

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
ТВЕРДИХ ПРИРОДНИХ ЕНЕРГОНОСІЇВ**

**Лабораторний практикум для студентів
напряму 6.051301 «Хімічна технологія»**

Київ 2016

УДК 665.7.032.56(076.5)

ББК Л 54-1я7

Т 338

Автори: В. В. Єфименко, В. Л. Чумак, Примаченко С.В.,
Н. С. Атаманенко

Рецензент:

В. М. Ледовських – проф., д-р.хім.наук, професор
Національного авіаційного університету

*Затверджено методично-редакційною радою
Національного авіаційного університету
(протокол №8/14 від 11.12.2014 р.).*

Т 338 **Теоретичні основи хімічної технології твердих природних енергоносіїв:** лабораторний практикум/ В. В. Єфименко, В. Л. Чумак, С. В. Примаченко, Н. С. Атаманенко. – К.: НАУ, 2016. – 64с.

Містить опис лабораторних робіт та методичні рекомендації до їх виконання.

Для студентів напрямку підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» та може бути корисний для спеціалістів, які займаються технологією переробки природних енергоносіїв та вуглецевих матеріалів.

ВСТУП

Основною метою дисципліни «Теоретичні основи хімічної технології твердих природних енергоносіїв» є формування фундаментального світогляду спеціаліста в галузі палива та вуглецевих матеріалів, вивчення основ хімічної технології твердих природних горючих копалин (вугілля, сланцю, торфу), природи їх походження, переробки з метою одержання індивідуальних вуглеводнів та цінних компонентів для хімічної промисловості.

Під час виконання лабораторних робіт студенти набувають основних навичок з методів дослідження природних енергоносіїв та вуглецевих матеріалів, їх фізико-хімічних, технологічних і експлуатаційних властивостей, які стануть їм у нагоді в процесі виробничої і дослідницької діяльності.

У результаті засвоєння навчального матеріалу навчального модуля I «Склад та властивості твердих горючих копалин» студент повинен знати сучасні і прогностичні енергетичні ресурси України і світу, основні умови накопичення і первинне перетворення в тверді горючі копалини рослинного матеріалу, методики визначення хімічного складу та фізико-хімічних властивостей вугілля, сланців, торфу.

У результаті засвоєння навчального матеріалу навчального модуля II «Методи дослідження структури твердих горючих копалин. Гетероатоми в органічній масі вугілля» студент повинен знати теоретичні основи хімічної технології переробки твердих природних горючих копалин, хімізм реакцій, розрахунок основних параметрів процесу переробки та одержання з них індивідуальних цінних компонентів для хімічної промисловості.

Готуючись до виконання лабораторної роботи, слід опрацювати теоретичний матеріал, поданий у основних теоретичних відомостях до кожної роботи, уміти дати відповіді на контрольні запитання, зрозуміти мету та методику виконання роботи, а також підготувати в зошиті для лабораторних робіт протокол виконання роботи.

Лабораторні роботи, які містить цей практикум, охоплюють усі розділи теоретичного курсу, передбачені навчальною програмою та допомагають студентам вдосконалити навички експериментальної роботи в лабораторії.

Правила техніки безпеки під час роботи в хімічній лабораторії

Під час проведення лабораторних робіт необхідно дотримуватися всіх заходів безпеки, наведених у спеціальній інструкції по лабораторії. Проходження інструктажу відзначається розписом в лабораторному журналі з техніки безпеки.

У лабораторії суворо забороняється виконувати досліди, не передбачені практикумом.

Під час виконання лабораторних робіт у хімічній лабораторії необхідно використовувати спеціальний одяг – лабораторний халат з бавовни (*не із синтетики*), а в разі потреби гумові рукавички і маску. На робочому місці необхідно підтримувати чистоту і порядок, не дозволяється захарашувати його непотрібними предметами.

Усі досліди з отруйними, леткими, легкозаймистими речовинами й речовинами зі специфічним запахом проводять у витяжній шафі.

Забороняється нюхати гази, що виділяються, близько нахилиючись до посудини. У разі потреби газ рухають обережно, злегка направляючи потік повітря від посудини до себе.

Забороняється в лабораторії пити воду, приймати їжу, палити.

Забороняється залишати без догляду працююче електричне та газове обладнання.

Наливаючи рідини, а також підігріваючи посудину з рідиною, забороняється нахилитися над нею, або спрямовувати її отвір на інших людей, щоб уникнути потрапляння крапель рідини на обличчя та одяг. Якщо на обличчя або руки потрапляють краплі рідини, потрібно негайно змити їх великою кількістю води й витерти ганчіркою.

Усі хімічні реактиви слід зберігати тільки у відповідному посуді з етикетками.

Студентам забороняється приступати до роботи, не погодивши плану роботи з керівником.

Після закінчення користування газом, водою і електроприладами треба негайно закрити крани, якими користувалися і відключити електроприлади. Йдучи з лабораторії, перевірити закінчення хімічних процесів, чи включені газ, вода і електричний струм на столах та під витяжкою.

Правила роботи з кислотами і горючими речовинами.

Розбавлення сильних кислот здійснюється доливанням кислоти у воду, а не навпаки, і тільки в жаростійких і фарфорових склянках, оскільки при цьому відбувається значне виділення тепла.

Переливати міцні кислоти, отруйні речовини можна тільки при включеній витяжці у витяжній шафі. Дверці шафи мають бути, по можливості, прикриті.

При роботі з міцними кислотами необхідно одягати захисні окуляри, а при роботі з димлячою HNO_3 , окрім окулярів, надівати довгий гумовий фартух.

Забороняється при роботі з етиловими ефіром, спиртом, бензолом, ацетоном, уксусноетиловим ефіром та ін. горючими і легкозаймистими рідинами (ЛЗР) проводити нагрівання на вогні, на сітці, поблизу відкритого полум'я або у відкритих посудинах. Слід мати на увазі, що легколетючі органічні рідини можуть запалюватися за відсутності відкритого полум'я, при попаданні на сильно нагріту поверхню.

Перша допомога в лабораторіях при опіках і отруєннях.

При термічних опіках негайно робіть неодноразові примочки в місці опіку спиртовим розчином таніну (можна також змочувати розчином KMnO_4 або $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і покривати маззю від опіків - сульфідиновою емульсією).

При опіках кислотами спочатку добре промийте попечене місце проточною водою, а потім розчином Na_2CO_3 .

При опіках їдкими лугами добре промийте попечене місце водою, а потім розбавленою оцтовою кислотою.

Особлива увага при роботі в лабораторії повинна приділятися захисту очей.

У разі попадання в очі хімічних реагентів треба негайно промити великою кількістю води протягом 3–5 хвилин, а потім негайно звернутися до лікаря.

Гасіння місцевої пожежі.

При виникненні пожежі негайно вимкнути газ і електроприлади по всій лабораторії, прибрати усі горючі речовини від вогню, засипати піском або накрити азбестовою ковдрою вогнище пожежі. Велике полум'я гасять за допомогою вогнегасника (краще застосовувати вуглекислотний).

Лабораторна робота 1

ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ВУГІЛЛЯ

Мета роботи – визначити вміст вуглецю і водню в мінеральній частині вугілля та карбонатах.

