

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

Кафедра химической технологии твердого топлива

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Методические указания к лабораторным работам
и самостоятельной работе**

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки 240100.68 «Химическая технология»
в качестве электронного издания
для использования в учебном процессе

Кемерово 2013

Рецензенты:

Папин А. В. – к.т.н., доцент кафедры химической технологии твердого топлива.

Черкасова Т. Г. – председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 240100.68 «Химическая технология»

Неведров Александр Викторович. Теория химических процессов природных энергоносителей и углеродных материалов. [Электронный ресурс]: методические указания к лабораторным работам и самостоятельной работе для студентов направления подготовки 240100.68 «Химическая технология», профиль 240108.68 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» очной формы обучения / А. В. Неведров. – Кемерово: КузГТУ, 2013. – Систем. Требования: Pentium IV, Windows XP/Vista/7 – Загл. с экрана.

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

© КузГТУ

© Неведров А. В.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1	6
<i>ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕЙ</i>.....	6
1. Цель работы	6
2. Теоретические положения.....	6
3. Содержание работы	17
4. Определение влажности угля прямым методом	18
5. Определение влажности угля косвенным методом.....	20
6. Определение зольности углей методом медленного озоления	21
7. Определение зольности углей методом быстрого озоления	23
8. Определение выхода летучих веществ.....	24
9. Техника безопасности	26
10. Требования к отчету	27
11. Контрольные вопросы.....	27
Список рекомендуемой литературы	27
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2	28
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ</i>	28
1. Цель работы	28
2. Теоретические положения	28
3. Определение массовой доли общей серы по методу ЭШКА ...	33
4. Определение содержания общей серы ускоренным методом..	36
5. Техника безопасности	38
6. Требования к отчету	39
7. Контрольные вопросы.....	39
Список рекомендуемой литературы	39
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3	40
<i>ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ</i>.....	40
1. Цель работы	40
2. Теоретические положения	40
3. Оборудование и материалы	44
4. Порядок работы	44
5. Техника безопасности	46
6. Требования к отчету	47
7. Контрольные вопросы.....	47
Список рекомендуемой литературы	48

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4	48
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ КОКСА...</i>	48
1. Цель работы	48
2. Теоретические положения	48
3. Оборудование и реактивы	50
4. Этапы работы	51
5. Требования к отчету	53
6. Техника безопасности	54
7. Контрольные вопросы	54
Список используемой литературы.....	54
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5	55
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ</i>	
<i>ПОЛУКОКСОВАНИЯ.....</i>	55
1. Цель работы	55
2. Теоретические положения	55
3. Порядок работы	60
4. Обработка результатов.....	63
5. Правила техники безопасности	64
6. Требования к отчету	65
7. Контрольные вопросы.....	65
Список рекомендуемой литературы	66
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6	67
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ ...</i>	67
1. Цель работы	67
2. Теоретические положения	67
3. Описание установки	77
4. Реактивы, оборудование и материалы.....	78
5. Подготовка к испытанию	79
6. Проведение испытания	82
7. Обработка результатов.....	83
8. Правила техники безопасности	89
9. Требования к отчету.....	90
10. Контрольные вопросы.....	90
Список рекомендуемой литературы	91
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ.....	92
<i>ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ.....</i>	912

ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ.....	922
Письменный опрос	923
Отчет по лабораторной работе	933
Контрольные вопросы для защиты лабораторных работ ..	Ошибка!
Закладка не определена.	4
ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ	936

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕЙ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы являются получение студентами практических навыков выполнения технического анализа различных видов твердых горючих ископаемых и закрепление теоретических знаний, полученных при изучении курса "Теоретические основы технологии горючих ископаемых".

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 угля 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 ($W^{своб}$) 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 $W^{изб}$) влага – часть свободной влаги и связанной влаги, находящейся на поверхности угля.

Аналитическая влага W^a – количество влаги в пробе угля, доведенной до воздушно-сухого состояния в условии той или иной лаборатории. Этот вид влаги, определяемый по ГОСТ 27314-91, не является постоянным и используют его лишь с целью выполнения пересчетов результатов анализа.

Гигроскопическая влага $W^{гг}$ – адсорбированная углем вода, которая сохраняется в высушенном до воздушно-сухого равновесного состояния угле при определенной температуре (20 ± 5 °С) и влажности ($60 \pm 2\%$), определяется по ГОСТ 8719-70. В отличие от аналитической, гигроскопическая влага – устойчивая характеристика угля, отражающая ее пористую структуру, гидрофильные свойства органических и минеральных компонентов. В ряду метаморфизма эти свойства закономерно

изменяются, что обуславливает и соответствующий характер изменения гигроскопической влаги: от бурых к каменным углям ее количество уменьшается, а затем в области тощих углей и антрацитов повышается за счет роста пористости.

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

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

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

Среди всех видов влаги важное значение с точки зрения классификации углей, характеристики стадии метаморфизма, а также их окисленности имеет влага *гигроскопическая* $W^{ги}$ 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 мономолекулярный слой и последующие слои молекул воды, связь которых с поверхностью угля ослабевает. Эта адсорбционно 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 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 – окклюированные, адсорбированные, неконденсирующиеся продукты разложения органических и минеральных веществ углей;
- жидкие в парообразном состоянии продукты, маслянистые продукты разложения органической массы ТГИ.

Выход летучих веществ из каменных углей определяют согласно ГОСТу 6382-91 нагревом его в течение 7 мин в количестве 1 г 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:

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

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

Влияние степени метаморфизма. Общий выход летучих веществ и их состав зависит от природы ТГИ и степени их химической зрелости. Так, торф имеет выход летучих веществ ~70 % на сухую беззольную массу, бурые угли – 45-55 %, каменные угли – 10-45 %, антрациты – 2-10 %. То есть выход летучих веществ уменьшается с увеличением химической зрелости углей. Величина выхода летучих веществ зависит от термостабильности углей и используется для подразделения их на стадии химической зрелости, соответствующие разным маркам каменных углей. Для них установлены следующие пределы изменения показателя выхода летучих веществ (табл.1):

Таблица 1

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

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

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

Влияние минеральных примесей. Для оценки выхода летучих веществ из органической массы угля выход летучих веществ пересчитывают по известной формуле на горючую массу V^{daf} . При этом считается, что полученная величина отвечает выходу летучих веществ из органических компонентов угля V_o . Однако данное приравнение, т.е. $V^{daf} = V_o$, 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 из 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: $M=1,1 A^d$. 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} :

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

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 использовать в ГОСТе 25543-88, то можно получить неверную оценку марки угля.

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

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

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

$$V_{ск} = \frac{V_o}{0,01СК + C(1 - 0,01СК)},$$

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

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

Влияние степени восстановленности. С повышением степени восстановленности угля увеличивается выход летучих веществ пропорционально показателю степени восстановленности. Если учесть, что для углей Кузбасса показатель степени восстановленности колеблется в пределах

от 0,97 до 1,15 ед., то разница между выходом летучих веществ для менее и более восстановленных углей составит 2-5 %.

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

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

Спекаемость петрографических ингредиентов углей можно охарактеризовать по виду тигельных остатков следующим образом: фюзеновые вещества образуют совершенно неспекшийся коксовый остаток; витреновые вещества образуют хорошо спекшийся королек, особенно из углей средней стадии метаморфизма; экзиниты (липтиниты) всегда образуют спекшиеся, сплавленные остатки.

Минеральные компоненты и зольность углей. Горючие ископаемые содержат различные минеральные примеси, которые при термохимических 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, ванадий, барий, цирконий;

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

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

Все минеральные вещества в углях принято разделять на следующие группы:

1. глинистые минералы (иллит, монтморрилонит, каолинит);

2. сульфиды (пирит FeS_2 , марказит, мельниковит, халькопирит CuFeS_2);

3. карбонаты (кальцит, анкерит, сидерит FeCO_3 , доломит CaMgCO_3);

4. сульфаты, встречаются в углях редко (CaSO_4 , барит BaSO_4);

5. фосфаты – сложные соли типа апатита, фосфорита;

6. оксиды и гидроксиды (гепатит Fe_3O_4 , кварц SiO_2 , магнетит, лимонит и др.);

7. силикаты (циркон, ортоклаз, хлорит, биотит);

8. другие соли (галит NaCl, гипс, бишофит, кизерит и др).

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

В соответствии с происхождением минеральных примесей их классифицируют на 4 группы:

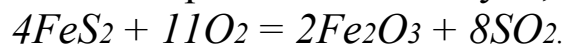
1. минеральные вещества первичных растений;
2. органоминеральные комплексы, образовавшиеся на первой стадии углеобразовательного процесса (принесенные водой и ветром);
3. минералы, отложившиеся на стадии углефикации (н-р, появившиеся за счет фильтрации через слой почвы);
4. случайные минеральные вещества,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

При сгорании органическая масса топлива превращается в CO и CO₂, а минеральные вещества претерпевают ряд сложных изменений, которые в большинстве случаев связаны с изменением массы.

