

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра химических технологий и переработки энергоносителей

## **ПРИРОДНЫЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ**

*Методические указания к лабораторным работам для студентов  
бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ**  
2020

УДК 662.99:669.013

**ПРИРОДНЫЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ:** Методические указания к лабораторным работам /Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *М.Ю. Назаренко, С.Н. Салтыкова*, СПб, 2020, 76 с.

В методических указаниях дисциплины «Природные энергоносители» изложены цели и задачи дисциплины, даны краткие теоретические сведения по физико-химическим свойствам природных энергоносителей, методикам их анализа, а также процессам окомкования, брикетирования, полукоксования и коксования твердых природных энергоносителей.

Предназначен для студентов бакалавриата направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Оно также будет полезным для студентов других специальностей.

Научный редактор: зав. кафедрой ХТПЭ проф. *Н.К Кондрашева*

Рецензент: д.т.н., проф. *Б.А. Дмитриевский*, директор по научной работе НПО «Минерал», Санкт-Петербург

© Санкт-Петербургский  
горный университет, 2020

## **ВВЕДЕНИЕ**

Методические указания по курсу «Природные энергоносители» предназначены для выполнения лабораторных работ студентами бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Цель дисциплины:

- знакомство с основами технологии по переработке природных энергоносителей;
- изучение теории процессов, проходящих при переработке угля, газа и нефти;
- приобретение необходимых знаний для решения вопросов, связанных с переработкой природных энергоносителей;

Основные задачи дисциплины:

- овладение методами исследования физико – химических и теплофизических свойств материалов и расчета энергетических характеристик материала;
- формирование навыков: по определению состава и свойств веществ и материалов; по проведению экспериментов по заданной методике; по составлению отчетов по выполненному заданию; по оценке влияния промышленного производства на состояние окружающей среды; по расчету основных реакций и процессов, происходящих при переработке природных энергоносителей.

В данных методических указаниях для дисциплины «Природные энергоносители» рассматриваются такие темы, как изучение физико-химических характеристик природных энергоносителей – истинной и кажущейся плотности, пористости, влажности, зольности и выхода летучих веществ; процессы окомкования и брикетирования твердого углеводородного сырья, процессы полуоксования и коксования.

# **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ**

**Цель работы:** получение навыков определения влажности твердых природных энергоносителей – бурых и каменных углей, горючих сланцев, антрацита.

### **1. Теоретические сведения**

К твердым природным энергоносителям относятся торф, бурые и каменные угли, горючие сланцы и антрацит.

**Торф** встречается в виде залежей во многих районах средней и северной полосы нашей страны. Торф относится к местным видам топлива. Он является продуктом разложения растительности во влажных условиях без доступа воздуха. По своему составу и многим техническим свойствам торф мало отличается от древесины: так в его горючей массе содержится немного больше углерода и меньше кислорода, что объясняется большей степенью его разложения – обуглероживания. Торф также почти не содержит серы, имеет высокую влажность и небольшую теплоту сгорания. Низшая рабочая удельная теплота сгорания фрезерного торфа с влажностью (45÷55) % составляет 8,5 МДж/кг. Зольность торфа ввиду засорения массы механическими примесями болотных вод выше зольности дров и составляет (5÷15) %. Содержание летучих веществ в торфе меньше, чем в древесине вследствие большей степени разложения растительного вещества.

Торф в сухом состоянии быстро загорается и горит длинным пламенем. В зависимости от способов добычи торф получают в виде кусков при машинно – формовочном и гидравлическом способах или в виде крошки при фрезерном. Более экономичным и распространенным способом является фрезерный способ добычи торфа. При хранении на складах торф, особенно фрезерный, подвержен самовозгоранию.

В настоящее время широкое распространение получили торфяные брикеты, имеющие небольшую влажность (около 20 %) и более высокую удельную теплоту сгорания. Кроме того, они не

самовозгораются. Следующей за торфом стадией разложения растительного вещества является образование ископаемых углей. Так как процесс обуглероживания растительного вещества протекал не скачкообразно, а постепенно, то ископаемые угли характеризуются разной степенью разложения и в зависимости от этого бывают бурые угли, каменные угли и антрациты.

**Бурые угли** относят к самым молодым углям. Их цвет меняется от бурого до черного, они лишены блеска, имеют пористую структуру, небольшую механическую прочность. При длительном лежании на воздухе выветриваются и рассыпаются на мелкие куски; при хранении в штабелях на складах подвержены самоокислению, в результате чего может произойти их самовозгорание. Бурые угли содержат (40÷50) % летучих горючих веществ, горят длинным пламенем. Ввиду пористой структуры имеют большую влажность и зольность, обусловливающие их высокий балласт, достигающий 50 % и выше.

Марки бурых углей обозначают буквой Б и в зависимости от влажности бурые угли делят на группы: Б1 – с влажностью свыше 40 %, Б2 – с влажностью от 30 % до 40 % и Б3 – с влажностью менее 30 %. Бурые угли некоторых месторождений имеют повышенное содержание серы, достигающее 8 %. В зависимости от содержания балласта удельная теплота сгорания бурых углей колеблется от 9,0 МДж/кг до 18,5 МДж/кг.

Бурые угли относятся к местным видам топлива, так как содержат много балласта, не выдерживают дальних перевозок и длительного хранения. На базе месторождений бурых углей организуют топливноэнергетические комплексы, мощные электростанции, например Канско–Ачинский комплекс.

**Каменные угли** – угли с выходом летучих веществ более 9 %, с большей низшей теплотой сгорания рабочего топлива (23,0÷28,0) МДж/кг. Большинство каменных углей относится к спекающимся углям. Содержание балласта в каменных углях относительно невелико – до 20 %. Каменные угли бывают следующих марок в зависимости от выхода летучих веществ (%) на горючую массу, спекаемости и характера нелетучего остатка:

длиннопламенный (Д) – 37; газовый (Г) – 37; газовый жирный (ГЖ) – (31÷37); жирный (Ж) – 33; коксовый жирный (КЖ). – (25÷31); отощенный спекающийся (ОС) – 17; тощий (Т) – (25÷37); слабоспекшийся (С) – (17÷36).

Наиболее молодыми каменными углями являются угли с большим выходом летучих – более 33 %. Это длиннопламенные, газовые угли. По внешнему виду каменные угли в отличие от бурых имеют черный цвет, иногда с блеском, плотное строение и большую прочность. Россия располагает большими запасами каменных углей – это Печорский, Кузнецкий, Иркутский, Минусинский и другие каменноугольные бассейны.

К антрацитам относят ископаемые угли с выходом летучих веществ до 9 %. Различают полуантрациты (ПА), переходные от тощих каменных углей к антрацитам, и антрациты (А). Низшая теплота сгорания рабочего топлива составляет (21÷27) МДж/кг. Для них характерны металлический блеск, слоистая структура, большая твердость. Загораются антрациты трудно, горят почти без пламени, тлея в кусках; относятся к высокосортному топливу, так как имеют небольшой балласт, высокую теплоту сгорания, устойчивы на воздухе, поэтому легко выдерживают дальние перевозки и длительное хранение на складах. Основные залежи антрацитов имеются в Донбассе. При добыче каменных углей, особенно антрацитов, образуются куски разных размеров, определяющие сортность.

**Горючие сланцы** образовались в виде слоистых отложений на дне бывших водоемов в течение длительного времени. Они являются продуктом пропитывания мергелистых известняковых и других горных пород разложившимися простейшими микроорганизмами, обитающими в водоемах. Для горючих сланцев характерны высокая зольность, достигающая 65 % на сухую массу, повышенная сернистость и высокое содержание летучих веществ – до 90 % на горючую массу. Низшая удельная теплота сгорания рабочей массы их невысока, всего (6,0÷10,0) МДж/кг. Горючие сланцы горят длинным коптящим пламенем. Их удобнее сжигать в пылевидном состоянии. Из-за низких тепловых качеств горючие

сланцы в большом количестве идут на переработку для получения из них более ценного газообразного (сланцевого газа) и жидкого топлива, а также газообразных химических продуктов. Сланцевую золу используют в промышленности вяжущих материалов как активную минеральную добавку и в сельском хозяйстве для удобрения при кислых почвах ввиду большого содержания в ней извести.

### ***Влажность углей***

Содержание влаги и зольность – важные показатели, которые необходимо учитывать при оценке качества углей как энергетического топлива, сырья для производства кокса, различных углеродистых материалов, синтетического топлива, химических продуктов и многих других видов производств.

Влага в угле содержится в различных формах и количествах. Наибольшее содержание влаги характерно для естественных условий залегания (*пластовая влага*). В добывших товарных углях происходит удаление свободной влаги, находящейся на поверхности кусков. Остающаяся влага в кусках, полностью насыщенных водой, определяется как *максимальная влагоемкость*. Величина этого показателя связана с химической природой угля, петрографическим составом и степенью углефикации.

Вода в угле находится в различных состояниях: в виде капель, пленок, адсорбированных молекул, в виде капиллярной влаги и гидратной воды, входящей в состав минеральной части углей (кристаллогидраты). Виды влаги различаются по прочности связи с углем и по своим свойствам. Наименееочно связана с углем свободная влага, имеющая свойства обычной воды. Адсорбционная влага связана с внешней и внутренней поверхностью угля силами молекулярного взаимодействия и отличается от обычной воды пониженной упругостью пара, повышенной плотностью, неспособностью растворять электролиты и пониженной температурой замерзания ( $-70^{\circ}\text{C}$  для мономолекулярного слоя). Адсорбционно связанная вода образует пленку на внешней и внутренней поверхности угля, на стенках

трещин и пор. С ростом числа слоев молекул воды прочность связи с поверхностью угля ослабевает и свойства ее приближаются к обычной воде, заполняющей поры и трещины (капиллярная влага). Наиболее прочно связана с углем гидратная (химически связанная) влага, которая выделяется только при термической деструкции минеральной части угля.

В соответствии со стандартным методом анализа (ГОСТ 27314–87) определяются *влага внешняя*, которая удаляется при высушивании угля до воздушно-сухого состояния, и *влага воздушно-сухого топлива*. Для характеристики влажности угля определяется *влага общая* – сумма внешней влаги и влаги воздушно-сухого угля. При высушивании угля на воздухе удаляются свободная влага с внешней поверхности и капиллярная влага из открытых трещин и пор. В воздушно-сухом угле остается адсорбционная и гидратная влага. Содержание влаги в воздушно-сухом угле зависит от его природы, степени измельчения, а также температуры и относительной влажности среды, при которых проводится определение.

Влага, остающаяся в угле после высушивания по ГОСТ 8719–70 при температуре  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $(60 \pm 2)\%$ , определяется как *гигроскопическая*. Этот показатель, наряду с максимальной влагоемкостью, может быть использован как генетический показатель степени углефикации бурых углей. При техническом анализе определяется *влага аналитической пробы* (с измельчением менее 0,2 мм). При добыче, отгрузке и использовании углей применяется понятие «*влага общая на рабочее состояние топлива*».

Бурые угли содержат значительное количество гигроскопической влаги, которое зависит от степени зрелости угля. Так, бурые угли Днепровского бассейна Украины (1Б) содержат  $(12 \div 25)\%$  гигроскопической влаги, плотные матовые Подмосковного бассейна (2Б) –  $(6 \div 10)\%$ , а блестящие Челябинского бассейна (3Б) –  $(5 \div 8)\%$ .

Своеобразно изменяется влага в генетическом ряду каменных углей. Наиболее высокие значения этого показателя

характерны для длиннопламенных углей, затем они снижаются до стадии тощих углей и вновь возрастают у антрацитов.

Увеличение доли гигроскопической влаги у антрацитов связано с особенностями их пористости (возрастанием наименьшего размера и ростом числа пор), что обуславливает более развитую внутреннюю поверхность, определяющую адсорбцию паров воды.

Существенно влияет на содержание влаги в углях петрографический состав. Наибольшее содержание гигроскопической влаги наблюдается у фюзенизованных компонентов, меньшее – у витренизированных. Аналитическая влага витринита в ряду метаморфизма изменяется аналогично углю в целом, а в инертините она закономерно уменьшается от (7÷8) % в бурых и (4÷1,2) % в длиннопламенных до (0,3÷0,4) % в тощих углях и (0,2÷0,6) % в антрацитах.

Влажность – важная техническая характеристика товарных масс углей. Влага представляет собой балласт, снижающий полезную массу топлива при транспортировке. В зимний период влага является причиной смерзания углей при перевозках. Это создает большие трудности при разгрузке железнодорожных вагонов и нарушает нормальную работу транспорта и углеперерабатывающих предприятий. Высокая влажность углей ухудшает их сыпучесть и затрудняет рассев по классам крупности при подготовке к использованию в различных отраслях промышленности. Особенно большая влажность угля мелких классов крупности (менее 6 мм), содержание которых в товарном угле возрастает в связи с механизацией добычи. Поэтому значительная часть углей подвергается сушке, что связано с дополнительным расходом тепловой и электрической энергии. При сжигании влажного топлива на испарение влаги расходуется значительное количество тепла, в результате чего уменьшается КПД тепловых установок. Влажность угольной шихты отрицательно влияет на производительность коксовых печей и увеличивает расход газа на их обогрев.

## **2. Реактивы и оборудование**

Определение влажности аналитической пробы осуществляется согласно ГОСТ 33503-2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе» (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) и ГОСТ 27589-91 «Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе» (ISO 687-74).

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- весы с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг;
- сушильный шкаф, поддерживающий температуру (105  $\div$  110) °C;
- стаканчики для взвешивания с крышками (бюксы) из стекла по ГОСТ 25336 низкие или фарфоровые (керамические) тигли с притертymi крышками. Размеры емкостей должны быть такими, чтобы слой топлива не превышал 0,2 г/см<sup>2</sup>.
- экскатор с осушаемым веществом.

Подвергаемый испытанию углеродный материал представляет собой измельченную аналитическую пробу, проходящую через сито с размером отверстий 0,2 мм.

Перед проведением испытания используемые бюксы или тигли с крышками должны быть вымыты, пронумерованы, высушены до постоянной массы при температуре (105  $\div$  110) °C и взвешены. Подготовленные бюксы или тигли должны храниться в экскаторе.

## **3. Порядок выполнения работы**

Взвешивают чистый сухой тигель с крышкой. Добавляют (1  $\div$  2) г пробы углеродного материала и взвешивают повторно. Помещают крышку в экскатор, а тигель с пробой в разогретый до температуры (105  $\div$  110) °C сушильный шкаф.

Продолжительность основного периода сушки составляет не менее 45 мин для всех видов углеродного материала. Во время высушивания пробы дверцу сушильного шкафа не открывают. Началом сушки считают момент, когда температура в сушильном шкафу, понизившаяся при установке тиглей с навесками, снова

поднимется до температуры  $(105 \div 110)^\circ\text{C}$ . После окончания сушки тигли закрывают крышками (внутри сушильной камеры), вынимают их из сушильного шкафа, охлаждают на металлической пластине в течение  $(3 \div 5)$  мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Сушку считают оконченной, а массу пробы постоянной, если потеря массы пробы между двумя контрольными высушиваниями не превысит 0,001 г (контрольные высушивания пробы проводят в течение 15 мин).