Основні теоретичні відомості

Кількісний елементний аналіз, тобто визначення процентного вмісту вуглецю, водню, кисню, азоту та органічної сірки в органічній масі вугілля широко використовується при дослідженні твердих горючих копалин. Найбільш важливе значення дані елементного аналізу мають для характеристики властивостей окремих петрографічно однорідних речовин вугілля. Тим не менш, незважаючи на те, що більша частина вугілля, яке зустрічається в природі, становить собою складні суміші різних речовин, визначення їх елементного складу дозволило встановити закономірні залежності між вмістом різних елементів у вугіллі та його природою, молекулярною структурою, ступенем метаморфізму, а також хімічними, фізичними та технологічними властивостями і особливостями.

Нижче наводяться деякі приклади, які вказують на важливе теоретичне і практичне значення даних, що визначаються під час елементного аналізу вугілля.

Було встановлено, що у міру зростання у вугіллі зростає співвідношення С/Н, його здатність до деструктивної гідрогенізації зменшується, причому, якщо величина цього співвідношення більша за 16–17, то практично вугілля не придатне до гідрогенізації, так як вихід масел досить низький.

За даними елементного складу вугілля можна розрахувати його згорання за відповідними емпіричними формулами.

Д. Ван-Кревелен розробив метод статичного структурного аналізу за даними елементного складу з одночасним використанням показників, що визначаються фізичними методами. Розрахунки Д. Ван-Кревелена показують, що атоми вуглецю, водню і кисню в молекулах речовин різного вугілля не є

рівноцінними і дозволяють зробити висновок про кількість різних зв'язків в цих молекулах.

Відомо багато спроб використати ті чи інші дані елементного аналізу для класифікації вугілля (класифікації Грюнера, Сейлера та ін.). Наприклад, С. І. Панченко запропонував для класифікації кам'яного вугілля наступні два показники:

$$\frac{100H}{C + 0,5S_{орг} + 0,5S_{пір}} \quad (1)$$

$$\frac{O_2}{H + 0,5S_{орг}} \quad (2)$$

де H , C , $S_{орг}$, $S_{пір}$, O_2 – відповідно, вміст водню, вуглецю, органічної та піритної сірки, кисню в вугіллі, % мас.

За уявленнями С. І. Панченко, перший параметр характеризує в'язкість пластичної маси спікаючогося вугілля, а другий – його термічну стійкість.

Нижче наведені методики елементного аналізу вугілля, які знайшли найширше використання.

Визначення загального вмісту у вугіллі та коксі вуглецю і водню

Аналіз вугілля (коксу) на вміст вуглецю та водню проводиться шляхом повного спалювання наважки вугілля в середовищі кисню та кількісного обліку водяної пари та вуглекислого газу, які утворилися під час горіння. Із отриманих кількостей вуглекислого газу і води розраховують вміст вуглецю та водню, відносячи ці значення до абсолютно сухого та беззольного вугілля.

Прилади, лабораторний посуд, реактиви та матеріали: балон – один з киснем, інший з повітрям; три трубчасті електропечі, реостати до електропечей; трубка кварцева довжиною 1100 мм, з внутрішнім діаметром 18–20 мм; склянка поглинальна; очисні трубки; поглинальний апарат (змійовик); поглинальні трубки; порцеляновий човник; склянка з сірчаною кислотою; лічильник бульбашок газу; концентрована сірчана кислота густиною 1,84 г/см³; оксид міді зернистий; свинець хромовокислий крупнозернистий х. ч.; гідроксид калію х. ч. твердий.

Порядок виконання роботи. Визначення вмісту вуглецю і водню проводять на обладнанні, схема якого приведена на рис.1.1. Три трубчастих електропечі (5, 7, 8) з внутрішнім діаметром 35–40 мм. Перша за ходом піч має довжину 150–200 мм і нагрівається до температури 900 °С, друга – 330–350 мм і нагрівається до температури 800 °С, третя піч – 130–150 мм і нагрівається до температури 600 °С.

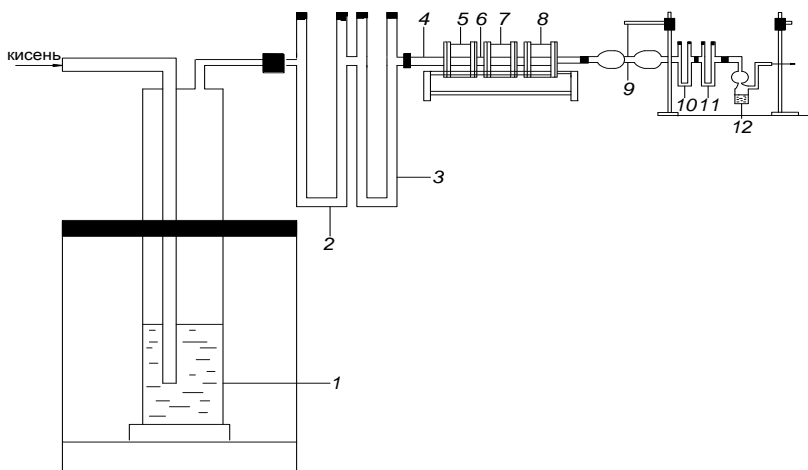


Рис.1.1. Схема пристрою для визначення вмісту вуглецю та водню:
 1 – склянка з сірчаною кислотою; 2, 3, 10, 11 – трубки з гідроксидом калію; 4 – кварцева трубка; 5,7 – електропечі; 6 – порцеляновий човник; 8 – нагрівальна трубка-піч; 9 – склянка з сірчаною кислотою; 12 – склянка-лічильник бульбашок

Кварцева трубка поміщається на жолоб із жаростійкої сталі, який викладений азбестом. Печі встановлюються на загальній каретці так, щоб вони могли вільно пересуватися вздовж поздовжньої осі трубки, а кінці трубки виступали із печі не менш як по 100 мм. Кварцеву трубку заповнюють реактивами в такому порядку: на відстані 30 мм від вихідного отвору помішають щільну пробку із віддаленої мідної сітки довжиною 70–100 мм; після цього засипають шар гранульованого хромовокислого свинцю (130–150 мм по довжині трубки), потім вставляють другу пробку з

мідної сітки довжиною 30 мм, за якою засипають гранульований оксид міді шаром 330–350 мм по довжині трубки і вставляють третю пробку із мідної сітки. На випадок, якщо при спалюванні вугілля, що аналізується, виділяється хлор, для вловлювання останнього перед пробкою, яка відділяє хромовоокислий свинець, поміщають пробку із срібної сітки довжиною 30 мм або всипають гранульований пероксид свинцю шаром 30 мм по довжині трубки, слідом за котрою вставляють ще одну пробку із мідної сітки. Срібну сітку або пероксид свинцю нагрівають за допомогою спеціальної печі (муфти) до температури 180 °С.

Обидва кінці кварцевої трубки закривають гумовими пробками зі вставленими в них скляними трубками, які слугують для приєднання поглинальних апаратів з одного боку трубки і підводу кисню з іншого її боку. На кінці трубок надягають обрізки каучукових трубочок (довжиною 20–25 мм) зі вставленими в них скляними паличками. Ці палички виймаються при приєднанні до трубок поглинальних та очисних апаратів.

