой. Вместо песка часто используются сухие порошковые огнетушители. При возникновении вспышки очень важно ликвидировать ее в самом начале. Если этого не удалось достичь в первые несколько секунд и горение усилилось, следует немедленно вызвать на помощь товарищей и пожарную команду, не прекращая борьбы с огнем. От участка возгорания необходимо удалить все горючие материалы, выключить вентиляцию, газ, нагревательные приборы. При воспламенении электрических приборов или проводов следует в первую очередь отключить электричество общим рубильником, затем тушить огонь углекислотным огнетушителем или песком.

3.2. Работа со стеклом

Причиной большинства травм в химических лабораториях является неправильное обращение со стеклянной посудой. Стекло – хрупкий материал и выдерживает лишь незначительные механические нагрузки. Применение физической силы при работе со стеклянными приборами и посудой не допускается. Большую осторожность следует проявлять при монтаже или разборке приборов из стекла. Все металлические лапки должны иметь мягкую прокладку на соприкасающихся со стеклом поверхностях, винты должны закручиваться свободно и легко. Внутренний диаметр резиновых шлангов, предназначенных для соединения отдельных деталей прибора, должен быть лишь ненамного меньше диаметра соединяемых стеклянных трубок. При надевании шланга трубку следует держать как можно ближе к концу, шланг слегка поворачивать. Для уменьшения трения рекомендуется слегка смазать надеваемый конец трубки глицерином или вазелиновым маслом. Использовать посуду, имеющую трещины, категорически запрещается. Осколки разбитой посуды убираются только с помощью щетки и совка, но ни в коем случае не руками. Стеклянные приборы и посуду больших размеров можно переносить только двумя руками. Крупные бутылки с жидкостями переносятся в специальной оплетке с ручками. Поднимать бутылки за горло запрещается. Стекло не выдерживает резких перепадов температур. Процессы, требующие нагревания выше 100 °С, рекомендуется проводить в посуде из термостойкого стекла. В рабочем столе или шкафу следует держать только самую необходимую, постоянно используемую посуду. Минимальный запас посуды необходим, однако он должен храниться отдельно.

4. Контрольные вопросы

1. Требования, предъявляемые к помещению химической лаборатории.
2. Требования, предъявляемые к оборудованию лаборатории.
3. На какие виды подразделяется химическая посуда?

4. Какая химическая посуда называется мерной?
5. Основные способы мытья посуды.
6. Как оценивается чистота вымытой посуды?
7. Основные правила мытья химической посуды.
8. Правила сушки химической посуды.
9. На какие группы подразделяются весы?
10. Правила сушки посуды.
11. Правила работы с аналитическими весами.
12. Правила приготовления растворов.
13. Как правильно смешивать кислоты с водой?
14. Как правильно смешивать щелочи с водой?
15. Общие требования техники безопасности при выполнении работ в химической лаборатории.
16. Правила работы с реактивами.
17. Правила работы с огнеопасными веществами.
18. Правила работы со стеклом.

Список рекомендуемой литературы

1. Гайдукова, Б. М. Техника и технология лабораторных работ: учеб. пособие / Б. М. Гайдукова, С. В. Харитонов. – СПб.: Лань, 2019. – 128 с.
2. Захаров, Л. Н. Техника безопасности в химических лабораториях / Л. Н. Захаров. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА УМЯГЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

1. Цель и содержание работы

Работа предназначена для ознакомления студентов с процессом умягчения природных вод методом ионного обмена и с методами аналитического контроля за этим процессом, применяемы-

ми в химических лабораториях на промышленных предприятиях, теплоэлектростанциях и котельных.

Студенты определяют жесткость исходной природной воды, содержание в ней растворимых соединений кальция и магния. На лабораторной установке, моделирующей ионообменный фильтр, проводят умягчение природной воды при различных технологических параметрах (природа ионообменного материала, исходная жесткость умягчаемой воды, скорость фильтрования через слой ионообменной загрузки, продолжительность фильтрования). В процессе умягчения отбирают пробы умягченной воды, определяют их жесткость и содержание в них растворимых соединений кальция и магния. С использованием полученных результатов определяют эффективность процесса умягчения воды для различных условий его проведения и выбирают оптимальные параметры процесса.

2. Теоретические положения

2.1. Жесткость воды

Природная вода, содержащая большое количество растворенных солей кальция и магния, называется **жесткой**.

Различают общую, временную, постоянную, карбонатную и некарбонатную жесткости.

Общей жесткостью называется суммарная концентрация ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} в воде, выраженная в миллимолях на литр (ммоль/л).

Постоянной жесткостью называется часть общей жесткости, остающаяся после кипячения воды при атмосферном давлении в течение определенного времени.

Временной жесткостью называется часть общей жесткости, удаляющаяся кипячением воды при атмосферном давлении в течение определенного времени.

Карбонатной жесткостью называется часть общей жесткости, эквивалентная концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

Некарбонатная жесткость – часть общей жесткости, равная разности между общей и карбонатной жесткостями.

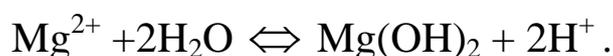
Использование жестких вод для удовлетворения хозяйственно-бытовых и промышленных нужд приводит к весьма нежелательным последствиям.

1. Непроизводительный расход мыла при стирке. Это объясняется тем, что ионы кальция и магния с мылами, представляющими собой соли жирных кислот, образуют в воде нерастворимые осадки состава $(C_{15}H_{31}COO)_2Ca$ и $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$, а также аналогичные соли магния. На каждый литр воды с жесткостью 7,1 ммоль/л перерасходуется 2,4 г мыла.

2. Преждевременный износ тканей при стирке в жесткой воде. Волокна тканей адсорбируют кальциевые и магниевые мыла, а это делает их хрупкими и ломкими.

3. В жесткой воде бобовые и мясо плохо развариваются, при этом понижается питательность продуктов. Вываренные из мяса белки переходят в нерастворимое состояние, плохо усваиваются организмом

4. Усиление коррозии паровых котлов и теплообменников вследствие гидролиза магниевых солей и повышения концентрации водородных ионов в растворе.



5. Отложение накипи на поверхности теплообменных аппаратов (котлов, холодильников и т. д.), которое снижает экономичность работы этих установок. Накипь обладает малой теплопроводностью и увеличивает непроизводительный расход топлива. Металл под накипью перегревается и размягчается. Это приводит к образованию вздутий и трещин в трубах паровых котлов.

2.2. Умягчение воды

Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее **умягчением**. Умягчение сводится к уменьшению концентрации кальциевых и магниевых солей в воде.

Умягчение воды производят в основном для технических целей. Так жесткость воды для питания водогрейных котлов не должна превышать 0,7 ммоль/л, а паровых котлов –

0,005 ммоль/л. Умягчение воды осуществляют следующими методами: **термическим**, основанным на нагревании воды, ее дистилляции или вымораживании; **реагентными**, при которых находящиеся в воде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связывают различными реагентами в практически нерастворимые соединения; **ионного обмена**, основанного на фильтровании воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы Na^+ или H^+ на ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} , содержащиеся в воде; **комбинированным**, представляющим собой различные сочетания перечисленных методов.

Выбор метода умягчения воды определяется ее качеством, необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими критериями. Согласно СНиП (Санитарные нормы и правила), для умягчения подземных вод следует применять ионообменные методы; для умягчения поверхностных вод, когда одновременно требуется и осветление воды, – известковый или известково-содовый метод, а для глубокого умягчения воды – последующее катионирование.

2.3. Умягчение воды методом ионного обмена

Гетерогенный **ионный обмен**, или ионообменная сорбция, – процесс обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы – **ионита**. **Ионитами** называются твердые, нерастворимые в воде вещества, способные к сорбционному обмену ионов с раствором электролита. По составу основного скелета, который связывает водородно-ионные группы сорбенты, ионообменные сорбенты делятся на минеральные и органические. К первым относят многочисленные алюмосиликаты, силикаты, цеолиты и тому подобные материалы. Ко вторым относят продукты химической переработки угля, либо полученные синтетическим путем высокомолекулярные органические соединения, содержащие ионные группы.

Применяемые при очистке воды иониты подразделяются на природные и искусственные, или синтетические. Практическое

значение имеют неорганические природные и искусственные алюмосиликаты, гидроокиси и соли многовалентных металлов; применяются также иониты, полученные химической обработкой угля, целлюлозы и лигнина. Однако ведущая роль принадлежит синтетическим органическим ионитам – ионообменным смолам.

По знаку заряда обменивающихся ионов иониты делят на **катиониты** и **аниониты**, проявляющие соответственно кислотные и основные свойства.

Различают следующие виды ионитов:

- * сильнокислотные катиониты, содержащие сульфогруппы SO_3H , и сильноосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые основания;

- * слабоосновные катиониты, содержащие карбоксильные COOH и фенолы группы, диссоциирующие при $\text{pH} > 7$;

- * слабоосновные аниониты, содержащие первичные NH_2 и вторичные NH аминогруппы, диссоциирующие при $\text{pH} < 7$;

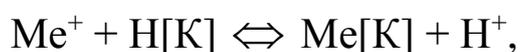
- * иониты смешанного типа, проявляющие свойства смеси сильных кислот и оснований.

Важнейшим свойством ионитов является их поглотительная способность, так называемая обменная емкость. Полная емкость ионита – количество находящихся в воде грамм-эквивалентов ионов, которое может поглотить 1 м^3 ионита до полного насыщения. Рабочая емкость ионита – количество находящихся в воде грамм-эквивалентов ионов, которое может поглотить 1 м^3 ионита до начала проскока в фильтрат поглощаемых ионов.

При соприкосновении ионитов с водой происходит их набухание вследствие осмотических явлений; объем ионитов обычно увеличивается в 1,2-2 раза. На кинетику ионного обмена влияют также температуры, концентрации ионов и др.

Характерной особенностью ионитов является их обратимость, т. е. возможность проведения реакции в обратном направлении, что лежит в основе их регенерации.

Если катиониты находятся в H - или Na – форме, обмен ионов будет проходить по реакциям

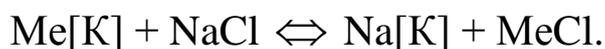
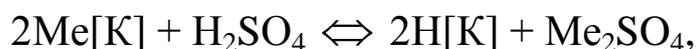




где Me^+ – катион, находящийся в природных водах; $[\text{K}]$ – сложный комплекс катионита.

Сильнокислотные катиониты позволяют осуществлять процесс ионного обмена при любых значениях pH, а слабокислотные при $\text{pH} \geq 7$.

Регенерация катионитов осуществляется промывкой растворами кислот (при H-катионите) или раствором хлористого натрия (при Na-катионите).

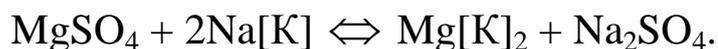
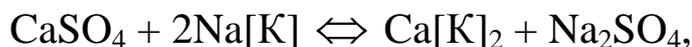


Поскольку в природных водах, как правило, содержится несколько катионов, большое значение имеет селективность их поглощения. Для каждого вида катионов установлены ряды катионов по энергии их вытеснения. Например, для катионита КУ-2:



В практике умягчения воды часто используют H- и Na-катиониты. В зависимости от катиона и называют этот процесс H-катионирование и Na-катионирование.

При Na-катионировании происходят следующие процессы:



Процессы ионообменного умягчения воды осуществляются в аппаратах периодического (фильтрах) или непрерывного действия.

Фильтр периодического действия представляет собой закрытый цилиндрический резервуар с расположенным у днища щелевым дренажным устройством, обеспечивающим равномерное от-

деление воды по всему сечению фильтра; высота слоя загрузки ионита 1,5-3 м. Фильтр может работать по параллельно-поточной схеме (при подаче умягчаемой воды и регенерирующего раствора сверху) и по противоточной схеме (умягчаемая вода подается снизу, а регенерирующий раствор – сверху).

3. Реактивы, посуда и оборудование

Реактивы:

- * Аммиачно-аммонийный буферный раствор
- * Сульфат магния
- * Эриохром черный Т
- * Этилендиаминтетраацетат натрия (комплексон III)
- * NaOH, 2М раствор
- * Мурексид

Посуда и оборудование:

- * Колбы для титрования 250 мл
- * Бюретка 25 мл
- * Пипетка 25 мл
- * Цилиндр 10 мл
- * Резиновая груша
- * Шпатель
- * Лабораторная установка для изучения процесса умягчения воды

4. Порядок работы

К выполнению работы студенты приступают после изучения настоящей методики и ознакомления с условиями проведения работы и установкой, на которой она выполняется, и с результатами, которые должны быть достигнуты в ходе выполнения работы.

Перед началом выполнения работы студентам задаются следующие условия ее выполнения:

- * тип ионообменного материала, применяемого для умягчения воды (катионит, сульфоуголь, цеолит и др.);
- * линейная скорость движения воды через слой ионообменного материала в фильтре, м/час;

- * объем воды, подвергаемой очистке в опыте, л.
- Результатами выполнения работы являются:
- * общая жесткость исходной и умягченной воды;
 - * содержание ионов кальция и магния в исходной и умягченной воде;
 - * эффективность умягчения воды для заданных условий выполнения работы.