Промежуточные значения определения влажности записывают в таблицу 1.

*Таблица 1*

**Результаты эксперимента по определению влажности**

Номер тигля	Масса тигля с крышкой, г	Масса пробы, г	Масса тигля с крышкой и пробой, г	Масса тигля с крышкой и пробой после сушки при температуре $(105 \div 110)^\circ\text{C}$ , г			
				45 мин	15 мин	15 мин	15 мин

**4. Обработка полученных результатов**

Влажность аналитической пробы углеродного материала ( $W^a$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$W^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100\%,$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;  $m_2$  – масса тигля с крышкой и пробой до сушки, г;  $m_3$  - масса тигля с крышкой и пробой после сушки, г.

Полученные результаты определения влажности аналитической пробы записываются в таблицу 2. Расхождение

между двумя определениями одной и той же пробы углеродного материала не должно превышать 0,2%.

Таблица 2

Полученные значения влажности аналитической пробы			
Образец	Анализируемая проба	W <sup>a</sup> , %	
№1	1		Среднее значение
	2		
№2	3		Среднее значение
	4		

### 5. Оформление отчета

- а) краткая теоретическая часть, в которой необходимо изложить характеристику исследуемого твердого природного энергоносителя;
- б) описание методики выполнения работы с полученными данными эксперимента;
- в) обработку полученных результатов с приложением заготовки;
- г) выводы, содержащие результаты лабораторной работы.

### 6. Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику торфу.
2. Опишите такой природный энергоноситель как бурые угли.
3. На какие марки делятся бурые угли?
4. С каким выходом летучих веществ ископаемые угли можно отнести к антрацитам?
5. Дайте характеристику каменным углям? В чем основное отличие от бурых углей?
6. Дайте характеристику горючим сланцам.
7. В каких состояниях находится влага в ископаемых углях?
8. Какая влага наименее прочно связана с углем?
9. Из чего состоит общая влага угля?
10. Какую влагу называют гигроскопической?
11. При какой температуре определяется влажность аналитической пробы угля?
12. На что влияет показатель влажности углей?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ (КАЖУЩАЯСЯ И ДЕЙСТВИТЕЛЬНАЯ) И ОБЩЕЙ ПОРИСТОСТИ УГЛЕЙ**

**Цель работы:** получение навыков определения кажущейся и действительной плотности твердых природных энергоносителей (углей и горючих сланцев) и определение на основе полученных данных общей пористости материала.

#### **1. Теоретические сведения**

Уголь представляет собой одно из важнейших природных ископаемых, залегающее в недрах земли. Это горючая осадочная порода растительного происхождения, в состав которой в основном входит углерод, а также ряд некоторых других химических элементов.

В зависимости от времени образования угля выделяют бурый уголь, каменный уголь и антрацит. Чем «старше» ископаемое, тем выше в нем содержание углерода и ниже концентрация летучих компонентов, главным образом воды. К примеру, влажность бурого угля составляет (30÷40) %, а содержание летучих компонентов находится на уровне 50 %, в то время как для антрацита оба этих параметра расположены в диапазоне (5÷7) %.

Помимо вышеперечисленных составляющих, в качестве основополагающих компонентов угля можно назвать негорючие золообразующие добавки и серу. Плотность угля составляет 1 г/см<sup>3</sup> до 1,7 г/см<sup>3</sup>, причем данная величина зависит не только от вида угля, но и от содержания в нем минеральных веществ. Кроме обычной плотности для угля часто указывают значение так называемой насыпной плотности. Это связано с тем, что, несмотря на факт уплотнения, утрамбования, увлажнения и прочих «строительных» операций, плотность угля все равно не достигает истинной физической. Насыпная плотность угля составляет (800÷850) кг/м<sup>3</sup> до 1000 кг/м<sup>3</sup>.

Свойства углей как объекта обогащения и использования в значительной мере связаны с их физическими свойствами. Физические свойства углей и минеральных примесей существенно

влияют на формирование основных параметров, характеризующих гранулометрический и фракционный составы, изменение последних в процессах добычи, транспортировки и обогащения.

С механической прочностью, хрупкостью, дробимостью угля и сопутствующих пород связаны гранулометрический состав, шламообразование и абразивное воздействие на рабочие поверхности. Плотность угольного вещества и минеральных примесей, зависящая от петрографического и литологического составов и стадии метаморфизма, насыщение минеральными включениями, их дисперсность и характер сращенности с угольным веществом обуславливают выход и качество легких фракций и характер их распределения. Эти параметры являются определяющими при выборе схем и методов обогащения и направлений рационального использования продуктов обогащения.

Плотность органической массы, сопутствующих пород, рядовых углей, продуктов их обогащения и рассортировки в зависимости от рассматриваемого состояния объекта может быть оценена различными показателями.

Рядовые угли и продукты их обогащения состоят из мацералов и минеральных включений в различных соотношениях как в насыпной массе, так и в отдельных кусках и зернах. В связи с различной плотностью органического и минерального компонентов, входящих в уголь, плотность исследуемого угля характеризует содержание в нем органической массы и минеральных включений.

Содержание минеральных включений в угле и продуктах его обогащения и рассортировки принято оценивать косвенным показателем – зольностью. Зола, образующаяся при сжигании углей, состоит в основном из оксидов золообразующих элементов (кремния, алюминия, железа, кальция и др.), содержащихся в минералах примесей (кальцит, пирит, марказит, сидерит, анкерит, кварц, халцедон и др.), и ряда других элементов, химически связанных с органической массой углей (гумматы металлов).

Кажущаяся плотность представляет собой отношение массы натурального (с учетом пор и трещин) тела к его объему. Кажущаяся

плотность всегда меньше действительной и для каменных углей составляет  $(1100 \div 1350)$  кг/м<sup>3</sup>, антрацита –  $(1550 \div 1800)$  кг/м<sup>3</sup>.

Действительная плотность представляет собой количественное выражение массы единицы объема углей без пор и трещин. Действительная плотность, пересчитанная на сухое беззольное вещество, называется плотностью органической массы углей. Плотность органической массы углей и других компонентов зависит от стадии метаморфизма, петрографического и минерального составов.

Насыпная плотность углей – отношение их массы к объему, характеризующему состояние насыпки в вагоне, бункере, штабеле или других емкостях. Насыпная плотность изменяется в зависимости от плотности, гранулометрического состава и влажности углей, а также от способов заполнения емкостей и приемов уплотнения. При свободной засыпке в случае формирования штабеля без уплотнения насыпная плотность зависит главным образом от угла естественного откоса, который обусловлен коэффициентом трения между зернами.

Угол естественного откоса для рядовых углей и антрацитов (среднего гранулометрического состава и влажности) составляет (в градусах): антрацит –  $(27 \div 30)$ ; угли средней стадии метаморфизма –  $(35 \div 40)$ ; мелкие угли –  $(45 \div 50)$ ; шлам –  $(70 \div 75)$ .

В процессе метаморфизма угольное вещество претерпевает изменения под воздействием внешних сил и структурных трансформаций органической массы. В результате этих процессов возникает и преобразуется пористая структура угольного вещества, изменяются размер и общий объем пор.

На ранних стадиях углеобразования в органической массе содержится много полярных групп и угольное вещество имеет разветвленную систему крупных пор, с чем связана его высокая способность к адсорбированию влаги. С ростом метаморфизма содержание полярных групп снижается, при этом уменьшается число крупных пор, образуется новая система микропор, которые играют основную роль при взаимодействии углей с газами и жидкостями.

## **2. Реактивы и оборудование**

Определение плотности (кажущейся и действительной) осуществляется согласно ГОСТ 22898 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия» и ГОСТ 10220-82 «Кокс каменноугольный. Методы определения плотности и пористости».

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- весы лабораторные с погрешностью взвешивания до 0,0002 г;
- пикнометры вместимостью  $(20 \div 25)$  см<sup>3</sup> и 50 см<sup>3</sup> с хорошо притертными пробками;
- термостат водяной с возможностью поддержания температуры  $(20 \pm 0,1)$  °C;
- водяная баня;
- воронка, входящая в пикнометр;
- вода дистиллированная;
- этиловый спирт;
- мерный цилиндр.

Подвергаемый испытанию углеродный материал представляет собой измельченную аналитическую пробу, проходящую через сито с размером отверстий 0,2 мм.

Термостат заполняют дистиллированной водой и регулируют устройство для поддержания температуры  $(20 \pm 0,1)$  °C.

Перед проведением анализа определяют плотность пикнометрической жидкости (этилового спирта) по следующей формуле:

$$d_m = \frac{m_2 - m_1}{V_1},$$

где  $m_1$  – масса пустого пикнометра, г;  $m_2$  – масса пикнометра с пикнометрической жидкостью при 20 °C, г;  $V_1$  – объем пикнометра, см<sup>3</sup>.

### **3. Порядок выполнения работы**

#### ***Определение действительной плотности***

Отбирают ( $4 \div 5$ ) г анализируемой пробы (для пикнометра  $50 \text{ см}^3$ ) или 2 г (для пикнометра ( $20 \div 25$ )  $\text{см}^3$ ). Взвешивают пустой пикнометр с крышкой и без, затем загружают пробу и взвешивают с крышкой и без.

Пикнометр с пробой заполняют на  $1/3$  объема этиловым спиртом, перемешивают (обязательно тщательно смывают частички углеродного материала со стенок пикнометра).

Пикнометр помещают в водяную баню и нагревают в течение 5 минут после начала кипения спирта, следя за тем, чтобы не было выбросов спирта и пробы. После удаления воздуха пикнометр охлаждают в сосуде с холодной водой, после чего доливают этиловый спирт до метки и помещают в терmostат, поддерживающий температуру  $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  и терmostатируют не менее 15 минут. Затем пикнометры вынимают, вытирают, доливают до метки спирт и взвешивают.

Промежуточные значения определения действительной плотности записывают в таблицу 3.

*Таблица 3*

**Результаты эксперимента по определению действительной плотности**

	Номер пикнометра				
	1	2	3	4	5
Масса пустого пикнометра, г					
Масса пустого пикнометра с крышкой, г					
Объем пикнометра, $\text{см}^3$					
Масса пробы, г					
Масса пикнометра с пробой, г					
Масса пикнометра с пробой и крышкой, г					
Масса пикнометра с пробой, с крышкой и пикнометрической жидкостью, г					

#### ***Определение действительной плотности***

В мерный сосуд погружают пробу углеродного материала известной массы (кусок), замеряют объем вытесненной воды.

Промежуточные значения определения действительной плотности записывают в таблицу 4.

Таблица 4

**Результаты эксперимента по определению кажущейся плотности**

	Номер пробы				
	1	2	3	4	5
Масса пробы, г					
Начальный объем, мл					
Объем после погрузки пробы, мл					

#### 4. Обработка полученных результатов

Действительная плотность углеродного материала ( $d_e^d$ ) в г/см<sup>3</sup> вычисляют по формуле:

$$d_e^d = \frac{(m_3 - m_w) \cdot n}{V_1 n - (m_w + m_m)^2}$$

где  $m_3$  – масса пробы, г;  $m_w$  – масса влаги в аналитической пробе, г. Масса влаги в аналитической пробе вычисляется по формуле  $m_w = (m_3 \cdot W^a)/100$ , где  $W^a$  – массовая доля влаги в аналитической пробе, %;  $V_1$  – объем пикнометра, см<sup>3</sup>;  $m_m$  – масса пикнометрической жидкости, равная  $m_m = m_4 - m_5$ , где  $m_4$  – масса пикнометра с жидкостью и пробой, г;  $m_5$  – масса пикнометра с пробой, г.  $n = d_m m_m + K m_w$ ,  $K$  – коэффициент, равный для этанола – 1,0842 г/см<sup>3</sup>;  $d_m$  – плотность пикнометрической жидкости при 20 °C, г/см<sup>3</sup>.

Полученные результаты определения действительной плотности записываются в таблицу 5.

Таблица 5

**Полученные значения действительной плотности**

Образец	Анализируемая проба	$d_e^d$ , г/см <sup>3</sup>	
		1	Среднее значение
№1	1		
	2		

Расхождение между двумя определениями одной и той же пробы углеродного материала не должно превышать 0,7 % отн.

Кажущуюся плотность ( $d_a^d$ ) углеродного материала определяют по объему воды вытесненной исследуемым образцом (по формуле 4):

$$d_a^d = \frac{m_0}{V}$$

где  $m_0$  – масса навески материала, г;  $V$  – объем воды, вытесненной материалом, мл.  $V = V_2 - V_1$ , где  $V_1$  – объем воды до погружения пробы, мл;  $V_2$  – объем воды после погружения пробы, мл.

Полученные результаты определения кажущейся плотности записываются в таблицу 6. Расхождение между двумя определениями одной и той же пробы углеродного материала не должно превышать 0,7 % отн.

*Таблица 6*

**Полученные значения кажущейся плотности**

Образец	Анализируемая пробы	$d_a^d$ , г/см <sup>3</sup>	
№1	1		Среднее значение
	2		
№2	3		Среднее значение
	4		

Общую пористость углеродного материала, в которой учитываются открытые и закрытые поры, вычисляется по показателям кажущейся и истинной (действительной) плотности по формуле:

$$\Pi_k^0 = \left(1 - \frac{d_a^d}{d_e^d}\right) \cdot 100\% ,$$

где  $d_a^d$  – кажущаяся плотность в г/см<sup>3</sup>;  $d_e^d$  – действительная плотность в г/см<sup>3</sup>.

**5. Оформление отчета**

а) краткая теоретическая часть, в которой необходимо изложить характеристику исследуемого твердого природного энергоносителя;

- б) описание методики выполнения работы с полученными данными эксперимента;
- в) обработку полученных результатов с приложением заготовки;
- г) выводы, содержащие результаты лабораторной работы.

#### **6. Контрольные вопросы**

1. Что такое уголь?.
2. Какие виды углей Вы знаете?
3. В чем отличие бурых углей от каменных?
4. Назовите среднее значение плотности углей?
5. Какое значение имеет насыпанная плотность углей?
6. От чего зависит плотность углей?
7. Что такое зола и из чего она состоит?
8. Дайте определение кажущейся плотности.
9. Дайте определение действительной плотности
10. Дайте определение насыпной плотности.
11. Какое значение естественного угла откоса имеют антрациты?
12. Как определить действительную плотность углей?
13. Какую пикнометрическую жидкость использовали для определения плотности?

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ УГЛЕЙ И СЛАНЦЕВ**

**Цель работы:** получение и отработка навыков по определению содержания золы в ископаемых углях (бурых и каменных углях, горючих сланцев).