Кисень, який поступає в кварцеву трубку з наважкою вугілля із кисневого балону, який має редуктор, попередньо проходить очисні апарати в такій послідовності: склянку 1 з концентрованою сірчаною кислотою для осушки кисню, дві U-подібних скляні трубки 2 і 3 з їдким калієм для видалення слідів діоксиду вуглецю; поверх гідроксиду калію в трубках укладають шар скляної вати і верхні кінці U-подібних трубок щільно закривають каучуковими пробками і заливають їх сургучем.

Змійовик 9 для поглинання води, яка утворилась при спалюванні вугілля, заповнюється концентрованою сірчаною кислотою. Вуглекислий газ, що утворився, поглинається твердим лугом, яким заповнюються дві U-подібні трубки 10 і 11. Кінці останніх закривають каучуковими трубками зі вставленими в них скляними паличками.

Перед тим як перейти до аналізу, заповнену кварцеву трубку (без наважки вугілля) прокалюють в середовищі сухого та позбавленого вуглекислого газу кисню. Поглинаючі апарати на цей час відключають. Нагрів поступово збільшують і доводять оксид міді до темно-червоного каління (температура 800 °С).

При цьому з реакційної трубки видаляється волога і окиснюються органічні сполуки, які потрапили до неї.

Попереднє прокалювання ведуть протягом однієї години, після цього приєднують попередньо зважені поглинальні апарати і перевіряють герметичність всієї установки. При максимальному нагріванні всіх частин печі через реакційну, очисну та поглинальну трубки, протягом однієї години пропускають кисень зі швидкістю 2–3 бульбашки в секунду, а потім повітря протягом 30 хв. Після цього поглиначі зважують. Зміна маси поглинача води не має перевищувати ± 1 мг, а поглинача вуглекислого газу $\pm 0,5$ мг. До зважування поглиначі витримуються біля терезів протягом 20–30 хв. Вхідний та вихідний отвори в поглиначах мають бути закриті.

Для того, щоб не вносити поправки на вологу, для аналізу беруть абсолютно сухе вугілля аналітичної проби, тобто висушене до постійної маси в сушильній шафі за температури 102–105 °С. Наважку 0,3–0,5 г поміщають у порцеляновий човник. Після взяття наважки човник від терезів до апарата переносять в спеціальній пробірці з притертою пробкою та двома ніжками.

Після перевірки герметичності установки температуру першої печі доводять до 250–300 °С, другої печі – до 800 °С, а третьої – до 600 °С і починають пропускати кисень зі швидкістю 2–3 бульбашки за секунду. Після цього від'єднують реакційну трубку від очисної апаратури і швидко, за допомогою крючка з ніхромової проволочки вставляють в реакційну трубку човник, а за ним добре прокалену пробку з мідної дрібної сітки, закривають трубку та приєднують до апаратури, яка очищає кисень. Для спалювання наважки вугілля першу піч нагрівають і одночасно надвигають її на човник до дотику із другою піччю. Кисень пропускають до повного згорання вугілля, про що узнають по вигляду залишку, який знаходиться в човнику (золи).

Після спалювання вугілля подача кисню зупиняється і починається пропускання повітря, який подається протягом 40 хв; за цей час трубка охолоджується. Одночасно за допомогою нагрітих шматочків азбесту воду, яка сконденсувалась у кінці кварцової трубки, переганяють в перший поглинач (змійовик). Потім від'єднують поглинальні ємкості і закривають їх каучуковими трубками зі вставленими в них скляними паличками.

До трубки для спалювання приєднують лічильник бульбашок 4 і тільки після цього припиняють подачу повітря.

Поглиналильні ємкості на 30 хв залишають біля терезів і, обтерши їх, зважують. Човник також виймають і зважують, визначивши таким чином кількість золи.

Вміст вуглецю (C^a) і водню (H^a) визначають у відсотках від маси вугілля за формулами:

$$H^a = \frac{(a - c)100 \cdot 0,112}{b} \% ;$$

$$C^a = \frac{(d - e)100 \cdot 0,273}{b} \% ,$$

де a – маса першого поглинального апарата після досліду, г;

c – маса першого поглинального апарата до досліду, г;

$(a - c)$ – маса води, що утворилася при спалюванні вугілля, г;

d – маса трубок для поглинання вуглекислого газу після досліду, г;

e – маса трубок для поглинання вуглекислого газу до досліду, г;

$(d - e)$ – вага вуглекислого газу, що утворився при спалюванні вугілля, г;

b – наважка вугілля, г;

0,112 – коефіцієнт для перерахунку H_2O на Н;

0,273 – коефіцієнт для перерахунку CO_2 на С.

При розрахунках елементарного складу вугілля слід мати на увазі, що описаним вище методом визначається вміст вуглецю та водню сумарно в органічних та неорганічних сполуках вугілля. Тому для визначення вуглецю у власне органічній масі вугілля слід враховувати вуглець, що міститься в мінеральній частині вугілля у формі карбонатів.

Для визначення поправки на вміст водню в мінеральній частині вугілля умовно допускається, що вся кількість такого водню обумовлена наявністю у вугіллі глинистих матеріалів, які містять в середньому близько 10 % гідратної води. Виходячи з цього припущення, розраховується поправка на вміст водню в мінеральній частині вугілля залежно від його загальної зольності (табл.1.1).

Останнім часом все більше застосування знаходять мікро- та напівмікрометоди визначення вуглецю та водню у вугіллі.

В основі цих методів також покладено спалювання вугілля в потоці кисню та кількісне вловлювання вуглекислого газу та води, що утворилися.

Таблиця 1.1

Поправка на вміст водню в мінеральній частині вугілля

Зольність вугілля (A ^a), %	Вміст гідратної води, %	Поправка на вміст водню в мінеральній частині вугілля, %
5	0,5	0,066
10	1,0	0,11
15	1,5	0,17
20	2,0	0,22

Використовуючи апарати малих розмірів та спеціальної форми поглиначі, тривалість аналізу вдається скоротити до 15–20 хв.

Визначення вмісту вуглецю в мінеральній частині вугілля (в карбонатах)

Для визначення вуглецю в карбонатах, що міститься в мінеральній частині вугілля, його розкладають хлоридною кислотою, а вуглекислий газ, що виділяється при цьому, вловлюється гідроксидом натрію.

Обладнання, прилади, реактиви та матеріали: колба Ерленмейера об'ємом 250 мл; холодильник; крапельна воронка; U-подібні трубки; дві склянки Дрекслея об'ємом по 250 мл; газометр; електроплитка; гусак; хлорна кислота 10 % - ва; гідроксид натрію або натронне вапно (суміш гідроксиду кальцію та гідроксиду натрій) з розмірами зерен 3–5 мм; хлорид кальцію гранульований; гідроксид калію 35–40 %-вий розчин; нітрат аргентуму; скловата.

Порядок виконання роботи. Схема приладу для визначення карбонатного вуглецю наведена на рис. 1.2.

Повітря, яке засмоктується шляхом розрідження, що створюється газометром 8, спочатку проходить через склянку 1 з розчином гідроксиду калію (1:1) для видалення домішок CO₂ і далі надходить в кінчну колбу 2 з крапельною воронкою 3. У колбі 2 знаходиться наважка вугілля, вода та хлорна кислота.