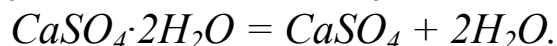
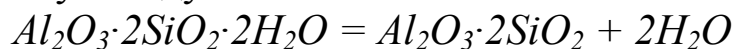
Карбонаты при нагревании выше 900 С полностью разлагаются с выделением двуокси углерода:



Пирит, нагреваемый при избытке воздуха, сгорает:

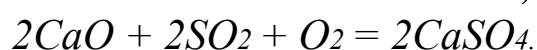
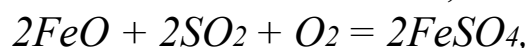
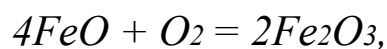


Глинистые вещества, силикаты и гипс теряют кристаллизационную воду:



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

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



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

О содержании минеральных веществ в угле судят по золе – остатке, остающемся 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 (1г) в муфельной печи при 800-825 °С. Обычно зольность аналитической пробы угля A^a пересчитывают на сухую массу A^d по формуле:

$$A^d = (A^a \cdot 100) / (100 - W^a).$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Для уменьшения содержания минеральных примесей в углях их подвергают обогащению различными методами: гравитационными, флотационными, используют масляную агломерацию, а также путем обеззоливания химическими реагентами. В результате получают угольный концентрат, промежуточный продукт и отходы, т.е. в основном минеральную часть.

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

Примерный химический состав золы углей Кузбасса разного химического возраста представлен в табл. 2.

Таблица 2

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

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

С увеличением в составе золы углей содержания кислотных оксидов кремния и алюминия возрастает и температура плавления.

Щелочные оксиды кальция, магния и железа, наоборот, уменьшают температуру плавления. То есть, чем выше соотношение

$$K_{пл} = (SiO_2 + Al_2O_3)/(FeO + Fe_2O_3 + CaO + MgO),$$

тем быстрее плавится зола.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Определение влажности углей производится прямым ксилольным методом и косвенным методом - по убыли в массе навески топлива после ее высушивания. Зольность определяется методами медленного и быстрого озоления навески угля в муфельной печи при температуре 800 ± 25 °С. Определение выхода летучих веществ заключается в нагревании навески угля без доступа воздуха при 850 ± 25 °С и оценке количества выделившихся летучих продуктов. По виду

образующегося коксового остатка, полученного при определении выхода летучих веществ, визуально определяют спекаемость угля.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ УГЛЯ ПРЯМЫМ МЕТОДОМ

4.1. Описание оборудования

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 или толуол, насыщенный раствор хлорида натрия.

4.2. Порядок работы

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

налитого раствора хлорида натрия. Отсчет производят с точностью до 0,2 мл.

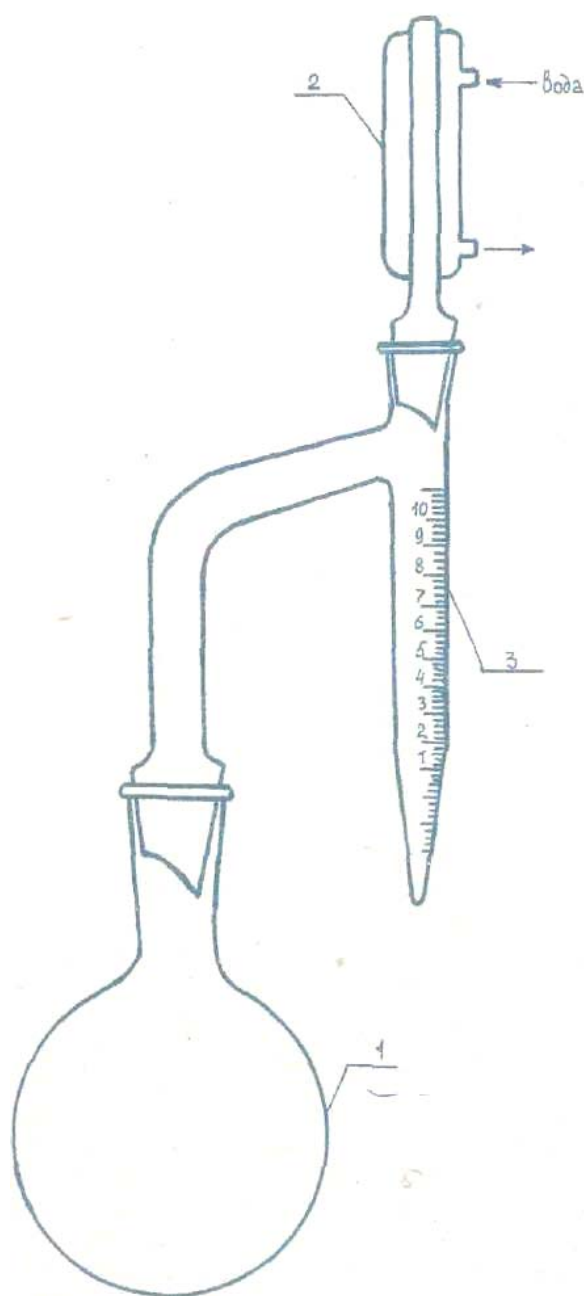


Рис. 1. Прибор Дина и Старка

4.3. Обработка результатов

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

$$W^a = (b/a) * 100,$$

где a - навеска угля, г;

b - количество воды, мл (г).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ УГЛЯ КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ

5.1. Описание оборудования

Сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, термометр с пределом изменения 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.

5.2. Порядок работы

В предварительно высушенные и взвешенные с крышкой бюксы и 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 продолжительность 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 перерасчете его анализов на сухое состояние. Поэтому, если для других видов анализа берется проба, простоявшая более 7 дней после определения её влажности, это определение следует повторить.

5.3. Обработка результатов

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

$$W^a = (a - b)/a * 100,$$

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 %.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ УГЛЕЙ МЕТОДОМ МЕДЛЕННОГО ОЗОЛЕНИЯ

6.1. Описание оборудования

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

6.2. Порядок работы

Зольность углей определяют в муфеле с устойчивой температурой нагревания 800 ± 25 °С. Озоление производится в фарфоровых лодочках размером 25x3 или 36x47 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 предварительно взвешенные лодочки отбирают навески по $1 \pm 0,1$ г на разной глубине двух-трех мест. Затем лодочки устанавливают на подставке в холодный или нагретый до температуры не более 300 °С муфель. Лодочки устанавливают так, чтобы они находились в зоне устойчивой температуры (эту зону

предварительно определяют при полном накале муфеля). Закрывают дверцу муфеля и нагревают его 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 муфеля, 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 0,001г. Тогда испытание заканчивают и для расчета принимают результаты последнего взвешивания. В случае увеличения массы зольного остатка для расчета принимают результаты предпоследнего взвешивания.

6.3. Обработка результатов

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

$$A^a = (b / a) * 100,$$

где a - навеска угля, г;

b - масса зольного остатка, г.

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

$$A^d = A * 100 / (100 - W^a),$$

где W^a - содержание влаги в испытуемой аналитической пробе, %. Вычисление зольности угля, а также пересчет результатов на сухую массу угля производят с точностью до 0,01 %. Окончательные результаты округляют до десятых долей процента.

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.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ УГЛЕЙ МЕТОДОМ БЫСТРОГО ОЗОЛЕНИЯ

7.1. Описание оборудования

При быстром озолении используется то же оборудование и материалы, что и при определении зольности методом медленного озоления (п. 6.1.)

7.2. Порядок работы

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

7.3. Обработка результатов

Расчет зольности производится по методике, описанной в п. 6.3.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

8.1. Описание оборудования

При проведении анализа используются оборудование и материалы, перечисленные в п. 6.1., только вместо лодочек используются фарфоровые тигли с притертыми крышками.

8.2. Порядок работы

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

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

Тигли на специальной подставке помещают в предварительно разогретый муфель в зону устойчивой температуры 850 ± 25 °С и закрывают дверцу муфеля. Колебания температуры в печи, контролируемые терморпарой, должны закончиться в первые три минуты. Если в последующие три минуты температура в муфеле будет выходить за пределы 850 ± 25 °С, 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);

- слабоспекшийся (при легком надавливании пальцем королек раскалывается на отдельные кусочки с характерным хрустом);
- спекшийся, несплавленный (для раскалывания королька на отдельные кусочки необходимо приложить усилие);
- спекшийся, сплавленный, неvspученный (королек представляет собой плотную лепешку с серебристым металлическим блеском поверхности);
- спекшийся, сплавленный, вспученный (с серебристым металлическим блеском поверхности, высота королька не менее 15 мм, разлом имеет ноздреватый пузырчатый вид);
- спекшийся, сплавленный, сильно вспученный (с серебристым металлическим блеском поверхности, высота королька более 15 мм. при разломе обнаруживаются значительные пустоты).