#### **1. Теоретические сведения**

Несгоревшая часть топлива образует очаговые остатки, которые, в зависимости от условий сжигания и от местонахождения

в разных частях топки и газоходах, могут принимать форму шлака или золы

Зола – это твёрдый негорючий порошкообразный остаток, получившийся после завершения преобразований в минеральной части топлива в процессе его горения. Различают летучую золу – пылевидные фракции, уносимые уходящими газами, и провал – более крупные фракции золы, покидающие зону горения через холодную воронку.

Шлак – это минеральная масса, подвергшаяся высокотемпературному нагреву, в результате которого она приобрела значительную прочность за счёт оплавления и спекания.

Зольность, как техническая характеристика, представляет собой массу золы, отнесённую, как правило, к сухой массе топлива и выраженную в процентах  $A^d$ .

Минеральные примеси, в зависимости от их происхождения, подразделяются на первичные, вторичные и третичные.

Состав и содержание первичных примесей, внесённых в топливо с исходным органическим углеобразующим материалом, и вторичных, которые попадают в топливо в процессе углеобразования, для каждого конкретного месторождения довольно стабильны. Они равномерно распределены в топливе, и их механическое отделение практически неосуществимо.

Третичные (внешние) минеральные примеси попадают в топливо в процессе разработки месторождения, добычи топлива, его транспортировки и хранения (пустая порода, земля, песок). Третичные примеси обычно неравномерно распределены в топливе и могут сравнительно легко отделяться от топлива (например, в процессе его обогащения).

Минеральные примеси уменьшают содержание горючих веществ в единице массы топлива и снижают удельную теплоту его сгорания.

Основными минеральными примесями твёрдых топлив являются: кремнезём  $\text{SiO}_2$  (до 50 %); глинозём  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 25 %); оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (до 25 %); сульфиды (преимущественно  $\text{FeS}_2$ ); карбонаты  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ;

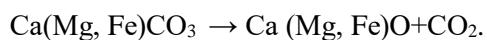
сульфаты  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ; фосфаты, хлориды, соли щелочных металлов. Помимо перечисленных основных компонентов, в минеральных примесях твердого топлива могут присутствовать соединения многих редких элементов: германия, кобальта, никеля, палладия, платины, урана и др.

При сжигании топлива многие компоненты его минеральных примесей подвергаются химическим преобразованиям, в результате которых масса и состав образующейся золы всегда отличаются от массы и состава исходных минеральных примесей топлива.

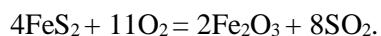
При температуре выше  $(500 \div 600)^\circ\text{C}$  протекают реакции дегидратации, т. е. происходит выделение гидратной влаги из гипса, алюмосиликатов (глин), оксидов и гидроксидов железа с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , например:



В интервале температур  $(500 \div 900)^\circ\text{C}$  происходит разложение карбонатов с выделением диоксида углерода:



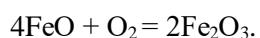
При  $(400 \div 500)^\circ\text{C}$  начинается окисление дисульфида железа:



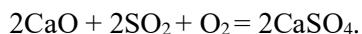
Разложение сульфата железа протекает при  $(850 \div 950)^\circ\text{C}$ :



При температуре выше  $400^\circ\text{C}$  начинается окисление соединений  $\text{Fe}^{+2}$  до  $\text{Fe}^{+3}$ :



Улетучивание хлоридов и соединений щелочных металлов происходит при температуре выше 500 °С. В интервале температур (700÷1000) °С происходит образование сульфата кальция:



Эта реакция протекает по мере выделения SO<sub>2</sub> при сгорании органической серы и окислении дисульфида железа (железного колчедана), а также разложения карбонатов, содержащихся в минеральной массе углей. Именно благодаря протеканию этой реакции возможно эффективное связывание оксидов серы в топках с низкотемпературным кипящим слоем. При температурах выше 1000 °С начинается диссоциация сульфатов.

При рассмотрении реакций, происходящих в процессе преобразования минеральных примесей топлива, можно сделать следующие общие выводы:

1. В процессе горения химический состав минеральной части топлива значительно изменяется, поэтому масса и состав золы никогда не равны массе и составу минеральных веществ;

2. Среди реакций, протекающих в минеральной массе при озолении углей, преобладают реакции разложения, поэтому зольность угля почти всегда получается несколько меньше, чем содержание минеральной массы;

3. Каждая из приведенных реакций протекает на определенных стадиях озоления угля и в определенном интервале температур. В соответствии с этим масса и состав золы, полученной при озолении одного и того же угля при разных температурах (например, 800 °С и 1500 °С), будут значительно различаться.

При сжигании твёрдого многозольного топлива возникают затруднения, обусловленные плавлением золы и образованием шлака, обладающего определённой плавкостью и вязкостью, в зависимости от состава золы и температурных условий. В состав минеральных примесей твёрдого топлива входят вещества, имеющие как сравнительно низкую температуру плавления (800÷1000) °С (оксиды натрия и калия), так и очень высокую –

(1600÷2500) °C (оксиды магния и алюминия). Однако плавкость золы зависит не только от температуры плавления отдельных компонентов, но и от среды, в которой она нагревается. В полу восстановительной среде, которая не содержит кислород, зато включает в себя восстановительные компоненты (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) и CO<sub>2</sub>, температура плавления золы топлива на (100÷300) °C ниже, чем в окислительной среде, содержащей свободный кислород.

## **2. Реактивы и оборудование**

Определение зольности осуществляется согласно ГОСТ 22692 «Материалы углеродные. Метод определения зольности».

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- весы лабораторные с погрешностью взвешивания до 0,0002 г;
- печь муфельная, обеспечивающая нагрев до температуры (850 ± 20) °C;
- фарфоровые лодочки №3 или фарфоровые тигли №3;
- эксикатор;
- щипцы.

Подвергаемый испытанию углеродный материал представляет собой измельченную аналитическую пробу, проходящую через сито с размером отверстий 0,2 мм.

## **3. Порядок выполнения работы**

Пробу углеродного материала помещают в предварительно прокаленный при (850 ± 20) °C тигель и лодочку. Масса пробы берется из расчета предполагаемой зольности материала (таблица 7).

Лодочку или тигель с навеской помещают в разогретую до (850 ± 20) °C муфельную печь и прокаливают до полного озоления. Лодочку или тигель с зольным остатком вынимают из печи, охлаждают на воздухе в течение 10 минут, а затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Прокаливание зольного остатка повторяют до тех пор, пока разность масс двух последовательных взвешиваний будет менее

0,001 г. Время первой прокалки не менее 45 мин., повторных – 15 минут.

Таблица 7

**Масса навески материала для получения зольности**

Зольность, %	Масса навески, г
от 0,01 до 0,10	5
от 0,10 до 1,0	2
более 1,0	1

Промежуточные значения определения действительной плотности записывают в таблицу 8.

Таблица 8

**Результаты эксперимента по определению зольности**

Номер тигля	Масса тигля, г	Масса пробы, г	Масса тигля с пробой, г	Масса тигля с пробой после озоления, г			
				45 мин	15 мин	15 мин	15 мин

**4. Обработка полученных результатов**

Зольность пробы углеродного материала ( $A$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%,$$

где  $m_1$  – масса тигля, г;  $m_2$  – масса тигля с пробой, г;  $m_3$  – масса тигля с золой, г.

Полученные результаты определения зольности записываются в таблицу 9. Расхождение между двумя определениями одной и той же пробы углеродного материала не должно превышать  $(0,1 \div 0,2) \%$ .

Таблица 9

**Полученные значения зольности**

Образец	Анализируемая проба	A, %	
		1	Среднее значение
№1	2		
	3		Среднее значение
№2	4		

**5. Оформление отчета**

- а) краткая теоретическая часть, в которой необходимо изложить характеристику исследуемого твердого природного энергоносителя;
- б) описание методики выполнения работы с полученными данными эксперимента;
- в) обработку полученных результатов с приложением заготовки;
- г) выводы, содержащие результаты лабораторной работы.

**6. Контрольные вопросы**

1. Что такое зола?
2. В чем отличие летучей золы от провала?
3. Что такое шлак?
4. Дайте характеристику первичным, вторичным и третичным минеральным примесям ископаемых углей.
5. Назовите основные составляющие минеральной части углей.
6. Приведите примеры реакций, протекающих в минеральной части углей при их термической переработки.
7. Масса и состав золы равен массе и составу минеральной составляющей угля?
8. Какие реакции преобладают в минеральной части углей при их термической переработке.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

### ВЫХОД ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ТВЕРДЫХ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

**Цель работы:** получение и отработка навыков по определению выходы летучих веществ углей (каменных и бурых) и горючих сланцев.

#### 1. Теоретические сведения

При нагревании твёрдого топлива происходит разложение термически нестойких молекул органических веществ горючей массы и углеводородистых соединений. Выделяющиеся при этом горючие ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) и негорючие ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и др.) газы называются летучими веществами. (Водяной пар, выделяющийся при испарении влаги топлива, в состав летучих веществ не входит). Летучие вещества в топливе *не содержатся*, а *образуются* в результате его термического разложения. Поэтому говорят о выходе летучих веществ, а не об их содержании в топливе.

В процессе термического разложения в летучие вещества переходит не весь углерод топлива. Оставшийся после термического разложения углерод вместе с минеральными примесями топлива образует твёрдый нелетучий остаток, называемый коксом.

Так как количество выделяющихся летучих веществ зависит от температуры и продолжительности нагрева, то при определении выхода летучих веществ температурный режим, условия и продолжительность нагрева топлива строго регламентированы.

При экспериментальном определении выхода летучих веществ навеску аналитической (воздушно-сухой) пробы топлива выдерживают в муфельной печи без доступа воздуха при температуре  $(830 \div 870)$  °C. Выход летучих – уменьшение массы пробы топлива (за вычетом содержащейся в ней влаги) – принято относить к горючей массе топлива и обозначать  $V^{\text{daf}}$ , % (от англ. *volatile – летучий*).

По величине выхода летучих все топлива делятся на две группы: пламенные и тощие.

Температура, при которой начинается выход летучих веществ, а также их количество зависят от химического возраста топлива. По мере увеличения степени углефикации топлива выход летучих веществ уменьшается, а температура начала их выхода увеличивается. При этом вследствие уменьшения количества инертных газов теплота сгорания летучих веществ увеличивается.

Выход летучих веществ и их состав оказывают существенное влияние на процесс воспламенения и горения. Топливо с высоким выходом летучих (торф, бурые угли, молодые каменные угли) при нагревании быстро выделяет значительное количество горючих газообразных веществ, которые легко воспламеняются и быстро сгорают. Оставшийся после выделения летучих кокс такого топлива содержит относительно малое количество углерода, поэтому горение его протекает также сравнительно быстро и с малыми потерями теплоты от недожога. Наоборот, топливо с малым выходом летучих (антрацит, тощие угли) воспламеняется значительно труднее, а горение его коксового остатка протекает более продолжительное время.

Выход летучих веществ оказывает определённое влияние и на механические свойства коксового остатка. Топливо с очень высоким или малым выходом летучих веществ образует механически непрочный, легко рассыпающийся кокс. Это затрудняет слоевое сжигание такого топлива вследствие образования порошкообразного слоя кокса, плохо продуваемого воздухом.

При содержании в угле битуминозных веществ, которые при нагревании переходят в пластическое состояние или расплавляются, коксовый остаток может спекаться и вспучиваться. Способность топлива при термическом разложении без доступа воздуха переходить в пластическое состояние и образовывать относительно прочный кокс называется спекаемостью.

Процесс термического разложения топлива протекает в несколько стадий. При нагревании некоторых углей выше 300 °C без доступа воздуха из них выделяются парогазовые и жидкие продукты, происходит размягчение частиц угля, благодаря чему они

становятся пластичными (переход в пластическое состояние). При температуре (500÷550) °С пластическая масса затвердевает, и образуется спекшийся твердый остаток – полукокс. При дальнейшем увеличении температуры (до 1000 °С и более) в полукоксе снижается содержание кислорода, водорода, серы, а содержание углерода возрастает. Полукокс переходит в кокс с повышенной твёрдостью и прочностью.

## **2. Реактивы и оборудование**

Определение выхода летучих веществ осуществляется согласно ГОСТ 22898 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия» и ГОСТ Р 55660 «Топливо твердое минеральное».

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- весы лабораторные с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг;
- печь муфельная электрическая с естественной вентиляцией и автоматическим терморегулятором, поддерживающим постоянную температуру  $(850 \pm 10)$  °С;
- тигли фарфоровые с плотно подогнанными крышками;
- эксикатор с осушаемым веществом;
- секундомер;
- щипцы тигельные.

Подвергаемый испытанию углеродный материал представляет собой измельченную аналитическую пробу, проходящую через сито с размером отверстий 0,2 мм.

Перед проведением испытания используемые тигли с крышками должны быть вымыты, пронумерованы, прокалены до постоянной массы при температуре  $(850 \pm 10)$  °С и взвешены.

## **3. Порядок выполнения работы**

Аналитическую пробу углеродного материала тщательно перемешивают и отбирают  $(1 \pm 0,01)$  г, помещают в предварительно

прокаленные и взвешенные тигли, взвешивают, затем закрывают крышкой и снова взвешивают.

Закрытые тигли с пробой помещают в печь, нагретую до температуры  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают в печи в течение 7 минут с момента установки. По истечении 7 минут тигли вынимают щипцами, охлаждают на воздухе не менее 5 минут, затем переносят в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

При проведении выхода летучих веществ необходимо параллельно определять влажность аналитической пробы.

Промежуточные значения определения выхода летучих веществ записывают в таблицу 10.

Таблица 10

Результаты эксперимента по определению зольности

Номер тигля	Масса тигля, г	Масса тигля с крышкой, г	Масса пробы, г	Масса тигля с пробой и крышкой, г	Масса тигля с пробой и крышкой после печи, г

#### 4. Обработка полученных результатов

Выход летучих веществ углеродного материала ( $V$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$V^a = \frac{100 \cdot (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a,$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;  $m_2$  – масса тигля с крышкой и навеской пробы до испытания, г;  $m_3$  – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г.;  $W^a$  – влажность аналитической пробы, %

Полученные результаты определения выхода летучих веществ записываются в таблицу 11. Расхождение между двумя

определениями одной и той же пробы углеродного материала не должно превышать 0,3%.

Таблица 11

Полученные значения выхода летучих веществ			
Образец	Анализируемая проба	V, %	
№1	1		Среднее значение
	2		
№2	3		Среднее значение
	4		

### 5. Оформление отчета

- а) краткая теоретическая часть, в которой необходимо изложить характеристику исследуемого твердого природного энергоносителя;
- б) описание методики выполнения работы с полученными данными эксперимента;
- в) обработку полученных результатов с приложением заготовки;
- г) выводы, содержащие результаты лабораторной работы.

### 6. Контрольные вопросы

1. Что называется летучими веществами?
2. Входит ли водяной пар в состав летучих веществ?
3. Можно ли говорить о содержании летучих веществ в топливе?
4. При какой температуре определяется выход летучих веществ углей?
5. На какие виды в зависимости от выхода летучих веществ делятся угли?
6. Что такое спекаемость?
7. Назовите основные компоненты летучих веществ.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Цель работы:** получение и отработка навыков по определению плотности нефти и нефтепродуктов с помощью аэротметра и пикнометрическим методом.