4.1. Анализ исходной воды

Отбираются пробы исходной воды и подвергаются анализу на **общую жесткость**, а также на содержание **ионов кальция и магния**. Определение жесткости и кальция проводят **методом комплексометрии**. Магний определяют по разности между жесткостью воды и содержанием в ней кальция.

Определение жесткости основано на свойстве этилендиаминтетраацетат натрия (комплексона III) образовывать в водной среде при рН 10 прочные комплексные соединения сначала с ионами кальция, а затем с ионами магния. Сначала в анализируемую воду вводят эриохром черный Т, который образует с ионами магния вишнево-красное комплексное соединение. Затем пробу титруют комплексоном III, последний, соединяясь с ионами кальция и затем с ионами магния, вытесняет индикатор, который в свободной форме имеет синюю окраску.

Для отдельного определения кальция в присутствии ионов магния используют индикатор мурексид и маскировку катионов магния. К анализируемому раствору приливают щелочь до полного осаждения ионов магния в виде гидроксида и добавляют мурексид. В сильнощелочной среде (рН = 10-11) мурексид образует с ионами кальция комплексы сине-фиолетового цвета, которые оттитровывают раствором комплексона III до появления лиловой окраски.

4.1.1. Определение общей жесткости

В две колбы для титрования отбирают пипеткой по 25 мл анализируемой воды, прибавляют цилиндром по 5 мл аммиачного

буферного раствора, вносят на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т и хорошо размешивают. Растворы оттитровывают комплексоном III до четкого перехода вишнево-красной окраски в синюю.

По результатам титрования находят средний объем комплексоном III, пошедшего на титрование анализируемой воды, и рассчитывают ее общую жесткость.

4.1.2. Раздельное определение кальция и магния

В две колбы для титрования отбирают пипеткой по 25 мл анализируемой воды, добавляют цилиндром по 5 мл раствора NaOH, вносят на кончике шпателя мурексид и хорошо размешивают. Растворы медленно оттитровывают комплексоном III до смены окраски из малиново-розовой в лиловую. Переход окраски не резкий, поэтому титровать нужно очень внимательно.

По результатам титрования находят средний объем комплексоном III, пошедшего на титрование анализируемой воды, и рассчитывают содержание кальция и магния в воде.

4.2. Подготовка установки к проведению работы

Работа по ионообменному умягчению воды выполняется на лабораторной установке.

Исходную воду с жесткостью 2-10 ммоль/л через воронку наливают в ионообменный фильтр, со слоем зернистого ионита. Фильтр представляет собой стеклянную колонку диаметром 20 – 40 мм с пористой перегородкой в нижней части, заполненную исследуемым ионообменным материалом. В качестве ионита могут быть использованы: катионит, сульфоуголь, цеолит и другие материалы с размерами частиц 0,5-4 мм, обладающие способностью к ионному обмену.

Расход воды, соответствующий заданной скорости фильтрации, устанавливается с помощью крана. Умягченная вода собирается в емкость.

Подготовка установки к проведению работы включает:

* установку расхода воды через фильтр, который соответствует заданной скорости фильтрования;

* заполнение фильтра исследуемой водой.

Расход воды, мл/мин, подаваемой в фильтр, определяется по формуле

$$q = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot \omega}{4} \cdot \frac{10^6}{60},$$

где ω – заданная скорость движения воды в фильтре, м/ч; D – внутренний диаметр фильтра, м; 10^6 – коэффициент пересчета м³ в мл; 60 – коэффициент пересчета в мин.

Установка требуемого расхода производится на дистиллированной воде. Для этого определяется, сколько воды должно быть пропущено через фильтр за выбранное время (за 1 мин, за 30 с и т. д.). Затем кран устанавливается в произвольное положение. В течение выбранного времени через фильтр пропускается дистиллированная вода, которая собирается в емкость. С помощью мерного стакана измеряется объем воды, прошедшей через фильтр за выбранное время. Если этот объем оказывается меньше значения q , то с помощью крана расход воды через фильтр увеличивается, если больше, то подача воды в фильтр уменьшается. Данная операция повторяется до тех пор, пока расход воды через фильтр за выбранное время не совпадет с требуемым по условиям выполнения работы расходом.

После установки требуемого расхода воды фильтр остается заполненным дистиллированной водой. Для того, чтобы в процессе выполнения работы были получены достоверные результаты, перед началом ее выполнения дистиллированная вода замещается на исследуемую воду. Для того чтобы полностью удалить из фильтра дистиллированную воду, необходимо пропустить через фильтр исследуемую воду в количестве, равном 1,5-2 объема фильтра. После выполнения данной операции установка считается готовой для выполнения лабораторной работы.

4.3. Умягчение воды

После завершения работ по подготовке установки к работе удаляется вода из емкости умягченной воды и в течение заданного времени проводится фильтрация исследуемой воды через фильтр с установленным расходом. Умягченная вода собирается в емкость. По истечении заданного времени фильтрование прекращается и кран перекрывается. Фильтр промывается 2–3-кратным количеством дистиллированной воды (по отношению к объему фильтра) и затем заполняется дистиллированной водой.

4.4. Анализ умягченной воды

Для оценки эффективности проведенного процесса умягчения воды отбираются пробы умягченной воды и подвергаются анализу как в пунктах 4.1.1 и 4.1.2.

5. Обработка результатов

5.1. Вычисление общей жесткости воды

Общую жесткость (X_1) в ммоль/л вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{0,025 \cdot k \cdot a}{V} \cdot 1000,$$

где a – объем 0,025 М раствора комплексона, израсходованного на титрование, мл; k – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора комплексона III к точно 0,025 М; V – объем пробы воды, взятой для титрования, мл.

5.2. Вычисление содержания кальция

Содержание кальций-ионов (X_{Ca} , ммоль/л) вычисляют по формуле

$$X_{Ca} = \frac{0,025 \cdot k \cdot a}{V} \cdot 1000,$$

где a – объем 0,025 М раствора комплексона, израсходованного на титрование в мл; k – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора комплексона III к точно 0,025 М; V – объем пробы воды, взятой для титрования, мл.

5.3. Вычисление содержания магния

Содержание магния в воде X_{Mg} в ммоль/л находят по разности:

$$X_{Mg} = X_1 - X_{Ca}.$$

5.4. Определение эффективности умягчения воды

Эффективность умягчения воды (%) определяют отдельно для жесткости (\mathcal{E}_1), кальция (\mathcal{E}_{Ca}) и магния (\mathcal{E}_{Mg}) по формулам

$$\mathcal{E}_1 = \frac{X_1^0 - X_1}{X_1^0} \cdot 100,$$

$$\mathcal{E}_{Ca} = \frac{X_{Ca}^0 - X_{Ca}}{X_{Ca}^0} \cdot 100,$$

$$\mathcal{E}_{Mg} = \frac{X_{Mg}^0 - X_{Mg}}{X_{Mg}^0} \cdot 100,$$

где X_1^0 , X_{Ca}^0 , X_{Mg}^0 – соответственно жесткость исходной воды, содержание в ней кальция и магния; X_1 , X_{Ca} , X_{Mg} – соответственно жесткость очищенной воды, содержание в ней кальция и магния.

6. Требования к отчету

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены в виде отчета в одном рабочем журнале, для которого студент выделяет специальную тетрадь с указанием фамилии и группы.

Отчет должен содержать:

- Название работы, дату выполнения.
- Этапы работы.
- Схему установки и ее описание.
- Условия выполнения работы.
- Перечень применяемых в работе реактивов, посуды и т. п. с указанием поправочных коэффициентов к стандартным растворам.
- Четкую запись результатов титрований.
- Промежуточные и конечные расчеты.
- Итоговые таблицы результатов выполнения работы по следующим формам.

Таблица 1

Результаты анализа воды

| Номер опыта | Исходная вода | | | Умягченная вода | | |
|-------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|
| | жесткость, ммоль/л | кальций, ммоль/л | магний, ммоль/л | жесткость, ммоль/л | кальций, ммоль/л | магний, ммоль/л |
| | | | | | | |

Таблица 2

Условия выполнения и результаты работы

| Номер опыта | Условия работы | | Эффективность очистки, % | | |
|-------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------|--------|
| | скорость фильтрации, мл/с | объем умягченной воды, мл | жесткость | кальций | магний |
| | | | | | |

7. Контрольные вопросы

1. Какие свойства воды характеризуют показатели: общая жесткость, постоянная жесткость, временная жесткость, карбонатная жесткость, некарбонатная жесткость?
2. Соединения каких элементов обуславливают жесткость воды?
3. К каким нежелательным последствиям приводит использование жестких вод в быту и промышленности?
4. К изменению каких свойств воды приводит процесс ее умягчения?
5. Какие существуют методы умягчения воды?
6. Какие вещества называются ионитами?
7. На какие группы разделяются иониты по составу?
8. На какие виды разделяются иониты по знаку заряда обменивающихся ионов?
9. Какие иониты используются в процессе умягчения воды?
10. Напишите основные химические реакции процесса ионообменного умягчения воды.

Список рекомендуемой литературы

1. Вершинин В. И., Власова И. В., Никифорова И. А. Аналитическая химия: учебник. – СПб.: Лань, 2017. – 428 с.
2. Попова Л. Ф. Инструментальные методы анализа: Практикум по аналитической химии: учебное пособие. – Из-во САФУ, 2014. – 264 с.
3. Сибагатуллина А. М. Водоснабжение: учебное пособие. Ч. 2. Водоподготовка. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2018. – 152 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ТВЕРДЫХ СОРБЕНТАХ

1. Цель и содержание работы

Работа предназначена для ознакомления студентов с адсорбционной очисткой природных и сточных вод и аналитическим контролем за этим процессом.

Студенты на лабораторной установке, моделирующей адсорбционный фильтр, проводят очистку воды, загрязненной химическим веществом, определяют эффективность процесса очистки и изучают влияние на него отдельных факторов: природы сорбента, природы загрязнителя и его концентрации в воде, скорости фильтрования воды и др.

2. Теоретические положения

Сорбция – процесс поглощения вещества из окружающей среды твердым телом или жидкостью. Поглощающее тело называется **сорбентом**, а поглощаемое вещество – **сорбатом**. Различают поглощение вещества всей массой жидкого сорбента (**абсорбция**) и поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента (**адсорбция**). Сорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием сорбента с поглощаемым веществом, называется **хемосорбцией**.

Адсорбция представляет собой один из самых эффективных методов глубокой очистки природных и сточных вод от растворенных органических веществ. Преимуществами этого метода являются возможность адсорбции веществ из многокомпонентных смесей и, кроме того, высокая эффективность очистки, особенно слабokonцентрированных сточных вод. Адсорбционные методы весьма эффективны для извлечения из сточных вод ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией.

Адсорбция растворенных веществ – результат перехода молекулы растворенного вещества из раствора на поверхность твердого тела под действием силового поля поверхности. При этом наблюдаются два вида межмолекулярного взаимодействия: молекул растворенного вещества с молекулами (или атомами) поверхности сорбента и молекул растворенного вещества с молекулами воды в растворе (гидратация). Разность этих двух сил межмолекулярного взаимодействия и есть та сила, с которой удерживается извлеченное из раствора вещество на поверхности сорбента. Чем больше энергия гидратации молекул растворенного вещества, тем большее противодействие испытывают эти молекулы при переходе на поверхность сорбента и тем слабее адсорбируется вещество из раствора.

Сорбционная очистка природных и сточных вод наиболее рациональна, если в них содержатся преимущественно ароматические соединения, неэлектролиты или гидрофобные (например, содержащие хлор или нитрогруппы) алифатические соединения. При содержании в природных и сточных водах только неорганических соединений, а также низших одноатомных спиртов этот метод не применим.

В качестве сорбентов применяют различные искусственные и природные сорбенты: золу, коксовую мелочь, торф, силикагели и др. Эффективными сорбентами являются активированные угли различных марок. Пористость таких углей составляет 60-75 %, а удельная поверхность – 400-900 м²/г.

Процесс сорбции может осуществляться в статических условиях, при которых частица жидкости не перемещается относительно частицы сорбента, т. е. движется вместе с последней (аппараты с перемешивающими устройствами), а также в динамических условиях, при которых частица жидкости перемещается относительно сорбента. В соответствии с этим различают статическую и динамическую активность (емкость) сорбента.

Статическая емкость сорбента характеризуется максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массы сорбента к моменту достижения равновесия при постоянной температуре жидкости и начальной концентрации вещества.

Динамическая емкость характеризуется максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массы сорбента до момента появления сорбируемого вещества в фильтрате при пропуске загрязненной сточной воды через слой сорбента. Динамическая емкость в промышленных адсорберах составляет 45-90 % статической.

Наиболее простым аппаратом для адсорбционной очистки природных и сточных вод является насыпной фильтр с неподвижным слоем сорбента, через который фильтруется вода. Скорость фильтрования зависит от концентрации растворенных в воде веществ и составляет 1-12 м/ч; крупность зерен сорбента – 0,8-5 мм.