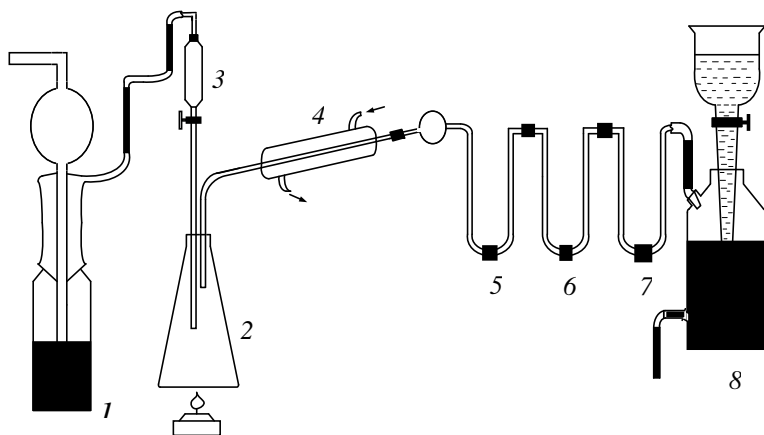


Рис. 1.2. Схема приладу для визначення карбонатів:
 1 – склянка Дрекслея; 2 – колба; 3 – крапельна воронка;
 4 – зворотний холодильник; 5 – трубка з хлоридом кальцію;
 6,7 – трубки з гідроксидом натрію; 8 – газометри

Після колби повітря разом з парами води та CO_2 проходить холодильник 4 і надходить в U-подібну трубку 5 з кульовим розширенням на вході, яка заповнена нітратом аргентуму. Ця трубка заповнюється кристалами нітрату аргентуму невеликими порціями, які розділяються скляними тампонами зі скловати. Ззовні трубку обгортають чорним папером для запобігання від можливого розкладу нітрату аргентуму під дією світла. За трубкою з нітратом аргентуму встановлюють дві U-подібні трубки 6 та 7 для поглинання CO_2 . Ці трубки наповнюються на $2/3$ об'єму гідроксидом натрію або натронним вапном (суміш гідроксиду кальцію та гідроксиду натрію), подрібненим до 3–5 мм, а інша частина (верхня частина одного коліна) хлоридом кальцію.

Між лугом та хлоридом кальцію необхідно помістити шар скловати. Перед заповненням трубки гідроксид натрію повинен бути просушений в ексикаторі над хлоридом кальцію. Приєднання до апарата U-подібних трубок з гідроксидом натрію та хлоридом кальцію необхідно здійснити так, щоб потік повітря й газу спочатку проходив через шар луку, а потім через хлорид кальцію.

Після збирання прилад випробовується на герметичність. Потім від'єднують очисні та поглинальні трубки, останні – зважують.

Визначення вмісту карбонатів проводять у такій послідовності. В конічну колбу 2 поміщають наважку вугілля (2 г аналітичної проби), потім 30 мл дистильованої води, приєднують колбу до холодильника і кип'ятять її вміст протягом 10 хв. Після цього припиняється нагрівання, а вмісту колби дають охолонути. Попереднє кип'ятіння наважки вугілля у воді необхідно для видалення адсорбованого вугіллям оксиду карбону (IV).

Після охолодження попередньо прокип'яченого у воді вугілля в колбу вводять за допомогою крапельної воронки 30 мл 10 %-вої хлорної кислоти по краплинах протягом 5–8 хв. Коли вся кислота стече, відкривають повністю кран крапельної воронки та починають через весь апарат пропускати повітря зі швидкістю три бульбашки за секунду.

Одночасно починають нагрівати колбу з таким розрахунком, щоб протягом 15 хв довести вміст колби до кипіння. Кип'ятіння необхідно продовжувати протягом 10 хв, а вміст колби час від часу збовтувати. При проходженні зазначеного часу нагрівання реакційної колби припиняють, але ще протягом п'яти хвилин продовжують пропускати повітря. Потім поглинальні трубки від'єднують та зважують.

Очисну систему також від'єднують від приладу та закривають з обох кінців відрізками каучукової трубки зі скляними паличками.

Оформлення результатів розрахунку

Вміст карбонатного CO_2 в аналітичній пробі розраховують за формулою:

$$CO_{2\text{вiдa}} = \frac{b \cdot 100}{a}, \%$$

де a – наважка вугілля, г;

b – наважка трубок для поглинання CO_2 , г.

Допустимі межі розходження при визначенні карбонатного CO_2 у вугіллі (у %):

При вмісті до 0,5%	0,05
від 0,5 до 1,5	0,1
від 1,5 до 2	0,15
від 2 до 4	0,2

Контрольні запитання

1. Яке значення має елементний аналіз для характеристики властивостей викопного вугілля?
2. Які основні показники якості твердих горючих копалин визначаються при елементному аналізі?
3. Як визначається вміст вуглецю і водню у вугіллі?
4. Як визначити вміст вуглецю в карбонатах?
5. За якою формулою розраховують вміст діоксиду вуглецю у карбонатах?

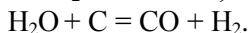
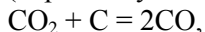
Лабораторна робота 2

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КИСНЮ У ВУГІЛЛІ І КОКСІ

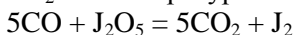
Мета роботи – визначити вміст кисню у вугіллі і коксі.

Основні теоретичні відомості

Пряме визначення у вугіллі кисню за методом С. А. Бабушкіна та Е. А. Дрюяна засноване на тому, що кисневмісні органічні речовини вугілля при нагріванні без доступу повітря до температури 1150–1200 °С відщепляють кисень у вигляді його сполук з вуглецем і воднем (CO₂, CO і H₂O). Отримані при термічній деструкції вугілля або коксу оксидні сполуки відновлюються потім до оксиду вуглецю шляхом пропускання їх над розпеченим вуглецем (деревне вугілля) за реакціями:



Отриманий оксид вуглецю за допомогою оксиду йоду (V) окиснюється потім до CO₂ за температури 120–130 °С за реакцією



Відповідно до цієї реакції, кількість кисню визначають або за приростом маси поглиначів для діоксиду вуглецю і йоду, або за зменшенням маси оксиду йоду (V).

Прилади, лабораторний посуд, реактиви і матеріали: піч трубчаста довжиною 260–300 мм і діаметром 60–65 мм з нагрівальним елементом або з філітовими стрижнями; електрична трубчаста піч, що розкривається за довжиною з внутрішнім діаметром 20 мм, довжиною 145 мм; реостати; платино-платинородієва термопара з гальванометром; реакційна трубка з витягнутим кінцем з прозорого кварцу довжиною 700 мм і діаметром 18–20 мм; балон з азотом; редуктор з манометром; чотири скляні колонки для очищення азоту від домішок кисню висотою 1000 мм і внутрішнім діаметром 45–50 мм; дві промивні склянки місткістю 200 мл; склянка Тищенко місткістю 350 мл; U-подібні трубки для заповнення різними реактивами; двоходові крани; окиснювальна трубка з пришліфованою U-подібною трубкою; кварцевий штовхач з впаяним в нього залізним сердечником; підковоподібний магніт; човник кварцевий; гачок з ніхромового дроту; щипці; лічильник бульбашок; реометр; оксид йоду (V) х. ч., просушений за температури 200–230 °С в потоці сухого чистого азоту протягом 25 год; гідроксид калію і гідроксид натрію; мідь металева (у вигляді стружки і у вигляді шматочків довжиною 3–5 мм і діаметром 0,5–0,6 мм); хлористий кальцій сухий; деревне вугілля; хлористий амоній; аміачна вода густиною 0,95 г/см³; сірчана кислота ч. д. а. густиною 1,84 г/см³ масовою часткою 20 – 30 %; азот у балоні.