#### 1. Теоретические сведения

Плотность – важнейшая характеристика нефти во многом определяющая ее качество. Плотностью жидкости называется масса вещества, заключенная в единице объема. Единицей измерения плотности в системе СИ служит кг/м<sup>3</sup>. Вес единицы объема вещества называется удельным весом. Единицей измерения удельного веса в системе СИ служит Н/м<sup>3</sup>. Плотность и удельный вес вещества связаны между собой соотношением:

$$\gamma = \rho \cdot g ,$$

где  $g$  – ускорение силы тяжести, 9,81 м/с<sup>2</sup>.

Относительная плотность  $\rho_{t_{cm}}^{t_{опр}}$  является безразмерной величиной, представляющей собой отношение массы объема данного вещества при температуре определения к массе равного объема воды при стандартной температуре. В США и Англии стандартная температура для воды и нефти принята  $t_{cr} = 15,6$  °C (60 °F). В России была принята стандартная температура  $t_{cr} = +4$  °C, а температура определения  $t_{опр} = 20$  °C. Относительная плотность обозначалась  $\rho_4^{20}$ . С 1 января 2004 г. введен в действие ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» и стало обязательным определение плотности нефти при 15 °C. Поэтому ГОСТ Р 51069-97 дает следующее определение: относительная плотность (удельный вес) – отношение массы данного объема жидкости при температуре 15 °C (60 °F) к массе равного объема

чистой воды при той же температуре. При записи результатов указывают стандартную температуру  $\rho_{60}^{60}$ .

Нефти различных месторождений России характеризуются широким диапазоном плотности: от 770 кг/м<sup>3</sup> до 970 кг/м<sup>3</sup>. Плотность нефтей изменяется в пределах каждого нефтегазоносного района. Это объясняется тем, что большинство разрабатываемых нефтяных месторождений представлено многопластовыми залежами, для которых, как правило, с увеличением глубины залегания продуктивного горизонта плотность нефти снижается.

Плотность нефти зависит: от химического состава, в частности, от содержания тяжелых смолисто-асфальтеновых и сернистых компонентов, парафинов (табл. 12-13); от фракционного состава (табл. 14).

*Таблица 12  
Характеристика нефтей по плотности и содержанию смол и асфальтенов*

Нефть	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание, % мас.	
		Асфальтены	Смолы
Ромашкинская	860	2,60	8,60
Бавлинская	864	2,40	10,80
Сергеевская	860	1,00	11,20
Арланская	887	5,60	13,10
Радаевская	905	4,50	17,20
Мухановская	809	0,28	2,98
Дмитриевская	861	1,70	10,70
Подгорненская	843	0,54	5,18
Кулешовская 1	804	0,40	3,90
Кулешовская 2	819	0,50	6,60
Бузовнинская	910	0,30	25,00
Лебяжинская	860	3,17	10,76
Жетыбайская	836	1,20	13,80
Узенькая	853	0,80	11,20

Таблица 13

**Характеристика нефтей по плотности и содержанию парафинов**

Нефть	$\rho^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	Содержание парафинов, %
Охинская	929,0	0,03
Доссорская	860,0	0,31
Артемовская	924,0	0,62
Грозненская беспарафинистая	862,0	0,50
Сураханская масляная	879,0	0,90
Ишимбайская	867,0	1,40
Раманыская парафинистая	860,0	1,50
Ново-степановская	863,0	1,90
Сураханская парафинистая	868,0	2,50
Грозненская слабопарафинистая	835,0	2,30
Туймазинская	852,0	3,30
Сураханская отборная	853,0	4,00
Шор-суская	923,0	4,90
Зыхская	828,0	7,50
Грозненская парафинистая	843,0	9,00
Гора-Гурская	857,0	13,00
Озек-суватская	822,0	20,00

Сравнивая плотности товарных нефтей с примерно равным содержанием асфальтенов и смол, можно получить ориентировочные представления об их углеводородном составе: парафиновые нефти имеют плотность в пределах (750÷800) кг/м<sup>3</sup>, нафтеновые (820÷860) кг/м<sup>3</sup> и ароматические (860÷900) кг/м<sup>3</sup>.

Плотность нефтяных фракций увеличивается по мере возрастания температурных пределов их выкипания.

Таблица 14

**Плотность фракций нефти Ишимбаевского месторождения**

Пределы выкипания, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пределы выкипания, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>
50÷95	0,7017	300÷350	0,8832
95÷122	0,7328	350÷400	0,8932
122÷150	0,7577	400÷450	0,9043
150÷200	0,7842	450÷500	0,9111
200÷250	0,8255	500÷550	0,9310
250÷300	0,8610	Сырая нефть	0,8680

Плотность нефтепродуктов, вырабатываемых из определенных фракций нефти, соответственно составляет: бензины – (730÷760) кг/м<sup>3</sup>; керосины – (780÷830) кг/м<sup>3</sup>; дизельные топлива – (840÷850) кг/м<sup>3</sup>; мазут – 950 кг/м<sup>3</sup>; масла – (880÷930) кг/м<sup>3</sup>.

Изменение плотности нефти в процессе ее добычи, сбора и подготовки, транспорта и хранения зависит от: температуры; давления; содержания растворенного нефтяного газа; содержания эмульгированной пластовой воды.

В зависимости от требуемой точности плотность нефти определяют ареометром (точность до 0,001 г/см<sup>3</sup>), гидростатическими весами Вестфalia-Мора (точность до 0,0005 г/см<sup>3</sup>), пикнометром (точность до 0,00005 г/см<sup>3</sup>), или автоматическими цифровыми плотномерами (точность от 0,0001 г/см<sup>3</sup> до 0,00001 г/см<sup>3</sup>).

## 2. Реактивы и оборудование

Определение плотности нефти и нефтепродуктов ареометром выполняется по ГОСТ 3900-85. Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показаний по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С.

Определение относительной плотности при помощи пикнометра основано на измерении массы исследуемой фракции, помещенной в сосуд определенного объема (пикнометр) и отнесенной к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Продукт и воду взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Для проведения работы необходимы: ареометры для нефти; стеклянные цилиндры для ареометров; термометр ртутный стеклянный, цена деления шкалы – 0,1 °С; терmostат или водяная баня, пикнометры, пипетки, аналитические весы с точностью до 0,0002 г.

Пробу нефти доводят до температуры испытания или выдерживают при температуре окружающей среды до достижения этой температуры.

### 3. Порядок выполнения работы

#### *Определение плотности с помощью арометра*

Пробу испытуемого продукта наливают в установленный на ровную поверхность цилиндр, имеющий ту же температуру, что и проба. Цилиндр следует заполнять образцом не более чем на 2/3 объема. Пузырьки воздуха, которые образуются на поверхности, снимают фильтровальной бумагой.

Температуру испытуемой пробы измеряют до и после измерения плотности. Температуру поддерживают постоянной с погрешностью не более 0,2 °C.

Чистый и сухой ареометр (рис. 1. а) медленно и осторожно опускают в цилиндр с испытуемым продуктом. Ареометр поддерживают за верхний конец, не допуская смачивания части стержня, расположенной выше уровня погружения ареометра. Когда колебания ареометра прекратятся, отсчитывают показания по верхнему краю мениска. При этом глаз должен находиться на уровне мениска (рис. 1. б).

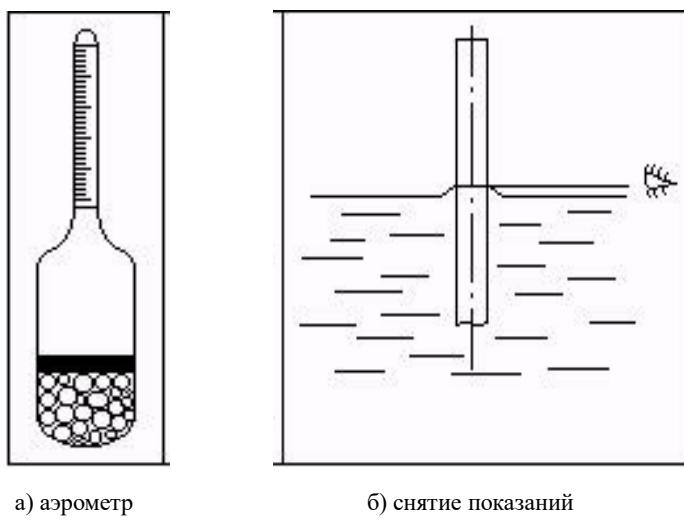


Рис. 1. Пример использования арометра

Отсчет по шкале ареометра соответствует плотности нефтепродукта при температуре испытания ( $\text{г}/\text{см}^3$ ).

Измеренную температуру испытания округляют до ближайшего значения температуры, указанного в таблице 15.

Таблица 15

**Перевод плотности при температуре испытания в плотность при  $20^\circ\text{C}$**

Температура испытания, $^\circ\text{C}$	Плотность по шкале ареометра, $\text{г}/\text{см}^3$						
	0,810	0,820	0,830	0,840	0,850	0,860	0,870
	Плотность при $20^\circ\text{C}$ , $\text{г}/\text{см}^3$						
10	0,8030	0,8131	0,8232	0,8333	0,8434	0,8534	0,8635
11	0,8037	0,8137	0,8239	0,8340	0,8440	0,8541	0,8641
12	0,8044	0,8145	0,8246	0,8346	0,8446	0,8547	0,8648
13	0,8051	0,8152	0,8253	0,8353	0,8454	0,8554	0,8654
14	0,8058	0,8159	0,8259	0,8360	0,8460	0,8561	0,8661
15	0,8065	0,8166	0,8266	0,8367	0,8467	0,8567	0,8667
16	0,8072	0,8173	0,8273	0,8373	0,8474	0,8574	0,8674
17	0,8079	0,8179	0,8280	0,8380	0,8480	0,8580	0,8681
18	0,8086	0,8186	0,8287	0,8387	0,8487	0,8587	0,8687
19	0,8093	0,8193	0,8293	0,8393	0,8493	0,8593	0,8694
20	0,8100	0,8200	0,8300	0,8400	0,8500	0,8600	0,8700
21	0,8107	0,8207	0,8307	0,8407	0,8507	0,8607	0,8706
22	0,8114	0,8214	0,8313	0,8413	0,8513	0,8613	0,8713
23	0,8121	0,8220	0,8320	0,8420	0,8520	0,8620	0,8719
24	0,8128	0,8227	0,8327	0,8427	0,8526	0,8626	0,8726
25	0,8134	0,8234	0,8334	0,8433	0,8533	0,8633	0,8732

По значению плотности, определенной с помощью ареометра, и округленному значению температуры находят плотность испытуемого продукта при температуре  $20^\circ\text{C}$  по таблице 15.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух определений.

*Пример пересчета плотности измеренной с помощью аэротметра*

Плотность нефтепродукта при температуре  $24,2^\circ\text{C}$  равна  $0,8235 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Для пересчета плотности продукта, измеренной при 24,2 °C, на плотность при 20 °C, необходимо:

- округлить температуру испытания до 24,0 °C;
- округлить измеренную плотность до второй значащей цифры, например, до 0,820 г/см<sup>3</sup>;
- по таблице в горизонтальной графе «Плотность по шкале ареометра» найти округленную величину плотности (0,820);
- в графике «Температура испытания» найти значение температуры – 24,0 °C;
- в таблице найти значение плотности продукта при 20 °C – на пересечении вертикальной и горизонтальной граф – 0,8227 г/см<sup>3</sup>. Так как при округлении измеренной плотности значение плотности фактически уменьшили на 0,8235 – 0,820 = 0,0035, необходимо прибавить это значение к найденному по таблице значению плотности при 20 °C: 0,8227 + 0,0035 = 0,8262 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, плотность нефтепродукта при 20 °C равна 0,8262 г/см<sup>3</sup>.

*Сходимость.* Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными с 95%-й вероятностью, если расхождение между ними не превышает 0,0005 г/см<sup>3</sup> – для прозрачных продуктов; 0,0006 г/см<sup>3</sup> – для темных и непрозрачных продуктов.

*Воспроизводимость.* Два результата определений, полученные в двух лабораториях, признаются достоверными с 95%-й вероятностью, если расхождение между ними не превышает 0,0012 г/см<sup>3</sup> – для прозрачных продуктов; 0,0015 г/см<sup>3</sup> – для темных и непрозрачных продуктов.

#### *Определение плотности пикнометрическим методом*

Взвешенный пикнометр при помощи пипетки наполняют дистиллированной водой. Жгутиком из фильтровальной бумаги удаляют избыток воды из горлышка пикнометра, закрывают его, вытирают снаружи и взвешивают.

Удаляют воду из пикнометра, высушивают его, заполняют нефтяной фракцией, вытирают досуха и взвешивают в третий раз. «Водное число» пикнометра  $m$  определяют по формуле:

$$m = m_2 - m_1,$$

где  $m_2$  — масса пикнометра с водой, определяемая взвешиванием, в г;  $m_1$  — масса пикнометра с воздухом, определяемая взвешиванием, в г.

Относительную плотность определяют по формуле

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_1}{m}$$

где  $m_3$  — масса пикнометра с исследуемой фракцией, определенная взвешиванием при 20 °C.

Полученная величина дает только приближенное значение относительной плотности и называется «видимой». Для пересчета «видимой» плотности в плотность по отношению к воде при 4 °C служит формула

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} \cdot 0,99823$$

где 0,99823 — температурная поправка плотности воды (от 4° С к 20° С), численно равная плотности воды при 20° С (таблица 16).

*Таблица 16*  
Температурные поправки плотностей нефтей и нефтепродуктов  
(по Худяковой, Чистович, Кусакову)

Пределы плотности	Температурные поправки на 1° С	Пределы плотности	Температурные поправки на 1° С
0,70÷0,71	0,000897	0,85÷0,86	0,000699
0,71÷0,72	0,000884	0,86÷0,87	0,000686
0,72÷0,73	0,000870	0,87÷0,88	0,000673
0,73÷0,74	0,000857	0,88÷0,89	0,000660

*Продолжение таблицы 16*

0,74÷0,75	0,000844	0,89÷0,90	0,000647
0,75÷0,76	0,000831	0,90÷0,91	0,000633
0,76÷0,77	0,000818	0,91÷0,92	0,000620
0,77÷0,78	0,000805	0,92÷0,93	0,000607
0,78÷0,79	0,000792	0,93÷0,94	0,000594
0,79÷0,80	0,000778	0,94÷0,95	0,000581
0,80÷0,81	0,000765	0,95÷0,96	0,000567
0,81÷0,82	0,000752	0,96÷0,97	0,000554
0,82÷0,83	0,000738	0,97÷0,98	0,000541
0,83÷0,84	0,000725	0,98÷0,99	0,000528
0,84÷0,85	0,000712	0,99÷1,00	0,000515

В тех случаях, когда плотность нефтяных продуктов определяют не при 20°C, а при какой-либо другой температуре, полученный результат пересчитывают. Для этого пользуются температурными поправками плотности.