8.3. Обработка результатов

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

$$V^a = (b/a) \times 100 - W^a,$$

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:

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

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

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 %.

9. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

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

ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

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

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

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

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

10. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

Рабочий журнал должен содержать:

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

Оформленная работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

11. 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. Изменение 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. Глушенко, Н. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. - Киев: Вита школа, 1980. - 255 с.

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

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

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

5. Арцер А. С. Угли Кузбасса: Происхождение, качество, использование. Книга 2. / А. С. Арцер, С. И. Протасов.- Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т, 1999. -168 с.

6. Журналы «Химия твердого топлива» и «Кокс и химия».

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

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 твердых горючих ископаемых.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

снижение сернистости углей, используемых в коксовании, полукоксовании и других направлениях имеет большое значение.

Сера присутствует во всех твердых топливах, причем содержание ее колеблется в широких пределах: от 0,3 до 7 %, а иногда и больше. Наибольшим содержанием серы характеризуются Волжские горючие сланцы.

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

Таблица 1.

Группы углей по сернистости

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

В соответствии с приведенным выше разделением углей на группы в табл. 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. Основной показатель сернистости твердых топлив - содержание общей серы (S_t %). Этот показатель выражает суммарное содержание серы во всех ее формах, условно пересчитанное на элементарную серу.

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

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

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

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

Источником органической серы, химически связанной с угольным веществом, могут быть белки растений, реакции взаимодействия элементарной серы с углем. Органическая сера изучена недостаточно из-за отсутствия прямых методов 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 незначительна: суммарная их доля обычно не превышает 0,2 %. В составе сульфатной серы преобладают сульфат кальция и реже – сульфаты железа и магния. Повышенное содержание этой формы серы характерно для окисленных углей, в которых она образуется за счет окисления сульфидов. Элементарная сера является одним из продуктов сульфидообразования, в результате которого одна часть образовавшейся серы могла быть источником «вторичной»

органической серы, а другая – остаться в свободном состоянии в виде аморфной и кристаллической форм. Содержание этой форм серы в углях Кузбасса невелико – не более 0,03 %.

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

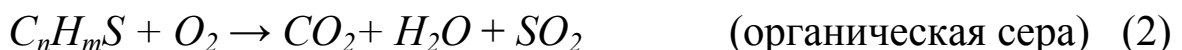
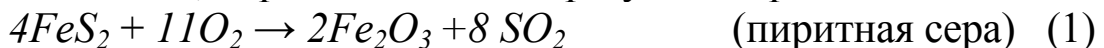
Органическая сера входит в состав макромолекул углей в виде серосодержащих фрагментов: тиофенов, тиофанов, тиоэфиров, меркаптанов.

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

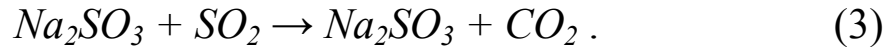
- из трех основных форм серы в каменных углях наименьшая доля принадлежит сульфатной сере (если угли не подвергались окислению);
- в углях невысокой сернистости преобладает органическая сера (чаще всего от 0,5 до 2 %);
- в высокосернистых углях доминирует пиритная сера, причем с увеличением содержания общей серы наблюдается тенденция к возрастанию содержания органической серы (иногда до 5-6 %).

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

Определение серы по методу Эшка заключается в прокаливании угля со смесью, состоящей из одной части карбоната натрия и двух частей оксида магния (смесь Эшка). Во время прокаливании угля с этой смесью образуются сернистые металлы, которые образуются в результате взаимодействия сернистого газа, образовавшегося в результате реакций



с углекислым натрием смеси Эшка:



При высокой температуре и наличии кислорода происходит дальнейшее окисление сульфитов в сульфаты натрия:

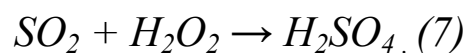


Сульфатная сера подвергается обменному взаимодействию с углекислым натрием с образованием сульфата натрия:

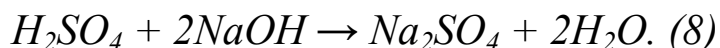


Таким образом, при прокаливании угля в смеси Эшка в присутствии кислорода сера переходит в растворимую форму в виде Na_2SO_4 . Дальнейшее количественное определение осаждением с помощью водорастворимой соли бария (например, $BaCl_2$) не представляет затруднений.

Ускоренный метод определения общей серы в углях используется при необходимости быстрой оценки ее содержания в угле и 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 осаждением их в виде сульфата бария и гравиметрическим его определением.

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

Содержание органической серы находят по разности:

$$S_{орг} = S_{об} - S_{суммарн} - S_{пир} (9)$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОБЩЕЙ СЕРЫ ПО МЕТОДУ ЭШКА

3.1. Оборудование и реактивы

Оборудование:

- муфельная печь;
 - тигли фарфоровые высотой 38-47 мм, диаметром 28-36 мм для прокаливания навески со смесью Эшка;
 - тигли фарфоровые высотой 31-35 мм, диаметром 41-45 мм для прокаливания сульфата бария;
 - стаканы термостойкие на 500 и 300 мл;
 - воронка;
 - стеклянные палочки длиной 150 мм, диаметром 3-4 мм;
 - металлические палочки длиной 70-100 мм.
- Реактивы:
- смесь Эшка;
 - кислота соляная, концентрированная (плотность 1,19);
 - 10 %-ый водный раствор $BaCl_2$
 - 3 %-ый раствор $AgNO_3$,
 - метилоранж;

- фильтры беззольные;
- бумага фильтровальная.

3.2. Порядок работы

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

Параллельно готовят холостую пробу в тигле с со смесью Эшка.

Тигли с содержимым устанавливают в холодный муфель, затем в течение 1-1,5 ч разогревают до температуры 850 ± 25 °С и прокаливают 1-1,5 ч. Содержимое тиглей после охлаждения разрыхляют палочкой, пересыпают в стаканы вместимостью 300 мл, прибавляют 100-150 мл горячей воды и смывают приставшие к стенкам тигля частички. Если в тигле или в стакане имеются несгоревшие частички угля черного цвета, всплывающие на поверхность раствора, то анализ повторяют.

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

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

Емкости с растворами и осадком выдерживают в течение 2 ч на кипящей водяной или нагретой песочной бане при температуре, близкой к кипению. Содержимое стаканов

фильтруют через плотный беззольный фильтр. Осадок сульфата бария промывают на фильтре горячей водой до полного удаления следов хлора. Для определения полноты удаления следов хлора берут в пробирку 3-5 мл фильтрата из последней порции и добавляют к нему 3-4 капли раствора нитрата серебра. Если при этом не выпадает осадок хлорида серебра, а только происходит помутнение, то промывку следует считать законченной.

Фильтры с осадком сульфата бария переносят в тигли, слегка уплотняют и затем обугливают в муфельной печи, не допуская воспламенения фильтрата. Тигли прокаливают в муфельной печи при 850 ± 25 °С в течение 30-40 мин, после чего их вынимают из муфеля, охлаждают сначала на воздухе 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Прокаливание повторяют до тех пор, пока разность в массе при двух последовательных взвешиваниях будет меньше 0,001 г, после чего вычисляют массу полученного сульфата бария a_1 .

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

3.3. Обработка результатов

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

$$S_t^a = \frac{(a_1 - a_2) \cdot 0,1373 \cdot 100}{a},$$

где a – навеска угля, г; a_1 – масса сульфата бария, полученного при анализе испытуемого угля, г; a_2 – масса сульфата бария, полученного при опыте без угля; 0,1373 – коэффициент для пересчета массы сульфата бария на массу серы.

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

$$S_d^t = S_t^a \frac{100}{100 - W^a}.$$

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

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

4.1. Оборудование и реактивы

Оборудование:

- установка, представленная на рис. 1;
- бюретка на 25 мл;
- промывалка;
- коническая колба на 300 мл;
- резиновая груша.

Реактивы:

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

4.2. Подготовка прибора

Прибор для сжигания навески угля изображен на рис.1. Промывные склянки 1-3 служат для очистки воздуха. В абсорбер 8 перед сжиганием наливают 150 мл дистиллированной воды, 5 мл пероксида водорода и 7 мл 0,05 н 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 нее термопару так, чтобы спай ее находился в середине печи.