Порядок виконання роботи. Визначення проводять в приладі, зібраному за схемою (рис. 2.1).

Необхідний для проведення аналізу азот (гелій) подається з балона 1 через редуктор. Для очищення азоту від слідів кисню його пропускають через чотири скляні колонки 2 (на рисунку показані дві колонки) висотою 1 м і діаметром 40–45 мм, заповнених мідною стружкою і насиченим аміачним розчином хлористого амонію (густиною 0,95 г/см³). У міру поглинання кисню розчин в перших по ходу газу колонках синіє, а в останній – контрольній – залишається майже безколірним. Через кілька годин після припинення досліду синій розчин втрачає колір внаслідок відновлення оксиду вуглецю до вуглецю стружкою металеві міді.

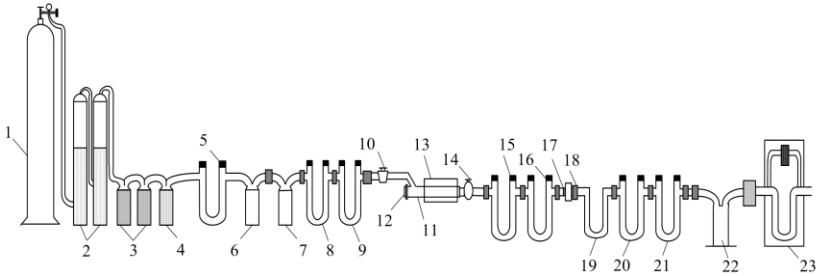


Рис. 2.1. Схема приладу для визначення вмісту кисню:

1 – балон з азотом; 2 – колонки для очищення азоту від кисню; 3 – промивні склянки з розведеною сірчаною кислотою; 4 – промивна склянка з концентрованою сірчаною кислотою; 5 – трубки з хлоридом кальцію; 6 – буферна склянка; 7 – промивна склянка з концентрованою сірчаною кислотою; 8 – трубка з гідроксидом натрію; 9 – трубка з хлористим кальцієм; 10 – триходовий кран; 11 – кварцева трубка; 12 – каучукова пробка з одноходовим краном; 13 – трубчаста електропіч; 14 – одноходовий скляний кран; 15 – трубка з ватою; 16 – трубки з лугом; 17 – трубка скляна з оксидом йоду (V); 18 – трубчаста піч; 19 – трубка зі шматочками мідного дроту; 20 – трубка з шматочками гідроксиду натрію; 21 – трубка з хлористим кальцієм; 22 – лічильник бульбашок; 23 – реометр

За четвертою колонкою встановлюють поглиначі аміаку 3, заповнені 10 %-вою сірчаною кислотою. Для контролю працездатності цих поглиначів в розчин сірчаної кислоти додається по 3-4 краплі метилоранжу. Слідом за цією системою, що очищає азот від кисню, встановлюють апарати для осушення газу: промивна склянка 4 із концентрованою сірчаною кислотою, U-подібна трубка 5, заповнена гранульованим хлористим кальцієм, буферна склянка 6, промивна склянка 7, заповнена концентрованою сірчаною кислотою, U-подібна трубка 8 з гранульованим гідроксидом натрію та U-подібна трубка 9 з хлоридом кальцію. За цією трубкою встановлюють триходовий кран 10, яким під час досліду азот направляють або в реакційну трубку 11 з наважкою вугілля, або в атмосферу. Кран 10 приєднується до бічного відростку реакційної трубки 11. Реакційна трубка виготовляється з прозорого кварцу. Довжина її – 700 мм,

внутрішній діаметр 14 мм; на відстані 60 мм від вхідного кінця в трубку впаюється кварцевий відросток довжиною 85 мм з внутрішнім діаметром 5 мм.

Реакційна трубка 11 вставляється в піч 13 таким чином, щоб вхідний кінець трубки знаходився на відстані 300 мм від обрізу печі, а вихідний – на відстані 100 мм. Електрична піч 13 має забезпечувати нагрівання до температури 1150–1200 °С по довжині 300 мм.

Перша половина тієї частини трубки, яка міститься в печі 13, залишається порожньою для розміщення човника з вугіллям, а друга половина заповнюється по довжині 160 мм набивкою із шматочків деревного вугілля розміром 4–7 мм. Деревне вугілля обмежене з двох сторін коксовими пробками, відшліфованими і просвердленими в декількох місцях, довжиною по 20 мм. Реакційна трубка закривається з вхідного кінця каучуковою пробкою з одноходовим краном 12, через який азотом витісняється повітря, що потрапило в трубку в момент внесення наважки вугілля.

До відтягнутого вихідного кінця реакційної трубки за допомогою каучукових трубок приєднують одноходовий кран 14, а слідом за ним – дві U-подібні трубки 15 і 16, першу закривають ватою для уловлювання сажі, яка виноситься з реакційної трубки потоком азоту, а другу наповнюють твердим гідроксидом калію для уловлювання сірководню і соляної кислоти.

Далі розташовуються окисні і поглинальні апарати. Окиснення окису вуглецю до діоксиду вуглецю здійснюється в трубці 17, що містить 15–17 г оксиду йоду (V). Йод, що виділився, поглинається в трубці 19, яка заповнена 40–50 г мідного дроту в шматочках довжиною 3–4 мм і діаметром 0,5–0,6 мм. Трубки 17 і 19 з'єднуються між собою за допомогою шліфа (рис. 2.2). Трубка 19 вставляється в електропіч, що забезпечує нагрівання до температури 120–130 °С. За поглиначем йоду встановлюється U-подібна трубка 20 зі шматочками гідроксиду натрію для поглинання діоксиду вуглецю, що утворюється в результаті окиснення. Потім приєднують U-подібну трубку 21 з безводним хлоридом кальцію, склянку-лічильник бульбашок з сірчаною кислотою 22 і реометр 23.

Після наповнення реакційної трубки деревним вугіллям її прожарюють. При цьому до вихідного кінця реакційної трубки приєднують лічильник бульбашок, заповнений сірчаною кислотою.

При прожарюванні реакційної трубки через неї пропускають потік азоту із швидкістю 40–50 мл за хвилину протягом 6 год. Після такої підготовки трубки здійснюють холостий дослід, який проводиться так само, як і при аналізі вугілля, але з тією лише різницею, що у човник вводиться не вугілля, а 0,5 г карборундового порошку (карбіда кремнію). Оскільки дані, отримані при холостих дослідях, використовуються як поправка до величини вмісту кисню в аналізованому вугіллі, рекомендується визначити середню поправку з 6–8 холостих дослідів. В подальшому холості досліді, як перевіірочні, проводяться один раз на тиждень.

