

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

*Т.В. Левенец, Е.А. Кунавина*

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ И  
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ  
РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА  
И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия

Оренбург  
2019

УДК 665.7 (076.5)  
ББК 35.51я7  
Л 35

Рецензент – профессор, доктор физико-математических наук  
О.Н. Каныгина

**Левенец, Т.В.**  
Л 35      Лабораторный практикум и материалы для самостоятельной работы по дисциплине «Химическая технология топлива и углеродных материалов»: методические указания / Т.В. Левенец, Е.А. Кунавина; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019. – 40 с.

В методических указаниях представлены лабораторные работы, направленные на практическое применение знаний, полученных в ходе лекций. Излагаемый материал включает теоретические аспекты и лабораторные работы по основным разделам изучаемой дисциплины. Для самостоятельной работы студентов предложены задачи и упражнения.

Методические указания предназначены для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профиль «Нефтехимия», при изучении дисциплины «Химическая технология топлива и углеродных материалов».

УДК 665.7 (076.5)  
ББК 35.51я7

© Левенец Т.В.  
Кунавина Е.А., 2019  
© ОГУ, 2019

## Содержание

Введение .....	4
1 Общие правила техники безопасности при работе в химической лаборатории .....	5
1.1 Требования к отчету .....	5
2 Лабораторная работа № 1. Определение зольности нефти и нефтепродуктов ....	6
3 Лабораторная работа № 2. Определение содержания хлоридов в нефти .....	10
4 Лабораторная работа № 3. Определение степени окисленности углей методом щелочной экстракции.....	14
5 Лабораторная работа № 4. Определение содержания массовой доли общей серы в углях по методу Эшка.....	19
5.1 Определение влажности угля косвенным методом.....	25
6 Лабораторная работа № 5. Определение содержания активной серы в моторном топливе .....	27
6.1 Ускоренный метод определения активной серы в топливе.....	28
6.2 Стандартный метод определения активной серы в топливе .....	29
7 Лабораторная работа № 6. Пиролиз древесины.....	30
8 Задачи и упражнения для самостоятельной работы студентов.....	35
9 Темы индивидуальных творческих заданий.....	37
10 Вопросы к экзамену по дисциплине «Химическая технология топлива и углеродных материалов» .....	38
Список использованных источников .....	40

## Введение

«Химическая технология топлива и углеродных материалов» является важной дисциплиной в подготовке специалистов-нефтехимиков как высококвалифицированных кадров. Дисциплина, предусмотренная программой высшего профессионального образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия, направлена на формирование общепрофессиональных (ОПК) и профессиональных компетенций (ПК).

Формирование ОПК и ПК невозможно без организации лабораторных работ. В связи с чем в данных методических указаниях изложены правила и приемы безопасной работы в лаборатории, необходимый теоретический материал, порядок выполнения работ, дано описание лабораторных работ, приведены контрольные вопросы.

Цель самостоятельной работы обучаемых – закрепление и углубление полученных знаний и навыков, формирование представлений об основных понятиях и разделах курса, навыков умственного труда и самостоятельности в поиске и приобретении новых знаний. Самостоятельная работа по дисциплине «Химическая технология топлива и углеродных материалов» включает работу с лекционным материалом, предусматривающая проработку конспекта лекций и учебной литературы, подготовку к лабораторным занятиям, выполнение индивидуальных творческих заданий, подготовку к экзамену.

Самостоятельная работа обеспечивает подготовку студентов к текущим аудиторным занятиям и контрольным мероприятиям. Результаты этой подготовки проявляются в активности студента на занятиях и в качестве выполненных контрольных и лабораторных работ.

# **1 Общие правила техники безопасности при работе в химической лаборатории**

Студенты допускаются к выполнению лабораторной работы после изучения инструкции по технике безопасности и регистрации в журнале инструктажа.

При выполнении работы студенты обязаны работать в халатах, соблюдать чистоту. Выполнять работу в описанной последовательности.

При работе с электроприборами необходимо убедиться в исправности электрооборудования, наличия заземления, целостности и исправности вилок, розеток, переключателей и т.д. при обнаружении какой-либо неисправности необходимо прекратить работу и сообщить об этом преподавателю.

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

Пипетку заполняют при помощи резиновой груши, присоединив ее к верхнему концу пипетки.

Сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливные емкости.

Бережно обращаться с химической посудой и оборудованием.

Запрещается оставлять без присмотра работающие установки и включенные электронагревательные приборы.

## **1.1 Требования к отчету**

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

- 1) Название работы и дату ее выполнения;
- 2) Цель работы;
- 3) Этапы работы и условия их выполнения;
- 4) Запись результатов промежуточных и конечных измерений;
- 5) Промежуточные и конечные расчеты;
- 6) Основные выводы.

Работа должна быть проверена и подписана преподавателем.

## **2 Лабораторная работа № 1. Определение зольности нефти и нефтепродуктов**

Зольность нефтепродукта – массовая доля негорючего остатка, т.е. золы, который получается в результате полного сгорания нефтепродуктов.

Зольность характеризует степень очистки нефтепродукта, в частности присутствие в его составе таких посторонних примесей, как, например, минеральные соли. Повышенная зольность ведет к попаданию неорганических примесей в нагар, что, в свою очередь, увеличивает его абразивные свойства и, соответственно, ускоряет износ оборудования. В связи с этим зольность считается косвенной характеристикой склонности к нагарообразованию.

Зольность нефтепродуктов зависит от качества нефти и от условий ее переработки. Нефти, богатые кислородными соединениями (смолами и нафтеновыми кислотами), обладают наибольшей зольностью. Значительное влияние на зольность оказывает степень удаления солей при подготовке нефти к переработке и очистке нефтепродуктов. Неполное удаление отбеливающих глини при контактной очистке масел также приводит к повышенной зольности.

Содержание в составе нефтей негорючих примесей влияет на теплоту сгорания топлив.

Зольность главным образом зависит от следующих факторов: глубины обессоливания нефти при ее подготовке к переработке и качества очистки остатков от реагентов и катализаторной пыли.

Несмотря на малое содержание в нефти, микроэлементы значительно влияют на процессы ее переработки и дальнейшее использование нефтепродуктов. Большинство элементов, находящихся в нефти в микроколичествах, являются катализаторными ядами, быстро дезактивирующими промышленные катализаторы нефтепереработки. Поэтому для правильной организации технологического процесса и выбора типа катализатора необходимо знать состав и количество микроэлементов. Большая часть их концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти, поэтому при сжигании мазутов, например, образующийся оксид ванадия сильно корродирует топливную аппаратуру и отравляет окружающую среду. Современные электростанции, работающие на сернистом мазуте, могут выбрасывать в атмосферу вместе с дымом до тысячи килограммов  $V_2O_5$  в сутки. С другой стороны, золы этих ТЭЦ значительно богаче по содержанию ванадия, чем многие промышленные руды. В настоящее время уже работают установки по извлечению  $V_2O_5$  из золы ТЭЦ.