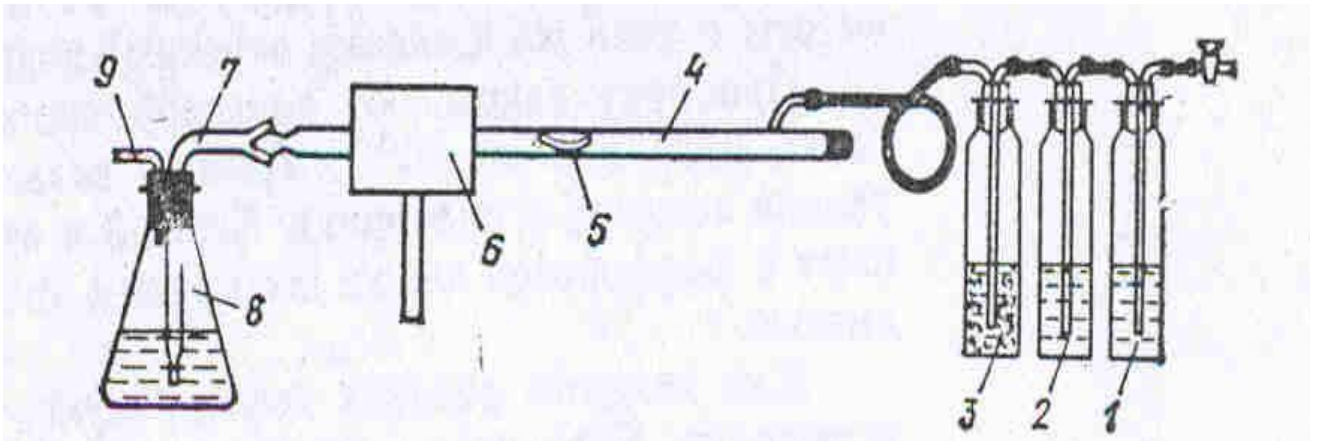


Рис. 1 Схема прибора для определения серы методом сжигания в трубке: 1 – склянка с раствором KMnO_4 ; 2 – склянка с 40 %-ным раствором NaOH ; 3 – склянка с ватой; 4 – кварцевая трубка; 5 – лодочка для навески; 6 – электропечь; 7 – соединительное кварцевое колено; 8 – абсорбер; 9 – трубка к вакуум-насосу.

4.3. Порядок работы

Отбирают навеску анализируемого топлива в количестве 0,5 г в стандартную лодочку с точностью до 0,0002 г. Навеска должна быть равномерно распределена по всему дну лодочки. Затем осторожно засыпают навеску угля промытым и прокаленным при 900-950 °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 900 °С, начинают сжигание, постепенно продвигая лодочку в 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-зеленую. Аналогичным образом проводят опыт без навески топлива.

4.4. Обработка результатов

Массовую долю серы X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = (V - V_1) \cdot 0,0008 \cdot 100 / G,$$

где V и V_1 – объем точно 0,05 н 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. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

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

При выполнении лабораторной работы применяется электрооборудование (муфельная печь, трубчатая электропечь, автотрансформатор, воздуходувка и т.д.), которое вызывает опасность поражения электрическим током, а также используются концентрированные кислоты (соляная, азотная) и пероксид водорода, которые могут вызвать химические ожоги различной тяжести. Поэтому перед включением установки необходимо убедиться в исправности электрооборудования, наличии заземления, целостности и исправности вилок, розеток, переключателей и т.д. При обнаружении какой-либо неисправности необходимо прекратить работу и сообщить об этом преподавателю.

Запрещается оставлять без присмотра работающие установки и включенные электронагревательные приборы.

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

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

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

7. 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.
5. Способы обессеривания углей и кокса.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушенко, Н. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / Н. М. Глущенко. - Киев: Вита школа, 1980. - 255 с.
2. Аронов, С. Г. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко. - Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. - 371 с.
3. Камнева, А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых: учеб. для вузов./ А. И. Камнева, В. В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 287с.
4. Гюльмалиев А. М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей. / А. М. Гюльмалиев. – М., 2007. – 149с.

5. Арцер А. С. Угли Кузбасса: Происхождение, качество, использование. Книга 2. / А. С. Арцер, С. И. Протасов.- Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т, 1999.-168с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Конденсирующиеся компоненты образуют конденсат – жидкую фазу (смола, надсмольная вода). При отстаивании

происходит разделение жидкой фазы. Отстоянная смола оседает на дно, её плотность равна 1,12-1,4 г/см³. Смолу затем подвергают разгонке, при этом получают масла и пек.

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

Фракция с интервалом кипения 290-335 °С содержит производные фенолов, окисленные вещества C₇-C₁₁ (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры).

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

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

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

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

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

Пек – представляет собой самопроизвольно образующийся новолак (новолачную смолу). Дело в том, что в продуктах пиролиза древесины есть фенолы и альдегиды, которые в процессе высокотемпературной перегонки взаимодействуют с

образованием новолачных смол. Пек является хорошим закрепителем формовочных смесей.

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

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

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

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

3. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Оборудование: сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, муфельная печь с электрическим обогревом и терморегулятором, аналитические весы,

алюминиевые бюксы, эксикатор, фарфоровые тигли с притертыми крышками, щипцы тигельные.

Материалы: образцы измельченной древесины.

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ

4.1. Сушка древесины и определение ее влажности

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

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

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

4.2. Пиролиз древесины

Схема установки для пиролиза древесины представлена на рис. 1.

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

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

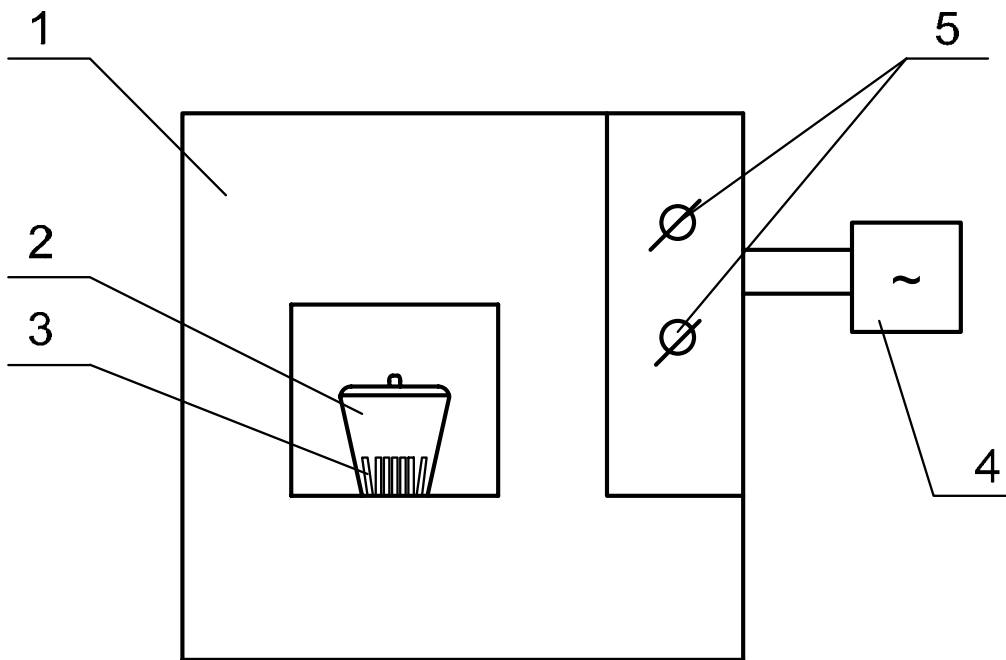


Рис. 1. Установка пиролиза древесины:

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

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

$$B = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100,$$

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

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

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

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

3. Работать с незаземленным оборудованием.

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

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

– работать аккуратно, соблюдать чистоту;

– бережно обращаться с химической посудой и оборудованием;

– выполнять работу в описанной последовательности.

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет должен содержать:

– краткое изложение теоретических основ применяемых методов исследования;

– этапы работы и условия их выполнения;

– перечень применяемого в работе оборудования и материалов;

– запись результатов промежуточных и конечных измерений;

– промежуточные и конечные расчеты.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются особенности древесины как твердого топлива?
2. Какова технологическая схема пиролиза древесины?
3. Какие продукты получаются в результате пиролиза древесины? Какова их область применения?
4. Каков состав газа, образующегося при пиролизе древесины? Где этот газ применяется?
5. Какими физическими и химическими свойствами обладает древесный уголь?
6. Какова область применения древесного угля?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ КОКСА

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Высокотемпературный кокс представляет собой остаток, который получается при коксовании угольной шихты в коксовых печах при температуре 950-1100 °С. Свойства, которыми должен

обладать кокс, изменяются в зависимости от области его применения.

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

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

1) обеспечивает потребное для ведения доменного процесса количество тепла;

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

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

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

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

Все свойства кокса можно условно разбить на три группы:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

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

Реактивы: этиловый спирт или мыльный раствор.