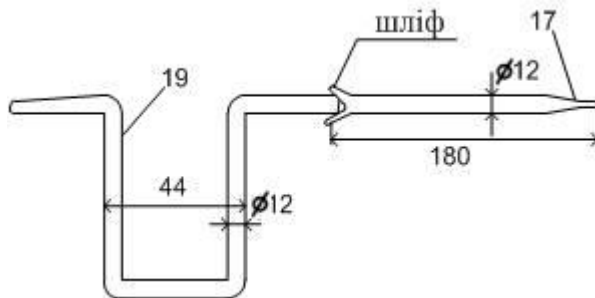


Рис. 2.2. Трубки: 17 – трубка з відтягнутим кінцем; 19 – U-подібна трубка.

Перед проведенням аналізу вугілля необхідно переконатися в герметичності всієї зібраної за схемою (рис. 2.1) апаратури. Для цього балон з азотом і чотири очисних колонки 2 від'єднують, а до промивних склянок приєднують газометр з азотом. Потім, встановивши максимальну швидкість пропускання азоту, закривають вільний відросток крайньої посудини поглинальної апаратури 21 каучуковою трубкою зі вставленою в неї скляною паличкою. Через 1–2 хв потік азоту у всіх склянках повинен припинитися. Якщо ж потік азоту не припиниться, то герметичність системи досліджують частинами. Після перевірки герметичності балон з азотом і очисні колонки знову з'єднуються з промивними склянками, а з поглинальної U-подібної трубки 21

знімається каучукова трубка зі скляною паличкою, і вся апаратура продувається азотом протягом однієї години.

Перед початком досліду включають електропіч 13 і нагрівають її до температури 1150–1200 °С. У цей час здійснюють продування реакційної трубки і наступних за нею чотирьох U-подібних трубок азотом зі швидкістю 40–50 мл за хвилину при відкритих кранах і з лічильниками бульбашок у вхідного і вихідного кінців трубки. У той же час нагрівають роз'ємну піч 17 до температури 130 °С. Через 30 хв приєднують окиснювальну і поглинальну апаратуру і продування азотом всієї системи триває ще 20 хв. За цей час у кварцевий човник беруть наважку вугілля аналітичної проби 0,25–0,5 г, покривають її зверху карборундовим порошком (0,5 г) і поміщають човник у пробірку з притертою пробкою.

Після цього знімають окиснювальні і поглинальні апарати, причому трубки з оксидом йоду (V) і мідними шматочками роз'єднуються після повного їх охолодження. Продування всієї апаратури азотом продовжується. За цей час зважують окиснювальні і поглинальні апарати. Коли піч буде нагріта до температури 1150 °С, не припиняючи потік азоту, закривають кран 14 у вихідного отвору реакційної трубки, відкривають вхідний отвір, закритий пробкою з краном 12 і швидко вносять в реакційну трубку човник з наважкою.

За човником вставляють кварцевий штовхач (рис. 2.3) і швидко закривають отвір пробкою з відкритим одноходовим краном 12.

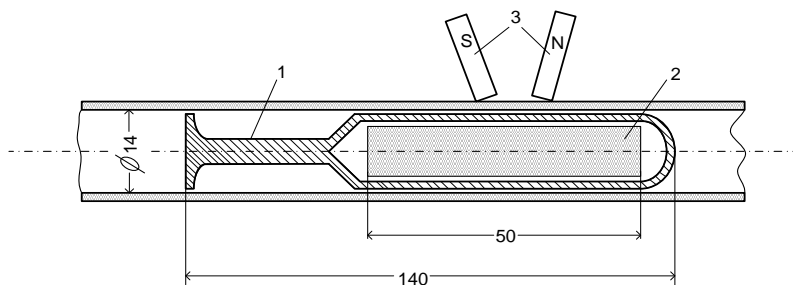


Рис. 2.3. Кварцевий штовхач:
1 – штовхач; 2 – залізний сердечник; 3 – магніт.

Після введення човника з наважкою і кварцевого штовхача в реакційну трубку продовжують продування азотом протягом 2 хв через відкритий вхідний кран 12. Потім цей кран закривають, відкривають кран 14 і в такому положенні продувають апаратуру ще 2 хв. Після закінчення цього часу до системи приєднують зважені окиснювальні і поглинальні апарати. Роз'ємну піч одягають на окиснювальну трубку. В кінці установки приєднують лічильник бульбашок і реометр.

Протягом перших 10 хв човник з наважкою вугілля поступово просувають у піч за допомогою кварцевого штовхача і магніту. Спочатку човник витримують 2 хв перед розпеченою зоною печі біля входу в неї і вже потім повільно просувають далі. Коли човник виявиться у розпеченій зоні печі, продування системи азотом ведуть доти, доки припиниться виділення фіолетових парів йоду в окиснювальній трубці і до зникнення забарвлення оксиду йоду (V), для чого потрібно близько 10 хв. Після цього знімають роз'ємну піч, відокремлюють від системи реометр, лічильник бульбашок, U-подібну трубку з хлоридом кальцію і трубку з гідроксидом натрію. Трубки закривають відрізками каучукових трубок зі скляними паличками. Знімають, не відділяючи одну від одної, трубку з оксидом йоду (V), і з міддю, закривають їх кінці, охолоджують, потім зважують окремо, визначаючи в трубці з міддю приріст маси за рахунок йоду, а в іншій – зменшення маси за рахунок оксиду йоду (V). Зважують також U-подібну трубку з гідроксидом натрію, визначаючи в ній приріст маси за рахунок діоксиду вуглецю, що утворився при реакції.

Човник і кварцевий штовхач витягуються з трубки при закритому вихідному крані 14. Продування реакційної трубки азотом перед наступними дослідями проводиться при відкритих кранах з лічильниками бульбашок у вхідного і вихідного кінців.

Після закінчення дослідів закривають редуктор на балоні, гумову трубку, яка з'єднує установку з азотом в балоні, перекривають затискачем, закривають крани біля вхідного і вихідного кінців трубки. Триходовий кран, який з'єднує реакційну трубку з очисною системою, ставлять в таке положення, щоб реакційна трубка і очисна система не з'єднувалися з атмосферою.

Вміст кисню в аналітичній пробі вугілля визначають за формулою:

$$O^a = \frac{M \cdot B \cdot 100}{H} = O_{\text{пол}}, \%,$$

де M – множник, що дорівнює

$$M = \frac{O}{CO_2} = 0,3636,$$

якщо кількість кисню визначають за приростом маси трубки з лугом;

$$M = \frac{5 \cdot O}{2 \cdot J} = 0,3152,$$

якщо кількість кисню визначають за приростом маси трубки з міддю;

$$M = \frac{5 \cdot O}{J_2O_5} = 0,2396,$$

якщо кількість кисню визначають за зменшенням маси J_2O_5 , г:

B – приріст маси CO_2 або J_2 чи втрата маси J_2O_5 , г;

H – наважка вугілля, що досліджується, г;

$O_{\text{вол}}$ – кисень, що входить до складу вологи вугілля, дорівнює 8/9 від відсоткового вмісту вологи в аналітичній пробі.

Розрахунковий метод визначення кисню в твердих горючих копалинах

Метод заснований на обчисленні масової частки кисню в органічній масі палива, виходячи з припущення, що сума масових часток вологи, мінеральної та органічної мас палива становить 100%.