Сведения о составе и количестве микроэлементов нефти необходимы и геологам для решения вопросов о происхождении нефти, для оконтуривания районов ее залегания, изучения вопросов миграции и аккумуляции нефти.

**Цель работы.** Определить зольности нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 1461-75 [1] путем сжигания навески испытуемых нефти и нефтепродукта (дизельное, моторное; керосины, масла) с помощью фитиля из бумажного обеззоленного фильтра с последующим прокаливанием твердого остатка при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса.

## Порядок выполнения работы

1. Доведите тигель до постоянного веса. Для этого ополосните тигель дистиллированной водой и прокалите в муфеле при температуре 800 °С в течение 10 минут и, дав в течение 5 минут остыть на воздухе, перенесите в эксикатор. После охлаждения в эксикаторе в течение 30 минут, взвесьте тигель с точностью до 0,0001 г. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторите до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

2. В тигель поместите обеззоленный бумажный фильтр так, чтобы он плотно прилегал к дну и стенкам тигля.

3. Пробу испытуемого нефтепродукта тщательно перемешайте 5-минутным встряхиванием склянки, заполненной не более чем на 2/3 емкости.

4. Тигель с фильтром взвесьте с точностью до 0,0001 г и возьмите в него навеску около 5 г испытуемого нефтепродукта.

5. Возьмите второй обеззоленный фильтр, сложите его вдвое и далее в виде конуса. Верхнюю часть конуса на расстоянии 5 мм от верха отрежьте (этот фильтр будет выполнять роль фитиля). Свернутый в виде конуса фильтр опустите в тигель с навеской нефтепродукта основанием вниз, чтобы он стоял устойчиво, закрывая большую часть поверхности нефтепродукта.

6. После того, как фитиль пропитается испытуемым нефтепродуктом его необходимо поджечь. Сжигание навески производите до получения сухого углистого остатка, следите за тем, чтобы пламя при горении было ровным и спокойным. В испытуемый продукт, склонный к пенообразованию, перед нагреванием добавляют 2 см<sup>3</sup> изопропилового спирта. Если пенообразование продолжается, к продукту добавляют 10 см<sup>3</sup> смеси равных объемов толуола и изопропилового спирта, перемешивают. В смесь вводят несколько полос беззольного фильтра и поджигают их. При сгорании удаляется большая часть воды. При перетекании анализируемого продукта через края тигля испытание повторяют.



7. Тигель с углистым остатком перенесите в муфель, нагретый до 600 °С, и выдержите при этой температуре в течение 1,5 ч до полного озоления остатка.

8. После озоления тигель охладите в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе в течение 30 мин, взвесьте с точностью до 0,0001 г и снова перенесите в муфель на 15 мин. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторите до получения расхождений между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

### **Обработка результатов**

Массовую долю золы  $X$  (в %) в испытуемом нефтепродукте вычислите по формуле:

$$X = (G_1 - G_2 - G_3) / G \cdot 100\%$$

где  $G_1$  – масса тигля с золой, г;

$G_2$  – масса тигля, г;

$G_3$  – масса золы бумажных фильтров (берется по этикетке на фильтре), г;

$G$  – масса испытуемого нефтепродукта, г.

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Зольность нефти и нефтепродукта.
2. Стандартные показатели зольности нефтепродукта?
3. Как влияет зольность на качество нефтепродукта? Чем это обусловлено?
4. Как доводят тигель до постоянного веса?
5. Какую навеску испытуемого нефтепродукта необходимо взять для определения в нем массовой доли золы (в процентах)?
6. Как получают сухой углистый остаток?
7. Какова последовательность работы по определению зольности после получения углистого остатка?

### **3 Лабораторная работа № 2. Определение содержания хлоридов в нефти**

Наличие в нефти, поступающей на переработку, солей вредно сказывается на работе нефтеперерабатывающего завода. Соли (преимущественно хлориды) откладываются в трубах теплообменников и печей, что приводит к необходимости частой очистки труб, снижает коэффициент теплопередачи. Хлориды кальция (до 10 %) и магния (до 90 %) гидролизуются с образованием соляной кислоты, под действием которой происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Кроме того соли ухудшают качество получаемых нефтепродуктов. Поэтому перед подачей нефти на переработку ее отделяют от солей. Согласно нормативным требованиям, нефтяное сырье, поступающее для переработки нефти на НПЗ, не должно содержать солей больше 900 мг/л [2].

Соленость нефти измеряется миллиграммами хлоридов, в пересчете на NaCl (поскольку хлорид натрия почти не способен гидролизываться), которые содержатся в одном литре нефтяного сырья.

Кроме хлоридов неорганического ряда проблемными являются хлор-органические химические соединения (ХОС), поскольку они выступают дополнительным источником коррозии труб и аппаратуры, а также перерабатывающих установок.

Переработка нефти происходит при высоких температурах, которые вызывают разрушение ХОС с последующим образованием агрессивного хлористого водорода. Кроме того, ХОС частично распределяются по выделяемым нефтяным фракциям.

Наибольшую активность ХОС проявляют в процессах предварительной гидроочистки сырой нефти, дизельных видов топлива, а также в аппаратах риформинга и газового фракционирования. Температуры выкипания ХОС, как

правило, совпадают с температурами выкипания бензиновых нефтяных фракций, из-за чего основной вред они наносят установкам каталитического риформинга, вызывая быстрое коррозионное повреждение воздействием HCl. Кроме того, на таких установках происходит частичная дезактивация используемого катализатора.

ХОС могут попасть в нефтяное сырье как в процессе его добычи, так и в ходе его транспортировки. Чаще всего это органические реагенты, содержащие хлор и HCl, закачиваемые в пласт вместе с промывочными растворами, при глушении и удалении из продуктивного пласта отложений солей, которые снижают приток сырья к забою скважины [3].