Контроль за процессом сорбционной очистки осуществляют по содержанию загрязняющих веществ в воде до и после очистки. Определение содержания в воде многих химических веществ представляет собой достаточно сложную задачу, требующую специального аналитического оборудования, химических реактивов и значительных затрат времени на выполнение анализа. Поэтому для оценки степени загрязнения воды часто используют интегральные показатели, отражающие суммарное загрязнение воды химическими веществами.

В зависимости от степени загрязнения вода содержит вещества, окисляющиеся сильными окислителями (например, перманганатом, бихроматом и др.). Количество кислорода, эквивалентное расходу окислителя на окисление загрязнений, называется окисляемостью. Показатель, выражающий количественное значение этой величины, называется **химическим потреблением кислорода (ХПК)**. Он характеризует суммарное содержание примесей (главным образом органических), способных подвергаться окислению. Окисляясь, примеси расходуют растворенный в воде кислород, что ухудшает качество воды (например, для водоемов рыбохозяйственного значения). ХПК обязательно контролируемый санитарными экологическими службами показатель качества сточных, оборотных и природных вод. Зная ХПК, устанавливают, насколько опасны те или иные стоки, чтобы ограничить их сброс в данный водоем и области дальнейшего использования этой воды.

В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость **перманганатную** и **бихроматную**. Все эти методы условны, поэтому необходимо точно соблюдать ход определения. Результаты, полученные разными методами, могут быть различными для одной и той же пробы вследствие неодинаковой степени окисления, которая зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры, рН и др.

Для определения общей окисляемости сточных вод применяется метод окисляемости бихроматом калия (бихроматный метод). Для определения окисляемости питьевых и поверхностных вод в пределах до 100 мг кислорода в 1 л применяется метод окисляемости перманганатом калия (перманганатный метод).

Чистые подземные воды характеризуются перманганатной окисляемостью 3-8 мг $O_2/дм^3$, чистые поверхностные воды – 8-12 мг $O_2/дм^3$, умеренно загрязненные поверхностные воды – 20-35 мг $O_2/дм^3$, сильно загрязненные – до 100 мг $O_2/дм^3$ и выше.

3. Реактивы, посуда и оборудование

Реактивы:

- Серная кислота, разбавленные растворы (1:2; 1:3).
- Щавелевая кислота, 0,01н. раствор.
- Перманганат калия, 0,01 н. раствор.

Посуда и оборудование:

- Две колбы для титрования 250 мл.
- Бюретка 25 мл.
- Пипетка 25 мл.
- Цилиндр 10 мл.
- Резиновая груша.
- Шпатель.
- Стекланные шарики или обожженная пемза («кипелки»).

4. Порядок работы

К выполнению работы студенты приступают после изучения настоящей методики и ознакомления с условиями проведения ра-

боты и установкой, на которой она выполняется, и с результатами, которые должны быть достигнуты в ходе выполнения работы.

Перед началом выполнения работы студентам задаются следующие условия ее выполнения:

- * тип адсорбента, применяемого для очистки воды (активированный уголь, шлак, цеолит и др.);
- * линейная скорость фильтрования воды через слой адсорбента в фильтре, м/ч;
- * объем воды, подвергаемой очистке в опыте, л.

Результатами выполнения работы является ХПК исходной и очищенной воды.

4.1. Анализ исходной воды

Отбираются пробы исходной воды и подвергаются анализу на ХПК. Определение ХПК проводят перманганатным методом (метод Кубеля).

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. Количество оставшегося после реакции перманганата калия определяют приемом обратного титрования – после кипячения к раствору приливают щавелевую кислоту, часть ее реагирует с перманганатом калия, а оставшийся избыток оттитровывают раствором KMnO_4 из бюретки.

Результаты определения окисляемости выражают в миллиграммах кислорода, эквивалентного расходу окислителя на 1 л пробы. При записи результатов анализа следует указать примененный метод.

Пробы воды, отобранной для анализа, консервируют добавлением 2 мл разбавленной (1:2) H_2SO_4 на 100 мл пробы. Пробы питьевых вод консервируют, если они не обрабатываются в течение 48 ч. Пробы поверхностных вод консервируют, если их не предполагают обрабатывать в течение суток. Пробы сточных вод и сильно загрязненных поверхностных вод консервируют в том случае, если они не будут обработаны в тот же день.

4.1.1. Определение ХПК

- Подготавливают к работе бюретку и заливают в нее 0,01 н. раствор KMnO_4 .
- На дно колбы для титрования аккуратно помещают несколько стеклянных «кипелок».
- Пипеткой или мерным цилиндром отбирают 100 мл анализируемой воды и переносят в колбу.
- Приливают в колбу из бюретки 20 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 .
- Добавляют в колбу цилиндром 5 мл H_2SO_4 (1:3).
- Ставят колбу с пробой на предварительно разогретую электроплитку, доводят раствор до кипения и кипятят ровно 10 мин.
- К горячему раствору пипеткой добавляют 20 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Раствор должен обесцветиться.
- Горячий обесцвеченный раствор оттитровывают из бюретки 0,01 н. раствором KMnO_4 до появления устойчивого в течение 30 секунд слабо-розового окрашивания.

Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, определение повторяют, предварительно разбавив пробу исследуемой воды.

4.2. Подготовка установки к проведению работы

Работа по сорбционной очистке воды выполняется на лабораторной установке. Адсорбционный фильтр перед работой заполнен адсорбентом и залит дистиллированной водой.

Исходную воду с окисляемостью до 100 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$ через воронку наливают в ионообменный фильтр со слоем зернистого ионита. Фильтр представляет собой стеклянную колонку диаметром 20–40 мм с пористой перегородкой в нижней части, заполненную адсорбентом. В качестве адсорбента могут быть использованы: активированный уголь, шлак, кокс и другие материалы с

размерами частиц 0,5–4 мм, обладающие способностью к сорбции органических веществ из водных сред.

Расход воды, соответствующий заданной скорости фильтрования, устанавливается с помощью крана. Очищенная вода собирается в емкости.

Подготовка установки к проведению работы включает:

- * установку расхода воды через фильтр, который соответствует заданной скорости фильтрования;
- * заполнение фильтра исследуемой водой.

Расход воды, мл/мин, подаваемой в фильтр, определяется по формуле

$$q = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot \omega}{4} \cdot \frac{10^6}{60},$$

где ω – заданная скорость фильтрования воды через слой загрузки в фильтре, м/ч; D – внутренний диаметр фильтра, м; 10^6 – коэффициент пересчета кубических метров в миллилитры; 60 – коэффициент пересчета часа в минуты.

Установка требуемого расхода производится на дистиллированной воде. Для этого определяется, сколько воды должно быть пропущено через фильтр за выбранное время (за 1 мин, за 30 с и т. д.). Затем кран устанавливается в произвольное положение. Из емкости в течение выбранного времени через фильтр пропускается дистиллированная вода, которая собирается в емкость. С помощью мерного стакана измеряется объем воды, прошедшей через фильтр за выбранное время. Если этот объем оказывается меньше значения q , то с помощью крана расход воды через фильтр увеличивается, если больше, то подача воды в фильтр уменьшается. Данная операция повторяется до тех пор, пока расход воды через фильтр за выбранное время не совпадет с требуемым по условиям выполнения работы расходом.

После установки требуемого расхода воды фильтр остается заполненным дистиллированной водой. Для того чтобы в процессе выполнения работы были получены достоверные результаты, перед началом ее выполнения, дистиллированная вода замещается на исследуемую воду. Для этого исследуемая вода заливается в

емкость и с установленным расходом подается в фильтр. Для того чтобы полностью удалить из фильтра дистиллированную воду, необходимо пропустить через фильтр исследуемую воду в количестве, равном 1,5-2 объема фильтра. После выполнения данной операции установка считается готовой для выполнения лабораторной работы.

4.3. Очистка воды

После завершения работ по подготовке установки к работе в течение заданного времени проводится фильтрация исследуемой воды из емкости через фильтр с установленным расходом. Очищенная вода собирается в емкости. По истечении заданного времени фильтрование прекращается и кран перекрывается. Фильтр промывается 2-3-кратным количеством дистиллированной воды (по отношению к объему фильтра) и затем заполняется дистиллированной водой.

4.4. Анализ очищенной воды

Для оценки эффективности проведенного процесса очистки воды отбираются пробы очищенной воды и подвергаются анализу как в пункте 4.1.1.

5. Обработка результатов

5.1. Расчет окисляемости

Окисляемость по Кубелю X (мг $O_2/дм^3$) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 0,01 \cdot k \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{a \cdot k \cdot 80}{V},$$

где a – количество 0,01 н. раствора перманганата калия, израсходованное на титрование пробы; k – поправочный коэффициент

для приведения нормальности раствора перманганата к точно 0,01 н.; V – объем пробы, взятой для определения, мл.

5.2. Округление результатов

Результаты округляют с точностью до 0,1 мг при значениях окисляемости от 0 до 10 мг кислорода в 1 л и до 1 мг – при значениях от 10 до 100 мг кислорода в 1 л.

5.3. Определение эффективности очистки воды

Эффективность очистки, %, определяют по формуле

$$\mathcal{E}_1 = \frac{X_1^0 - X_1}{X_1^0} \cdot 100,$$

где X_1^0 , X_1 – ХПК соответственно исходной и очищенной воды.

6. Требования к отчету

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены в виде отчета в одном рабочем журнале, для которого студент выделяет специальную тетрадь с указанием фамилии и группы.

Отчет должен содержать:

- Название работы, дату выполнения.
- Этапы работы.
- Схему установки и ее описание.
- Условия выполнения работы.
- Перечень применяемых в работе реактивов, с указанием поправочных коэффициентов к стандартным растворам, посуды и оборудования.
- Четкую запись результатов титрований.
- Промежуточные и конечные расчеты.
- Итоговую таблицу результатов выполнения групповой работы по следующей форме.

Результаты выполнения работы

| Номер опыта | Условия опыта | | ХПК, мг O ₂ /дм ³ | | Эффективность очистки, % |
|-------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|----------------|--------------------------|
| | скорость фильтрации, мл/с | объем очищенной воды, мл | исходной воды | очищенной воды | |
| 1 | | | | | |

7. Контрольные вопросы

1. Какой процесс называется адсорбцией?
2. Какой процесс называется абсорбцией?
3. Какой процесс называется хемосорбцией?
4. Для каких целей применяется процесс адсорбции?
5. Какие механизмы лежат в основе процесса адсорбции?
6. Какие вещества используются в качестве адсорбентов?
7. Какие показатели характеризуют способность адсорбента поглощать вещества из водных сред?
8. В каких аппаратах осуществляется процесс адсорбции?
9. Какой показатель называется окисляемостью воды?
10. Какие существуют виды окисляемости воды?
11. Содержание каких соединений в воде характеризует показатель ХПК?
12. Какой метод определения ХПК используют при анализе питьевых и природных вод и в чем его сущность?

Список рекомендуемой литературы

1. Вершинин В. И., Власова И. В., Никифорова И. А. Аналитическая химия: учебник. – СПб.: Лань, 2017. – 428 с.
2. Попова Л. Ф. Инструментальные методы анализа: Практикум по аналитической химии: учебное пособие. – Архангельск: Изд-во САФУ, 2014. – 264 с.

3. Сибэгатуллина А. М. Водоснабжение: учебное пособие. Ч. 2. Водоподготовка. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2018. – 152 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

АНАЛИЗ ПОЧВЫ

1. Цель работы

Работа предназначена для ознакомления студентов с методами анализа почвы. По результатам анализов делают вывод о свойствах почвы и содержании в ней отдельных веществ. Познавая ее свойства, закономерности развития почвообразовательного процесса и природного плодородия можно системой мероприятий сознательно регулировать процесс развития почвы и ее плодородия в желаемом направлении.

2. Теоретические положения

Почва – особое природное образование, обладающее рядом свойств, присущих живой и неживой природе. Почва обладает особым свойством – плодородием, т. е. способностью удовлетворять потребность растений в элементах питания, воде, обеспечивать их корневые системы достаточным количеством воздуха и тепла для нормальной деятельности. Особое положение почвы определяется тем, что в ее состав входят как минеральные, так и органические вещества, большая группа специфических органических и органоминеральных соединений – почвенный гумус, а также живые организмы (почвообитающие насекомые, микроорганизмы, корневые системы растений).

Источник минеральных соединений почвы – горные породы, из которых слагается твердая оболочка земной коры – литосфера. Минеральный и химический состав почвообразующей породы оказывает влияние на ход химических процессов в почве и формирование ее химического состава. Почвы наследуют геохимические черты исходного материала почвообразующих пород: так, богатство породы кремнеземом сказывается на содержании его в

почве; почвы, развивающиеся на карбонатной породе, содержащей значительное количество (до 15-20 %) карбонатов кальция (CaCO_3), имеют и больше кальция; засоленность почвообразующей породы (много сульфатов и хлоридов кальция, магния и натрия) – источник засоления почвы.

Органические вещества поступают в почву в результате жизнедеятельности растительных и животных организмов, населяющих почву. Взаимодействие минеральных и органических веществ создает сложный комплекс органоминеральных соединений почвы.

