

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “Хімічна та екотехнологія”

Лабораторна робота №4

Технічний аналіз твердого палива.

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № __ від “__” _____ 20__ р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготував викладач _____ Микитин І.М.

Івано-Франківськ

20__

Лабораторна робота № 4.

1. **ТЕМА:** Технічний аналіз твердого палива.
2. **МЕТА:** Визначити основні характеристики твердого палива і зробити висновок про його склад і технічну цінність.

Тверде паливо складається із горючої або органічної маси і баласту, до якого відносяться волога і мінеральні речовини, які після спалювання палива дають золу. Органічна маса палива - дуже складний по складу продукт глибокого перетворення рослинного матеріалу, який включає вуглець, водень, кисень, азот і сірку. Одною із найбільш важливих характеристик твердого палива є вихід із нього летких речовин і характер нелеткого залишку. У склад мінеральних домішок входять головним чином карбонати, силікати, фосфати, сульфідні і сульфатні заліза, кальцію, алюмінію, калію, натрію, а також деякі інші хімічні сполуки різних елементів.

Технічний аналіз твердого палива разом з даними елементарного аналізу дає першу приблизну уяву про його склад і технічні цінності. Як правило, технічний аналіз зводиться до визначення вологості W , зольності A , виходу летких речовин V , вмісту сірки S і теплотворної здатності Q . Одержані дані відносяться до певного стану палива: робочого, повітряного або абсолютно сухого. Робочим називається таке паливо, яке не піддавалося підсушці. Дані технічного аналізу віднесені до такого палива, позначаються W^p , A^p , V^p і т.д.

Повітряно-сухим називається паливо, яке одержується в результаті підсушки лабораторної проби за 70-75 °С в сушильній шафі, а потім при кімнатній температурі на повітрі. У цьому випадку вологість палива буде визначатися його гігроскопічністю. Дані технічного аналізу при цьому означаються W^a , A^a , V^a т.д.

Абсолютно-сухим називається паливо, яке одержується в результаті підсушки лабораторної проби за 105 °С до постійної маси. Зольність і кількість летких розраховані на абсолютно сухе паливо, позначається відповідно, A^c , V^c .

В деяких випадках кількість летких речовин відносять до органічної

маси палива (горюча частина палива) і позначають через V^T .

У даній роботі слід ознайомитися зі стандартними методами визначення вологи, золи, сірки і летких речовин у паливі, які здійснюються з попередньо підготовленими середніми пробами твердого палива. Всі аналізи проводяться з двома наважками.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

3.1. Буре або кам'яне вугілля, сушильна шафа, бюкси, аналітичні ваги, ексікатор.

3.2. Фарфоровий тигель, муфельна піч, аналітичні ваги, ексікатор, вугілля.

3.3. Фарфоровий тигель, муфельна піч, суміш Ешке, дистильована вода, хімічні стакани, фільтрувальний папір, BaCl_2 , метиловий оранжевий, HCl .

4. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

4.1. Волога і методика її визначення.

У вугіллі розрізняють зовнішню, гігроскопічну і хімічно зв'язану вологу. Зовнішня волога, як правило, покриває зерна вугілля у вигляді тонкої плівки і виділяється при приведенні палива до повітряно-сухого стану. Гігроскопічна волога поглинається вугіллям з навколишнього середовища і залежить від відносної вологості і температури середовища. Хімічно зв'язана волога входить в склад вугілля або у склад мінеральних домішок, що містяться у ньому, наприклад у вигляді кристалізаційної води, і називається внутрішньою або конституційною.

Кількість вологи у вугіллі коливається в дуже широких межах і у бурому вугіллі досягає 30-40 %. Наявність вологи знижує вміст корисних речовин палива і його теплотвірну здатність, збільшує непродуктивні витрати при транспортуванні, утруднює збагачення вугілля, а також значно змінює швидкість коксування і, отже, продуктивність коксових печей. Вологість палива може бути визначена прямим або побічним шляхом.

При визначенні вологості прямим ваговим методом наважку палива висушують в потоці інертного газу (як правило азоту) при 105-110 °С, а виділені пари води поглинають хлористим магнієм або сірчаною кислотою. При цьому газ пропускають через дві ємності (трубки) з поглиначем: основну, в якій поглинається основна частина вологи, і контрольну, в якій уловлюються залишки (сліди) вологи. За збільшенням маси поглинача розраховують вміст вологи у паливі за формулою:

$$W^a = \frac{G_1 + G_2}{G} \cdot 100$$

де G_1 – збільшення ваги основної трубки з хлористим магнієм, г;

G_2 – збільшення ваги контрольної трубки з хлористим магнієм, г

G – наважка палива, г.