**Цель работы.** Определить содержание хлоридов в нефти. Содержание хлоридов выражается в миллиграммах хлорида натрия на 1 литр нефти или в массовых процентах хлорида натрия. Метод определения содержания хлоридов в нефти заключается в экстрагировании их из нефти горячей водой и титровании водной вытяжки хлоридов раствором азотнокислой ртути по реакции:



#### **Порядок выполнения работы**

1. Перед взятием пробы испытуемую нефть тщательно перемешайте в течение 10 мин. Определите плотность нефти.
2. В измерительный цилиндр налейте 25 мл подготовленной нефти, а при предполагаемом содержании солей более 200 мг/л – 10 мл.
3. Отобранный образец нефти перенесите в делительную воронку с винтовой мешалкой.
4. Тщательно смойте остаток нефти со стенок цилиндра растворителем (бензином, толуолом или ксилолом) четыре раза, расходуя его каждый раз не более 5 мл. Все эти порции растворителя с остатком нефти слейте в воронку с образцом нефти.
5. Перемешайте содержимое воронки в течение 1 мин.

6. После перемешивания налейте в воронку 100 мл горячей дистиллированной воды (температура воды 60 °С). Вновь перемешайте содержимое делительной воронки в течение 10 минут.

7. После отстоя нижний водный слой слейте через стеклянную воронку с бумажным фильтром в стакан объемом 250 мл.

8. Повторите экстракцию 30 мл горячей воды в течение 5 мин. Водный слой через воронку с бумажным фильтром слейте в ту же колбу. Бумажный фильтр промойте 10 мл горячей воды.

9. Стакан с промывными водами прокипятите на плитке в течение 5 мин для удаления сероводорода (пока свинцовая бумажка, помещенная в пары, не будет оставаться бесцветной).

10. После охлаждения содержимое стакана перелейте в мерную колбу объемом 500 мл. Стакан ополосните несколько раз 10 мл дистиллированной воды, которую также слейте в колбу, доведите объем мерной колбы до метки, добавляя в нее воду.

11. Из мерной колбы отберите пипеткой 50 мл раствора. Если содержание солей в нефти превышает 5000 мг/л, то отберите 10 мл. Пробу поместите в коническую колбу, прилейте 50 мл дистиллированной воды, 3 мл 0,2 моль/л раствора азотной кислоты, 10 капель 1 % раствора дифенилкарбазида и титруйте 0,01 моль/л раствором эквивалента азотнокислой ртути до появления слабого розового (фиолетового) окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

12. Параллельно проведите контрольный опыт, для чего налейте в коническую колбу 50 мл дистиллированной воды, 3 мл 0,2 моль/л раствора азотной кислоты, 10 капель 1 % раствора дифенилкарбазида и титруйте 0,01 моль/л раствором эквивалента азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

### **Обработка результатов.**

Содержание хлоридов в пересчете на NaCl (в миллиграммах на 1 л нефти) вычислите по формуле:

$$X_1 = (V_1 - V_2) \cdot 0,5846 \cdot 1000 \cdot A / V$$

где  $V_1$  – объем 0,01 моль/л раствора эквивалента азотнокислой ртути, израсходованного на титрование испытуемого раствора, мл;

$V_2$  – объем 0,01 моль/л раствора эквивалента азотнокислой ртути, израсходованного на контрольное титрование, мл;

$V$  – объем испытуемой нефти, мл;

$A$  – коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка из испытуемой нефти, к объему раствора, взятому на титрование (при титровании всей водной вытяжки  $A = 1$ );

0,5846 – количество хлорида натрия, эквивалентное 1 мл 0,01 моль/л раствора эквивалента азотнокислой ртути.

Содержание хлоридов в испытуемой нефти  $X_2$ , % масс. вычислите по формуле:

$$X_2 = X_1 / 10000 \rho_4^{20},$$

где  $\rho_4^{20}$  – плотность испытуемой нефти, г/см<sup>3</sup>.

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Какие соли обнаружены в нефтях?
2. Как сказывается присутствие солей на перекачке, перегонке нефти и качестве получаемых нефтепродуктов?
3. Какие соли способствуют наибольшей коррозии?
4. В каких аппаратах наиболее интенсивно отлагаются соли, почему?
5. Как осуществляют обессоливание нефти?
6. Напишите реакции сероводородной и хлористоводородной коррозии нефтеаппаратуры.

7. Как готовят образец нефти к определению в нем хлоридов?
8. По какой формуле можно вычислить содержание хлоридов в нефти?

#### **4 Лабораторная работа № 3. Определение степени окисленности углей методом щелочной экстракции**

Окисленность - сложный физико-химический процесс, в результате которого изменяются состав и свойства исходного вещества. Влага, пористость, трещиноватость, минеральные примеси, изменение климатических условий повышают окисляемость угля. Поскольку окисление угля – экзотермический процесс, очаги местного перегрева приводят к возникновению пожара.

Окисление углей кислородом (или на воздухе) в сухом состоянии происходит на складах коксохимических заводов. Реакция окисления мало заметная, она не очень изменяет внешний вид и теплоту сгорания углей, но значительно ухудшает их спекаемость.

С повышением степени окисленности резко снижается спекаемость (вплоть до полной потери этого свойства) и обогатимость угля, особенно флотуемость мелких классов при использовании обычных флотореагентов.

При хранении угли изменяют свои свойства из-за окисления. Особенно сильно влияет окисление на качество получаемого кокса. Поэтому угли постоянно обновляют на складах и хранят их возможно меньшее время. Продолжительность хранения углей на складах не должна превышать для газовых, жирных, коксовых и паровично-спекающихся углей соответственно 45 суток, 90 суток, 60 суток и 150 суток.

Каменные угли, окисленные в природных условиях, обрабатывают раствором гидроксида натрия (NaOH) при нагревании. В щелочной раствор (экстракт)

переходят гуминовые кислоты. Чем больше окислен каменный уголь, тем больше гуминовых кислот переходит в раствор и тем интенсивнее становится окраска экстракта. Гуминовые кислоты окисленных каменных углей – это группа веществ, объединенная общим свойством: способностью растворяться в растворе щелочи.

Степень окисленности каменных углей определяют по величине коэффициента пропускания щелочного экстракта, измеренного при установленных стандартом условиях: длине волны 520 нм и толщине поглощающего слоя 17 мм [4]. Результаты, полученные настоящим методом, характеризуют относительную степень окисленности углей, но не позволяют установить количество окисленного угля в пробе. Полученные результаты используют для того, чтобы оценить каменные угли как сырье для коксования в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Интерпретация результатов определения степени окисленности каменных углей

Коэффициент пропускания при длине волны 520 нм и толщине поглощающего слоя 17 мм, %	Интерпретация результатов
Более 90	Уголь не окислен. Пригоден для коксования.
От 80 до 90	Уголь может быть окислен. Решение вопроса о пригодности для коксования возможно после дополнительных испытаний.
До 80	Уголь окислен. Не пригоден для коксования. Возможны проблемы с качеством кокса и технологией его изготовления.