Масову частку кисню в органічній масі аналітичної пробі палива O_d^a у відсотках обчислюють за формулою:

$$O_d^a = 100 - (W^a + MM^a + C_o^a + H_o^a + N^a + S_o^a),$$

де W^a – масова частка вологи в аналітичній пробі палива, %;

C_o^a – масова частка органічного вуглецю в аналітичній пробі палива, %;

H_o^a – масова частка органічного водню в аналітичній пробі палива, %;

N^a – масова частка азоту в аналітичній пробі палива, %;

S_o^a – масова частка органічної сірки в аналітичній пробі палива, %;

MM^a – масова частка мінеральної маси в аналітичній пробі палива, визначена за ГОСТ 29086 або розрахована за формулою

$$MM^a = A^a + (CO_2)_{mm}^a + W_{mm}^a + 0,0625 \cdot S_p^a - 2,5(S_A^a - S_{SO_4}^a),$$

де A^a – зольність аналітичної проби палива, %;

$(CO_2)_{mm}^a$ – масова частка діоксиду вуглецю з карбонатів в аналітичній пробі палива, %;

$S_p^a, S_{SO_4}^a$ – масова частка піритної і сульфатної сірки в аналітичній пробі палива, %;

S_A^a – масова частка сірки в золі палива, %;

W_{mm}^a – масова частка гідратної вологи в аналітичній пробі палива, % обчислена за формулою

$$W_{mm}^a = (Al_2O_3)_A \cdot 0,353 \frac{A^a}{100},$$

де $(Al_2O_3)_A$ – масова частка оксиду алюмінію в золі палива, %.

Масову частку кисню в органічній масі аналітичної проби палива O_d^a у відсотках наближено обчислюють за формулою

$$O_d^a = 100 - (W^a + A^a + S_t^a + C_t^a + H_t^a + N^a),$$

де S_t^a – масова частка загальної сірки в пробі палива, %;

C_t^a – масова частка загального вуглецю в аналітичній пробі палива, %;

H_t^a – масова частка загального водню в аналітичній пробі палива, %.

При масовій частці діоксиду вуглецю з карбонатів в аналітичній пробі $(CO_2)_{mm}^a$ більше ніж 2,0 %

$$O_d^a = 100 - (W^a + A^a + (CO_2)_{mm}^a + S_t^a + C_t^a + H_t^a + N^a)$$

Контрольні запитання

1. На якому принципі ґрунтується визначення масової частки кисню у вугіллі, коксі, сланцях?
2. Який принцип роботи системи осушки та очищення газу?
3. Що входить до складу окисних та поглинальних апаратів та як вони працюють?
4. Яка методика визначення вмісту кисню у вугіллі?
5. Який розрахунок визначення вмісту кисню в аналітичній пробі вугілля?

Лабораторна робота 3

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АЗОТУ У ВУГІЛЛІ

Мета роботи – визначити вміст азоту у вугіллі.

Основні теоретичні відомості

Для визначення азоту у вугіллі найбільш часто застосовується метод К'ельдаля, що полягає в окисненні органічної маси вугілля киплячою концентрованою сірчаною кислотою до діоксиду вуглецю і води. При цьому азот органічних речовин вугілля перетворюється в аміак, який реагуючи з надлишком сірчаної кислоти, утворює сульфат амонію. Окиснення вугілля сірчаною кислотою проводиться у присутності каталізатора – сірчаноокислої міді, червоного селену або фосфорної кислоти. Для підвищення температури кипіння сірчаної кислоти до неї додають сульфат калію з розрахунку 20 г на 10 мл кислоти. Після повного окиснення вугілля розчин нейтралізують надлишком лугу, відганяють аміак і уловлюють його титрованою сірчаною кислотою. За кількістю сірчаної кислоти, витраченої на зв'язування аміаку, обчислюють вміст азоту в досліджуваному вугіллі.

Прилади, лабораторний посуд, реактиви і матеріали: колба К'ельдаля (для відгонки аміаку) місткістю 250–500 мл з тугоплавкого скла; скляний ковпачок для прикривання горла колби К'ельдаля; колба конічна 500 мл; циліндр вимірювальний на 100 мл; штатив і кільце з металевою сіткою; кислота сірчана концентрована густиною 1,84 г/см³ х. ч.; кислота сірчана х. ч., паруюча, з вмістом 16–20 % вільного сірчаного ангідриду;

оксид ртуті або йодиста ртуть; гідроксид натрію, розчин 40–50 %; сірчистий натрій, розчин 40 г в 1 л; кислота сірчана, розчин 0,5 н; гідроксид натрію, розчин 0,5 н; індикатор – метиловий червоний або метиловий жовтий (водний розчин 1: 1000).

Окиснення наважки вугілля проводять в круглодонній з довгим горлом колбі К'ельдаля з тугоплавкого скла або кварцу.

Близько 1 г вугілля аналітичного подрібнення зважують у довгій пробірці і вставляють пробірку в дротяний зажим з гумовим кільцем. Цілком суху колбу К'ельдаля одягають зверху на пробірку так, щоб вона торкалася дна колби і потім повільно перекидають всю систему. Коли наважка висипиться з пробірки в колбу, пробірку виймають з колби, обережно постукуючи нею по стінках колби, щоб витрусити залишки вугілля. Після цього виймають пробірку, знімають дротяний затиск і зворотним зважуванням визначають масу взятого для аналізу вугілля.

Порядок виконання роботи. У колбу повільно вливають 20 мл сірчаної кислоти густиною $1,84 \text{ г/см}^3$, додають до суміші 10 г сірчаноокислого калію і кілька кристаликів мідного купоросу. Колбу закривають грушеподібною склянкою пробкою і в нахиленому положенні на піщаній бані під витяжкою нагрівають. Спочатку близько однієї години нагрівання ведуть обережно, так, щоб не відбувалося вспінювання, а потім вміст колби доводять до кипіння. Нагрівання ведуть 3–4 год, поки рідина в колбі не стане прозорою, забарвленою в слабкий зелено-блакитний колір. Розчину в колбі дають охолонути і багаторазовим змиванням дистильованою водою вміст колби переносять в круглодонну колбу приладу, зображеного на рис. 3.1. Об'єм рідини в колбі повинен бути близько 300 мл.

Колбу 1 закривають гумовою пробкою 2 з насадкою К'ельдаля 4 і крапельною воронкою 3, з'єднують насадку з водяним холодильником 5. Кінець холодильника опускають у конічну колбу 6, куди з бюретки наливають 30 мл 0,1 н титрованої сірчаної кислоти і розбавляють її 50 мл дистильованої води. Коли збірка приладу закінчена, в круглодонну колбу швидко вносять 2–3 шматочки гранульованого цинку і поступово вливають в неї, за допомогою крапельної воронки 70 мл 40 % - го розчину гідроксиду натрію. Вміст круглодонної колби нагрівають до кипіння і близько половини вмісту цієї колби переганяють до приймача – конічну колбу з титрованою сірчаною кислотою.

Після цього опускають приймач, змивають трубку холодильника зовні потоком води з промивача, від'єднують насадку і невеликою кількістю води промивають холодильник.