С повышением температуры плотность нефтепродуктов уменьшается. Поэтому в случае измерений плотности при температурах выше 20 °C следует поправку, умноженную на число градусов отклонения, прибавить к «видимой» плотности; при измерениях плотности при температурах ниже 20 °C произведение поправки на разницу температур следует вычесть из «видимой» плотности.

#### **4. Оформление отчета**

- а) краткая теоретическая часть, в которой необходимо изложить характеристику исследуемого твердого природного энергоносителя;
- б) описание методики выполнения работы с полученными данными эксперимента;
- в) обработку полученных результатов с приложением заготовки;
- г) выводы, содержащие результаты лабораторной работы.

#### **5. Контрольные вопросы**

- 1. Дайте определение плотности.
- 2. Назовите измерение плотности в системе СИ.

3. Что такое удельный вес? Назовите единицу измерения удельного веса в системе СИ.
4. Назовите размерность относительной плотности.
5. Какая температура воды принята в России для измерения плотности?
6. В каком диапазоне находится значение плотности Российской нефти?
7. От чего зависит плотность нефти?
8. Назовите значение плотности парафиновой нефти.
9. Укажите значение плотностей фракций нефти.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6** **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ СЕРЫ В ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ**

**Цель работы:** получение и отработка навыков по определению общей серы в твердом топливе методом Эшка.

### **1. Теоретические сведения**

Все вещества в составе твёрдого и жидкого топлива находятся в нём в виде сложных высокомолекулярных органических соединений. Качественный и, особенно, количественный анализы соединений, входящих в состав твёрдого и жидкого топлива, требуют проведения сложных и трудоёмких лабораторных исследований. Поэтому состав топлива принято выражать не в виде соединений, а содержанием (в процентах по массе) отдельных химических элементов: углерода (C), водорода (H), серы летучей ( $S_{\text{л}}$ ), кислорода (O), азота (N), а также золы (A) и влаги (W).

Горючими элементами твёрдого и жидкого топлива являются углерод, водород и сера (органическая и пиритная). В связанном с ними состоянии находятся кислород и азот, которые образуют внутренний балласт топлива. Зола и влага составляет внешний балласт топлива.

Основным горючим элементом твёрдого и жидкого топлива, содержание которого обуславливает выделение основного количества теплоты, является углерод. Он имеет высокую удельную

теплоту сгорания (34,1 МДж/кг) и составляет, как правило, от 40 % до 70 % (и выше) массы твёрдого топлива и до 90 % массы мазута.

Вторым по значимости элементом в составе твёрдого и жидкого топлива является водород. Водород имеет более высокую удельную теплоту сгорания (120,5 МДж/кг), но его содержание в топливе сравнительно мало (1 % ÷ 5 % в твёрдых топливах и 10 % ÷ 11 % в мазуте), поэтому доля водорода в суммарном тепловыделении при горении топлива значительно меньше, чем углерода.

Сера имеет невысокую теплоту сгорания (9,3 МДж/кг), содержится в топливе в небольших количествах (0,3 % ÷ 3 % в углях и мазуте) и поэтому не представляет ценности как горючий элемент.

Сера в топливе содержится в трёх видах: органическая  $S_o$ , пиритная (или сульфидная)  $S_p$  и сульфатная  $S_{SO_4}$ .

Органическая сера входит в состав сложных высокомолекулярных соединений, пиритная сера находится в топливе в виде сульфидов металлов, например,  $FeS_2$  (пирит, или железный колчедан),  $CuFeS_2$  (халькопирит, или медный колчедан). Органическая и пиритная сера составляют горючую (летучую) серу, которая отдельной составляющей входит в элементный состав топлива:

$$S_n = S_o + S_p, \%$$

Сера в сульфатах ( $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $FeSO_4$  и т.д.) находится в виде высших оксидов, поэтому её дальнейшее окисление (горение) не происходит. Сульфаты являются минеральной примесью топлива и входят в состав золы.

При горении серы образуется сернистый ангидрид  $SO_2$  и некоторое количество серного ангидрида  $SO_3$ . Серный ангидрид при соединении с водяным паром, содержащимся в продуктах сгорания, образует пары серной кислоты, которые, конденсируясь на низкотемпературных элементах различных теплотехнических установок, вызывают их сернокислотную (низкотемпературную) коррозию. Кроме того, оксиды серы и пары серной кислоты

отравляют атмосферу и оказывают вредное влияние на животный и растительный мир. Поэтому сера является вредным и нежелательным элементом в топливе.

Кислород и азот, связанные с горючими элементами топлива (в виде органических соединений), снижают удельную теплоту его сгорания и образуют внутренний балласт топлива. Азот, являясь инертным газом, тем не менее, при высоких температурах образует в соединении с кислородом высокотоксичные оксиды  $\text{NO}_x$ . Предельно допустимая концентрация оксидов азота в приземном слое  $\text{ПДК}_{\text{NO}_x} = 0,085 \text{ мг}/\text{м}^3$ , а проблема снижения выбросов  $\text{NO}_x$  при сжигании всех видов топлива (особенно твёрдых) актуальна во всём мире.

Содержание химических элементов и других составляющих топлива исчисляется в процентах от единицы массы или объема, исходя из определенной части (массы) топлива. В зависимости от состава и вида топлива различают рабочую, аналитическую, сухую, горючую и органическую массы топлива. Каждой массе присваивается соответствующий индекс: рабочей –  $p$ , сухой –  $c$ , горючей –  $g$ , органической –  $o$ , аналитической –  $a$ .

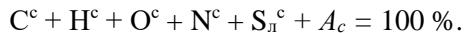
Для твердых топлив применимы все пять масс. О составе топлива на соответствующую массу судят по индексу элементов. Топливо в том виде, в котором оно приходит к потребителю, называется *рабочим*. Его состав наиболее полно отражает состояние топлива. Элементарный состав рабочей массы записывается в следующем виде:

$$\text{C}^p + \text{H}^p + \text{O}^p + \text{N}^p + \text{S}_{\text{л}}^p + \text{A}^p + \text{W}^p = 100 \text{ \%}.$$

На лабораторный анализ топливо поступает воздушно-сухим, т.е. высушенным до постоянного веса на воздухе в естественных условиях. Масса такого топлива называется *аналитической*. Ее элементарный состав представляется в виде:

$$\text{C}^a + \text{H}^a + \text{O}^a + \text{N}^a + \text{S}_{\text{л}}^a + \text{A}_a + \text{W}_a = 100 \text{ \%}.$$

При полном высушивании топлива (при  $t \geq 105$  °C) получают сухую массу. Уравнение элементарного состава сухой массы топлива имеет вид:



Под горючей массой топлива понимают топливо, не содержащее механических компонентов и влаги (балласта). Уравнение элементарного состава горючей массы топлива:



Органическая масса топлива в отличие от горючей не содержит колчеданную серу. Элементарный состав этой массы может быть выражен равенством



Очевидно, что при переходе от рабочей к органической массе доля химических элементов в составе топлива увеличивается.

## 2. Реактивы и оборудование

Определение общей серы осуществляется согласно ГОСТ 8606-93 «Топливо твердое минеральное. Метод Эшка».

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- весы лабораторные с погрешностью взвешивания до 0,0002 г;
- дистиллированная вода;
- смесь Эшка;
- кислота соляная HCl концентрированная, плотностью  $p_{20}=1.18$  г/см<sup>3</sup> по ГОСТ3118;
- кислота соляная, раствор 1:1 (смешивают один объем концентрированной соляной кислоты с одним объемом дистиллированной воды);

- раствор хлорида бария ( $85 \text{ г/дм}^3$ ) ( $100 \text{ г}$  дигидрата хлорида бария по ГОСТ 4145 растворяют в воде и разбавляют до  $1 \text{ дм}^3$ ). Перед использованием раствор фильтруют через плотный фильтр, дважды промытый водой, содержащей две-три капли соляной кислоты;
- раствор сульфата калия ( $2 \text{ г}$  сульфата калия по ГОСТ 4145, предварительно высушенного при температуре ( $105 \div 110$ )  $^{\circ}\text{C}$ , растворяют в воде и разбавляют до  $1 \text{ дм}^3$ );
- раствор индикатора метилового красного. ( $1 \text{ г}$  натриевой соли  $2 - (4 - \text{диметиламинофенилазо})$  бензойной кислоты (метилового красного) в  $1 \text{ дм}^3$  воды);
- раствор индикатора метилового оранжевого ( $1\text{г}$  пара – диметиламиноазобензолсульфокислого натрия (метилового оранжевого) в  $1 \text{ дм}^3$  воды);
- концентрированный раствор аммиака, не менее  $25\%$ ;
- нитрат серебра, раствор  $17 \text{ г/дм}^3$  ( $17 \text{ г}$  нитрата серебра растворяют в воде и разбавляют до  $1 \text{ дм}^3$ );
- печь муфельная, обеспечивающая нагрев до температуры ( $800 \pm 25$ )  $^{\circ}\text{C}$ ;
- фарфоровые (кварцевые) лодочки №3 или фарфоровые тигли №3;
- фильтры беззольные;
- водяная или песчаная баня;
- химический стакан вместимостью  $400 \text{ см}^3$ ;
- шкаф сушильный обеспечивающий нагрев до температуры ( $130 \pm 10$ )  $^{\circ}\text{C}$ .

### **3. Порядок выполнения работы**

Отбирают пробу массой, для угля – указанной в таблице 17 (с учетом предполагаемой массовой доли серы), для кокса –  $1 \text{ г}$ , и взвешивают с погрешностью до  $0,0002 \text{ г}$ .

Взвешивают  $4 \text{ г}$  смеси Эшка и выделяют из нее порции по  $0,5 \text{ г}$ ,  $1 \text{ г}$  и  $2,5 \text{ г}$ . Порция  $0,5 \text{ г}$  необходима для нижнего слоя, порция  $1 \text{ г}$  – для верхнего слоя. Нижний слой Эшка под навеской материала уменьшает воздействие на поверхность тигля, чем обеспечивается

полная экстракция сульфата горячей водой даже при ухудшении состояния поверхности.

Таблица 17

**Масса навески материала для определения общей серы**

Предполагаемая массовая доля общей серы, %	Масса навески, г
до 5	1
от 5 до 10	0,5
более 10	0,25

Дно тигля (лодочки) покрывают ровным слоем 0,5 г смеси Эшка, взвешенной с погрешностью до 0,0002 г. Тщательно смешивают навеску углеродного материала с 2,5 г смеси Эшка. Помещают смесь в тигель, разравнивают и равномерно покрывают 1 г смеси Эшка. При анализе углей, торфа и лигнитов общая масса смеси Эшка может составлять 6 г.

Тигель с пробой помещают в муфельную печь при температуре  $(800 \pm 25)$  °С и выдерживают в течение (1,5  $\div$  2,0) часов. При анализе углей тигель с пробой помещается в холодную печь и в течении 1 часа нагревается до температуры  $(800 \pm 25)$  °С и затем выдерживают в течение (1,5  $\div$  2,0) часов.

Вынимают тигель и охлаждают.

Прокаленную смесь переносят из тигля в химический стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> или другую емкость, в которую налито (25  $\div$  30) см<sup>3</sup> воды. Если имеются несгоревшие частицы, определение прекращают и испытание повторяют. Тигель тщательно промывают приблизительно 50 см<sup>3</sup> горячей воды, а промытую воду добавляют в содержимое химического стакана.

Химический стакан накрывают часовым стеклом, а затем, приподняв одну сторону часового стекла, осторожно добавляют достаточное количество раствора соляной кислоты. Для растворения осадка обычно требуется 17 см<sup>3</sup>. Для более эффективного растворения содержимое стакана нагревают и кипятят в течение 5 минут для удаления оксида углерода и фильтруют, собирая фильтрат в химический стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Фильтр

промывают пятью порциями горячей воды по  $20 \text{ см}^3$  и к полученному раствору фильтрата и промывной воды добавляют 2 или 3 капли раствора индикатора метилового красного. Затем доливают аммиак до изменения цвета индикатора и появления осадка (объем записывают). После чего добавляют достаточное количество раствора соляной кислоты для растворения осадка, а затем  $1 \text{ см}^3$  сверх этого.

После экстракции доливают раствор при необходимости приблизительно до  $(200 \div 250) \text{ см}^3$  и накрывают часовым стеклом. Накрытый химический стакан нагревают до закипания раствора, а затем нагрев слегка уменьшают до прекращения кипения раствора. Затем в течение примерно 20 с при перемешивании добавляют  $10 \text{ см}^3$  холодного раствора хлорида бария. В течение 30 минут выдерживают раствор при температуре, близкой к температуре кипения. После осветления раствора его фильтруют.

Раствор фильтруют через беззолинную фильтровальную бумагу, дважды промытую кислотой.

Используя не более  $250 \text{ см}^3$  горячей воды, осадок промывают до тех пор, пока последние  $20 \text{ см}^3$  промывных вод не начнут проявлять слабую опалесценцию с раствором нитрата серебра.

Фильтровальную бумагу с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, взвешивают и помещают тигель в муфельную печь на  $(15 \div 20)$  минут, затем охлаждают и взвешивают.

Контрольное определение. Контрольное определение проводят по методике описанной выше, но без использования пробы кокса. К фильтрату перед добавлением метилового красного добавляют  $25 \text{ см}^3$  раствора сульфата калия.

#### **4. Обработка полученных результатов**

Массовую долю общей серы в пробе в процентах вычисляют по формуле:

$$S = \frac{13,74 \cdot (m_2 - m_3 + 0,03348 \cdot \rho_{K_2SO_4})}{m_1}, \%$$

где  $m_1$  – масса навески, г;  $m_2$  – масса сульфата бария, полученного при определении, г;  $m_3$  – масса сульфата бария, полученного при контрольном определении, г;  $\rho_{K_2SO_4}$  – массовая концентрация раствора сульфата бария, г/дм<sup>3</sup>.

Полученные результаты определения массовой доли серы в пробе записываются в таблицу 18. Расхождение между двумя определениями одной и той же пробы углеродного материала не должно превышать (0,05) %.

*Таблица 18*

**Полученные значения содержания серы**

Образец	Анализируемая пробы	S, %	
№1	1		Среднее значение
	2		
№2	3		Среднее значение
	4		

**5. Оформление отчета**

- а) краткая теоретическая часть, в которой необходимо изложить характеристику исследуемого твердого природного энергоносителя;
- б) описание методики выполнения работы с полученными данными эксперимента;
- в) обработку полученных результатов с приложением заготовки;
- г) выводы, содержащие результаты лабораторной работы.

**6. Контрольные вопросы**

1. Назовите горючие элементы твердого и жидкого топлива.
2. Что является внутренним балластом топлива?
3. Что является внешним балластом топлива?
4. Назовите значение удельной теплоты сгорания углерода?