Проба должна находиться в воздушно-сухом состоянии, для чего ее раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы, что свидетельствует о достижении равновесия между влажностью угля и атмосферой лаборатории. Перед взятием навески пробу

тщательно перемешивают не менее 1 мин предпочтительно механическим способом.

Спектрофотометр подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В зависимости от устройства прибора устанавливают светофильтр, соответствующий длине волны 520 нм. Готовят раствор холостого опыта, который используют в качестве нулевого раствора при измерении коэффициента пропускания щелочных экстрактов. Раствор холостого опыта представляет собой 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия (NaOH) концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>, прошедший все процедуры, но без навески угля.

**Цель работы.** Определить окисленность каменного угля.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Включают спектрофотометр и устанавливают светофильтр, соответствующий длине волны 520 нм. Время ожидания (до начала работы), необходимое для стабилизации прибора, составляет 30 мин.

2. Из пробы угля отбирают навеску массой 1 г, которую взвешивают на весах с пределом допускаемой погрешности 0,1 мг.

3. Навеску угля переносят в химический стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>.

4. К навеске угля добавляют 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия (NaOH) и одну каплю смачивающего агента (неионогенное ПАВ, например Тритон X-100). В стакан помещают стеклянную палочку.

5. Стакан ставят на предварительно нагретую электроплитку и опускают в него термометр.

6. Содержимое стакана нагревают до 98 °С. До закипания раствора должно оставаться 3 мин, в зависимости от его расположения на плитке. Термометр, измеряющий температуру анализируемого или нулевого раствора, приподнимают так, чтобы он не касался стенок стакана, но продолжал измерять температуру раствора, и закрепляют в таком положении.



7. В момент, когда раствор начинает закипать, включают секундомер. Кипятят раствор в течение 3 мин, перемешивая его через каждую минуту в течение 5 с, как минимум.

8. Осторожно снимают горячие стаканы с плитки и дают им остыть при комнатной температуре в течение 30 мин.

9. Содержимое стакана целиком выливают в воронку с вложенными в нее двумя бумажными фильтрами – внизу фильтр «синяя лента», наверху фильтр «белая лента». Фильтрат собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Для каждого испытания используют сухие воронки и цилиндры. По окончании фильтрования в цилиндр доливают воду до объема 80 см<sup>3</sup> и перемешивают раствор стеклянной палочкой. Примечание: стакан не следует обмывать над воронкой с фильтром. То, что уголь остается на стенках стакана, не влияет на результат испытания.

10. Кювету заполняют анализируемым раствором и помещают в держатель спектрофотометра. Измеряют коэффициент пропускания анализируемого раствора.

### **Обработка результатов**

При проведении анализа методом, установленным настоящим стандартом, могут быть использованы кюветы разного размера. Для того чтобы полученные результаты можно было сравнивать, их необходимо привести к одной толщине поглощающего слоя. В качестве такой величины принимают толщину поглощающего слоя, равную 17 мм. Если при анализе используют кюветы другого размера, результаты пересчитывают на толщину поглощающего слоя 17 мм в соответствии с законом Бэра.

Результат анализа, представляющий собой среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, записывают с точностью до десятых долей процента и округляют до целых чисел.

Пересчет результатов анализа производят по следующим формулам:

$$A_x = \lg(T_x / 100);$$

$$A_{17} = A_x (17 / b_x);$$

$$T_{17} = (10^{-A_{17}}) \cdot 100,$$

где  $T_x$  – коэффициент пропускания, полученный в результате измерения, %;

$A_x$  – оптическая плотность (абсорбция), соответствующая коэффициенту пропускания  $T_x$ ;

$b_x$  – толщина поглощающего слоя при анализе, мм;

$A_{17}$  – оптическая плотность (абсорбция) при толщине поглощающего слоя 17 мм;

$T_{17}$  – коэффициент пропускания при толщине поглощающего слоя 17 мм (расчетная величина), %.

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Что такое окисленность углей? Влияние этого показателя на свойства углей.
2. Что представляют собой гуминовые кислоты?
3. Классификация углей в соответствии с коэффициентом пропускания при длине волны 520 нм.
4. Что такое спекаемость?
5. Какие методы окисления вы знаете? На чем они основаны?
6. Определение степени окисленности каменных углей по ГОСТ 32976 – 2014.

## 5 Лабораторная работа № 4. Определение содержания массовой доли общей серы в углях по методу Эшка

Сера является нежелательным элементом в твердых горючих ископаемых, с увеличением ее содержания возрастает выброс оксидов серы в атмосферу при энергетическом использовании [4].

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

В углях различных бассейнов содержание серы неодинаково. В промышленности принята следующая группировка углей по сернистости (таблица 2).

Таблица 2 – Группы углей по сернистости

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

При коксовании от 40 % до 60 % серы, содержащейся в угле, переходит в кокс. Использование сернистого кокса в доменном процессе приводит к нежелательным последствиям, т.к. сера кокса переходит в чугун, резко ухудшая его качество. Поэтому снижение сернистости углей, используемых в коксовании, полукоксовании и других направлениях имеет большое значение.

Контроль за содержанием серы в углях является необходимым и обязательным. Основной показатель сернистости твердых топлив – содержание

общей серы ( $S_t$  %). Этот показатель выражает суммарное содержание серы во всех ее формах, условно пересчитанное на элементарную серу.

$$S_t = S_o + S_{\text{FeS}_2} - S_{\text{SO}_4},$$

где  $S_o$  – содержание органической серы, %;

$S_{\text{FeS}_2}$  – содержание пиритной серы, %;

$S_{\text{SO}_4}$  – содержание сульфатной серы, %.

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

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

Источником органической серы, химически связанной с угольным веществом, могут быть белки растений, реакции взаимодействия элементарной серы с углем. Органическая сера изучена недостаточно из-за отсутствия прямых методов её определения. Согласно же косвенным оценкам, её содержание в углях изменяется от 0,1 % до 8,2 %. Более детальные исследования показали, что вследствие особенностей подготовки проб углей и их химического анализа значительная часть органической серы в действительности является сульфиднопиритной.

Роль сульфатной и элементарной форм серы в общем её содержании незначительна: суммарная их доля обычно не превышает 0,2 %. В составе сульфатной серы преобладают сульфат кальция и реже – сульфаты железа и магния. Повышенное содержание этой формы серы характерно для окисленных углей, в которых она образуется за счет окисления сульфидов.