4. ЭТАПЫ РАБОТЫ

4.1. Определение действительной плотности кокса

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

Около 2 г высушенной пробы измельченного кокса из бюкса с помощью воронки переводится во взвешенный сухой и чистый пикнометр. Пикнометр с коксом взвешивается и определяется величина массы. Пикнометр наполняется на 1/3 объема спиртом, перемешивается навеска тонкой проволокой, тщательно смывая частички кокса спиртом в пикнометр. Затем пикнометр закрывается пробкой и помещается с открытой пробкой на капилляре в водяную баню. Пикнометр нагревается в водяной бане в течение 5 мин после начала кипения спирта, следя за тем, чтобы не было выбросов спирта и навески. После удаления воздуха пикнометр охлаждается в сосуде с холодной водой, в него доливается спирт до уровня пробки, а затем пикнометр помещается в термостат. Вытеснение пузырьков воздуха из пикнометра производится легким нагревом содержимого пикнометра в горячей водяной бане.

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

Действительная плотность кокса (ρ_c) в г/см³ вычисляется

по формуле

$$\rho_c = \frac{m_2 \rho_1}{V \rho_1 - (m_3 - m_4)}, \quad (1)$$

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

m_4 – масса пикнометра с коксом, г; V – вместимость пикнометра

(водное число), см³.

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

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

$$\rho_c = \frac{m \rho_p}{m_1 - (m_2 - m)}, \quad (2)$$

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

Масса сухого кокса рассчитывается по формуле

$$m = \frac{m_3(100 - W^a)}{100}, \quad (3)$$

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

4.2. Определение кажущейся плотности кокса

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

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

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

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

Кажущаяся плотность кокса (ρ_K) в г/см³ вычисляется по формуле

$$\rho_K = \frac{m}{V}, \quad (4)$$

где m – масса сухой пробы кокса, г; V – объем пробы кокса,

равный объему вытесненной воды, см³.

4.3. Определение пористости кокса

Общая пористость кокса (Π) вычисляется по формуле

$$\Pi = \frac{\rho_c - \rho_K}{\rho_c} 100\%, \quad (5)$$

где ρ_c – действительная плотность кокса, г/см³; ρ_K – кажущаяся плотность кокса, г/см³.

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

Кажущаяся пористость (P_k) вычисляется по формуле

$$P_k = \frac{m_1 - m}{V} 100\%, \quad (6)$$

где m – масса сухой пробы кокса, г; m_1 – масса кусков кокса,

пропитанных водой, г; V – объем пробы кокса, равный

объему вытесненной воды, см^3 .

5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Результаты лабораторной работы оформляются в виде типового отчета. Отчет должен содержать:

- название работы, дату выполнения;
- краткое изложение теоретических положений;
- список оборудования и реактивов, используемых в данной лабораторной работе;
- методику проведения экспериментов;
- четкую запись результатов промежуточных и конечных

измерений;

- промежуточные и конечные расчеты;
- анализ полученных результатов, выводы.

6. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Студенты допускаются к работе после изучения инструкции по технике безопасности и росписи в журнале регистрации инструктажа.

При выполнении лабораторной работы студенты обязаны:

- работать в халатах;
- соблюдать чистоту, работать аккуратно;
- строго соблюдать инструкции по работе со стеклянной посудой;
- беречь посуду, реактивы и оборудование.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

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

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

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

Термическое разложение угольного вещества является сложным физико-химическим процессом, при котором протекает

ряд последовательных и параллельных реакций с различными энергиями активации.

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

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

На процесс термической переработки твердых топлив оказывают влияние следующие факторы: 1) природа топлива; 2) температура процесса; 3) скорость нагрева частиц топлива; 4) размер частиц топлива; 5) давление.

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

Влияние температуры на динамику разложения твердого топлива. С увеличением температуры полукоксования наблюдается больший выход парогазовых продуктов

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

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

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

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

непредельных соединений уменьшается, в смоле уменьшается количество легких фракций, а количество карбоидов и асфальтенов увеличивается.

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

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

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

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

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

Подсмольная вода. Подсмольная вода – вода, образовавшаяся в результате сушки топлива, и пирогенетическая вода (результат разложения кислородосодержащих соединений). Имеет кислую или нейтральную реакцию. Удельный вес ее немногим больше единицы. Вода имеет резко выраженный запах сероводорода. Из подсмольной воды могут быть выделены ценные химические вещества, такие как фенолы и другие.

Газ полукоксования. Полукоксовый газ обладает высокой теплотой сгорания (7000-8000 ккал/м³). Плотность газа составляет 1-1,2 кг/м³; выход газа – 10-12 %. Полукоксовый газ содержит большое количество метана и его гомологов, непредельные углеводороды, СО, незначительное количество водорода. После очистки от смолы и СО полукоксовый газ может использоваться как сырьё для синтез-газа или как высокоэнергетическое топливо.

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

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

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

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

3. Предотвращается возможность чрезмерного перегрева отдельных частиц топлива, так как температура нагрева не может

быть выше температуры газа-теплоносителя. В печах с внешним обогревом слой топлива нагревается неравномерно. У стенок печи топливо нагревается до более высоких температур, чем в центре загрузки.

4. В связи с разбавлением газообразных продуктов полукоксования газом-теплоносителем и тем самым уменьшением их парциального давления ускоряется процесс удаления парогазовой смеси из области высоких температур. Быстрое удаление парогазовых продуктов из зоны высоких температур предохраняет их от вторичного разложения. Поэтому в печах с внутренним обогревом, как правило, выход смолы больше, чем в печах с внешним обогревом.

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

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

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3.1. Описание установки полукоксования

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

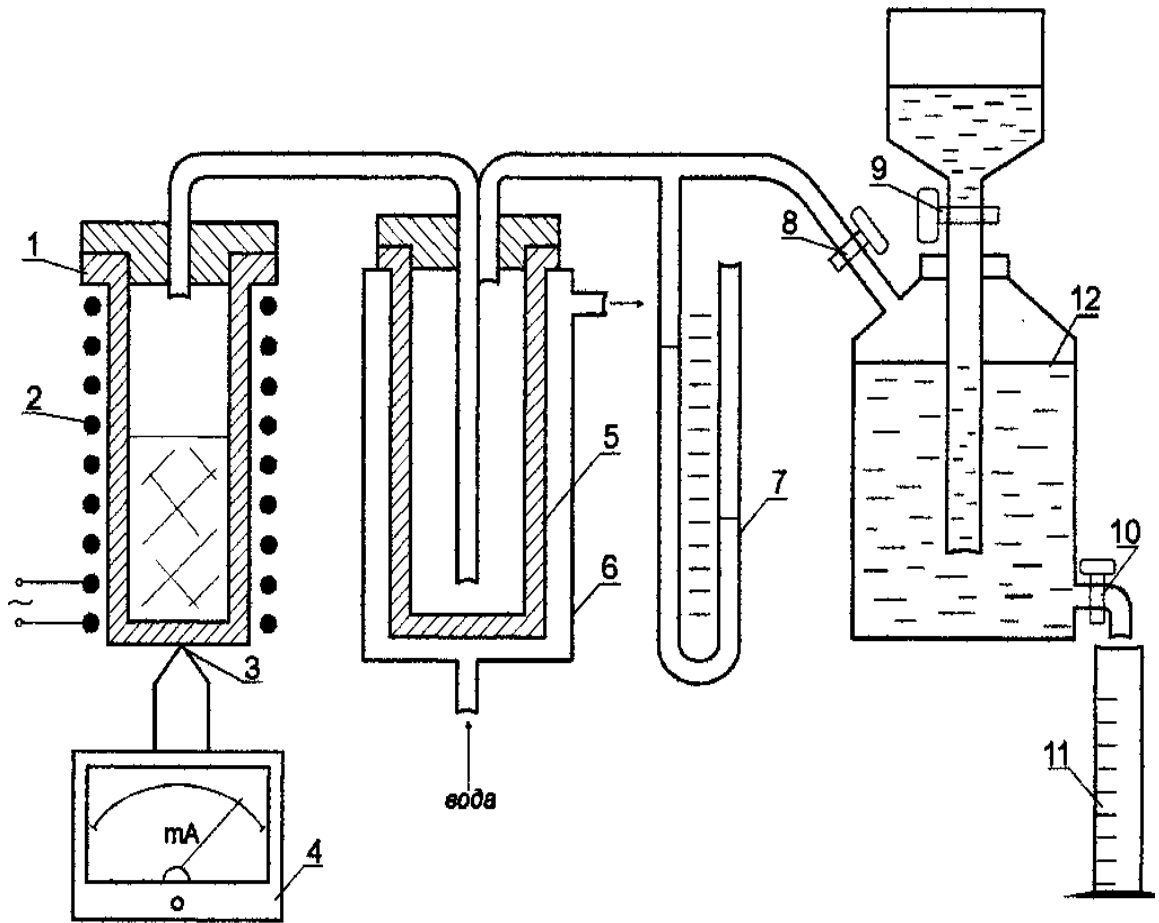


Рис. 1. Схема установки полукоксования: 1 – реторта; 2 – печь; 3 – термопара; 4 – милливольтметр; 5 – приемник-конденсатор для смолы и воды; 6 – водяная рубашка; 7 – манометр; 8 – трехходовой кран; 9, 10 – краны на газометре; 11 – мерный цилиндр; 12 – газометр

3.2. Порядок сборки установки полукоксования

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

Таблица 1

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

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

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

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

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

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

3.3. Проведение испытаний

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

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

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

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

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

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

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

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

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

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

Масса газа – разница между навеской и привесом приёмника конденсата.