5. Назовите значение удельной теплоты сгорания водорода?
6. В каком виде содержится сера в топливе?
7. Из чего состоит горючая (летучая) сера твердого топлива?
8. Что образуется при горении серы топлива?
9. В чем отличие рабочей, сухой, аналитической и горючей масс топлива?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7** **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКОМКОВАНИЯ**

**Цель работы:** исследование процесса окомкования и получения практических навыков окомкования различного вида сырья (углей, сланцев, различных концентратов).

### **1. Теоретические сведения**

Концентраты обогащения железных руд отличаются очень малым размером частиц ( $50\div70$  микрон и ниже). Все большее вовлекается в производство бедных руд, подвергаемых обогащению, поэтому доля железорудных концентратов в металлургической шихте с каждым годом возрастает. Практика производства подтвердила целесообразность производства из тонкозернистых железорудных материалов нового вида сырья – окатышей, которые по сравнению с агломератом имеют более высокую исходную прочность и поэтому пригодны для транспортировки на далекие расстояния.

Производство окисленных окатышей на современных фабриках окускования состоит из двух этапов: формирования гранул (производство так называемых "сырых" окатышей) и их высокотемпературного упрочнения (обжига).

Сырые окатыши формируются при окатывании тонкодисперсного железорудного материала, увлажненного до определенной степени. Любой измельченный материал, обладающий очень большой поверхностью и, следовательно, поверхностной энергией, отличается термодинамической потребностью к укрупнению частиц. Увлажненный железорудный порошок относится к гидрофильным дисперсным системам,

характеризующимся интенсивным взаимодействием с водой. В такой системе стремление к уменьшению энергии реализуется как за счет снижения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз (при взаимодействии частицы с водой), так и за счет укрупнения частиц (в результате их сцепления). Таким образом, система "дисперсный железорудный материал – вода" обладает стремлением к окомкованию. Силы сцепления частиц можно оценить формулой:

$$F = k \cdot S \cdot \rho \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}.$$

где  $F$  – силы сцепления;  $S$  – удельная поверхность дисперсного материала;  $\rho$  – плотность материала;  $\varepsilon$  – пористость слоя;  $k$  – коэффициент, учитывающий форму частиц, характер их укладки в образце, гидрофильность материала.

Важным фактором, определяющим сцепление частиц и прочность сырых окатышей, является величина исходной удельной поверхности железорудного концентрата. Последняя в большей мере связана с гранулометрическим составом концентрата. Чем больше доля мелких фракций, тем выше величина удельной поверхности концентрата. В настоящее время принято, что доля фракции размером менее 74 микрон должна составлять более 25 %, фракции менее 44 микрон – более (75÷90) %, а фракции менее 28 микрон – более (60÷80) %.

Другим фактором, оказывющим большое влияние на окомкование, является влажность шихты, причем зависимость прочности сырых окатышей от количества воды в шихте носит экстремальный характер. Оптимальная влажность шихты зависит от свойств железорудного концентрата. Различая материалы отличаются различной способностью к окомкованию, оцениваемой показателем комкуемости  $K$ :

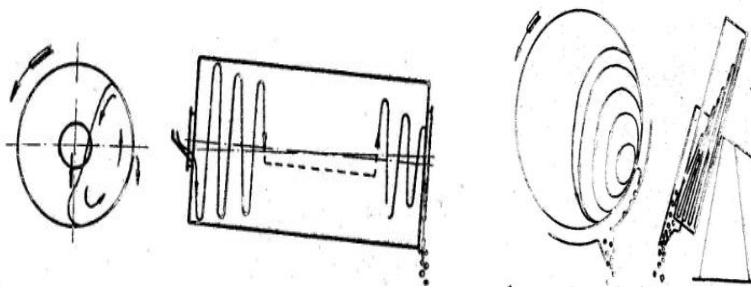
$$K = \frac{W_{MMB}}{W_{MB} - W_{MMB}},$$

где  $W_{MWB}$  – максимальная молекулярная влагоемкость материала, соответствующая состоянию, когда влажность шихты при изменении давления не меняется и соответствует максимальной толщине слоя прочносвязанной воды;  $W_{mKB}$  – максимальная капиллярная влагоемкость, соответствующая капиллярному насыщению материала.

Численные значения показателя  $K$  меняются от 0 до 1. Комкуемость определяет лишь склонность концентрата к окомкованию и не отображает влияния принятого технологического режима окомкования. При окомковании материала частицы испытывают пластические нагрузки. Их воспринимают так называемые поровые суспензии – смеси воды и наиболее мелких фракций материала, образующие своеобразные коагуляционные структуры и оказывающие kleящее воздействие на частицы. Улучшению свойств поровых суспензий служат применяемые практически во всех случаях добавки связующих веществ. Наибольшее распространение в производстве в качестве связующего нашел бентонит, который в количестве (0,5÷1,0) % добавляют в шихту перед ее окомкованием. Бентонит в основном состоит из монтмориллонита близких ему минералов. При увлажнении бентонит интенсивно поглощает воду и образует гели с чрезвычайно развитой поверхностью, что существенно интенсифицирует процесс окомкования шихты. В промышленности окатыши изготавливают в окомкователях барабанного или тарельчатого типа (рис. 2).

Образование окатыша происходит в результате накатывания мелких частиц на влажную поверхность комочеков, скатывающихся по поверхности гранулятора. Барабан представляет собой цилиндрическую трубку при соотношении между длиной и диаметром  $Z:D = 2 - 3$ . Барабан двумя бандажами опирается на две пары роликов, из которых одна пара – приводная. Внутри барабана имеется водопроводная труба с отверстиями, через которые под давлением вытекает струя воды, обеспечивающая необходимое для окомкования увлажнение шихты. Неподвижный "нож", расположенный вдоль барабана, обеспечивает постоянную

толщину "гарнисажа" – налипшего на стенки слоя концентрата, который улучшает условия окомкования. Барабан имеет угол наклона к горизонту  $(2\div6)^\circ$ . Регулируя угол наклона и скорость вращения гранулятора, достигают оптимизации режима окомкования.



а) барабанный гранулятор      б) тарельчатый гранулятор

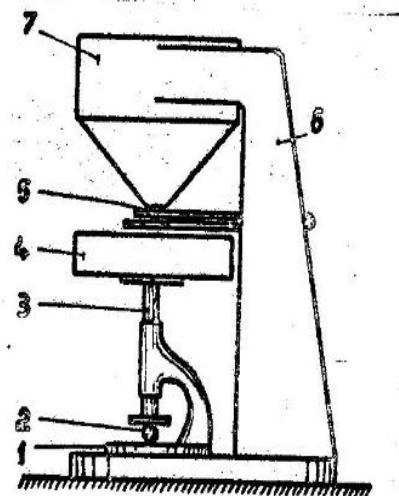
Рис. 2. Схема образования окатышей

Тарельчатый или чашевый гранулятор представляет собой чугунный или стальной диск с бортом, укрепленный на оси, наклоненной к горизонту. Режим окомкования устанавливают, меняя наклон чаши, ее окружную скорость вращения и, при необходимости, высоту борта.

Сырые окатыши должны обладать достаточной механической прочностью, чтобы не разрушиться при транспортировке к обжиговым агрегатам. Обычно статические и динамические нагрузки, испытываемые сырыми окатышами при транспортировке моделируют с помощью испытаний соответственно на раздавливание и сбрасывание. Испытание на раздавливание проводят путем сжатия окатыша с целью определения усилия, при котором окатыши деформируются или разрушаются. Для окатышей диаметром 9,5 мм минимальное сопротивление раздавливанию должно составлять 0,9 кг/окатыш. При испытании на сбрасывание окатыши должны при падении с высоты 300 мм выдержать не менее 16 сбрасываний.

## **2. Реактивы и оборудование**

При выполнении лабораторной работы применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы: тарельчатый гранулятор; материалы для окомкования (угли, концентраты, торф) различной крупности и состава; гранулометрический классификатор AS Control 2000; установка для определения прочности сырых окатышей (рис.3).



1 – подставка; 2 – окатыш; 3 – вертикальный шток; 4 – чашка для дроби;  
5 – задвижка; 6 – штатив; 7 – воронка с дробью

Рис. 3 Схема установки для определения прочности сырых окатышей на раздавливание

## **3. Порядок выполнения работы**

Из определенной преподавателем шихты при заданном режиме работы тарельчатого гранулятора изготавливается партия окатышей. При рассеве выделяются фракции окатышей: (4÷8) мм, (8÷12) мм, (12÷16) мм, (16÷20) мм, (20÷24) мм, 24 мм. От каждой фракции отбираются 10 окатышей и определяется их прочность на раздавливание.

По указанию преподавателя студенты получают на грануляторе диаметром 600 мм окатыши из различной шихты (концентраты различной крупности, шихты с разным количеством бентонита и пр.). Режим работы гранулятора (угол наклона, скорость вращения) задается преподавателем. Полученные окатыши рассеиваются на фракции минус 6 мм, плюс (6÷30) мм, плюс 30 мм. Эффективность режима определяется по доле выхода кондиционной фракции (6÷30) мм.

При работе с тарельчатым гранулятором следует строго соблюдать правила безопасности, согласно которым запрещается какое-либо техническое обслуживание, например, смазка частей гранулятора, отбор проб материалов с поверхности вращающейся тарелки, а также изменение угла наклона тарелки на ходу машины. Все виды работ могут проводиться только после полной остановки гранулятора. Результаты работ оформляются в виде таблицы 19.

*Таблица 19*

**Результаты проведения лабораторной работы**

Состав шихты, компонент			Влажность шихты, %	Угол наклона гранулятора, град.	Скорость вращения, Об/мин	Время работы гранулятора, мин.	Выход фракций окатышей,		
1	2	3					- 6мм	6-30мм	+30мм

Прочность сырых окатышей на раздавливание определяется на установке, изображенной на рисунке 3.

На штативе закреплена воронка закрытая снизу задвижкой. В воронку насыпана дробь, небольшими порциями подаваемая в чашку. Вес чашки с дробью передается на окатыш, помещенный на подставку под стержень. При разрушении окатыша масса чашки с дробью и стержня дает прочность окатышей на раздавливание. Испытанию подвергается 10 окатышей, прочность характеризуется

среднеарифметической величиной. Таким же путем можно определить прочности высушенных окатышей.

#### **4. Оформление отчета**

- а) краткая теоретическая часть, в которой необходимо изложить характеристику исследуемого твердого природного энергоносителя;
- б) описание методики выполнения работы с полученными данными эксперимента;
- в) обработку полученных результатов с приложением заготовки;
- г) выводы, содержащие результаты лабораторной работы.

#### **5. Контрольные вопросы**

- 1. В чем заключается основное преимущество окатышей по сравнению с агломератом?
- 2. Из каких этапов состоит процесс производства окатышей?
- 3. По какой формуле можно определить силу сцепления частиц?
- 4. Что влияет на процесс окомкования?
- 5. Как можно определить показатель комкуемости?
- 6. Изобразите схему тарельчатого окомкователя.
- 7. Что такое гарниссаж?

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

Работа в химической лаборатории неизбежно связана с рядом опасных и вредных факторов. Для обеспечения безопасности людей необходимо соблюдать определенные правила. Неумелое или небрежное обращение с химическими реагентами и оборудованием может привести к несчастному случаю.

Химическая лаборатория оборудована специальными рабочими столами, шкафами и полками для реактивов, посуды, растворов. Для работы с ядовитыми летучими веществами имеются вытяжные шкафы. Лаборатория снабжена водопроводом и канализацией.

Мебель и оборудование располагаются так, чтобы проходы между столами и выход из лаборатории были всегда свободными для обеспечения возможности быстрой эвакуации людей в экстренных случаях.

В химической лаборатории обязательно имеются средства противопожарной безопасности, а также аптечка для оказания первой помощи.

#### **1. Общие правила поведения в лаборатории**

1. Лабораторные работы выполняются студентами во время, предусмотренное расписанием занятий. Категорически запрещается работать в лаборатории в неустановленное время без разрешения преподавателя.

2. В лаборатории никогда нельзя работать одному.

3. Запрещается посещение студентов, работающих в лаборатории, посторонними лицами, а также отвлечение студентов посторонними работами и разговорами.

4. В лаборатории необходимо соблюдать порядок и тишину.

Шум и посторонние разговоры отвлекают внимание и могут привести к ошибкам в работе.

5. Нельзя находиться в лаборатории в верхней одежде. Следует работать обязательно в халате, застегивающемся спереди, иметь при себе полотенце. *Студенты без халата к выполнению работ не допускаются.*

6. Категорически запрещается принимать пищу, пить воду в лаборатории.

7. Запрещается проводить какие-либо опыты, не предусмотренные программой практикума, приносить свои реактивы, выносить реактивы из лаборатории.

8. К выполнению лабораторной работы можно приступать после тщательного изучения методики и правил работы с приборами.

9. На рабочем столе должны находиться необходимые реактивы, оборудование и посуда, рабочий журнал. Поверхность стола должна быть чистой и сухой. Не следует загромождать стол посторонними предметами, ставить на него портфели, сумки и т.д.

10. Во время работы не следует спешить и суетиться. Торопливость, беспорядочность и неряшливость приводят к неудачам в работе, а иногда и к несчастным случаям. Если при выполнении работы возникают какие-либо затруднения, нужно обратиться за советом к лаборанту или преподавателю.

11. При выполнении лабораторной работы все операции необходимо выполнять над столом.

12. После окончания работы следует вымыть посуду, отключить электроприборы, выключить воду, привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту. Бумагу, использованные фильтры, мусор, осколки разбившейся посуды необходимо выбрасывать в мусорное ведро, ни в коем случае не в раковину. О случаях нарушения порядка (разбита посуда, испорчены реактивы и т.п.) необходимо сообщить преподавателю или лаборанту.

## **2. Правила работы с химическими реактивами**

Химические реактивы хранят чаще всего в стеклянной реактивной таре – склянках (с узким горлышком) для жидкостей и банках (с широким горлом) для твердых веществ. Склянки и банки с

реактивами должны быть обязательно закрыты и снабжены этикетками с указанием названия, химической формулы вещества и необходимой информации, например, концентрация растворов, содержание основного вещества и т.д. Условия хранения реактивов зависят от их свойств. Непосредственно в лаборатории хранят в небольших количествах реактивы, необходимые для текущей работы. Основное место хранения – сухой, проветриваемый склад. Недопустимо хранить рядом реактивы, которые могут реагировать между собой, например, концентрированные растворы аммиака и летучих кислот. Летучие реактивы (эфир, бром, концентрированный аммиак, соляная и азотная кислоты) хранят в сосудах с тщательной герметизацией.

В лаборатории банки и склянки с реактивами хранят в специальном шкафу. Ядовитые, летучие и огнеопасные вещества в количествах, необходимых для работы в течение рабочего дня, ставят в вытяжной шкаф. Склянки с растворами веществ, не разлагающихся под действием света, можно ставить на открытые полки.