Минеральная часть составляет 80-90 % и более массы почв и только в органогенных почвах снижается до 10 % и менее. В составе почв обнаружены почти все известные химические элементы.

Химический состав почв оказывает большое влияние на их плодородие, как непосредственно, так и определяя те или иные свойства почвы, имеющие решающее значение в жизни растений. С одной стороны, это может быть дефицит тех или иных элементов питания растений, например, фосфора, азота, калия, железа, некоторых микроэлементов; с другой – токсичный для растений избыток, как в случае засоления почв.

Содержание кремния в почве определяется, главным образом, присутствием в почве кварца и, в меньшей степени, силикатов (соли кремниевой кислоты) и алюмосиликатов. В ряде случаев может присутствовать аморфный кремнезем в виде опала или халцедона. Наиболее распространенное соединение кремния в почвах – кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$). Валовое содержание кварца в почве колеблется от 40-70 % в глинистых почвах, до 90-98 % в песчаных. Растворенный кремнезем используют растения. Злаки накапливают до 3 % кремнезема от сухого вещества. Часть растворенного кремнезема вымывается из почвы, другая часть осаждается.

Содержание алюминия в почвах обусловлено присутствием полевых шпатов и глинистых минералов и отчасти некоторых других богатых алюминием минералов, например, эпидотов, граната, слюд, корунда. Может присутствовать и свободный глинозем в виде разнообразных гидроксидов алюминия в аморфной или кристаллической форме. Валовое содержание Al_2O_3 в почвах

обычно колеблется от 1-2 до 15-20 %, а в ферраллитных почвах тропиков и бокситах может превысить 40 %. В кислой среде гидроокись алюминия отрицательно сказывается на росте растений.

Железо является компонентом магнетита, гематита, титаномагнетита, глауконита, роговых обманок, пироксенов, биотита, хлоритов, глинистых минералов. Железо в почвах встречается в составе силикатов, в виде гидроокислов и оксидов, простых солей, в составе органоминеральных комплексов. Общее содержание в почве Fe_2O_3 колеблется в очень широких пределах от 0,5-1,0 до 20-50 %. Это абсолютно необходимый для жизни растений элемент, т. к. без железа не образуется хлорофилл. Однако повышенная растворимость соединений железа угнетает растения.

Содержание кальция в бескарбонатных суглинистых почвах составляет 1-3 % и определяется, главным образом, присутствием глинистых минералов, а также гумусом и органическими остатками. В ряде случаев его повышенное валовое содержание может быть обусловлено присутствием в крупных фракциях обломков карбонатных пород и первичных кальцийсодержащих минералов (кальцита – CaCO_3 , гипса). Кальций имеет большое значение в создании благоприятных для растений физических, физико-химических и биологических свойств почвы.

Валовое содержание магния в почве обычно близко к содержанию кальция и обусловлено главным образом присутствием глинистых минералов (таких как вермикулит, хлорит). В крупной фракции магний содержится в обломках доломитов, оливине, роговых обманках, пироксенах; в почве аридной зоны много магния аккумулируется при засолении почв в виде хлоридов и сульфатов. Кальций и магний в почве находятся в кристаллической решетке минералов, в обменно-поглощенном состоянии и в форме простых солей (хлоридов, нитратов, карбонатов, сульфатов и фосфатов). Недостаток магния вызывает пожелтение и пятнистость листьев у растений.

Содержание калия составляет в почвах 2-3 %. Присутствует он чаще в глинистых минералах тонкодисперсных фракций, особенно в гидрослюдах, а также в составе таких первичных минералов крупной фракции, как биотит, мусковит, калиевые полевые шпаты. Наряду с кальцием калий относится к числу органогенов,

необходимых для развития растений. Основная часть калия в почве входит в состав кристаллической решетки минералов в малодоступной для растений форме. Калий содержится в почве также в поглощенном состоянии и в форме простых солей. Недостаток калия в почвах вызывает изменение окраски листьев у растений, отмирание краев листьев и их высыхание. Рост растения сильно угнетается. Растения поражаются ржавчинными грибами и мучнистой росой.

Валовое содержание в почве натрия обычно около 1-3 %. В почве натрий присутствует в составе минералов, преимущественно в натрийсодержащих полевых шпатах. В засоленных почвах сухостепной и аридных зон натрий может присутствовать в виде хлоридов или входить в поглощающий комплекс почв.

Кислород входит в состав большинства минералов почвы, является одним из основных элементов органических веществ почвы и воды.

Азот входит в состав всех белковых веществ и других органических веществ живой клетки. Основная масса азота почв сосредоточена в органическом веществе. В большинстве почв этот элемент составляет $1/40$ – $1/20$ часть гумуса. Накопление азота в почве обусловлено аккумуляцией его из атмосферы. Минеральный азот представлен солями аммония и нитратами. Растения поглощают азот в форме нитрат-ионов (NO_3) и ионов аммония (NH_4^+). Недостаток азота в почвах задерживает рост растений. Листья остаются мелкими и желто-зелеными. Цветочных почек мало, а плоды лишены семян. Обеспеченность растений азотом зависит от скорости разложения минерализующихся органических веществ. По содержанию в растениях азот занимает первое место из элементов питания, получаемых из почвы.

Фосфор входит в состав многих органических соединений, без которых невозможна жизнедеятельность организмов. В почвах фосфор содержится в органических и минеральных соединениях. Органические соединения представлены фитином, нуклеиновыми кислотами, нуклеопротеидами, фосфатидами и т. д., минеральные – солями кальция, магния, железа и алюминия. Фосфор в почве входит в состав апатита, фосфорита и вивианита. Апатит встречается во многих магматических породах и состав-

ляет 95 % соединений фосфора в земной коре. Минеральные фосфаты являются основным источником фосфора для растений. Фосфор органических соединений усваивается только после их минерализации. Наиболее благоприятная реакция среды для усвоения растениями фосфат – ионов слабокислая (рН 6–6,5).

Сера входит в состав белковых веществ, эфирных масел, находится в почве в виде сульфатов, сульфидов. Потребности растений в сере небольшие, меньше, чем в фосфоре. В почве ее содержание колеблется от 0,01 до 2 %.

Количество микроэлементов в почве, прежде всего, определяется их содержанием в исходной почвообразующей породе. На их дальнейшее перераспределение влияет почвообразовательный процесс. Заметное обогащение почв отдельными микроэлементами может наблюдаться вблизи рудных месторождений, в зонах деятельности вулканов. Отдельные микроэлементы могут поступать в почву при внесении удобрений и применении пестицидов, а также в результате техногенного загрязнения территории.

В почвах микроэлементы содержатся в различных формах: в кристаллической решетке минералов в виде изоморфной подмеси, в форме солей и оксидов, в составе органических веществ, в ионообменном состоянии и в растворимой форме в почвенном растворе. Для растений особенно важны такие микроэлементы, как марганец, бор, молибден, медь, цинк. При недостатке бора затрудняется прорастание пыльцевых трубок, опадает завязь, снижается урожай семян, растения поражаются болезнями. Недостаток марганца вызывает хлороз, или бурую пятнистость, листьев у овса, картофеля, шпината, гороха, плодовых культур. Недостаток цинка способствует развитию «розеточной болезни» листопадных растений. Почва является первоисточником микроэлементов в растениях. Огромная роль в миграции микроэлементов и их биологической аккумуляции принадлежит высшим и низшим растениям, которые извлекают микроэлементы из нижних горизонтов почв и переносят их в верхние горизонты. В биогенной аккумуляции микроэлементов в почвах велика роль растений – концентраторов, извлекающих определенные микроэлементы в значительных количествах. На подвижность микроэлементов в почве и их доступность растениям оказывают влияние реакция среды

(рН), окислительно-восстановительные условия, концентрация CO_2 и органическое вещество почвы.

3. Реактивы, посуда и оборудование

Реактивы:

- * Серная кислота (H_2SO_4), ч.д.а. – 10 % раствор;
- * Серная кислота (H_2SO_4), ч.д.а. – 0,01 н. раствор;
- * Раствор дифениламина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$) и серной кислоты (H_2SO_4) конц.;
- * Нитрат серебра (AgNO_3), ч.д.а. – 5 % раствор;
- * Хлорид бария (BaCl_2), ч.д.а. – 10 % раствор;
- * Щавелевокислый аммоний ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), ч.д.а. – 4 % раствор;
- * Метилловый оранжевый;

Посуда и оборудование:

- * Колба коническая емкостью 250 мл;
- * Бюретка 25 мл;
- * Пипетка 1 мл;
- * Пипетка капельная;
- * Цилиндры 10 мл и 25 мл;
- * Водяная баня;
- * Весы с разновесами;
- * Электроплитка;
- * Встряхиватель;
- * Воронка;
- * Фарфоровая ступка с пестиком;
- * рН-метр;
- * Фильтровальная бумага.

4. Порядок работы

Студенты по нижеприведенной методике отбирают пробу почвы, приготавливают из нее водную вытяжку и проводят качественный и количественный анализ вытяжки.

4.1. Подготовка почвы к анализу

О свойствах исследуемой почвы судят по результатам анализа. Поэтому очень важно правильно взять образец почвы и умело подготовить его к анализу.

Большинство анализов проводят с образцами почвы в воздушно-сухом состоянии, измельченной в ступке и просеянной через сито с отверстиями 1 мм. Для определения содержания азота и гумуса, а также для механического состава требуется специальная подготовка образцов почв.

Образец почвы 500-1000 г распределяют тонким слоем на листе бумаги. Крупные комочки почвы в образце раздавливают руками, тщательно отбирают корни, включения и новообразования. Почву доводят до воздушно-сухого состояния в чистом и сухом помещении, не содержащем в воздухе пыли и газов (NH_3 , HCl и др.), и просеивают через сито в 1 мм. Из приготовленной, таким образом, почвы берут пробы для проведения анализов.

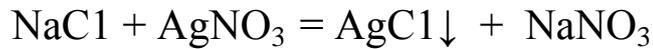
4.2. Приготовление водной вытяжки

В ступку насыпают 50-100 г отобранной пробы почвы, измельчают ее до мелкодисперсного состояния. На технических весах отвешивают 20 г воздушно-сухой измельченной почвы, переносят ее в колбу и приливают 100 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой, взбалтывают содержимое в течение 3 мин и вытяжку фильтруют через фильтр из плотной бумаги. Чтобы фильтрат был прозрачный, на фильтр переносят часть почвы. Если первые порции фильтрата мутные, то их снова выливают на фильтр. Для анализа собирают только прозрачный фильтрат.

4.3. Качественное определение хлор-иона

В калиброванную пробирку берут 5 мл водной вытяжки и подкисляют ее двумя каплями 10 % раствора H_2SO_4 . Прибавляют несколько капель 5 % раствора AgNO_3 и содержимое перемешивают. О присутствии хлор-иона судят по образовавшемуся осадку или мути AgCl .

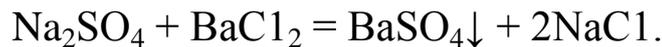
Реакцию осаждения хлор-иона можно представить уравнением



По количеству выпавшего осадка отмечают: мало, много, очень много.

4.4. Качественное определение сульфат-иона

В калиброванную пробирку отбирают 10 мл водной вытяжки. Приливают 1 мл 10 % раствора BaCl_2 и нагревают на водяной бане 1 мин. Если в водной вытяжке находятся сернокислые соли, то выпадает белая муть – осадок сернокислого бария, реакцию образования которого можно представить уравнением

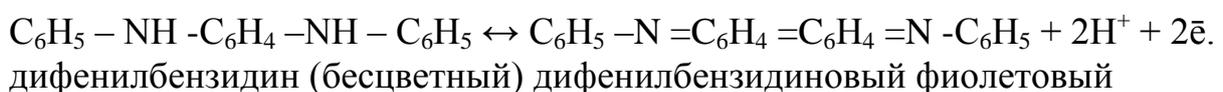


По количеству выпавшего осадка отмечают: мало, много, очень много.

4.5. Качественное определение нитрат-иона

На стеклянную пластинку наносят 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю водной почвенной вытяжки. В присутствии нитрат-иона смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время переходит в бурый и, наконец, в желтый. Нитрат-ион переводит данный органический реагент в продукт его окисления дифенилбензидиновый фиолетовый, который далее необратимо разрушается до продуктов реакции бурого, а затем желтого цвета.

Интенсивность окраски зависит от содержания нитратов в водной вытяжке.

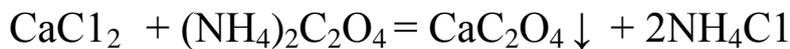


По интенсивности окрашивания отмечают содержание нитрат-иона: мало, много, очень много.

4.6. Качественное определение кальций-иона

В калиброванную пробирку берут 5 мл водной вытяжки и приливают 5 мл 4 % раствора щавелевокислого аммония. Доводят содержимое пробирки до кипения. По образовавшейся белой мути или осадку в виде щавелевокислого кальция судят о присутствии кальция.