Результаты заносятся в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс полукоксования

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

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

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

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

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

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

3. Работать с незаземленным оборудованием.

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет должен содержать:

- краткое изложение теоретических основ применяемых методов исследования;
- этапы работы и условия их выполнения;
- перечень применяемого в работе оборудования, посуды, реактивов и их особенности;
- запись результатов промежуточных и конечных измерений;
- относительную ошибку и невязку материального баланса;
- промежуточные и конечные расчеты.

Оформленная работа должна быть подписана студентом и преподавателем.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются отличительные особенности процесса полукоксования от коксования твердых горючих ископаемых?

2. Какие виды твердых горючих ископаемых можно использовать для процесса полукоксования?

3. Какие физико-химические процессы протекают при полукоксовании твердых горючих ископаемых?

4. Какие факторы и какое влияние оказывают на процесс полукоксования?

5. Какие существуют промышленные методы полукоксования? Дайте им сравнительную характеристику.

6. Какие продукты образуются в процессе полукоксования твердых горючих ископаемых и какова область их применения?

8. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.

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

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

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

2.1. Состав и выход продуктов коксования угля

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

При нагревании угольной шихты в коксовых печах без доступа воздуха под влиянием повышенной температуры происходит ряд физических и химических превращений угольного вещества. Сначала испаряется влага шихты, затем уголь сначала размягчается и плавится, а при более высокой температуре снова затвердевает; при этом происходит разложение вещества угля с выделением из него паров и газов – первичных продуктов разложения. Выделившиеся на этой стадии коксования первичные продукты, подвергаясь действию высоких температур, претерпевают ряд превращений, в результате которых образуются новые вещества – вторичные продукты разложения. Последние являются типичными для процесса коксования, в то время как первые характерны для процесса полукоксования.

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

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

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

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

Колебания в составе и количестве коксового газа определяются: 1) различием в качестве и составе шихты; 2) температурным режимом коксования; 3) состоянием кладки печей (плотностью швов) и гидравлическим режимом (распределением давлений в отопительной системе и в камере коксования); 4) полнотой загрузки камер коксования шихтой.

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

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

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

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

сырого бензола зависит в значительной степени от условий процесса коксования.

2.2. Улавливание и переработка химических продуктов коксования

Улавливание и переработка химических продуктов коксования включает в себя:

1. Первичное охлаждение коксового газа в газосборниках

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

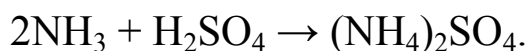
2. Улавливание аммиака из газа

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

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

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

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



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

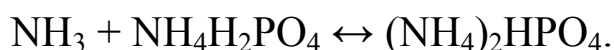
При сатураторном методе сульфат аммония из аммиака коксового газа получают в аппаратах, называемых сатураторами. В сатураторах коксовый газ барботирует сквозь слой серной кислоты. Аммиак при этом вступает в реакцию с кислотой и образует в качестве продукта нейтрализации соль – сульфат аммония.

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

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

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

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



При температуре около 40-45 °С раствором моноаммонийфосфата (МАФ) из коксового газа в абсорбере селективно абсорбируется аммиак с образованием диаммонийфосфата (ДАФ). При температуре раствора выше 140 °С в регенераторе ДАФ гидролизуются, выделяя аммиак, который отгоняется в пароаммиачную смесь посредством водяного пара. Аммиак, десорбируемый из раствора в регенераторе, сжигается в реакторе циклонного типа. Тепло продуктов сжигания утилизируется в котле-утилизаторе с получением пара среднего давления.[5]

3. Получение сырого бензола

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

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

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

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

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

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

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

4. Очистка коксового газа от нафталина

Содержание нафталина в газе при выходе из печей колеблется обычно в пределах 5-9 г/м³. Выход нафталина зависит главным образом от температуры коксования и особенно от температуры подсводового пространства. Основная часть нафталина выделяется из газа одновременно со смолой в первичных газовых холодильниках. Смола, конденсируясь, растворяет в себе нафталин. Чем ниже температура охлаждения газа, тем больше нафталина растворяется в смоле и тем меньше остается его в газе. В бензольных скрубберах часть нафталина переходит в поглотительное масло.

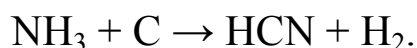
Очистка газа от нафталина производится в специальных скрубберах путем промывки его маслами, являющимися хорошими растворителями нафталина. В качестве растворителей наибольшее распространение нашли соляровое масло и газойль.

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

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

5. Очистка коксового газа от цианистого водорода

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



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

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

Сухая очистка газа от цианистого водорода болотной рудой – наиболее простой метод и осуществляется попутно с поглощением сероводорода. Степень извлечения цианистого водорода болотной рудой достаточно высока (85-95 %). В результате некоторых реакций цианистый водород оказывается связанным в болотной руде в виде Fe(CN)₂ и главным образом в виде Fe₇(CN)₁₈, однако эти соединения не выделяются из поглотительной массы и полностью теряются.

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

6. Очистка коксового газа от сероводорода

При коксовании угольных шихт сероводород (H₂S) образуется в результате высокотемпературных превращении сернистых соединений и их взаимодействия с другими продуктами пирогенетического разложения угля. Примерно до 30-40 % серы, содержащейся в угле переходит в газовую серу, главным образом в сероводород.

Очистка коксового газа от сероводорода обуславливается целесообразностью его использования для получения элементарной и коллоидной серы, серной кислоты и спецификой

применения коксового газа (как дутье в металлургии, при химической переработке газа и др.).

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

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

1) Методы, основанные на получении концентрированного газообразного сероводорода с последующим окислением его в серу или серную кислоту. В основе этих методов лежат обратимые круговые сорбционные процессы поглощения сероводорода из газа циркулирующим в круговом потоке поглотителем и выделения этого сероводорода из поглотителя при изменении условий. Освобожденный от сероводорода поглотитель вновь идет на промывку газа.

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

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

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

Большая экономичность мокрых методов очистки газа от сероводорода обусловлена непрерывностью этих процессов, компактностью установок, малым сопротивлением

улавливающей аппаратуры проходу газа, легкостью утилизации регенерированной серы и одновременной очисткой газа от цианистого водорода.

3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка для определения выхода химических продуктов коксования (рис. 1) состоит из: трубчатых электрических пятисекционной или односекционной печи коксования 1; трубчатой электрической печи пиролиза 2; насадки 3 длиной 120-130 мм, состоящей из четырех рядов фарфоровых бусинок диаметром 6-7 мм и длиной 10-12 мм, нанизанных на нихромовую проволоку диаметром 1-1,5 мм; одноточечных и пятиточечного хромель-алюмелевых термопреобразователей 4; трубчатой электрической печи для ватного фильтра с терморегулятором 5, обеспечивающей постоянную температуру нагрева (105 ± 5) °С; термометра 6; водяных манометров 7; хлоркальциевых трубок 8; поглотительной склянки для двуокиси углерода и сероводорода 9; поглотительной склянки для непредельных углеводородов 10; трубок с активированным углем 11; газометра 12 вместимостью 10-20 дм³; мерного цилиндра 13; поглотительной склянки для аммиака 14; фильтра для улавливания смолы 15; кварцевой вставки 16 длиной 70 мм, внешним диаметром, обеспечивающим соединение на шлифе, длиной 40-45 мм с реакционной трубкой. Один конец вставки оттянут для соединения с поглотительной аппаратурой; реакционной кварцевой трубки 17 длиной 570 мм для пятисекционной или 500 мм для односекционной печи и внутренним диаметром 20 мм. Один конец трубки запаян, на другом конце имеется шлиф для соединения с кварцевой вставкой.