При работе с химическими реактивами необходимо соблюдать ряд правил. Несоблюдение их может привести к отравлениям, ожогам, повреждениям глаз, дыхательных путей и другим нежелательным последствиям (порче оборудования, одежды, личных вещей):

1. Ни в коем случае нельзя пробовать реактивы на вкус.
2. Нюхать реактивы следует только в случае необходимости и очень осторожно.
3. Недопустимо брать твердые реактивы руками. Следует пользоваться чистым и сухим шпателем. Реактив, случайно просыпавшийся на стол, неизбежно загрязняется, его нельзя высыпать обратно в банку.
4. Жидкие реактивы, например, различные растворы, переливают, пользуясь воронкой.
5. Реактивы следует расходовать экономно.
6. Нельзя путать пробки и крышки от склянок и банок, так как это ведет к загрязнению реактивов.

7. Опыты с едкими, ядовитыми, сильно пахнущими веществами проводят в вытяжном шкафу.

Особого внимания требует работа с концентрированными растворами кислот и щелочей, которые могут вызывать тяжелые, плохо заживающие химические ожоги. Такую же опасность представляют некоторые растворы, например, хромовая смесь, в состав которой входит концентрированная серная кислота.

1. Если концентрированная кислота прольется на пол, ее тут же следует засыпать песком, собрать его и вынести из помещения, облитое место обработать раствором соды.

2. Концентрированные растворы кислот запрещается выливать в раковину. Отработанные кислоты разбавляют, нейтрализуют содой, нейтральные растворы можно затем сливать в канализацию.

3. Во избежание разбрызгивания растворы кислот и щелочей наливают, располагая склянку непосредственно над сосудом. При наливании растворов пользуются воронкой. При случайном разливе растворов на стол их необходимо сразу убрать.

4. При отборе проб растворов кислот и щелочей их следует набирать в пипетку с помощью груши.

5. При попадании кислот на руки, лицо, одежду их смывают проточной водой в течение 15 мин, затем пораженное место обрабатывают 2 %-ным раствором гидрокарбоната натрия (питьевая сода). При попадании растворов щелочей пораженное место также промывают большим количеством воды, а затем обрабатывают 2 % раствором борной или уксусной кислоты.

6. В случае попадания кислоты в глаза после промывания водой в течение (10÷15) мин продолжают промывание 2 % раствором гидрокарбоната натрия.

Особенно опасны ожоги глаз щелочью, так как после них остаются рубцы на роговице. При попадании щелочи в глаза необходимо промыть их водой в течение (10÷15) мин водой, а затем рекомендуется продолжить промывание физиологическим раствором в течение (30÷60) мин.

*При поражении глаз химическими веществами после тщательного промывания следует немедленно обратиться к врачу.*

### **3. Работа со стеклянной посудой и приборами**

Работа со стеклом требует внимания, определенных навыков и выполнения ряда правил:

1. Для работы используют только чистую посуду без трещин и других повреждений.

2. Со стеклянной посудой и приборами (в том числе и термометрами) нужно обращаться бережно, не класть на край стола, не задевать локтями, рукавами халата.

3. При сборке приборов, при укреплении колб и бюргерок в штативе, пробирок в пробиркодержателе и других операциях не следует применять больших усилий.

4. Если возникают затруднения при открывании притертой пробки, надо, обернув горлышко колбы полотенцем, попытаться открыть, осторожно покачивая пробку. Можно осторожно постучать по горлышку, немного нагреть его теплым полотенцем.

5. Нагревать на электроплитке можно только термостойкие стаканы и колбы, проследив предварительно, чтобы внешняя поверхность сосуда была сухой.

6. Если разбрался стеклянный предмет, следует немедленно собрать осколки стекла со стола и пола.

7. В случае небольшого пореза надо осмотреть рану (удалить осколки), промыть ее и обработать 3 %-ным раствором перекиси водорода или смазать края 3%-м спиртовым раствором йода и забинтовать. При более серьезных порезах первую помощь оказывает лаборант или преподаватель;

После окончания работы посуду необходимо тщательно вымыть и сполоснуть дистиллированной водой.

### **4. Работа с ртутными термометрами**

В химической лаборатории применяются ртутные и спиртовые термометры. Особенно внимательно следует работать с ртутными термометрами и в частности с термометром Бекмана, резервуар которого содержит большое количество ртути. Все

операции с термометром Бекмана следует проводить над специальным подносом, так чтобы ртуть можно было легко собрать, если термометр случайно разобьется.

Ртуть – чрезвычайно подвижная жидкость. Если разбивается термометр, то мельчайшие шарики ртути раскатываются по всему помещению, попадая в самые незначительные щели и труднодоступные места. Пролитую ртуть очень трудно собрать полностью. Даже небольшие ее количества, оставшиеся в щелях в виде мелких, часто невидимых невооруженным глазом капель, интенсивно испаряются и быстро создают в замкнутом помещении опасные для здоровья работающих концентрации паров.

Пары металлической ртути, как и большинство ее химических соединений, обладают чрезвычайно высокой токсичностью. Даже в концентрациях, в сотни и тысячи раз превышающих предельно допустимую, пары ртути не обладают запахом или цветом, не оказывают немедленного раздражающего действия. Достаточно в небольшом помещении разбить всего один ртутный термометр и не провести тщательную демеркуризацию, чтобы работающие в этом помещении с течением времени получили ртутное отравление.

В случае, если ртуть оказалась пролитой на мебель, приборы и на пол, следует немедленно прекратить работы и приступить к ее уборке, которая включает следующие действия:

1. Собрать видимые капли ртути в специальную склянку с помощью резиновой груши или ватным тампоном, смазанным гидрофобной смазкой (маслом). Собранную ртуть нельзя выливать в канализацию.
2. Место разлива обработать 20 %-ным раствором хлорида железа (III), оставить до полного высыхания.
3. Через (1÷2) суток поверхность тщательно вымыть раствором моющего средства, а затем чистой водой.

## **5. Техника безопасности при работе с электроприборами**

Прикосновение человека к электроприборам и электрическим проводам, находящимся под напряжением,

сопровождается прохождением тока через определенные части тела. Степень поражения электрическим током определяется силой тока. Степень поражения зависит от напряжения и в значительной степени от сопротивления тела человека и сопротивления изоляции. Чем выше напряжение и меньше сопротивление, тем больше сила тока и тем сильнее поражающее действие электрического тока. Сопротивление тела человека снижается при работе во влажной атмосфере. Особенно опасно, когда у работающего мокрая обувь, одежда, руки и т.д.

Различают следующие основные виды поражения организма электрическим током:

1. *Электрическая травма*. Выражается в расстройстве сердечнососудистой и дыхательной систем, которые приводят к спазмам диафрагмы, сердечной мышцы, судорогам, потере сознания.

2. *Электрический удар*. Представляет собой возбуждение живых тканей проходящим через организм током.

3. *Электрический шок*. Заключается в расстройстве центральной нервной системы под действием тока. Происходят нарушение функций кровеносной системы, обмена веществ и даже нервно-психические расстройства.

4. *Электрические ожоги*. Это разновидность электротравм, которая возникает при контакте с токоведущими частями либо при воздействии электрической дуги. Наиболее тяжелый случай, когда возникает электрическая дуга между токоведущей частью электроприбора и телом человека. При этом могут происходить ожоги внутренних органов.

5. *Электрические знаки*. Образуются при унесении током частичек материалов проводника. При этом кожа уплотняется, и в ее порах откладываются частички материала (металла).

При одной и той же силе тока следует учитывать и другие факторы:

1. *Род тока*. До напряжения порядка 300 В постоянный ток безопасней переменного. При напряжении выше 300 В постоянный ток становится более опасным.

*2. Продолжительность воздействия тока.* Чем дольше тело человека находится под напряжением, тем больше изменений происходит в организме, в частности, происходит снижение сопротивления кожи и, следовательно, увеличивается сила тока. Сопротивление кожи становится минимальным, если она повреждена или увлажнена.

*3. Путь тока в организме человека.* Если ток проходит кратчайшим путем и не затрагивает жизненно-важных органов (например, вдоль ладони руки), то поражение будет минимальным. Если же ток проходит, например от одной руки к другой и затрагивает спинной мозг, сердце, органы дыхания и т.д. – поражение становится максимальным.

*4. Частота тока.* Частота переменного тока в электрических сетях составляет 50 Гц. С ростом частоты поражающий фактор медленно и незначительно уменьшается. Практически безвреден ток частотой более 50 кГц, но при этом мощность такого тока должна быть небольшой. Такие токи вызывают только нагревание внутренних органов. Это явление используется в физиотерапии.

В химических лабораториях безопасное для жизни напряжение не превышает 12 В.

Меры безопасности при работе с электроприборами:

1. В лаборатории должен быть общий рубильник для включения и выключения внутри лабораторной сети.

2. В лаборатории следует использовать приборы заводского изготовления. При их эксплуатации необходимо руководствоваться паспортом и инструкцией завода изготовителя.

3. Электроприборы в лаборатории должны быть обязательно заземлены. Целостность заземления проверяется лаборантом.

4. Не следует пользоваться неисправными приборами, приборами с нарушенной изоляцией, с расщатанными штепсельными вилками.

5. Электрические приборы (особенно электронагревательные) нельзя оставлять без присмотра.

6. Все электронагревательные приборы независимо от мощности должны иметь достаточную тепловую изоляцию со всех сторон.

7. Нельзя браться мокрыми руками за штепсельные вилки и подвергать электроприборы и провода воздействию влаги.

Первая помощь при поражении электрическим током:

1. Обесточить пострадавшего. Для этого следует отключить общий рубильник или данную установку. Если это невозможно, то, используют сухую одежду, палку и т.д., чтобы обесточить пострадавшего.

2. Если пострадавший в сознании, ему необходимо обеспечить покой до прибытия врача. При бессознательном состоянии оказать первую помощь (уложить, расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха, дать нюхать нашатырный спирт, обрызгать водой и согревать тело, делать искусственное дыхание).

## **6. Основные правила противопожарной безопасности**

Причинами возникновения пожара в лаборатории могут быть неисправность электропроводки, электроприборов, неправильное обращение с горючими и взрывоопасными веществами. Особая осторожность необходима при работе с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) – эфиром, ацетоном, толуолом, бензином и т.д. В частности, диэтиловый (серный) эфир, легко испаряясь, образует с воздухом взрывоопасные смеси.

Для предотвращения возможности возгорания необходимо внимательно следить за тем, чтобы вблизи нагревательных приборов и особенно вблизи открытого пламени не находились ЛВЖ, чтобы с нагретой поверхностью электроплитки и с открытым пламенем не соприкасались резиновые шланги, бумага, полотенце, рукава халата, длинные волосы (они должны быть обязательно подобраны).

При возникновении пожара необходимо немедленно, но без паники

- громко оповестить работающих в лаборатории;
- выключить электроприборы;

- убрать от огня все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями;
- спокойно, но быстро приступить к тушению пожара.

Во многих случаях очаг возгорания нельзя заливать водой (горящие органические жидкости, смеси, содержащие металлический натрий, кальций, электропроводка). Очаг можно засыпать песком, который обязательно имеется в лаборатории. Помните, песок – самое надежное и простое средство тушения пожара. В ряде случаев можно использовать асбестовое одеяло. Большие очаги пожара ликвидируют с помощью углекислотного огнетушителя.

При возгорании одежды нельзя бегать по комнате. Чтобы ограничить доступ воздуха к загоревшейся одежде, надо немедленно набросить на пострадавшего асбестовое одеяло, халат и т.п. Можно потушить пламя, перекатываясь по полу.

## 7. Химическая посуда

В лаборатории используется стеклянная, фарфоровая, металлическая посуда. Наиболее часто опыты проводят в стеклянной посуде.

Стеклянная химическая посуда условно делится на три группы: посуда общего назначения, мерная посуда, специальная посуда. Посуда общего назначения используется для самых разнообразных целей. Изготавливается она из обычного и термостойкого стекла:

1. *Пробирки* служат для проведения опытов с небольшими количествами веществ. Обычная лабораторная пробирка имеет размеры 15×150 мм и емкость около 20 мл. При проведении опыта не следует заполнять пробирку более чем на 1/3 объема. Перемешивают реагенты в пробирке легким встряхиванием, постукивая по ней. Нельзя перемешивать вещества резким встряхиванием, закрыв отверстие пробирки пальцем. Нагревают жидкость в пробирке на водяной бане или на открытом пламени, закрепив ее в пробиркодержателе. При этом нагревают не дно пробирки, а сначала верхнюю часть жидкости, затем прогревают

всю пробирку. Пробирку держат отверстием от себя и от работающих рядом, чтобы в случае внезапного выброса горячей жидкости она ни на кого не попала.

2. *Химические стаканы* – тонкостенные сосуды цилиндрической формы. Они предназначены для выполнения различных операций – приготовления растворов, проведения некоторых химических реакций и т.д. Химические стаканы изготавливаются в соответствии с ГОСТ, емкость их бывает различной – от 50 мл до 2 л. Различаются они и по форме (высокие и низкие, с носиком и без носика).

3. *Плоскодонные и конические колбы* применяются для самых различных работ (приготовление растворов, фильтрование и т.д.). Небольшие конические колбы, иначе называемые колбами Эрленмейера, применяются для титрования. Емкость плоскодонных конических колб может быть различной – от 25 мл до 5 л. Изготавливают разнообразные колбы: с узким и широким горлом, с обычным цилиндрическим горлом и с отогнутыми краями, а также со специальным пришлифованным горлом. Такие колбы герметично закрываются специальными пробками стандартных размеров. Если колба изготовлена из термостойкого стекла, на ней имеется соответствующее обозначение: ТС, матовый прямоугольник или кружок.

4. *Круглодонные колбы* предназначены для проведения синтезов, могут использоваться при перегонке жидкостей. Они могут иметь одно, два, три, реже четыре горла стандартных размеров. Как правило, одно из них более широкое, остальные узкие.

5. *Химические воронки* различной емкости используются для переливания жидкостей, для фильтрования. Угол воронки чаще всего составляет  $60^{\circ}$ . Хвостовая часть воронки имеет косой срез, необходимый для того, чтобы переливаемая жидкость стекала по стенке сосуда и не разбрзгивалась.

6. *Эксикаторы* используются для сохранения химических веществ в сухой атмосфере. Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд с широкой притертой крышкой.

На дно эксикатора помещают влагопоглощающее вещество, например прокаленный хлорид кальция. Сверху кладут фарфоровую решетку, на которую ставятся чашки или бюксы с веществами. Эксикатор герметично закрывается крышкой. Герметичность обеспечивается специальной смазкой, которая наносится на пришлифованные поверхности. Крышку открывают, перемещая ее в горизонтальном направлении. Эксикатор переносят, придерживая крышку.

#### *7. Капельницы* предназначены для работы с индикаторами.

Мерная посуда применяется для измерения объемов жидкостей. Она калибрована, т.е. имеет метку, отмечающую определенный объем жидкости. Калибрование точной мерной посуды производят при температуре 20 °C, что указывается на посуде. Отклонение температуры на ±5 °C не вызывает значительного изменения объема. Поэтому с мерной посудой работают при температуре, отличающейся в указанных пределах от той, при которой производилась калибровка. В случае необходимости делают соответствующий пересчет.