Цей метод дає достатньо точні результати.

Пряме об'ємне визначення вмісту вологи здійснюється шляхом нагрівання наважки вугілля з толуолом, відгонкою парів води, які виділяються із вугілля разом з парами толуолу і заміром об'єму сконденсованої води.

Вологу бурого і кам'яного вугілля, антрацитів і горючих сланців визначають висушуванням наважки палива за 105-110 °С до постійної маси у сушильній шафі. Втрати в масі приймаються при цьому за вміст вологи в паливі. Для визначення вологості в попередньо зважений бюкс висотою 25-30 і діаметром 35-40 мм відважують на аналітичній вазі 1-2 г досліджуваного палива (з точністю до 0,01 г), розміри частинок якого не повинні перевищувати 0,21 мм (аналітична проба). Висота шару палива у стаканчику не повинна бути більша 5 мм. Наважку розрівнюють легким струшуванням і висушують в попередньо нагрітій сушильній шафі при 105-110 °С. При цьому кришка стаканчика повинна бути відкрита. Тривалість сушки для бурого вугілля 90 хв., антрацитів - 120 хв.; для інших видів палива - 50-60 хв. Після проходження вказаного часу стаканчик з наважкою

палива виймають із шафи, щільно закривають кришкою, охолоджують спочатку на повітрі (2-3 хв.), а потім в ексікаторі до кімнатної температури і зважують. Потім повторно бюкс з наважкою ставлять в сушильну шафу, сушать ще 30 хв., охолоджують в ексікаторі і знову зважують. Висушування і зважування повторюють до постійної ваги. Відхилення не повинно складати 0,0002 г. Якщо при цьому спостерігається збільшення ваги в результаті окислення вугілля, то для розрахунку беруть передостанню вагу.

Процентний вміст вологи в досліджуваному паливі розраховують за формулою:

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

де a – наважка палива, г;

b – маса залишку після висушування, г.

Допустима розбіжність між двома паралельними визначеннями не більше 0,3 %. Розрахунок результатів аналізу ведуть з точністю до 0,01 %.

4. 2. Визначення вмісту золи

Мінеральні домішки, які утворюють золу, є ще більш шкідливим баластом в складі палива, ніж волога. Крім непродуктивних затрат при транспортуванні, перевантаженні і т.п., підвищена зольність вугілля сильно утруднює його використання як енергетичного палива і як хімічної сировини. Мінеральні домішки при згорянні палива змінюють свої початковий склад і властивості. Спалювання вугілля з високим вмістом золи зв'язане з частими чистками печей. При застосуванні високо зольного коксу у доменному процесі зростає не тільки розхід самого коксу, але і флюсів, які йдуть на шлакування золи. Форми і джерела золи у твердих горючих копалинах дуже різноманітні.

Зола, джерелом якої є сама материнська речовина рослин, з яких утворилося вугілля (так звана конституційна зола, хімічно зв'язана з

вугіллям) і зола, джерелом якої служать пил, пісок і глина, занесені у вугілля вітрами і водою в процесі вуглеутворення (так звана наносна зола) утворюють золу відому під назвою "внутрішня зола" (точніше внутрішня зольна частина). Зола, яка входить у вугілля у вигляді прошарків і включень різних порід і зола, яка потрапила у вугілля у процесі його добування при розробці вугільного пласта, називається "зовнішньою золою".

Стандартний метод визначення золи у твердому паливі полягає в озоленні наважки аналізованого палива і наступного зольного залишку до постійної маси за 800 ± 25 °C для антрациту, бурого і кам'яного вугілля і за 850 ± 25 °C для сланців. Застосування більш високої температури при аналізі сланців пояснюється вмістом у мінеральній частині їх значної кількості карбонатів, повний розклад яких потребує більш високої температури.

В попередньо зважений на аналітичній вазі фарфоровий тигель беруть наважку палива $1 \pm 0,1$ г і ставлять його в нагріту до 250 - 300 °C муфельну піч (можна і в холодну), температуру якої потім на протязі 1-1,5 год. піднімають до 800 ± 25 °C або 850 ± 25 °C. Утворений зольний залишок пропалюють при цій температурі на протязі 1-2 год., після чого тигель виймають із муфеля і охолоджують спочатку на повітрі на протязі 5 хв., а потім в ексікаторі до кімнатної температури. Охолоджений тигель зважують на аналітичній вазі з точністю до 0,0002 г.