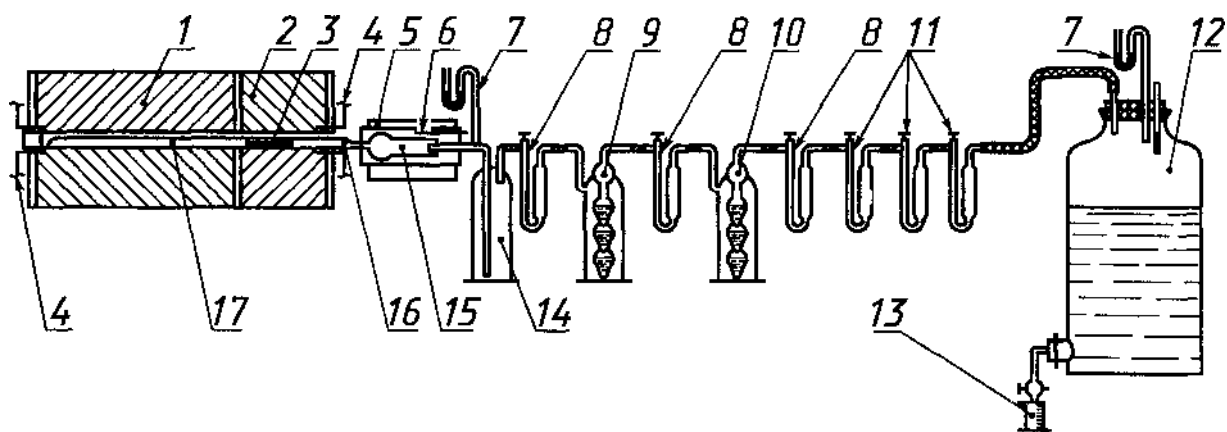


Рис. 1. Установка для определения выхода химических продуктов коксования

4. РЕАКТИВЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

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

Реактивы: кислота, раствор молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм³ и разбавленная 1:3 и 1:9; кислота соляная, разбавленная 1:1; гидроксид натрия, растворы молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм³ и 300 г/дм³; натрий углекислый безводный; калий йодистый, свежеприготовленный раствор концентрации 100 г/дм³; калий двуххромовокислый, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³; натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия), раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³; йод, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³; метиловый оранжевый; крахмал растворимый 1 %-ный свежеприготовленный раствор; уголь активированный; кальций хлористый плавленный; натрий хлористый, насыщенный раствор; вода дистиллированная; эфир петролейный, фракция, кипящая до 50 °С.

5. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

5.1. Подготовка поглотительной аппаратуры

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

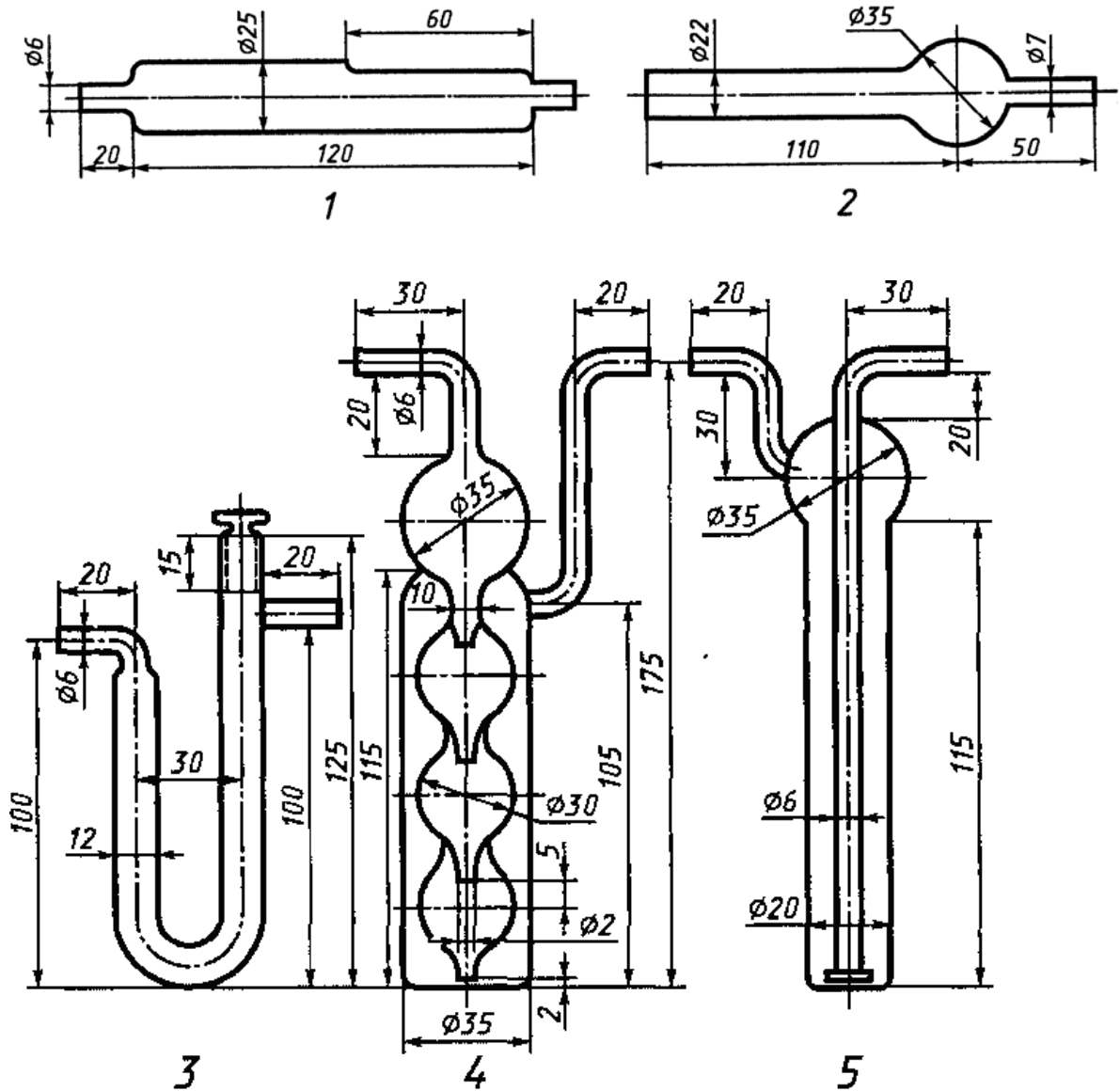


Рис. 2. Поглотительная аппаратура

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

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

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

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

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

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

Поглотительные склянки с растворами должны быть также закрыты.

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

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

5.2. Загрузка кварцевой трубки при проведении испытания

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

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

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

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

5.3 Сборка установки и проверка ее на герметичность

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

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

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

входа газа закрывают пробкой. При этом зажимы на трубке, отводящей воду из газометра, и на манометре должны быть закрыты, а зажим на трубке, подводящей газ к газометру, должен быть открыт.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

В холодную печь коксования через печь для ватного фильтра и печь пиролиза, предварительно нагретых соответственно до (105 ± 5) °С и (790 ± 10) °С, вводят реакционную трубку с кварцевой вставкой и присоединенным к ней фильтром для улавливания смолы.

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

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

После нагрева последней пятой секции печи коксования до (890 ± 10) °С во всех секциях выдерживают температуру (890 ± 10) °С, а в печи пиролиза (790 ± 10) °С в течение 20 мин, после чего опыт заканчивают и выключают обогрев печей.

Температура секций печи коксования (890 ± 10) °С и печи пиролиза (790 ± 10) °С поддерживается автоматически при помощи регулирующих милливольтметров и контактного реле с ртутными переключателями.

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

К концу опыта в газометре уравнивают давление с атмосферным, что достигается регулированием оттока воды из газометра, после чего закрывают зажимы на шланге, отводящем воду из газометра, манометре и шланге, соединяющем поглотительную систему с газометром, определяют объем выделившегося газа по объему раствора, вытекшего из газометра, и записывают барометрическое давление.

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

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

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

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Выход кокса

Выход кокса определяют по массе коксового остатка в кварцевой трубке.

Выход кокса (X) в процентах вычисляют по формуле:

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

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

7.2. Выход смолы

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

Выход легких смоляных погонов определяют следующим образом: поглотительный раствор для аммиака из поглотительной склянки переводят в делительную воронку вместимостью 25 см³, а поглотительную склянку тщательно промывают небольшими порциями (по 1,5-2 см³) петролейного эфира. Промывание производят 2-3 раза до полного растворения смоляных продуктов, переводят эфир в ту же делительную воронку и перемешивают взбалтыванием с поглотительным раствором. Поглотительный раствор из делительной воронки осторожно декантируют в коническую колбу вместимостью 250 см³ и сохраняют для дальнейшего определения аммиака. Поглотительную склянку промывают до нейтральной реакции небольшими порциями дистиллированной воды, промывая этой же водой и эфирные вытяжки в делительной воронке.