Реакцию его осаждения можно представить следующим образом:



По количеству выпавшего осадка отмечают: мало, много, очень много.

4.7. Определение кислотности почвы

Кислотность почвы обусловлена ионами водорода. Количественно она может быть выражена величиной рН. При нейтральной реакции раствора рН = 7, при кислой рН < 7, при щелочной рН > 7. Величину рН можно определить колориметрическим и потенциометрическим методами.

Определение рН водной вытяжки колориметрическим методом:

- в пробирку наливают водную вытяжку на 75-90 % ее объема.
- в пробирку помещают универсальную индикаторную бумагу, смачивают ее водной вытяжкой и выдерживают 1 мин.
- определяют рН водной вытяжки, сравнивая цвет смоченной части индикаторной бумаги с цветной стандартной шкалой. Для этого на шкале находят эталон, окраска которого близка к окраске испытуемой жидкости.

Универсальная индикаторная бумага позволяет определять рН исследуемой жидкости с точностью до 0,1 рН. Величина рН

испытуемой жидкости будет та, которая обозначена на полоске стандартной шкалы, ближе всех подошедшей по окраске. Если окраска индикаторной бумаги является промежуточной между окраской двух соседних полосок стандартной шкалы, то берут среднее из значений рН, соответствующих этим полоскам. Например, если окраска индикаторной бумаги является промежуточной между окраской полосок эталонной шкалы с рН 4,9 и 5,0, то рН испытуемой жидкости будет равняться 4,95.

Определение рН водной вытяжки потенциометрическим методом:

- калибруют рН-метр по дистиллированной воде (рН~7).
- опускают электрод в пробирку с водной вытяжкой и измеряют значение рН.

Сравнивают показания рН измеренных колориметрическим и потенциометрическим методами.

4.8. Определение общей щелочности

Общую щелочность определяют титрованием водной вытяжки 0,01 н. раствором H_2SO_4 в присутствии метилоранжа.

Отбирают пипеткой по 25 мл водной вытяжки в две конические колбы по 100 мл, приливают в каждую по 1-2 капли метилоранжа. Титруют вытяжку в одной из колб 0,01 н. раствором H_2SO_4 до слаборозового окрашивания. Изменение окраски от желтой (в нейтральной и слабокислой среде) до слаборозовой (в кислой среде) трудноуловимо. Для более точного определения конца титрования берут вторую колбу. Она служит для сравнения изменения окраски титруемой жидкости (свидетель). Обе колбы ставят на лист белой бумаги. Тщательно следят за изменением окраски водной вытяжки в колбе, в которую приливают кислоту. Как только водная вытяжка слегка порозовеет, титрование заканчивают.

Вычисляют общую щелочность в процентах HCO_3^- по уравнению

$$b \cdot K \cdot N \cdot 61 \cdot V_{\text{общ}}$$

$$a = \frac{\text{-----}}{V_{\text{пр}} \cdot G_{\text{пр}} \cdot 1000} \cdot 100,$$

где b – объем кислоты, израсходованной на титрование, мл; K – поправочный коэффициент приведения нормальности кислоты к точно заданному значению; N – нормальность кислоты, используемой при титровании; $V_{\text{общ}}$ – объем воды, взятой для приготовления водной вытяжки, мл; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы водной вытяжки, взятой на титрование, мл; $G_{\text{пр}}$ – масса навески почвы, взятой для приготовления водной вытяжки, г; 61 – эквивалент иона HCO_3^- , определяющего щелочность почвы.

5. Требования к отчету

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены в виде отчета в одном рабочем журнале, для которого студент выделяет специальную тетрадь с указанием фамилии и группы.

Отчет должен содержать:

- название работы, дату выполнения;
- краткое изложение теоретических основ с приведением основных химических реакций;
- этапы работы;
- условия выполнения работы;
- перечень применяемых в работе реактивов, с указанием поправочных коэффициентов к стандартным растворам, посуды и оборудования;
- четкую запись результатов титрований;
- промежуточные и конечные расчеты.

6. Контрольные вопросы

1. Какие вещества входят в состав почвы?
2. В состав каких соединений в почве входят азот, фосфор, сера, калий, кальций, натрий?
3. На что оказывает влияние химический состав почв?
4. Какова причина засоления почв?

5. Чем обусловлена кислотность почв и какие есть методы ее определения?
6. Как определить общую щелочность почв?
7. Как определить хлор-ионы?
8. Как определить сульфат-ионы?
9. Как определить нитрат-ионы?
10. Как определить кальций-ион?
11. От каких факторов зависит качество водной вытяжки?

Список рекомендуемой литературы

1. Вершинин В. И., Власова И. В., Никифорова И. А. Аналитическая химия: учебник. – СПб.: Лань, 2017. – 428 с.
2. Попова Л.Ф. Инструментальные методы анализа: Практикум по аналитической химии: учебное пособие. – Архангельск: Изд-во САФУ, 2014. – 264 с.
3. Околелова А. А., Желтобрюхов В. Ф., Егорова Г. С. Экологическое почвоведение: учебное пособие. – Волгоград: ВГТУ, 2014. – 276 с.
4. Галактионова Л. В., Достова Т. Химия почв: практикум. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 144 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД

1. Цель и содержание работы

Цель работы – изучить показатели загрязнения сточных вод

2. Теоретические положения

При соблюдении санитарных условий спуска сточных вод в водоемы, а также при контроле за действием очистных сооружений анализ сточных вод проводится по схеме полного или краткого санитарного анализа. Схема исследования зависит от места

отбора пробы и характера сточных вод. Программу исследования сточных вод составляют после ознакомления с объектом, на котором они образуются.

Отбор проб. Для характеристики сточных вод отбирают среднюю или средне пропорциональную пробу.

Среднюю пробу отбирают при однообразном составе сточных вод в течение дня. При этом через равные промежутки времени (30-60 мин) отбирают по 400-500 мл (среднесменная проба) или по 120-150 мл (среднесуточная проба) сточных вод. Затем отдельные пробы перемешивают.

Средне пропорциональную пробу отбирают при неравномерности образования сточных вод. При этом объем отдельных проб должен быть пропорционален расходу сточных вод в момент отбора.

Пробы необходимо отбирать в местах наиболее сильного перемешивания сточных вод.

Порядок проведения анализа. Определение начинают с описания внешнего вида и цвета пробы, характера мути и осадка. Затем, не взбалтывая пробы, проводят бактериологический анализ и выявляют активную реакцию (рН).

Пробу перемешивают и определяют окраску, запах, прозрачность, динамику выпадения осадка в процентах. Определение окисляемости, БПК, концентраций ядовитых веществ, характерных ингредиентов проводят после отстаивания. Далее определяют кислотность или щелочность, наличие сульфатов, хлоридов, азота общего, сероводорода. При анализе хозяйственно-бытовых сточных вод проводят определение стабильности, концентрацию азота нитритов и азота нитратов.

3. Посуда, оборудование и реактивы

Посуда и оборудование:

- * Конические колбы
- * Мерные цилиндры вместимостью 100-200 мл
- * Бюретки на 50 или 100 мл
- * Пипетки вместимостью 1,5 и 10 мл

* Воронка

Реактивы:

- * 1 % спиртовой раствор фенолфталеина
- * 0,1 М раствор едкого натра
- * 0,1 М раствор соляной кислоты
- * Смешанный индикатор 0,1 г метилового оранжевого и 0,025г краски индигокармина, растворенных в 100 мл дистиллированной воды
- * 0,01 н. раствор перманганата калия
- * 0,01 н. раствор щавелевой кислоты
- * Серная кислота, разбавленная в соотношении 1:3
- * 10% раствор йодида калия
- * 0,01 н. раствор тиосульфата натрия
- * 1% раствор крахмала

4. Порядок работы

4.1. Определение химического состава сточных вод

4.1.1. Определение кислотности

Кислотность сточных вод обусловлена содержанием в них веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами. К ним относятся сильные (соляная, азотная и др.) и слабые (уксусная, сернистая и др.) кислоты, катионы слабых оснований (аммония, железа, алюминия и др.).

Исследуемую воду профильтровывают и 50-100 мл помещают в коническую колбу. Затем приливают 1 мл 1% спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором едкого натра до исчезающего розового окрашивания. Рассчитывают кислотность X (мг-экв/л) по формуле

$$X = \frac{a \cdot k \cdot 1000 \cdot M}{V},$$

где a – количество 0,1 М раствора едкого натра, израсходованное на титрование, мл; M – молярность раствора едкого натра; k – поправочный коэффициент для раствора едкого натра; V – объем сточной воды, взятый для определения, л.

4.1.2. Определение щелочности

Щелочность обусловлена содержанием в сточной воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами. К ним относятся сильные (едкий натр, едкое кали и др.) и слабые (аммиак, анилин и т. п.) основания, анионы слабых кислот, анионы гуминовых кислот.

100 мл профильтрованной сточной воды помещают в коническую колбу, приливают 3-4 капли раствора фенолфталеина и титруют на белом фоне 0,1 N раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Затем прибавляют 5-6 капель смешанного индикатора и продолжают титрование до перехода зеленой окраски в фиолетовую. Рассчитывают щелочность X (мг-экв/л) по формуле

$$X = \frac{a \cdot k \cdot 1000}{V},$$

где a – количество 0,1 М раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование, мл; k – поправочный коэффициент раствора соляной кислоты; V – объем исследуемой воды, л.

4.1.3. Определение окисляемости

Окисляемость сточной воды обусловлена наличием в ней органических веществ. Окисляемость показывает, какое количество кислорода необходимо для окисления этих веществ при 10-минутном кипячении сточной воды с избытком перманганата калия.

Принцип метода основан на том, что перманганат калия при кипячении в присутствии серной кислоты окисляет органические вещества и переходит при этом в сульфат марганца:



Избыток внесенного в воду перманганата калия восстанавливается щавелевой кислотой:



Избыток прибавленной щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

При определении окисляемости необходимо всегда пользоваться колбами одинакового размера. При анализе неочищенных сточных вод берут 3-5 мл, очищенных 10-20 мл и разводят дистиллированной водой до 100 мл. Время кипячения отмечают от момента появления первых пузырьков, оно должно быть точно 10 мин. Перманганата калия должно быть всегда с избытком. Если при кипячении воды с перманганатом калия малиново-розовый цвет не сохраняется, а происходит обесцвечивание или побурение раствора, то это означает, что перманганата калия взято недостаточно. В таком случае определение необходимо повторить, взять для исследования сточную воду с большим разведением.

В коническую колбу объемом 250 мл вносят 100 мл предварительно разбавленной сточной жидкости, добавляют 5 мл серной кислоты (1:3) и из бюретки со стеклянным краном 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия. Колбу закрывают часовым стеклом и нагревают на сильном огне до кипения, затем, уменьшив нагрев, поддерживают кипячение точно 10 мин. После этого колбу снимают с нагревательного прибора, приливают из бюретки 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и обесцветившийся раствор титруют по каплям раствором перманганата калия до устойчивого слабо-розового оттенка. Количество перманганата калия в миллилитрах, пошедшее на титрование, учитывают при расчете окисляемости сточной воды.

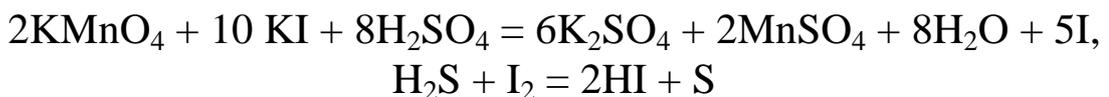
Окисляемость X вычисляют по формуле

$$X = \frac{A - a \cdot k \cdot 0,08 \cdot 1000}{V},$$

где A – общее количество перманганата калия, мл, прибавленного до начала кипения и пошедшего на последующее титрование; a – количество (в мл) раствора перманганата калия, пошедшее на окисление 10 мл щавелевой кислоты; k – поправочный коэффициент 0,01 н. раствора перманганата калия; 0,08 – количество миллилитров кислорода, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора перманганата калия; V – объем сточной жидкости, взятый для определения, мл.

4.1.4. Определение содержания сероводорода

В сточных водах сероводород образуется за счет разложения белковых веществ. Принцип метода основан на окислении сероводорода йодом, который выделяется из йодида калия при воздействии на него перманганатом калия в кислой среде. По количеству йода, пошедшему на окисление сероводорода, делают заключение о его содержании в исследуемом объеме воды:



100 мл исследуемой воды наливают в коническую колбу, подкисляют несколькими каплями серной кислоты, прибавляют 1 мл 10% раствора йодида калия. Затем, взбалтывая содержимое колбы, приливают из бюретки 0,01 н. раствор перманганата калия до появления ясно выраженного желтого цвета. Желтая окраска свидетельствует о том, что весь сероводород окислен выделившимся йодом и имеется избыток последнего. Избыток йода оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя раствор крахмала.

Содержание сероводорода X (мг/л) в сточной воде вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a-b) \cdot 0,17 \cdot 1000}{100},$$

где a – количество прибавленного 0,01 н. раствора перманганата калия, мл; b – количество 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование, мл; 0,17 – количество сероводорода, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора йода, мг.