Для одержання більш надійних результатів зольні залишки прожарюють (по 30 хв.) до тих пір, поки різниця між двома послідовними зважуваннями не буде менше 0,001 г. Якщо маса зросла, то використовують для розрахунку попереднє значення.

Зольність палива визначають за формулою:

$$A^a = \frac{G_1 \cdot 100}{G}$$

де G_1 – маса зольного залишку, г;

G – наважка палива, г.

Перерахунок зольності на абсолютно сухе паливо - A^c (%) і робоче паливо A^p (%) проводять за формулами:

$$A^c = A^a \frac{100}{100 - W^a}$$
$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}$$

де W^a – вміст води в досліджуваній аналітичній пробі;

W^p – вміст води в робочому паливі, %.

Допустимі розбіжності між результатами двох паралельних визначень - 0,2% для палива, зольність якого менше 12 %; 0,3 % для палива зольність якого вища 25 %.

4.3. Сірка і методи її визначення.

Сірка міститься в кам'яному вугіллі, як правило, у вигляді сульфідів (FeS_2 і ін.), (сульфатів FeSO_4 та ін.) і складних органічних сполук. Відповідно сірку у вугіллі ділять на сульфідну (S_K) сульфатну (S_C) і органічну (S_{org}).

Вміст сірки у вугіллі коливається в широких межах: від 0,1 до 10 %. Вміст сірки в донецькому вугіллі складає в середньому 0,5 — 4 %, у сибірських – десяті долі процента, у вугіллі підмосковського басейну доходить до 6 %, а у вугіллі деяких родовищ, наприклад Кизеловське - майже до 10 %.

Наявність сірки у паливі ускладнює його використання. По-перше, утворюються гази (H_2S , SO_2 і ін) отруюючи атмосферу при спалюванні і газифікації палива. Двохоксид і трьохоксид сірки в присутності води утворюють H_2SO_3 і H_2SO_4 , які руйнують металічні частини газоходів та інших апаратів. По-друге, ускладнюється технологія металургійних процесів. Сірка при доменному процесі переходить в чавун, погіршуючи його якість. Зниження вмісту сірки в коксі на 1 % дає економію палива на 10-20 % і підвищує продуктивність домни на 20-30 %. В ще більшій мірі шкідливий вплив сірки виявляється при здійсненні таких процесів, як спеціальне лиття, приготування електродів, виробництво активованого вугілля і т. п.

У зв'язку з цим характеристика палива з точки зору вмісту в ньому сірки набуває великого практичного значення. Найчастіше проводять визначення загальної сірки у вугіллі ($S_{\text{зар}}$). Суть методу полягає в тому, що наважку досліджуваного палива спалюють спільно з сумішшю оксиду магнію і карбонату натрію (суміш Ешке: 2 в.ч MgO і 1 в.ч безводного Na_2CO_3). При цьому сірка зв'язується у формі сульфатів магнію і натрію. У сульфат натрію переходить при цьому і сульфатна сірка, яка міститься у вугіллі. При вилуговуванні сплаву водою утворені сульфати розчиняються. Потім визначають вміст сірки ваговим методом осаджуючи її у вигляді сульфату барію хлоридом барію. Цей метод використовується при визначенні сірки в бурому і кам'яному вугіллі, антрацитах, горючих сланцях і торфі.

У попередньо зважений на аналітичній вазі фарфоровий тигель діаметром 38,5-46,5 і висотою 28,5-36,0 мм беруть наважку палива у кількості $1 \pm 0,1$ г. Точність зважування 0,0002 г. У тигель з наважкою палива добавляють 2 г суміші Ешке і після ретельного переміщування покривають вміст тигля ще 1 г суміші. Наважку суміші беруть з точністю до 0,1 г. Тигель ставлять в холодну муфельну піч, яку поступово (на протязі 1 -2 год.) розігрівають до 800 ± 25 °C і прожарюють при цій температурі не менше 2-х годин. Потім тигель виймають із печі, охолоджують, вміст його переносять в стакан ємністю 300 см³, ретельно обмиваючи стінки тигля гарячою дистильованою водою, потім добавляють 100-150 см³ гарячої дистильованої води і нагрівають до кипіння. Якщо на поверхню води спливають незгорілі частинки палива, то визначення необхідно повторити знову.