Элементарная сера является одним из продуктов сульфидообразования, в результате которого одна часть образовавшейся серы могла быть источником «вторичной» органической серы, а другая – остаться в свободном состоянии в виде аморфной и кристаллической форм. Содержание этой форм серы в углях Кузбасса невелико – не более 0,03 %. Все сернистые соединения, входящие в состав твердых горючих ископаемых, могут быть разделены на минеральные и органические. Минеральные сернистые соединения представляют собой сумму пиритной ( $\text{FeS}_2$ ) и сульфатной ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) серы. Органическая сера входит в состав макромолекул углей в виде серосодержащих фрагментов: тиофенов, тиофанов, тиоэфиров, меркаптанов.

Вклад основных форм серы в общую сернистость углей различен и зависит от многих факторов, связанных как с условиями образования угольного пласта, так и с условиями добычи угля. Наиболее общие закономерности распределения трех основных форм серы были даны А. З. Юровским: – из трех основных форм серы в каменных углях наименьшая доля принадлежит сульфатной сере (если угли не подвергались окислению); – в углях невысокой сернистости преобладает органическая сера (чаще всего от 0,5 % до 2 %); – в высокосернистых углях доминирует пиритная сера, причем с увеличением содержания общей серы наблюдается тенденция к возрастанию содержания органической серы (иногда до 6 %).

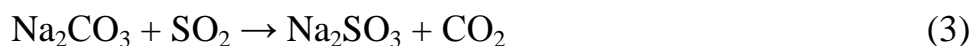
Содержание серы в углях определяют различными методами:

1. Определение серы по методу Эшка. Метод заключается в прокаливании угля со смесью, состоящей из одной части карбоната натрия и двух частей оксида магния (смесь Эшка). Во время прокалывания угля с этой смесью образуются

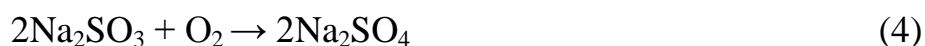
сернистые металлы, которые образуются в результате взаимодействия сернистого газа, образовавшегося в результате реакций:



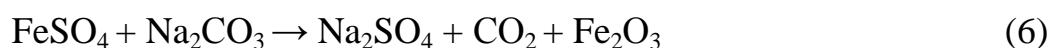
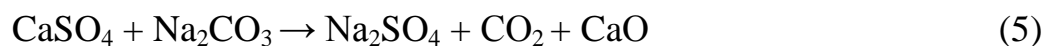
с углекислым натрием смеси Эшка:



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



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

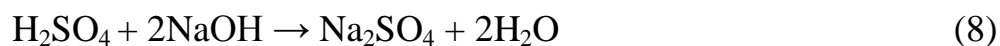


Таким образом, при прокаливании угля в смеси Эшка в присутствии кислорода сера переходит в растворимую форму в виде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Дальнейшее количественное определение осаждением с помощью водорастворимой соли бария (например,  $\text{BaCl}_2$ ) не представляет затруднений.

2. Ускоренный метод определения общей серы в углях. Такой метод используется при необходимости быстрой оценки ее содержания в угле и заключается в сжигании навески угля в струе воздуха в трубчатой печи при  $1100^\circ\text{C}$ . Для диссоциации сульфатной серы к навеске добавляют оксид кремния (IV). При сжигании навески угля сернистые соединения окисляются с образованием диоксида серы, который на выходе из печи улавливается водой и окисляется пероксидом водорода до серной кислоты.



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



3. Определение сульфатной серы. Такой способ основан на извлечении сульфатов из угля слабой соляной кислотой с последующим осаждением их в виде сульфата бария и гравиметрическим его определением.

4. Определение содержания пиритной серы. При обработке твердого остатка, образовавшегося после извлечения сульфатной серы, разбавленной азотной кислотой происходит осаждение железа в виде гидроксида железа (III) с последующим количественным определением трехвалентного железа и пересчетом на содержание серы в  $\text{FeS}_2$ .

Содержание органической серы находят по разности:

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

**Цель работы.** Освоить основные методы определения содержания серы и изучить закономерности распределения разных форм серы в твердых горючих ископаемых.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Навеску угля 1 г при ожидаемом содержании серы до 5 % и около 0,5 г при содержании серы больше 5 % набирают в фарфоровый тигель и тщательно перемешивают металлической палочкой с 2 г смеси Эшка (две части оксида магния и одна часть безводного карбоната натрия по массе), которую взвешивают с точностью до 0,1 г. Затем содержимое тигля засыпают сверху еще 1 г смеси Эшка. Параллельно готовят холостую пробу в тигле со смесью Эшка.

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

3. Содержимое стаканов нагревают до кипения. Затем водный раствор декантируют, сливая его на фильтр и собирая фильтрат в стаканы вместимостью

500 мл. Остаток в стаканах 3 раза промывают горячей дистиллированной водой, переносят на фильтры и тщательно промывают струей горячей воды из промывалки. К полученным фильтратам (около 350 мл) прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и приливают концентрированной соляной кислоты до слабокислой реакции.

4. Растворы разогревают до кипения, после чего к ним постепенно приливают 10 мл нагретого до кипения 10 % раствора хлорида бария, в результате чего в стакане возможно выпадение осадка сульфата бария. Емкости с растворами и осадком выдерживают в течение 2 ч на кипящей водяной или нагретой песочной бане при температуре, близкой к кипению.

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

6. Фильтры с осадком сульфата бария переносят в тигли, слегка уплотняют и затем обугливают в муфельной печи, не допуская воспламенения фильтрата. Тигли прокаливают в муфельной печи при 850 °С в течение 30 мин, после чего их вынимают из муфеля, охлаждают сначала на воздухе 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

7. Прокаливание повторяют до тех пор, пока разность в массе при двух последовательных взвешиваниях будет меньше 0,001 г, после чего вычисляют массу полученного сульфата бария  $a_1$ . Расхождение между результатами двух параллельных контрольных опытов не должно превышать 0,002 г.



## Обработка результатов

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

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

где  $a$  – навеска угля, г;

$a_1$  – масса сульфата бария, полученного при анализе испытуемого угля, г;

$a_2$  – масса сульфата бария, полученного при опыте без угля;

0,1373 – коэффициент для пересчета массы сульфата бария на массу серы.