Если мерная посуда, кроме метки, отмечающей общий объем, имеет еще метки, которые делят общий объем на части, то такая посуда называется градуированной. При работе с градуированной посудой необходимо установить цену деления.

Мерные (измерительные) цилиндры, мензурки позволяют грубо измерить объем жидкостей. Для точного измерения предназначены мерные колбы, бюретки, пипетки.

Для правильного измерения объема жидкости мерную посуду наполняют ею так, чтобы мениск касался метки, при этом глаз должен находиться на уровне метки. Уровень смачивающих стекло прозрачных жидкостей (воды, водных растворов, спирта) устанавливают по нижнему краю вогнутого мениска, а для непрозрачных и темноокрашенных – по верхнему краю.

1. *Мерные цилиндры и мензурки* используют при приготовлении растворов. Мензурки в отличие от мерных цилиндров имеют коническую форму. Емкость мерных цилиндров

от 10 мл до 2 л, мензурок – от 50 до 500 мл. Измерение объемов жидкостей при помощи мензурок дает меньшую точность.

2. *Мерные колбы* предназначены для приготовления растворов точной концентрации. Это мерная посуда на наливание, они имеют одну метку на длинном узком горлышке. Мерные колбы бывают различной емкости – от 50 мл до 2 л. Они бывают с притертой пробкой и без нее.

3. *Пипетки и бюретки* – это мерная посуда, используемая при проведении химического анализа. Пипетки предназначены для отбора точных объемов анализируемых растворов. Бюретки используются для титрования.

Фарфоровая химическая посуда также довольно часто используется при выполнении химического эксперимента.

1. *Выпарная (выпарительная) чашка* – круглодонная тонкостенная емкость с носиком или без. Применяется для упаривания и выпаривания растворов.

2. *Ступка* – толстостенная фарфоровая посуда. Нижняя внешняя поверхность ступки плоская, а внутренняя – сферическая. Ступки используют для измельчения и растирания твердых веществ с помощью *пестика*.

3. *Тигли* применяются для прокаливания веществ. Они бывают различной емкости от 2 мл до 100 мл.

В лаборатории также применяются фарфоровые стаканы, кружки и т.д.

## 8. Химические вещества

Многие из веществ, используемых в органической химии, являются в той или иной мере воспламеняющимися или токсичными, или теми и другими одновременно. Поэтому при работе в лаборатории необходимо строго соблюдать основные правила техники безопасности независимо от того, какой выполняют эксперимент.

1. Категорически запрещается работать одному в лаборатории, так как в экстренном случае будет некому оказать пострадавшему первую помощь и ликвидировать последствия неудавшегося эксперимента.

Работать следует только в отведенное время под контролем преподавателя или других сотрудников.

2. Необходимо соблюдать тишину, чистоту и порядок. Проспешность и неряшливость в работе часто приводят к несчастным случаям. Нельзя отвлекаться от работы и отвлекать своих товарищей. Запрещается держать на лабораторном столе посторонние предметы (сумки, учебники и т.д.).

3. Категорически запрещается принимать и хранить пищу, пить воду и курить.

4. Каждый должен знать, где находятся средства индивидуальной защиты, аптечка, средства для тушения пожара. Кроме очков, в лаборатории должны быть защитные маски, респираторы и противогазы. Во всех лабораториях в легко доступных местах находятся средства для пожаротушения (ящики с песком и совком, огнетушители, противопожарные одеяла); аптечки, которые снабжены всеми медикаментами, необходимыми для оказания первой медицинской помощи (растворы борной кислоты, гидрокарбоната натрия, перманганата калия, танина, нашатырного спирта, а также вата, бинт, йодная настойка, активированный уголь, мазь от ожогов, склянка для промывания глаз).

5. В лаборатории необходимо находиться в застегнутом хлопчатобумажном халате. Это обеспечивает некоторую индивидуальную защиту и позволяет избежать загрязнения одежды.

6. Приступать к работе можно только после усвоения всей техники ее выполнения. Если вы испытываете какие-либо сомнения в методике проведения эксперимента или в технике безопасности, прежде чем продолжать работу, проконсультируйтесь с преподавателем.

7. Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сразу после окончания эксперимента.

8. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества следует осторожно, не поднося сосуд близко к лицу, а лишь направляя к себе пары или газы легким движением руки, при этом не следует делать полный вдох. Жидкие органические вещества и их растворы запрещается набирать в пипетки ртом, для этого необходимо использовать резиновые груши и другие приспособления.

9. В процессе работы необходимо следить, чтобы вещества не попадали на кожу, так как многие из них вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек.

10. Все банки, в которых хранятся вещества, должны быть снабжены этикетками с соответствующими названиями.

11. Запрещается нагревать, смешивать и взбалтывать реактивы вблизи лица. При нагревании нельзя держать пробирку или колбу отверстием к себе или в направлении работающего товарища.

12. Необходимо пользоваться защитными очками в следующих случаях:

а) при работе с едкими веществами (с концентрированными растворами кислот и щелочей, при дроблении твердой щелочи и т.д.);

б) при перегонке жидкостей при пониженном давлении и работе с вакуум - приборами;

в) при работе со щелочными металлами;

г) при определении температуры плавления веществ в приборе с концентрированной серной кислотой;

д) при работе с ампулами и изготовлении стеклянных капилляров.

13. Запрещено выливать в раковину остатки кислот и щелочей, огнеопасных и взрывоопасных, а также сильно пахнущих веществ. Для слива этих веществ в вытяжном шкафу должны находиться специальные сосуды с плотно притертыми крышками и соответствующими этикетками («СЛИВ КИСЛОТ», «СЛИВ ЩЕЛОЧЕЙ», «СЛИВ ОРГАНИКИ»).

14. Не разрешается бросать в раковину стекла от разбитой посуды, бумагу и вату.

15. После завершения работы необходимо отключить газ, воду, вытяжные шкафы и электроэнергию.

#### **Правила техники безопасности при работе с кислотами и щелочами**

1. Хранить концентрированные кислоты и щелочи следует в вытяжном шкафу в прочной посуде на поддоне.

2. Все работы с кислотами и щелочами нужно проводить в защитных очках.

3. Концентрированную соляную и азотную кислоты можно переливать только в вытяжном шкафу. Разбавление кислот следует

проводить в жаростойкой посуде, при этом кислоту необходимо приливать к воде небольшими порциями, при перемешивании (нельзя приливать воду к концентрированной кислоте, так как в этом случае выделяется большое количество теплоты, вода, как менее плотное вещество, вскипает на поверхности кислоты, и жидкость может быть выброшена из сосуда).

4. При растворении гидроксидов натрия и калия, кусочки щелочи можно брать только пинцетом или шпателем, но не руками; растворение этих веществ следует проводить небольшими порциями.

#### **Правила техники безопасности при работе с бромом**

1. Бром необходимо хранить только в толстостенной посуде из темного стекла, с плотно притертymi пробками в ящике с песком под тягой, отдельно от концентрированных кислот и аммиака.

2. Все работы с бромом необходимо проводить в вытяжном шкафу в резиновых перчатках и защитных очках, так как он является сильно ядовитым веществом, действующим на слизистые оболочки, вызывающим при попадании на кожу тяжело заживающие ожоги. Категорически запрещается набирать бром в пипетку ртом; для этого следует использовать резиновую грушу.

3. Переносить склянки с бромом можно только в емкостях с песком.

#### **Правила техники безопасности при работе с металлическими натрием и калием**

1. Нельзя допускать соприкосновения щелочных металлов с водой и галогеносодержащими соединениями.

2. Необходимо хранить металлические натрий и калий в толстостенной посуде из темного стекла под слоем обезвоженного керосина или трансформаторного масла в вытяжном шкафу.

3. Для работы металлический натрий нужно извлечь пинцетом из-под защитного слоя, остатки керосина промокнуть сухой фильтровальной бумагой, отрезать ножом необходимое количество металла и сразу же использовать его по назначению.

4. Большие обрезки натрия следует собрать под слоем керосина, а небольшие кусочки, посуду и бумагу с остатками металла залить этиловым спиртом.

5. Категорически запрещается выбрасывать остатки металлических натрия и калия в мусорное ведро и раковину и оставлять их в пустых пробирках и колбах.

6. Для нагревания реакционных смесей, содержащих щелочные металлы, можно пользоваться только воздушными и песчаными банями.

#### **Техника безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями**

1. Работы с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) следует проводить подальше от огня. Запрещается нагревать летучие и легковоспламеняющиеся жидкости (ацетон, эфиры, спирты, петролейный эфир, бензин, бензол, сероуглерод) на открытом пламени. Для нагревания ЛВЖ можно пользоваться водяной баней или электрической плиткой с закрытой спиралью, при этом колба должна быть снабжена водяным холодильником.

2. Нельзя нагревать горючие вещества в открытых сосудах. Это следует делать в колбах с обратным холодильником.

3. Перегонять ЛВЖ следует в приборе с водяным холодильником или на роторном испарителе. Нельзя перегонять жидкости досуха — это может привести к взрыву или пожару. Приборы, в которых содержится ЛВЖ, следует разбирать после удаления всех источников пламени (зажженные газовые горелки, спиртовки, электрические плитки с открытой спиралью и т.д.) и полного охлаждения колбы.

4. Категорически запрещается выливать ЛВЖ в канализацию, ведра и ящики для мусора, так как случайно брошенная спичка может вызвать пожар.

5. ЛВЖ должны храниться в металлических шкафах в количествах, не превышающих дневные потребности.

#### **Техника безопасности при работе под вакуумом**

При работе под вакуумом (перегонка под вакуумом, вакуум-экскаваторы) необходимо пользоваться очками или защитной маской. При перегонке под вакуумом запрещено использовать плоскодонные

колбы, так как они будут раздавлены. По окончании работы давление необходимо выравнивать лишь после полного охлаждения прибора.

### **Меры безопасности при утечке газа и тушении локального пожара и горящей одежды**

1. При обнаружении запаха газа необходимо отключить газовую магистраль, электроприборы и тщательно проветрить лабораторию. Категорически запрещается пользоваться спичками и включать электрический свет.

2. При возникновении пожара нужно быстро убрать все горючие вещества подальше от места возгорания, отключить газовую магистраль, все электроприборы и прекратить активный доступ воздуха в лабораторию.

3. Пламя следует тушить песком или противопожарным одеялом. Тушение пламени водой может привести к расширению очага пожара. В случае более обширной площади возгорания следует пользоваться огнетушителем.

4. Если на ком-либо загорится одежда, необходимо плотно накрыть загоревшуюся ткань противопожарным одеялом. При возгорании одежды нельзя бежать, так как это способствует распространению пламени.

### **Оказание первой медицинской помощи при ожогах и отравлениях химическими веществами**

1. При термических ожогах первой степени (краснота и припухлость) обожженное место надо обработать спиртовым раствором танина, 96 %-ным этиловым спиртом или раствором перманганата калия. При ожогах второй и третьей степени (пузыри и язвы) допустимы только обеззараживающие примочки из раствора перманганата калия, после чего необходимо обратиться к врачу.

2. При ожогах кислотами необходимо промыть пораженное место большим количеством проточной воды, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, после чего — снова водой.

3. При ожогах щелочами нужно промыть очаг поражения проточной водой, а затем разбавленным раствором борной или уксусной кислоты.

4. При попадании щелочи или кислоты в глаза необходимо промыть их проточной водой (3÷5 мин), а затем раствором борной кислоты (в случае попадания щелочи) или гидрокарбоната натрия (в случае попадания кислоты), после чего обратиться к врачу.

5. При ожогах фенолом очаг поражения следует обработать 70%-ным этиловым спиртом, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже. При отравлении парами фенола категорически запрещается пить молоко.

6. При ожогах бромом его нужно смыть 96%-ным спиртом или разбавленным раствором щелочи, после чего место поражения смазать мазью от ожогов и обратиться к врачу. При отравлении парами брома необходимо несколько раз глубоко вдохнуть пары этилового спирта, а затем выпить молока.

7. При попадании на кожу едких органических веществ, не растворимых в воде, их необходимо смыть большим количеством подходящего растворителя. После оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецов Б.Н. Глубокая переработка бурых углей с получением жидкых топлив и углеродных материалов /Б.Н. Кузнецов., Т.Г. Шендрик, М.Л. Щипко. – Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2012. – 212 с;
2. Филоненко Ю.Я. Теоретические основы технологии коксования каменных углей: учебное пособие/Ю.Я. Филоненко, А.А Кауфман, В.Ю. Филоненко. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. – 191 с;
3. Иванова И.В. Теория горения топлива. Технический анализ твердого топлива: учебное пособие / И.В. Иванова, А.Ф. Смоляков, И.Н. Дюкова, А.А. Куликов. –Санкт-Петербург :СПбГЛТУ, 2016. – 32 с;
4. Михайловский В.П. Расчеты горения топлива, температурных полей и тепловых установок технологий бетонных и железобетонных изделий: учебное пособие / В.П. Михайловский, Э.Н. Мартемьянова, В.В. Ушаков. – Омск: СибАДИ, 2011. – 262 с;
5. Сарданашвили А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. – М., Химия, 1980. – 256 с;
6. Моисеев А.В. Расчетные методы определения физико – химических свойств углеводородных систем, нефтей и нефтепродуктов: Примеры и задачи: учебное пособие / А.В. Моисеев. – Комсомольск-на-Амуре: ГОУВПО «КнАГТУ», 2010. – 179 с.
7. Савченков А.А. Первичная переработка нефти и газа: учебное пособие / А.А. Савченков. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – 128с;
8. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672с;
9. Трушкова Л.В. Нефтегазовый комплекс: методические указания для подготовки и повышения квалификации рабочих по профессии «Лаборант химического анализа» / Л.В. Трушкова. – Тюмень: Издательский центр БИК ТюмГНГУ, 2013. – 45с;
10. Бойко Е.В. Химия нефти и топлив: учебное пособие / Е.В. Бойко. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 60с;
11. Гаврилов С.В. Судовые котельные и паропроизводительные установки. Методические указания у практическим занятиям для курсантов специальности 240500 «Эксплуатация судовых энергетических установок» / С.В. Гаврилов. – Петропавловск – Камчатский: КамчаиГТУ, 2005. – 106 с.

## **СОДЕРЖАНИЕ**

Введение .....	3
Лабораторная работа № 1. Определение влажности твердых природных энергоносителей .....	41
Лабораторная работа № 2. Определение плотности (кажущаяся и действительная) и общей пористости углей .....	13
Лабораторная работа № 3. Определение зольности углей и сланцев .....	20
Лабораторная работа № 4. Выход летучих веществ твердых природных энергоносителей .....	27
Лабораторная работа № 5. Определение плотности нефти и нефтепродуктов .....	32
Лабораторная работа № 6. Определение общей серы в твердом топливе.....	41
Лабораторная работа № 7. Изучение процесса окомкования .....	49
Приложение .....	56
Библиографический список литературы .....	75