5. Требования к отчету

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены в виде отчета в рабочем журнале, для которого студент готовит специальную тетрадь с указанием фамилии и группы.

Отчет должен содержать:

- название работы, дату выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ по данной теме;
- этапы и условия выполнения работы;
- результаты работы, график.

6. Контрольные вопросы

1. Виды анализа воды.
2. Общие требования к составу и свойствам воды водных объектов у пунктов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
3. Химические показатели загрязнения воды.
4. Оценка результатов исследований.

Список рекомендуемой литературы

1. Дмитриев М. Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: справочник – М.: Химия, 2009. – 368 с.
2. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 2010. – 306 с.
3. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 2011. – 467 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСВЕТЛЕНИЯ ШЛАМОВЫХ ВОД

1. Цель работы

Получить представление о действии флокулянтов при очистке шламовых вод.

2. Теоретические положения

На углеобогатительных фабриках Кузбасса применяют мокрые методы обогащения, что приводит к накоплению тонкодисперсных угольно-глинистых частиц в воде, поэтому возникает проблема очистки воды для возвращения ее в технологический процесс. Для этой цели применяют специальные химические вещества (реагенты) – коагулянты и флокулянты.

В качестве коагулянтов применяют электролиты, например, сернокислый алюминий.

Применение высокомолекулярных синтетических флокулянтов является одним из наиболее перспективных и экономичных методов очистки шламовых вод углеобогатительных фабрик. Добавки флокулянтов интенсифицируют разнообразные процессы углеобогатения:

- сгущение твердой фазы шламовых вод,
- осветление отходов флотации,

- обезвоживание флотационных концентратов и отходов флотации,
- очистку оборотных вод от тонкодисперсных частиц.

3. Оборудование и материалы

Технические весы, отходы флотации, мерные цилиндры емкостью 250 мл, 5 штук, секундомер, растворы коагулянтов и флокулянтов, пипетки стеклянные или цилиндры на 5-6 мл, лопатка для сыпучих продуктов.

4. Порядок работы

Для проведения опытов берут 5 навесок отходов флотации. Навески материалы высыпают в мерные цилиндры, затем цилиндры заливают водой до метки 250 мл. Содержимое цилиндров перемешивают и оставляют на 20 минут.

По истечению времени в один цилиндр подают шприцем 8 мл сернокислого аммония (Al_2SO_4). В следующие три цилиндра подают различные флокулянты в количестве 4 мл, в последний цилиндр флокулянт не подается. Пульпа тщательно перемешивается путем переворачивания цилиндра 5-6 раз, после чего ведут наблюдение за движущейся границей осветленного слоя, секундомером фиксируется время прохождения данной границей пути длиной 10 см. Затем определяют скорость движения границы осветленного слоя по формуле

$$V = S/t,$$

где V – скорость движения границы осветленного слоя, см; S – путь, пройденный границей осветленного слоя, равный 10 см; t – время движения, с.

Результаты измерений и расчетные данные заносят в таблицу.

Результаты флокуляции отходов флотации

| № опыта | Тип флокулянта | Расход флокулянта | | Время движения, с | Скорость осаждения, см/с | Содержание твердого вещества, г/л | Примечание |
|---------|----------------|-------------------|-----|-------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------|
| | | мг | г/т | | | | |
| | | | | | | | |

По результатам анализа полученных данных выбирают наиболее эффективно действующий реагент и его оптимальный расход. В графе «Примечание» фиксируют чистоту слива.

5. Требования к отчету

Материалы лабораторной работы должны быть оформлены в виде отчета в рабочем журнале, для которого студент готовит специальную тетрадь с указанием фамилии и группы.

Отчет должен содержать:

- название работы, дату выполнения;
- цель работы;
- краткое изложение теоретических основ по данной теме;
- этапы и условия выполнения работы;
- результаты работы.

6. Контрольные вопросы

1. Дайте определение процессу флокуляции.
2. Какие вещества применяются в углеобогащении для интенсификации процессов сгущения, осветления, фильтрования?
3. Расскажите о механизме агрегирования частиц.
4. Дайте определение реагентам, интенсифицирующим процессы очистки шламовых вод.
5. Перечислите виды флокулянтов.

Список рекомендуемой литературы

1. Авдохин В. М. Обогащение углей: учебник. В 2 т. Т. 2. Технологии. – М.: Горная книга, 2012. – 475 с.
https://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=229022&sr=1

2. Авдохин В. М. Основы обогащения полезных ископаемых: учебник: в 2-х т. Т. 2. Технологии обогащения полезных ископаемых. – М.: Горная книга, 2008. – 475 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ

1. Цель работы

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

2. Теоретические положения

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

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

Таблица 1

Группировка углей по сернистости

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

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

Таблица 2

Характеристика по сернистости углей различных бассейнов

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

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

$$S_t = S_o + S_{FeS_2} - S_{SO_4},$$

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

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

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

Происхождение сульфидной серы связано с восстановлением сульфата железа до сульфида сероводородом в присутствии сульфатредуцирующих бактерий. Основные условия существования этого процесса – наличие солей железа, сульфатов, анаэробной обстановки и щелочной среды. Изменение этих условий объясняет широкое варьирование содержания сульфидов в углях. Источником органической серы, химически связанной с угольным веществом, могут быть белки растений, реакции взаимодействия элементарной серы с углём. Органическая сера изучена недостаточно из-за отсутствия прямых методов её определения. Согласно же косвенным оценкам, её содержание в углях изменяется от 0,1-0,4 до 8,2 %. Более детальные исследования показали, что вследствие особенностей подготовки проб углей и их химического анализа значительная часть органической серы в действительности является сульфидно-пиритной.

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

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

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

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

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

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

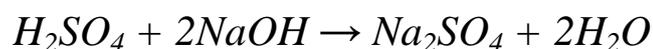
- в высокосернистых углях доминирует пиритная сера, причём с увеличением содержания общей серы наблюдается тенденция к возрастанию содержания органической серы (иногда до 5-6 %).

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

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



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



Определение сульфатной серы основано на извлечении сульфатов из угля слабой соляной кислотой с последующим оса-

ждением их в виде сульфата бария и гравиметрическим его определением.

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

Содержание органической серы находят по разности:

$$S_{орг} = S_{об} - S_{суммарн} - S_{пир}$$

3. Оборудование и материалы

Установка, представленная на рис. 1, бюретка на 25 мл, промывалка, коническая колба на 300 мл, резиновая груша, пероксид водорода, серная кислота, 0,05 н раствор, гидроксид натрия, 40-% и 0,05 н растворы, перманганат калия 0,1 М раствор, смешанный индикатор.

4. Порядок работы

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

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

проверки на герметичность включают печь и вставляют в неё термопару так, чтобы спай её находился в середине печи.

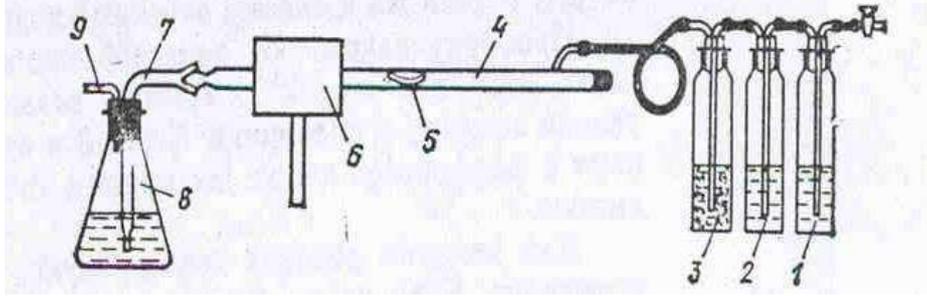


Рис. 1. Схема прибора для определения серы методом сжигания в трубке: 1 – склянка с раствором KMnO_4 ; 2 – склянка с 40%-ным раствором NaOH ; 3 – склянка с ватой; 4 – кварцевая трубка; 5 – лодочка для навески; 6 – электропечь; 7 – соединительное кварцевое колено; 8 – абсорбер; 9 – трубка к вакуум-наосу.

Отбирают навеску анализируемого топлива в количестве 0,5 г в стандартную лодочку с точностью до 0,0002 г. Навеска должна быть равномерно распределена по всему дну лодочки. Затем осторожно засыпают навеску угля промытым и прокалённым при 900-950 °С песком. Подготовленную лодочку вставляют в кварцевую трубку перед входом в печь. Закрывают отверстие трубки пробкой и включают вакуум-насос, поддерживая скорость просасывания воздуха через систему 500 мл/ мин. Когда печь нагреется до 800°C, начинают сжигание, постепенно продвигая лодочку центр печи. Для полного сгорания навески достаточно 30-40 мин, после чего отключают вакуум-насос и отсоединяют абсорбер. Содержимое абсорберов переносят в колбу для титрования. После этого оттитровывают серосодержащий раствор 0,05 н раствором гидроксида натрия в присутствии 8 капель смешанного индикатора до перехода красно-фиолетовой окраски в грязно-зелёную. Аналогичным образом проводят опыт без навески топлива.

Массовую долю серы X (%) рассчитывают по формуле:

$$X = (V - V_1) \cdot 0.0008 \cdot 100 / G,$$

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

5. Требования к отчету

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

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

6. Контрольные вопросы

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

Список рекомендуемой литературы

1. Глущенко, Н. М. Теоретические основы технологии твёрдых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
2. Борисова Л. Н. Справочник коксохимика. Т. 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию. – Харьков: Издательский дом ИНЖЭК, 2010. – 536 с.
3. Каталымов А. В. Переработка твердого топлива. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ

1. Цель работы

Целью работы является получение студентами практических навыков выполнения технического анализа различных видов твердых горючих ископаемых и отходов углепереработки.

2. Теоретические положения

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

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

Вода в угле может находиться в различных состояниях:

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

В зависимости от форм нахождения влаги, характера исходной пробы, степени ее подсушки, способа определения различают по ГОСТ 17070 «Угли.

Термины и определения» следующие виды влаги:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$M = 1,1 \cdot A^d.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

О содержании минеральных веществ в угле судят *по золе* – остатку, остающемуся после сжигания массы угля при свободном доступе кислорода и представляющем продукт полного окисления и термических превращений минеральных компонентов угля.

По определению зола углей – это несгоревший неорганический остаток после полного сгорания угля.

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

$$A^d = \frac{A^a \cdot 100}{100 - W^a}.$$

3. Оборудование и материалы

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

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

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

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

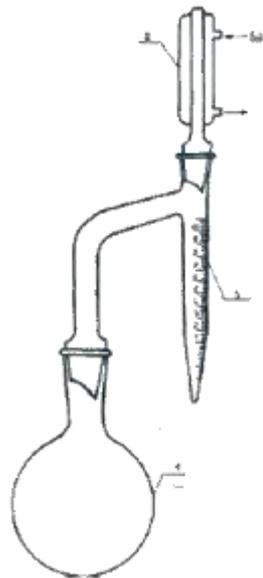


Рис. 1. Прибор Дина и Старка

4. Порядок работы

4.1. Определение влажности угля прямым методом

Для определения влажности торфа и бурых углей в колбу прибора Дина и Старка помещают навеску топлива массой 10 г и заливают 50 мл ксилола или толуола, а в приемник наливают 1-2 мл насыщенного раствора поваренной соли. Для каменных углей навеску топлива повышают до 50 г. Колбу соединяют с приемником и обратных холодильником, включают подачу воды

в холодильник и нагревают колбу на песочной бане или колбонагревателе до интенсивного кипения. Пары ксилола вместе с парами воды поступают в обратный холодильник, конденсируются и стекают в приемник. Вода, имеющая большую плотность, собирается в нижней части приемника, а избыток ксилола стекает в колбу. Смесь в колбе кипятят до тех пор, пока конденсирующийся в холодильнике ксилол не станет прозрачным, а объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Если на стенках трубки холодильника задерживаются капли воды, то их переводят в приемник конденсирующимся ксилолом путем увеличения интенсивности кипения содержимого колбы. После полного охлаждения жидкости в приемнике количество воды в топливе по объему нижнего водного слоя за вычетом налитого раствора хлорида натрия. Отсчет производят с точностью до 0,2 мл.

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

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

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

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

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

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

$$W^a = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \%,$$

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

Результаты рассчитывают с точностью до 0,01 %.

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

4.2. Определение влажности угля косвенным методом

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

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

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

$$W^a = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \%,$$

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

Результаты рассчитывают с точностью до 0,01 %.

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

4.3. Определение зольности углей методом медленного озоления

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

Пробу угля тщательно перемешивают в банке и в 2 предварительно взвешенные лодочки отбирают навески по $1 \pm 0,1$ г на разной глубине в двух-трех местах. Затем лодочки устанавливают на подставку и помещают в холодную или нагретую до температуры не более 300 °С муфельную печь. Лодочки устанавливают так, чтобы они находились в зоне устойчивой температуры (эту зону предварительно определяют при полном накале муфеля). Закрывают дверцу муфельной печи и нагревают ее до температуры 800 ± 25 °С в течение 1–1,5 ч. При этой температуре навески прокаливают в течение 1 ч. После этого, лодочки с золой вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала на воздухе в течение 5 мин, а затем до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Затем производят контрольные получасовые прокаливания до тех пор, пока убыль массы не составит менее 0,001 г. Тогда испытание заканчивают и для расчета принимают результаты последнего взвешивания. В случае увеличения массы зольного остатка для расчета принимают результаты предпоследнего взвешивания.