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

$$S_t^d = S_t^a \cdot 100 / 100 - W_a$$

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

### 5.1 Определение влажности угля косвенным методом

#### Порядок выполнения работы

В предварительно высушенные и взвешенные с крышкой бюксы и с навеской угля помещают в предварительно нагретый до 105 °С сушильный шкаф. Бурые угли и антрациты сушат 2 ч, а остальные виды твердых горючих ископаемых (кроме торфа) – 1 ч. Затем бюксы с углем закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

В дальнейшем проводят контрольные просушивания продолжительность 30 мин каждое до тех пор, пока убыль массы не будет меньше 0,001 г угля. При

увеличении массы для расчетов принимают результаты предпоследнего взвешивания.

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

### **Обработка результатов**

Расчет влажности аналитической пробы угля ( $W_a$ , %) производят по формуле:

$$W_a = (a - b) / a \cdot 100,$$

где  $a$  – навеска угля, г;

$b$  – масса высушенного угля, г.

Результаты рассчитывают с точностью до 0,01%. Допустимые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать 0,2 %.

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Виды серы в углях. Классификация углей по содержанию серы.
2. Сущность методов ускоренного определения содержания общей серы, определения сульфатной, пиритной и органической серы.
3. Общие закономерности распределения трех основных форм серы (сульфатной, органической, пиритной серы).
4. Превращение сернистых соединений при сжигании и термической переработке углей.
5. Способы обессеривания углей и кокса.

## **6 Лабораторная работа № 5. Определение содержания активной серы в моторном топливе**

Сернистые соединения моторного топлива могут быть условно разделены на активные и неактивные. К активным, относятся элементарная сера, сероводород и меркаптаны, к неактивным – сульфиды, дисульфиды [4].

Активные сернистые соединения корродируют металл даже при низких температурах, их присутствие в бензинах недопустимо. Неактивные сернистые соединения не корродируют металл, но при сгорании образуют коррозионно-агрессивные оксиды серы  $SO_2$  и  $SO_3$ .

Испытание воздействия бензина на медную пластинку при повышенной температуре служит качественной пробой на присутствие активных сернистых соединений. Даже при незначительной концентрации элементарной серы в бензине медная пластинка покрывается бледно-серыми пятнами, а при большом содержании серы – черным налетом. В присутствии сероводорода медная пластинка приобретает серый цвет с красными разводами. Менее чувствительна медная пластинка к воздействию меркаптанов.

Требования ГОСТ предусматривают полное отсутствие активной серы. Проверка топлива на отсутствие в нем активной серы производится методом испытания на медную пластинку. Приняты два метода испытания топлив на медную пластинку – стандартный и ускоренный.

По стандартному методу испытание длится 3 часа при температуре 50 °С, при ускоренном методе – 18 мин при температуре 100 °С.

**Цель работы.** Определить коррозионную активность моторного топлива путем качественной оценки присутствия активной серы.

## 6.1 Ускоренный метод определения активной серы в топливе

### Порядок выполнения работы.

1. Испытуемое топливо заливают (на высоту 20 мм) в небольшую коническую колбу, в которой подвешивают на медной проволочке тщательно отшлифованную пластинку (40 на 10 на 2 мм) из электролитической меди так, чтобы пластинка была погружена в топливо приблизительно на половину ее высоты (рисунок 1). Дотрагиваться руками до пластинки при подготовке ее и опускании в колбу нельзя.

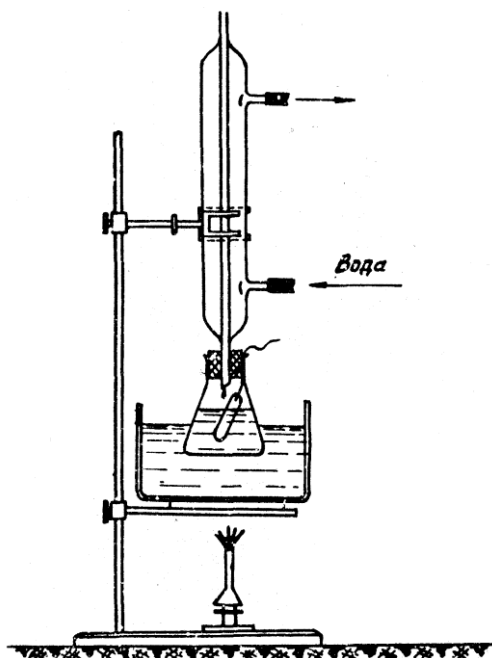


Рисунок 1 – Содержание активной серы (проба на медную пластинку)

2. Колбу закрывают корковой пробкой с вмонтированным в ней обратным холодильником, охлаждаемым проточной водой и опускают точно на 18 мин в кипящую водяную баню (100 °С).

3. При простевии 18 мин колбу быстро вынимают из бани, медную пластинку извлекают и тщательно осматривают. Если на пластинке появились черные, бурые, коричневые или серые пятна и налет, топливо считается не выдержавшим испытание и бракуется. При всех других изменениях цвета

(порозовение) или при отсутствии изменения цвета пластинки топливо считается выдержавшим испытание.

## **6.2 Стандартный метод определения активной серы в топливе**

### **Порядок выполнения работы.**

1. Для испытания пластинки тщательно отшлифовывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают на фильтровальной бумаге.

2. Испытуемые сорта бензина наливают в пробирки высотой 150 мм и диаметром от 15 до 20 мм примерно до половины ее высоты и опускают в него щипцами медную пластинку. Пробирки закрывают корковой пробкой и погружают в водяную баню. Температура воды в бане должна быть 50 °С, а уровень воды – выше уровня бензина в пробирках.

3. Пробирки выдерживают в бане в течении 3 ч, затем медные пластинки вынимают и промывают в фарфоровой чашке ацетоном (можно спиртобензольной смесью). Для каждого образца бензина проводят пять параллельных испытаний.

### **Обработка результатов**

На основании цвета медной пластинки сделать заключение о коррозионных свойствах исследуемого образца и влиянии сернистых соединений, содержащихся в бензине, на ресурс, работу двигателя и системы питания.

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Виды моторного топлива.
2. Классификация сернистых соединений в моторном топливе. Механизм их действия.
3. Характеристика методов испытания топлив на медную пластинку.

## 7 Лабораторная работа № 6. Пиролиз древесины

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

В основе пиролиза древесины лежат свободнорадикальные реакции термодеструкции гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, протекающие соответственно при температурах от 200 °С до 260 °С, от 240 °С до 350 °С и от 250 °С до 400 °С.