Вміст стакана декантують через фільтр у другий стакан ємністю 500-600 см³, залишок в стакані ретельно три рази промивають гарячою дистильованою водою і переносять на фільтр, на якому промивають струменем гарячої води із промивалки, каламутячи осад. Далі осаджують сульфат розчином хлориду барію у присутності метилового оранжевого і трьох крапель HCl до слабокислої реакції.

Процентний вміст загальної сірки в досліджуваному паливі

розраховують за формулою:

$$S_{\text{заг}} = \frac{G_1 \cdot 0,1373 \cdot 100}{G}$$

де G – наважка вугілля, г;

G_1 – маса сульфату барію, г;

0,1373 – коефіцієнт для перерахунку маси $BaSO_4$ на масу сірки.

Як правило в одержувану масу сульфату барію вносять поправку на вміст сірки в застосовуваних реактивах.

4.4. Леткі речовини і методика визначення їх виходу

Леткими речовинами називаються паро- і газоподібні продукти, які утворюються при нагріванні палива без доступу повітря. Вихід летких речовин в значній мірі залежить від умов, при яких проводять визначення. Велике значення має температура, швидкість нагрівання, розмір кусків палива, конструктивне оформлення процесу термічного розкладу досліджуваного палива і т.п. Тому вихід летких повинен визначатися в строго визначених умовах. Вихід летких V для різних видів палива коливається в широких межах (від 6 до 50 % і навіть вище).

Суть методу визначення виходу летких речовин у вугіллі і відходах його збагачення полягає в нагріванні наважки палива у фарфоровому тиглі при 850 ± 25 °С на протязі 7 хв. з наступним встановленням втрати в масі. Наважку вугілля в 1 г з відомою вологістю (W^a) зважують з точністю до $\pm 0,01$ г у фарфоровому тиглі висотою 40 і діаметром 30 мм. Тигель з наважкою ставлять в електричну піч таким чином, щоб дно його розміщалося від поду печі на 10-20 мм. Для цього користуються жаротривкою підставкою, в найпростішому випадку виготовленою із фарфорової трубки, або підвішують тигель на кільці із вогнетривкого дроту, прикріпленого до кришки шахтної або муфельної печі.

Піч попередньо розігрівають до 850 ± 25 °С. Коливання температури печі на протязі останніх 4 хв нагрівання не повинно перевищувати ± 25 °С (в іншому випадку дослідження повторюють).

Перед тим, як ставити в піч, тигель закривають кришкою, яка не перешкоджає виходу летких із тигля, так як лежить на ньому вільно. Вихід летких продуктів із печі забезпечується отворами або виїмками в кришці. Для вимірювання, температури користуються термопарою, гарячий кінець якої повинен знаходитися на відстані 10-20 мм від верху печі.

Після нагрівання на протязі 7 хв. тигель, закритий кришкою, виймають із печі і охолоджують спочатку на протязі не більше 5 хв. на повітрі, потім в ексикаторі до кімнатної температури. Охолоджений тигель з вмістом в ньому твердого залишку зважують (всі зважування проводять з точністю до 0,0002 г).

Вихід летких речовин в пробі палива визначають за формулами, %

$$V^a = \frac{G_1 \cdot 100}{G} - W^a$$

(при вмісті двооксиду вуглецю карбонатів у пробі менше 2%),

де G - наважка палива, г;

G_1 - втрата в масі тигля з наважкою палива, г

W^a - вміст вологи в досліджуваній пробі, %.

На умовну горючу масу палива

$$V^r = V^a = \frac{100}{100 - W^a - A^a}$$

де A^a - зольність досліджуваної дробки палива, %.

Контрольні питання.

1. Для чого проводять технічний аналіз? Які основні показники визначають?
2. Що таке робоче, повітряне-сухе і абсолютно сухе паливо?
3. Які види палива Ви знаєте, їх коротка характеристика і значення в народному господарстві?
4. Які види вологи Ви знаєте, як вона впливає на якість палива і які методи її визначення?
5. Як впливає зола на якість палива і які методи її визначення?

6. Яке значення має сірка у паливі і які методи її визначення?

Література.

1. Практикум по общей химической технологии / Под ред. И.П.Мухленова - М.: Высшая школа, 1973.

2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. - М.: Химия, 1970.