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

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

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

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

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

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

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

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

- для угля с зольностью до 12 % – 0,2,
- для угля с зольностью от 12 до 25 % – 0,3,
- для угля с зольностью свыше 25 % – 0,5.

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

4.4. Определение выхода летучих веществ

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

Навеску аналитической пробы топлива массой $1 \pm 0,01$ г помещают в предварительно прокаленный тигель. Взвешивание

тиглей производится вместе с крышками. Торф, бурые и длинно-пламенные угли предварительно уплотняют во избежание механического уноса частиц при бурном выделении летучих веществ и влаги.

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

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

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

$$V^a = \frac{b}{a} \cdot 100 - W^a,$$

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

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

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

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

где A^a – зольность аналитической пробы, %.

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

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

5. Требования к отчету

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

- название работы и дату её выполнения;
- цель работы;
- этапы работы и условия их выполнения;
- запись результатов промежуточных и конечных результатов измерений;

- промежуточные и конечные расчёты.

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

Образец угля _____

1. Определение влаги

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

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

2. Определение зольности

| | | | | | |
|---|------------------|--------------------|---|------------------|--------------------|
| № | $M_{\bar{л}}=$ | $M_{\bar{л}+ост}=$ | № | $M_{\bar{л}}=$ | $M_{\bar{л}+ост}=$ |
| | $M_{\bar{л}+y}=$ | | | $M_{\bar{л}+y}=$ | |
| | $M_{y}=$ | $M_{ост}=$ | | $M_{y}=$ | $M_{ост}=$ |

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

3. Определение выхода летучих веществ

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

6. Контрольные вопросы

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

Список рекомендуемой литературы

1. Елишевич, А. Т. Брикетирование полезных ископаемых. – М.: Недра, 1989. – 300 с.
2. Глущенко, Н. М. Теоретические основы технологии твёрдых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
3. Каталымов А.В. Переработка твердого топлива – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.
4. Гюльмалиев А. М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей / А. М. Гюльмалиев. – М., 2007. – 149 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ОКУСКОВЫВАНИЕ УГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ

1. Цель работы

Изучить возможность получения гранул из каменноугольной мелочи с применением связующего в барабанном гранулято-ре.

2. Теоретические положения

Одним из доступных методов окускования каменноугольной мелочи и шламов является гранулирование окатыванием.

Гранулирование определяется как агломерационный процесс, где тонкие частицы материала формируются в гранулы в присутствии влаги, полимерных связующих или с помощью омасливания.

Для гранулирования каменноугольной мелочи в качестве связующего применяют, как правило, нефтепродукты, расход которых весьма значителен, но при этом получают топливные гранулы с низкой зольностью: аполярные связующие селективно адсорбируются на угольных частицах.

Для гранулирования используют барабанные и тарельчатые грануляторы. Конструкция барабанного гранулятора очень проста: цилиндрический корпус, в который загружается исходный материал, в торцах корпуса загрузочное и разгрузочное устройство, форсунки, через которые подается связующее, располагающиеся обычно со стороны загрузки. Корпус наклонен на 1-3 градуса к горизонту для облегчения перемещения материала. Как правило, одновременно с исходным сырьем подается ретур (готовые мелкие гранулы) в количестве 20-25 % от готовой продукции, который служит центрами гранулообразования. Частота вращения барабана – от 5 до 30 об/мин. Для увеличения высоты подъема материала и предотвращения образования комков, а следовательно, интенсификации процесса окатывания применяют насадки, которые устанавливают на некоторой части или на всем пути движения материала в барабане. Насадки представляют собой неподвижные или вращающиеся лопасти.

Барабанные грануляторы характеризуются большой производительностью (30-70 т/ч), простотой конструкции, надежностью в работе, относительно небольшими удельными энергозатратами. Одновременно им присущи недостатки. Один из них – это невозможность управления процессом гранулообразования. Барабанные грануляторы не обеспечивают визуальный контроль производства. В этих аппаратах иногда происходит нарушение

процесса гранулообразования с образованием очень крупных гранул.

Тарельчатые грануляторы уступают барабанным в производительности, но позволяют легко регулировать ход процесса гранулирования изменением числа оборотов тарели и угла наклона ее оси. Кроме того, тарельчатые грануляторы более экономичны, компактны и требуют меньших капитальных вложений. К преимуществам гранулирования на тарелях относится также визуальный контроль и возможность быстрого определения в лабораторных условиях способности материалов к гранулированию.

3. Оборудование и материалы

Барабанный гранулятор, угольная мелочь, крупностью 0–3 мм, связующее (на основе нефтепродуктов), ретур, полимерные емкости объемом 200 мл, мерная посуда емкостью 100 мл, весы технические с разновесами, шпатель, стеклянная палочка, фарфоровая кружка, установка для определения прочности гранул.

4. Порядок работы

1. Для проведения опытов приготовить 4 навески по 30 г исходного материала. Расход связующего от 100 до 300 кг/т. Количество ретура заданной крупности составляет 15–30 % от исходной навески. Конкретные данные задаются преподавателем. Если получение гранул идет без связующего, то используют шламы влажностью 15–30 %.

2. Установка состоит из барабана с отвинчивающейся крышкой, установленного на рольганге, электродвигателя и пускателя.

3. Навеску материала обработать заданным количеством связующего, добавить ретур, перемешать и загрузить в барабан. Закрутить крышку, установить переключатель в положение «Пуск». Гранулы должны формироваться при вращении барабана в течение 8 минут. По истечении заданного времени барабан остановить. Образовавшиеся гранулы удалить из барабана после снятия крышки.

4. Необходимо выполнить:

- первый опыт со связующим и без ретура;
- второй опыт с тем же расходом связующего, что и в первом опыте, но с заданным количеством ретура определенной крупности;
- третий опыт с водой (в качестве связующего);
- четвертый опыт с водой и ретуrom.

5. Измерить диаметр гранул. Отобрать по четыре наиболее крупных гранул из каждой серии опытов и определить их влагоустойчивость. Для этого одну гранулу погрузить в стакан с водой объемом 100 мл и зафиксировать время ее полного разрушения. Повторить для гранул, изготовленных в каждой серии опытов.

6. У оставшихся гранул определить механическую прочность методом сбрасывания каждой гранулы с высоты 0,5 м на металлическую плиту.

По результатам опыта определяют среднее арифметическое значение коэффициента сбрасывания Π (%):

$$\Pi = G_1/G_2 \times 100,$$

где G_1 – начальная масса испытуемой гранулы, г; G_2 – масса гранулы после падения (масса куса размером более половины от первоначального размера гранулы после сбрасывания с высоты 0,5 м на металлическую плиту).

Полученные результаты свести в табл. 1.

Таблица 1

Результаты опытов

| Номер опыта | Связующее | | Диаметр наиболее крупной гранулы, мм | Масса наиболее крупной гранулы, г | Время работы гранулятора, мин | Время разрушения гранулы в воде, с | Коэффициент сбрасывания, % |
|-------------|-----------|-----------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| | ти п | расход, г | | | | | |
| | | | | | | | |

5. Требования к отчету

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

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

6. Контрольные вопросы

1. Устройство и принцип действия тарельчатого гранулятора.
2. Преимущества и недостатки тарельчатого гранулятора.
3. Под действием каких сил происходит формирование гранул в тарельчатом грануляторе?
4. Целесообразность применения связующего и ретурра при получении гранул.

Список рекомендуемой литературы

1. Елишевич, А. Т. Брикетирование полезных ископаемых. – М.: Недра, 1989. – 300 с.
2. Глущенко, Н. М. Теоретические основы технологии твёрдых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – М.: Metallurgia, 1990. – 296 с.
3. Каталымов А.В. Переработка твердого топлива – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

1. Цель работы

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

2. Теоретические положения

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

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

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

$$P_0 = \frac{d_r^d - d_a^r}{d_r^d}$$

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

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

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

Адсорбционные методы измерения позволяют определить пористую структуру с размером пор от 0,1 до 100 нм. Определение адсорбции из растворов не требует сложного оборудования,

изменение концентрации регистрируется стандартными приемами титрования, фотоколориметрии и т. д.

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

3. Оборудование и материалы

Реактивы: толуол, уголь различных марок фракции < 0,2 мм, вода дистиллированная, 0,1 н раствор I₂ в KI; 0,1 н раствор Na₂S₂O₃; 0,5 % раствор крахмала.

Посуда и оборудование: аналитические весы, набор разновесов, эксикатор, бюксы, сушильный шкаф, электрическая плита, водоструйный насос, колба Бунзена, воронка Бюхнера, коническая колба объемом 250 мл, бумажный фильтр, конические колбы на 100 мл, пипетки на 10 и 25 мл, бюретка на 50 мл, воронка, бумажный или стеклянный фильтр.

4. Порядок работы

4.1. Определение поглотительной способности угля при максимальном насыщении

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

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

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

Затем бюксы вынимают из эксикатора, закрывают крышками и взвешивают.

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

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

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

4.2. Определение суммарного объема открытых пор

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

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

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

Суммарный объем пор в см³/г вычисляют по формуле:

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

где G – масса сухого угля, г; G_1 – масса влажного угля, г; ρ – плотность воды, г/см³. Плотность воды принимают равной 1 г/см³.

4.3. Определение адсорбционной активности углей по йоду

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

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

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

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

Расчет сорбционной активности в процентах проводят по формуле:

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

где V_1 – объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование пробы с углем, мл; V_2 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование холостой пробы, мл; V_3 – объем раствора I_2 , добавляемого к навеске угля, мл; V_4 – объем раствора I_2 , взятого для титрования, мл; m – масса навески угля, г; 0,0127 – масса йода, г, соответствующая 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1н концентрации.

5. Требования к отчету

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

- название работы и дату её выполнения;
- цель работы;
- этапы работы и условия их выполнения;

- запись результатов промежуточных и конечных результатов измерений;
- промежуточные и конечные расчёты.

6. Контрольные вопросы

1. Дайте определение пористости. Что является основными параметрами пористой структуры углей?
2. Влияние пористости на эксплуатационные свойства углей.
3. Методы исследования состава и структуры поверхности углей.
4. Классификация пор по размерам.
5. Пористые характеристики углей, различающихся по генетическим признакам, степени метаморфизма и петрографическому составу.

Список рекомендуемой литературы

1. Тайц, Е. М. Методы анализа и испытания углей / Е. М. Тайц, И. А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
2. Глущенко, Н. М. Теоретические основы технологии твёрдых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
3. Каталымов А. В. Переработка твердого топлива – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.
4. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный, дробленный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 11 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

1. Цель работы

Целью работы является ознакомление студентов с методами выделения гуминовых кислот из различных видов твердых горючих ископаемых.

2. Теоретические положения

Одним из методов изучения структуры и свойств твердых горючих ископаемых (ТГИ) служит групповой химический анализ, под которым понимают разделение сложных смесей на группы веществ, характеризующихся близкими свойствами, то есть одинаковым отношением к действию определенных растворителей и химических реагентов. При групповом химическом анализе ТГИ их последовательно обрабатывают, например, бензолом или смесью бензола со спиртом для экстракции битумов, затем водой для выделения сахаров и продуктов гидролиза, потом соляной кислотой для выделения продуктов гидролиза гемицеллюлоз, а далее раствором едкого натрия для извлечения гуминовых кислот и, наконец, 80 %-ной серной кислотой для гидролиза целлюлозы.

Полному групповому химическому анализу подвергают торфы и сапропели. Бурые угли разделяют при групповом анализе лишь на битумы и гуминовые кислоты, а из каменных углей выделяют только битумы.

Наибольшее распространение в практике получил метод обработки ТГИ органическими растворителями, которые при относительно невысоких температурах (ниже 100 °С) могут избирательно растворить часть низкомолекулярных соединений из сложной смеси веществ органической массы ТГИ. Для исследования ТГИ с помощью органических растворителей используется несколько лабораторных методов:

- обработка растворителями при комнатной температуре;
- обработка углей растворителями при температуре ниже точки их кипения или близкой к ней (по принципу работы экстрактора типа Сокслета);
- обработка углей при температуре кипения растворителей или в их парах (по принципу работы экстрактора Грефе);
- обработка углей при температуре выше точки кипения растворителя (под давлением в закрытых автоклавах).

Разные органические растворители, такие как бензол, этиловый спирт, хлороформ, ацетон, пиридин и т. д., способны извлекать неодинаковое количество растворимых веществ, меняется

при этом и состав извлекаемых битумов. Поэтому характеристике группового состава ТГИ обязательно указывают, каким растворителем и при каких условиях извлечены битумы.