Пиролиз древесины – экзотермический процесс, при котором выделяется большое количество теплоты (1150 кДж/кг)

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

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

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

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

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

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

В СССР в послевоенные годы получили распространение топки-генераторы скоростного горения Центрального котлотурбинного института системы В.И. Померанцева. На этих аппаратах одновременно с тепловой энергией получали продукты пиролиза (газ, смолу) Топка-генератор выдавала парогазовую смесь (ПГС), которая направлялась в смолоотделитель, где смоляной туман осаждался в электрофильтрах. Освобожденная от смолы ПГС поступала в скруббер, где происходило разделение на конденсирующиеся и неконденсирующиеся компоненты. Конденсирующиеся компоненты образуют конденсат – жидкую фазу (смола, надсмольная вода). При отстаивании происходит разделение жидкой фазы. Отстоянная смола оседает на дно, её плотность равна от 1,12 г/см<sup>3</sup> до 1,4 г/см<sup>3</sup>. Смолу затем подвергают разгонке, при этом получают масла и пек.

К маслам относятся фракции, выкипающие в интервале от 180 °С до 295 °С и от 290 °С до 335 °С. Фракция с интервалом кипения от 180 °С до 295 °С составляет около 60 % смолы. Ее состав: фенолы – от 45 % до 60 %, нейтральные вещества (например нафталин, антрацен, фенантрен, их гомологи) – от 25 % до 30%, кислоты C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> – от 12 % до 15 %. Фракция с интервалом кипения от 290 °С до 335 °С содержит производные фенолов, окисленные вещества C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры).

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

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

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

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

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

Пек – представляет собой самопроизвольно образующийся новолак (новолачную смолу). В продуктах пиролиза древесины есть фенолы и альдегиды, которые в процессе высокотемпературной перегонки взаимодействуют с образованием новолачных смол. Пек является хорошим закрепителем формовочных смесей.

Неконденсирующие компоненты ПГС представляют газообразные продукты пиролиза и имеют состав:  $\text{CO}_2$  – от 45 % до 55 %,  $\text{CO}$  – от 28 % до 32 %,  $\text{H}_2$  – 2 %,  $\text{CH}_4$  – от 8 % до 12 %, другие углеводороды – от 1,5 % до 3 %. Состав неконденсирующихся газов зависит от конечной температуры пиролиза, скорости и способа нагрева. Этот газ используется как топливо. Теплота его сгорания колеблется от 3,05 МДж/м<sup>3</sup> до 15,2 МДж/м<sup>3</sup>.



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

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

Оборудование: сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, муфельная печь с электрическим обогревом и терморегулятором, аналитические весы, алюминиевые бюксы, эксикатор, фарфоровые тигли с притертыми крышками, щипцы тигельные.

Материалы: образцы измельченной древесины.

### **Порядок выполнения работы**

1. Сушка древесины и определение ее влажности. На аналитических весах взвешивается около 5 г измельченной древесины и помещается в предварительно взвешенный алюминиевый бюкс. Затем бюкс с древесиной (крышка бюкса ставится под дно бюкса) помещается в сушильный шкаф, разогретый до 105 °С. Древесина сушится при данной температуре в течение 1 ч. После этого бюкс с древесиной вынимается из сушильного шкафа, закрывается крышкой бюкса и помещается в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. Охлажденный

бюкс с древесиной взвешивается на аналитических весах. Затем определяется содержание влаги ( $W_a$ , %) в исходной пробе древесины по формуле:

$$W_a = b / a \cdot 100,$$

где  $b$  – масса высушенной древесины, г;

$a$  – масса древесины до сушки, г.

2. Пиролиз древесины. Высушенный образец древесины перемещается в предварительно взвешенный фарфоровый тигель с притертой крышкой. Тигель, содержащийся в нем древесиной, взвешивается на аналитических весах. Затем тигель плотно закрывается притертой крышкой, устанавливается на металлическую подставку и ставится в муфельную печь, предварительно нагретую до температуры 400 °С. Тигель выдерживается в муфельной печи при данной температуре в течение 40 мин. Затем тигель вынимается из печи, охлаждается сначала на воздухе в течение 5 мин, а потом в эксикаторе до комнатной температуры. После этого тигель взвешивается на аналитических весах.

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

$$B = m_2 / m_1 \cdot 100,$$

где  $B$  – выход древесного угля, %;

$m_2$  – масса твердого остатка, г;

$m_1$  – масса древесины до пиролиза, г.

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. В чем заключаются особенности древесины как твердого топлива?
2. Элементный состав сухой древесины.
3. Какова технологическая схема пиролиза древесины?
4. Какие продукты получаются в результате пиролиза древесины? Какова их область применения?
5. В чем разница между кажущейся и истинной плотностью?

6. Приведите реакции термодеструкции гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина.

7. Каков состав газа, образующегося при пиролизе древесины? Где этот газ применяется?

8. Какими физическими и химическими свойствами обладает древесный уголь?

9. Какова область применения древесного угля?

## 8 Задачи и упражнения для самостоятельной работы студентов

Задачи и упражнения приведены из следующих источников [7, 8]

1. Определить относительную плотность нефтепродукта  $d_4^{20}$ , если его  $d_4^{15} = 0,7586$ .

2. Относительная плотность бензиновой фракции  $d_4^{20} = 0,7560$ . Какова относительная плотность этой фракции при 50 °С?

3. Определить относительную плотность  $d_4^{20}$  нефтепродукта, если для него  $d_{20}^{20} = 0,824$ .

4. Определить плотность крекинг-газа при 450 °С и 185 МПа, если молекулярная масса равна 70.

5. Определить плотность газа при 270 °С и 483 кПа, если его молекулярная масса равна 93.

6. Относительная плотность бензиновой фракции  $d_4^{20} = 0,7560$ . Какова относительная плотность этой фракции при 70 °С?

7. Определить плотность газа при 150 °С и 362 кПа, если его молекулярная масса равна 98.

8. Определить плотность газа при 120 °С и 287 кПа, если его молекулярная масса равна 107.

9. Определить среднюю молекулярную массу широкой фракции состоящей из 20 % бензина с  $M = 110$ , 40 % лигроина с  $M = 150$ , 20 % керосина с  $M = 200$  и 20 % газойля с  $M = 250$ .

10. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего плотность  $d_4^{20} = 0,856$ .

11. Смесь состоит из 70 кг *n*-пентана, 40 кг *n*-гептана и 20 кг *n*-гексана. Определить среднюю молекулярную массу смеси.

12. Смесь состоит из 3 компонентов. Масса компонентов 1500, 1700 и 800 кг, молекулярная масса  $M_1 = 97$ ,  $M_2 = 154$ ,  $M_3 = 176$ . Определить среднюю молекулярную массу.