Промывные воды переводят в ту же колбу с поглотительным раствором. Эфирные вытяжки переводят в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 25 см³. Петролейный эфир отгоняют из колбы под вакуумом (водоструйный насос) при охлаждении колбы льдом, пропуская через нее осушенный воздух. Для этой цели служит прибор, изображенный на рис. 3, где 1 - трубка с хлористым кальцием, 2 – колба с эфирной вытяжкой, 3 – водяная баня, 4 – колба Бунзена. После отгонки эфира колбу тщательно вытирают снаружи и взвешивают.

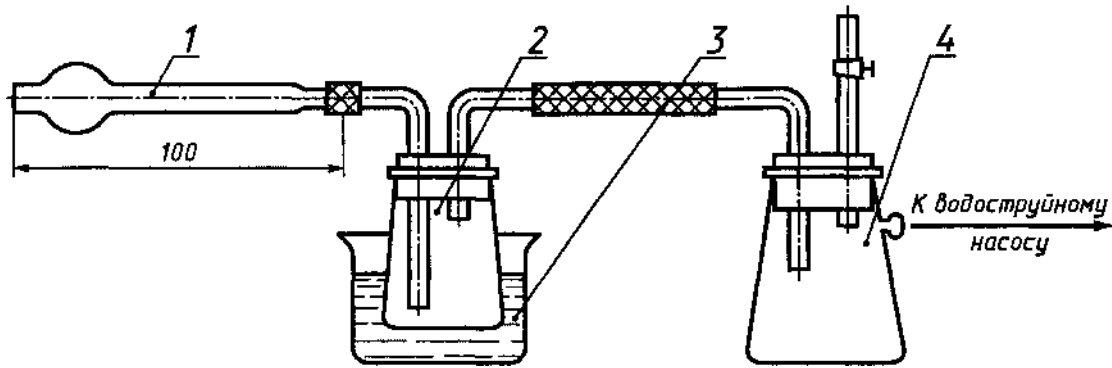


Рис. 3. Прибор для отгонки петролейного эфира.

Выход смолы (X_1) в процентах вычисляют по формуле:

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

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

7.3. Выход аммиака

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

Выход аммиака (X_2) в процентах вычисляют по формуле:

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

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

7.4. Выход общей влаги

Выход общей влаги определяют по разности между увеличением массы поглотителя для аммиака и трубки с

хлористым кальцием, помещаемой за ним во время опыта, и массой аммиака и смоляных погонцов, извлеченных эфиром.

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

$$X_3 = \frac{[m_3 - (m_2 + m_1)] \cdot 100}{m},$$

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

7.5. Выход пирогенетической воды

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

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

$$X_4 = X_3 - W^a,$$

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

7.6. Выход сероводорода

Выход сероводорода определяют следующим образом. Щелочной раствор из поглотительной склянки переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, а поглотительную склянку промывают два раза дистиллированной водой. Промывные воды сливают в ту же мерную колбу, доводят уровень раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем в коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 50 см³ дистиллированной воды, 25 см³ испытуемого раствора и вводят для подкисления раствора разбавленную 1:1 соляную кислоту, количество которой устанавливают заранее (в отдельную порцию - 25 см³ испытуемого раствора добавляют 50 см³ дистиллированной воды, вводят метиловый оранжевый, титруют до нейтральной реакции, разбавленной 1:1 соляной кислотой и

дают в избыток 2-4 капли той же кислоты). Из бюретки приливают 10-30 см³ раствора йода концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ (в зависимости от содержания серы в угле). Избыток йода, не вступивший в реакцию с сероводородом, титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ в присутствии крахмала, который вводят под конец титрования.

Выход сероводорода (X_5) в процентах вычисляют по формуле:

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

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

7.7. Выход диоксида углерода

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

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

$$X_6 = \frac{m_1 \cdot 100}{m} - X_5,$$

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

7.8. Выход сырого бензола

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

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

$$X_8 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

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

7.9. Выход выделившегося в условиях опыта газа

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

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

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

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

7.10. Общий выхода газа

Для вычисления общего выхода газа предварительно производят расчет выхода сероводорода (X_{10}), диоксида углерода (X_{11}) и непредельных углеводородов (X_{12}) в м³/г по следующим формулам:

$$X_{10} = \frac{X_5 \cdot 10}{p_1}; \quad X_{11} = \frac{X_6 \cdot 10}{p_2}; \quad X_{12} = \frac{X_7 \cdot 10}{p_3},$$

где X_5 , X_6 , X_7 – выход соответственно сероводорода (п. 7.6), диоксида углерода (п. 7.7) и непредельных углеводородов (п. 7.8),

%; p_1, p_2, p_3 – масса 1 м³ соответственно сероводорода, диоксида углерода и непредельных углеводородов, кг/м³.

7.11. Общий выход газа при нормальных условиях

Общий выход газа при нормальных условиях (X_{13}) в м³/т вычисляют по формуле:

$$X_{13} = X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12},$$

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

7.12. Пересчет выхода продуктов коксования на сухую массу

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

$$B^c = \frac{B^a \cdot 100}{100 - W^a},$$

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

8. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

В процессе выполнения лабораторной работы запрещается:

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

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

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

9. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

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

Отчет должен содержать:

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

10. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

углеводородов из коксового газа?

7. Какие существуют методы улавливания сероводорода из коксового газа?

8. Какие существуют сорта кокса?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбович Р. Е., Яковлева Е. И., Филатов А. Б. Технология коксохимического производства – М.: «Металлургия», 1982 г. – 359 с.

2. Коляндра Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования – М.: «Металлургиздат», 1953 г. – 415 с.

3. Справочник коксохимика в 6 томах. Том III. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Под ред. А. К. Шелкова – М.: «Металлургия», 1966 г. – 391 с.

4. Химические вещества из угля. Пер. с нем. Под ред. И. В. Калечица – М.: «Химия», 1980 г. – 616 с.

5. ФГУП ВУХИН. Современные технологии в области переработки – химических продуктов коксования – Екатеринбург, 2010 г. – 47 с.

6. ГОСТ 18635-73 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

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

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

Домашние задания ДЗ посвящены подготовке студентов к текущему контролю знаний ТК после 4, 8, и 12 недель. Текущий контроль проводится в виде письменного опроса Т. Подготовка домашнего задания проверяется при проверке отчетов к лабораторным работам.

Д31: Самостоятельное изучение вопросов: методы оценки спекающих свойств каменных углей.

Д32: Самостоятельное изучение вопросов: петрография углей и ее применение для оценки спекающих свойств каменных углей.

Д33: Самостоятельное изучение вопросов: ГОСТы 10089-89, 50921-96, ИСО 18894.

ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ

Подготовка к лабораторной работе и оформление отчета $L_{3п}$ производится для проведения текущего контроля знаний ТК по выполненной лабораторной работе после 4, 8, и 12 недель. Текущий контроль проводится в виде устной защиты лабораторной работы. Студенты готовятся к устной защите по литературным источникам и лекциям.

Письменный опрос

Для текущего контроля знаний студентов ТК в виде письменного опроса Т разработаны контрольные вопросы.

Текущий опрос T_1

1. Процесс термического превращения органической массы ископаемых углей.
2. Основы теории спекания углей.
3. Формирование структуры и свойств твердых остатков.
4. Прочность кокса.
5. Припек (пироуглерод).
6. Описание напряженного состояния тела кокса и процесса формирования его структуры.

Текущий опрос T_2

1. Подготовка углей к коксованию.

2. Влияние генетических параметров на эффективность коксования.
3. Влияние технологических параметров на эффективность коксования.
4. Реакционная способность кокса.

Текущий опрос T₃

1. Специальные сорта кокса.
2. Механические свойства кокса.
3. Комплексное энергохимическое использование твердого топлива.

Отчет по лабораторной работе

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

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. Назначение термической переработки углей.
2. Основные стадии термической деструкции твердого топлива.
3. Первичные представления о кинетике термической деструкции.
4. Теории спекания углей.
5. В чем кроется причина отсутствия спекаемости у низко- и высокометаморфизованных углей?
6. Охарактеризуйте область применения метода Сапожникова, Базилевич для оценки спекаемости углей.
7. Какие недостатки имеют методы Сапожникова, Базилевич?
8. В каких случаях рекомендуется использовать метод Рога?
9. Какова связь между толщиной пластического слоя и IR?

10. Применение метода определения индекса свободного вспучивания. Его взаимосвязь с другими показателями спекаемости.

11. Дилатометрия углей. Возможности и сущность методов.

12. Каким образом первично оценивается спекаемость углей?

13. Структурные характеристики кокса.

14. Классификация коксов.

15. Пористость коксов и способы ее оценки.