При обработке углей слабыми водными растворами щелочей и аммиака из торфов и бурых углей извлекаются вещества, называемые гуминовыми кислотами. Под этим общим наименованием (гуминовые кислоты) подразумевается сложная смесь кислых гумусовых образований, присутствующих в почве (до 10 %), торфах и бурых углях (от 2 до 80 %), растворяющихся в слабых водных растворах щелочей и выделяющихся из растворов при их подкислении в виде аморфных осадков от желто-бурого до коричневого и черного цвета.

Гуминовые вещества есть повсюду в природе. Их содержание в морских водах 0,1–3, в речных – 20, а в болотах – до 200 мг/дм³. В почвах гуминовых веществ 1–12 %, при этом больше всего их в черноземах. Лидеры по содержанию этих соединений – органогенные породы, к которым относятся уголь, торф, сапрпель, горючие сланцы.

Обычно гуматы получают из окисленного бурого угля (леонардита). В нем гуминовых веществ до 85 %. Чаще всего, основным источником гуминовых веществ являются отходы добычи бурого угля, запасы которого превышают 1 трлн. т.

Вторым по значению источником гуматов является торф (запасы превышают 500 млрд. т).

Третий источник гуминовых веществ – сапрпель (донные отложения пресноводных водоемов). В России его запасы составляют более 225 млрд. т, однако он содержит большее количество минеральных включений, следовательно, технология выделения гуминовых веществ оказывается сложной. Нередко в сапрпелях содержатся различные микроэлементы, которые необходимы в качестве удобрений и кормовых добавок.

Гуминовые кислоты представляют собой сложные смеси кислот, отличающиеся по растворимости в воде и спирте (фульвоновые, гиматомелановые и гумусовые кислоты). Все эти разновидности кислот отличаются друг от друга по окраске, элементному составу, плотности, молярной массе, количеству функциональных групп и др. Выход и состав гуминовых кислот зависит от

условий, в которых происходит обработка углей растворами щелочей.

Фульвокислоты (растворимые в воде, щелочах и кислотах) – низкомолекулярные оксикарбоновые кислоты алифатического ряда. Они содержат 44–50 % углерода, 5–6 % водорода.

Гиматомелановые кислоты содержат (%) ~62 С, 3–6 Н, а также азот. Молярная масса – 700–900; в состав кислот входят карбоксидные, карбонильные и фенольные гидроксиды.

Гумусовые кислоты – смесь высокомолекулярных органических азотсодержащих оксикислот с бензоидным ядром, схожих между собой по химической природе, их можно разделить дробным осаждением электролитами или смесью органических растворителей.

У всех гуминовых веществ единый принцип строения. Они имеют каркасную часть – ароматический углеродный скелет, замещенный функциональными группами. Среди заместителей преобладают карбоксидные, гидроксидные, метоксильные и алкильные группы. Помимо каркасной части, у гуминовых веществ есть периферическая, обогащенная полисахаридными и полипептидными фрагментами часть.

Наличие функциональных групп позволяет гуминовым кислотам вступать в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия. Они способны образовывать комплексы с металлами и соединения с различными классами органических соединений. Тем самым они выполняют функцию своеобразных посредников, смягчающих действие загрязнений на живые организмы. Наряду с животноводством препараты на основе гуминовых кислот используют в медицине.

Выход и свойства гуминовых кислот углей зависят от петрографического состава, степени углефикации и степени окисленности пробы. В углях гуминовые кислоты содержатся в различных количествах; они имеют разнообразные формы связи с органической и минеральной частями угля. Этими факторами определяются необходимое для извлечения гуминовых кислот соотношение объема щелочного раствора и угля, а также концентрация щелочи. Избыток щелочи, как и ее недостаток, приводит к коагуляции гуминовых кислот.

Основной метод, которым выделяют гуминовые вещества – щелочная экстракция растворами аммиака, гидроксидами калия или натрия. Такая обработка переводит их в водорастворимые соли, обладающие высокой биологической активностью. Метод практически безотходный, поэтому его широко используют в России и за Рубежом. Можно получить гуматы путем механического измельчения бурого угля с твердой щелочью.

3. Оборудование и материалы

Колба вместимостью 1000 мл; водяная баня; сушильный шкаф; фильтры беззольные (синяя лента); воронка Бюхнера с колбой Бунзена; насос вакуумный (Камовского или водоструйный); колбы с притертой пробкой на 50 мл; пипетки; 1 %-ный раствор едкого натра; 10 %-ный раствор соляной кислоты; 0,05н. раствор гидроксида бария; 0,1н. раствор соляной кислоты; 0,1н. раствор уксуснокислого кальция; 0,02н. раствор едкого натра; фенолфталеин; лакмусовая бумага (синяя).

4. Порядок работы

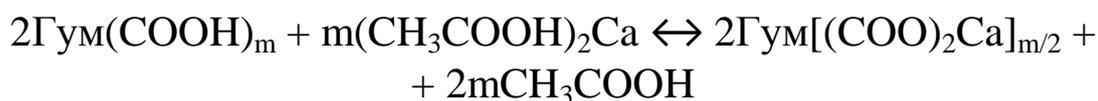
4.1. Определение выхода гуминовых кислот

Содержания гуминовых кислот в торфах, бурых и окисленных углях определяют после предварительного извлечения из них битумов. Прямое определение гуминовых кислот гравиметрическим методом Эрдмана ведут следующим образом. Навеску угля 5 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, помещают в колбу емкостью 1 л, приливают 800 мл 1 % раствора едкого натрия и нагревают в течение 1 часа на кипящей водяной бане при частом взбалтывании. После кипячения колбу с содержимым оставляют в покое на сутки (или больше). Затем пипеткой осторожно отбирают из верхних слоев раствора 200 мл стакан емкостью 400 мл и осаждают гуминовые кислоты 10 % раствором соляной кислоты до явно кислой реакции (проба на синий лакмус). Выпавшие в осадок гуминовые кислоты фильтруют через предварительно взвешенный фильтр на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре

осторожно промывают дистиллированной водой до начала пептизации – промывные воды начинают окрашиваться в бурый цвет. Затем основную массу гуминовых кислот переносят с фильтра на взвешенное часовое стекло. Фильтр и часовое стекло с гуминовыми кислотами высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 75 ± 5 °С. Выход гуминовых кислот выражают в процентах на сухую массу угля.

4.2. Определение содержания карбоксильных групп

Определение содержания карбоксильных групп в гуминовых кислотах основано на взаимодействии карбоксильных групп с уксуснокислым кальцием:



Мерой содержания карбоксильных групп является число молей щелочи, израсходованной на титрование уксусной кислоты, выделившейся при реакции гуминовых кислот с уксуснокислым кальцием, отнесенное к 1 г гуминовых кислот.

Ход определения сводится к следующему: в склянку с притертой пробкой емкостью несколько более 50 мл помещают 0,1–0,2 г гуминовых кислот, взвешенных с точностью до 0,0002 г, приливают 50 мл 0,1 н. водного раствора уксуснокислого кальция и оставляют стоять на трое суток. Содержимое склянки встряхивают 3–4 раза. Затем отбирают пипеткой 25 мл прозрачного раствора и титруют выделившуюся кислоту 0,02н. раствором едкого натрия в присутствии фенолфталеина. В растворе уксуснокислого кальция всегда содержится некоторое количество свободной уксусной кислоты. Концентрация уксусной кислоты определяется титрованием 25 мл раствора уксуснокислого кальция 0,02н. раствором NaOH.

Содержание карбоксильных групп E_2 , моль/г, рассчитывается по формуле

$$E_2 = \frac{2N_1 \cdot k_1(V_2 - V_1)}{H \cdot 1000}$$

где N_1 – нормальность раствора NaOH (0,02 н.), моль/л; k_1 – поправка к титру раствора; V_1 и V_2 – объем раствора NaOH, пошедшего на титрование 25 мл раствора уксуснокислого кальция соответственно свежего и после взаимодействия с гуминовыми кислотами, мл; H – навеска гуминовых кислот, г.

4.3. Определение содержания гидроксильных групп

Прямое определение гидроксильных групп в гуминовых кислотах методом ацетилирования довольно сложно, поэтому чаще прибегают к методам, позволяющим определять суммарное содержание карбонильных и гидроксильных групп. По разности между найденной суммой и найденным в отдельности содержанием карбоксильных групп определяется содержание гидроксильных групп.

Для суммарного определения карбоксильных и гидроксильных групп применяют методы, основанные на реакции метилирования. В качестве метилирующих агентов применяют diazometan и диметилсульфат.

Более простым и достаточно точным методом определения этих групп в гуминовых кислотах является баритный метод, основанный на взаимодействии кислых групп гуминовых кислот с гидроксидом бария.

Ход определения: в склянку с притертой пробкой, емкостью несколько более 50 мл, помещают 0,1–0,2 г гуминовых кислот, взвешенных с точностью до 0,0002 г, приливают 50 мл 0,05н. раствора гидроксида бария и оставляют стоять на трое суток. Содержимое склянки периодически взбалтывают. На четвертые сутки осторожно отбирают пипеткой 25 мл прозрачного раствора в колбу, содержащую 25 мл 0,1н. раствора HCl для нейтрализации свободного барита. Избыток HCl оттитровывается гидроксидом бария. Следует иметь в виду, что едкий барий легко взаимодействует с диоксидом углерода, содержащемся в воздухе, и изменяет свой титр.

Суммарное содержание карбоксильных и гидроксильных групп E_1 выражают числами миллиграмм-эквивалентов гидроксида бария, прореагировавшего с одним граммом гуминовых кислот, моль/г:

$$E_1 = \frac{50 \cdot N_1 \cdot k_1 - 2(25 \cdot N_2 \cdot k_2 - N_1 \cdot k_1 \cdot V_1)}{H \cdot 1000}$$

где N_1 – нормальность раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, моль/л; k_1 – поправка к титру раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$; N_2 – нормальность раствора HCl , моль/л; k_2 – поправка к титру раствора HCl ; V_1 – объем раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, пошедшего на титрование, мл; H – навеска гуминовых кислот, г.

Содержание гидроксильных групп находится по разности:

$$E_2 = E_1 - E_3$$

5. Требования к отчету

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

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

6. Контрольные вопросы

1. Назначение и задачи группового компонентного анализа.
2. Действие воды, разбавленных и концентрированных минеральных кислот на ТГИ.
3. Обработка ТГИ водными растворами щелочей. Состав и выход гуминовых кислот из различных видов топлив.
4. Свойства и применение гуминовых кислот.

Список рекомендуемой литературы

1. Нестеренко, Л. Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л. Л. Нестеренко, Ю. В. Бирюков, В. А. Лебедев. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1987. – 359 с.
2. Глущенко, Н. М. Теоретические основы технологии твёрдых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
3. Каталымов А. В. Переработка твердого топлива – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

Самостоятельная работа студентов включает в себя выполнение домашних заданий, подготовку к лабораторным работам и оформление отчетов по ним.

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

ДЗ1: Подготовка к лабораторным работам № 1, 2. Изучение самостоятельно вопросов: Обогащение углей. Факторы загрязнения окружающей среды. Пути сокращения негативного влияния на окружающую среду.

ДЗ2: Подготовка к лабораторным работам № 3, 4. Изучение самостоятельно вопросов: Каталитическое сжигание отходящих газов. Рекуперация тепла отходящих газов.

ДЗ3: Подготовка к лабораторным работам № 5, 6. Изучение самостоятельно вопросов: Схемы и установки беспылевой выдачи кокса. Установка сухого тушения кокса. Мокрое тушение кокса.

ДЗ4: Подготовка к лабораторным работам № 7, 8. Изучение самостоятельно вопросов: Получение товарной продукции из сырых бензольных углеводородов. Переработка каменноугольной смолы.

ДЗ5: Подготовка к практическим работам № 9, 10. Изучение самостоятельно вопросов: Основные схемы водоснабжения коксохимических предприятий. Бессточные схемы водоснабжения.

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. Виды углеперерабатывающих предприятий.
2. Классификация загрязнений окружающей среды.
3. Методы очистки выбросов в атмосферу.
4. Методы очистки сточных вод.
5. Методы утилизации и переработки твердых отходов.
6. Каталитическое сжигание отходящих газов.
7. Рекуперация тепла отходящих газов.

8. Схемы и установки беспыливой выдачи кокса.
9. Источники выбросов в атмосферу от углекоксового блока коксохимических производств.
10. Методы очистки выбросов в атмосферу от углекоксового блока коксохимических производств.
11. Источники образования сточных вод от углекоксового блока коксохимических производств.
12. Методы очистки сточных вод от углекоксового блока коксохимических производств.
13. Источники выбросов в атмосферу от химических цехов коксохимических производств.
14. Методы очистки выбросов в атмосферу от химических цехов коксохимических производств.
15. Источники образования сточных вод от химических цехов коксохимических производств.
16. Методы очистки сточных вод от химических цехов коксохимических производств.
17. Методы улавливания пыли в углеподготовительном и коксосортировочном отделении.
18. Коллекторная система улавливания пыли.
19. Методы очистки коксового газа от аммиака.
20. Бессточные схемы водоснабжения коксохимических производств.
21. Обесфеноливание сточных вод.
22. Биохимическая очистка сточных вод коксохимических производств.