13. Смесь состоит из 2 компонентов. Масса компонентов 1427 и 1835 кг, молекулярная масса  $M_1 = 108$ ,  $M_2 = 297$ . Определить среднюю молекулярную массу.

14. Определить среднюю молекулярную массу нефтепродукта, имеющего плотность  $d_4^{20} = 0,753$ .

15. Узкая нефтяная фракция при атмосферном давлении имеет среднюю температуру кипения 150 °С. Определить давление насыщенных паров этой фракции 300 °С.

16. Нефтяная фракция выкипает при атмосферном давлении при 170 °С. Определить давление насыщенных паров фракции при 195 °С.

17. Нефтяная фракция имеет при атмосферном давлении среднюю температуру кипения 147 °С. Определить давление насыщенных паров при 374 °С.

18. Узкая нефтяная фракция при атмосферном давлении имеет среднюю температуру кипения 175 °С. Определить давление насыщенных паров этой фракции 287 °С.

19. Нефтяная фракция выкипает при атмосферном давлении при 156 °С. Определить давление насыщенных паров фракции при 237 °С.

20. Нефтяная фракция имеет при атмосферном давлении среднюю температуру кипения  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Определить давление насыщенных паров при  $473\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

21. Определить критическую температуру нефтяной фракции, если средняя температура кипения равна  $276\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

22. Определить  $T_{\text{пр}}$  для углеводорода, если средне-молекулярная температура кипения  $256\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{15}^{15} = 0,7586$  при  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

23. Определить  $P_{\text{пр}}$  для углеводорода, если его молекулярная масса  $270,8$ ,  $K = 6,02$ , критическая температура  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

24. Определить критическую температуру нефтяной фракции, если средняя температура кипения равна  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

25. Определить  $T_{\text{пр}}$  для углеводорода, если средне-молекулярная температура кипения  $286\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{15}^{15} = 0,7586$  при  $370\text{ K}$ .

26. Определить  $P_{\text{пр}}$  для углеводорода, если его молекулярная масса  $270,8$ ,  $K = 8,75$ , критическая температура  $576\text{ K}$ .

## **9 Темы индивидуальных творческих заданий**

Изложить в форме реферата свое мнение по предлагаемым вопросам и подготовить доклад-презентацию по результатам работы.

1. Состав нефти и первичные способы ее переработки.
2. Принципиальное устройство ректификационных колонн. Простые и сложные ректификационные колонны.
3. Влияние на процесс ректификации давления, температуры, количества тарелок и их конструкции. Флегмовое число.
4. Основные технологические схемы переработки углеводородных газов
5. Ассортимент и качественная характеристика продуктов, получаемых на установках АВТ. Принцип работы атмосферного и вакуумного блоков АВТ.

6. Области применения углерод-углеродных композиционных материалов.

## **10 Вопросы к экзамену по дисциплине «Химическая технология топлива и углеродных материалов»**

1. Топливо как основной энергоноситель на Земле. Классификация по агрегатному состоянию, по составу. Теплотворная способность топлива.

2. Групповой химический состав горючих ископаемых. Характеристика природных газов.

3. Групповой химический состав горючих ископаемых. Характеристика нефти. Групповой состав нефти.

4. Групповой химический состав горючих ископаемых. Характеристика нефти. Гетероатомные соединения нефти.

5. Групповой химический состав горючих ископаемых. Характеристика нефти. Смоло-асфальтеновые вещества. Современные представления о способах разделения тяжелой части нефти.

6. Групповой химический состав твердых горючих ископаемых.

7. Подготовка твердых горючих ископаемых к переработке. Гравитационное обогащение.

8. Флотационное обогащение. Классификация флотореагентов.

9. Термическая деструкция твердых горючих ископаемых

10. Газификация твердых горючих ископаемых.

11. Нефтяной кокс. Разновидности и условия процесса коксования.

12. Нефтяной кокс. Области применения нефтяного кокса.

13. Классификация коксов. Показатели качества нефтяных коксов.

14. Способы подготовки сырья к процессу коксования. Показатели качества сырья коксования.

15. Этапы процесса коксования.
16. Нефтяной кокс. Механизм процесса коксования.
17. Промышленные процессы получения нефтяного кокса. Процесс коксования в кубах.
18. Промышленные процессы получения нефтяного кокса. Термоконтатное коксование.
19. Промышленные процессы получения нефтяного кокса. Процесс замедленного коксования.
20. Сажа. Общая характеристика и применение.
21. Физико-химические свойства технического углерода.
22. Требования к сырью для производства сажи. Механизм сажеобразования.
23. Получение печного технического углерода.
24. Получение канального технического углерода.
25. Производство термического технического углерода.
26. Улавливание сажи из газового потока.
27. Гранулирование и подготовка сажи к транспортировке.
28. Углеродные материалы. Виды углеродных волокон и принципы их получения.
29. Углеродные материалы. Критерии, определяющие применимость органических волокон.
30. Углеродные волокна из полиакрилонитрила. Общая характеристика и особенности получения.
31. Углеродные волокна из пека.
32. Общая характеристика и особенности получения углеродных волокон из гидратцеллюлозного волокна.
33. Углерод-углеродные композиционные материалы. Основные свойства, методы получения и области применения.

## Список использованных источников

1. ГОСТ 1461-75. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности. – Введ. 1976-07-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 5 с.
2. Фахретдинов, П.С. Исследование свойств нефтей и природных битумов / П.С. Фахретдинов, И.М. Абдрафикова, И.И. Мухаматдинов. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 126 с.
3. Бондалетова, Л.И. Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов: Учебное пособие. / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 160 с.
4. ГОСТ 32976-2014. Угли каменные. Определение степени окисленности методом щелочной экстракции. – Введ. 2016-04-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 6 с.
5. Грошева, Л. П. Химическая технология: сборник лабораторных работ / Л. П. Грошева. – Новгород. гос. ун-т, 2007. – 76 с.
6. Терентьева, Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова. – СПб., СПбГТУРП, 2015. – 83 с.
7. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. – М.: Лань, 2018. – 256 с. – ISBN: 978-5-8114-2260-9.
8. Колокольцев, С. Н. Природные энергоносители и углеродные материалы [Текст]: состав и строение. Современная классификация. Технологии производства и добыча / С. Н. Колокольцев. – 2-е изд. – Москва: ЛЕНАНД, 2015. – 224 с. – ISBN 978-5-9710-1694-6.