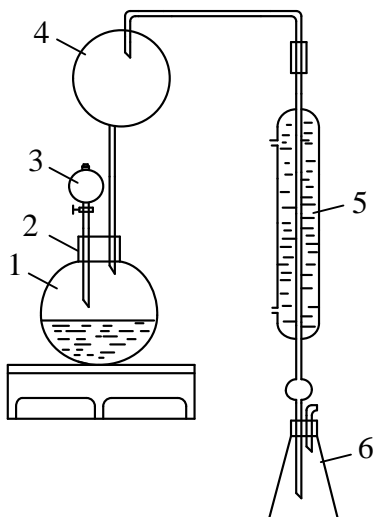


Рис. 3.1. Прилад К'ельдаля:

1 – колба; 2 – пробка; 3 – крапельна воронка; 4 – насадка К'ельдаля; 5 – холодильник; 6 – конічна колба

Зібрану в приймач рідину титрують 0,1 н розчином гідроксиду натрію з метилоранжем. Вміст азоту обчислюють за формулою:

$$N^a = \frac{0,0014 \cdot 100(30 - a)}{M},$$

де a – кількість 0,1 н розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл;

0,0014 – кількість азоту, яка відповідає 1 мл 0,1 н розчину сірчаної кислоти, г;

30 – кількість 0,1 н розчину сірчаної кислоти, наливої в конічну колбу, мл;

M – наважка вугілля, г.

Перерахунок вмісту азоту в аналітичній пробі на умовну органічну масу (N) роблять за формулою:

$$N = N^a \frac{100}{100 - W^a - A^a - CO_{2\text{карб}}^a},$$

де W^a – вміст в аналітичній пробі вологи; A^a – вміст в аналітичній пробі золи; $CO_{2\text{карб}}^a$ – вміст в аналітичній пробі карбонітного діоксиду вуглецю.

Прискорений метод визначення азоту у вугіллі

Прилади, лабораторний посуд, реактиви і матеріали: колба К'ельдаля з тугоплавкого скла або кварцу місткістю 100 мл.; каталізатор складу: 30 г K_2SO_4 , 2 г HgO і 1 г селену; інші реактиви та посуд ті ж, що і при визначення вмісту азоту за К'ельдалем.

Порядок виконання роботи. Наважку вугілля (0,1 г) вносять в колбу К'ельдаля, туди ж додають 1,5 г каталізатора, 4 мл концентрованої сірчаної кислоти і потім закривають колбу ковпачком. Колбу встановлюють над пальником на сітці і обережно нагрівають, періодично струшуючи. Коли вміст колби посвітлішає, підігрів підсилюють. Зазвичай знебарвлення маси, настає через 15–20 хв. Після цього колбу продовжують інтенсивно нагрівати ще 30–40 хв. Потім їй дають охолонути і вміст колби кількісно переносять в прилад для відгону аміаку. Подальший аналіз ведеться так, як описано вище.

Контрольні запитання

1. У чому полягає суть визначення азоту у вугіллі за методом К'ельдаля?
2. Які прилади, лабораторний посуд, реактиви і матеріали використовують при визначенні вмісту азоту у вугіллі?
3. Яка методика визначення вмісту азоту у вугіллі?
4. Які розрахунки проводять при визначенні вмісту азоту у вугіллі?
5. У чому полягає методика прискореного визначення азоту у вугіллі?

Лабораторна робота 4

ПРИСКОРЕНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРКИ У ВУГІЛЛІ

Мета роботи – визначити вміст сірки у вугіллі.

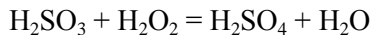
Основні теоретичні відомості

Сірка в кам'яному вугіллі трапляється у вигляді сульфідної (FeS_2 та ін.), сульфатної (BaSO_4 , CaSO_4 та ін.), а також сірки, що входить до складу складних високомолекулярних органічних сполук – так звана «органічна сірка». Загальний вміст сірки у різних видах вугілля може коливатися у межах 0,1 – 15 % мас.

$$S_{\text{заг}} = S_{\text{органічна}} + S_{\text{сульфідна}} + S_{\text{сульфатна}}$$

Сірка є одним з небажаних елементів вугілля, оскільки наявність в паливі великої кількості сірковмісних сполук є показником непридатності цього вугілля для практичного використання. В енергетичному та газогенераторному паливі сірка є джерелом газів, що викликають корозію апаратури та отруєння навколишнього середовища. Кожний відсоток сірки, що міститься у коксі, спричиняє перевитрати палива в доменній печі на 10–12 %, знижує їх продуктивність та якість виплавленого металу.

Для прискореного визначення вмісту загальної сірки у вугіллі (коксі) визначення проводять шляхом спалювання наважки вугілля в потоці повітря (кисню) в трубчастій печі за температури 1200 °C з обов'язковою добавкою до наважки оксиду кремнію або алюмінію для дисоціації всієї сульфатної сірки, тобто, щоб вона не зв'язувалася із золою. При цьому вільна сірка і сірка, що входить до складу сульфідів металів, окиснюється з утворенням сірчистого газу, який на виході з печі поглинається водою, утворюючи сірчисту кислоту, яку окиснюють пероксидом водню до сірчаної кислоти:



Оксиди сірки та хлору визначають шляхом титрування розчином лугу сірчаної та хлорної кислот.

Прилади, реактиви та матеріали: балон з киснем, трубчаста піч з електричним нагрівом (1200–1300 °С), що містить терморегулятор; лабораторні терези; трубка з фарфору або кварцу діаметром не більше 30 мм, товщиною стінок 2–3 мм довжиною до 1000 мм, човник для спалювання наважки; ексікатор; металевий гачок або магнітний штовхач; скляний посуд; оксид алюмінію або кремнію; пероксид водню; розчин гідроксиду натрію або калію; перманганат калію; водопоглинальні кислоти; змішаний індикатор в рівній пропорції – розчиняють 0,125 г індикатора метилового червоного (натрієва сіль 2-(диметиламінофенилазо) бензойної кислоти) в 60 см³ етанолу і разбавляють водою до 100 см³ з 0,083 г індикатору метилового блакитного (біс (диметиламіно) фенотиазин-5 хлорид в 100 см³ етанолу).

Порядок виконання роботи. Існують два варіанти прискореного методу визначення сірки у вугіллі: 1) титрування розчином лугу; 2) титрування розчином йоду.

Для визначення вмісту сірки титруванням розчином лугу збирають установку за схемою, наведеною на рис. 4.1.

Точно відміряють 100 см³ нейтралізованого розчину пероксиду водню (100 см³ 30 %-го розчину пероксиду водню розводять до 1 дм³ водою і нейтралізують розчином гідроксиду натрію (калію), додаючи змішаний індикатор), і розмішують в одну або дві поглинальні склянки 7,8 залежно від системи поглинання. Якщо масова частка сірки перевищує 1 %, то ставлять дві системи поглинання. В поглинальну склянку допускається наливати 100 см³ дистильованої води і добавляти 3 см³ 3 %-го нейтралізованого розчину пероксиду водню.

Аналітичну пробу досліджуваного палива перемішують у відчиненій банці шпателем або ложечкою на повну глибину і беруть у попередньо прокалений і зважений човник наважку масою 0,5 г (за вмісту сірки в паливі до 5 %) або 0,2 – 0,3 г (за вмісту сірки в паливі понад 5 %). Зважування проводять з похибкою не більше ніж 0,1 мг.

Наважку палива зверху засипають 0,5 г оксиду алюмінію або 0,2 г оксиду кремнію. Човник з наважкою палива переміщують у розігріту до температури 1200 ± 50 °С піч б гачком або магнітним штовхачем, пересуваючи його по кварцевій трубці 3 або саму піч, якщо вона рухома і пропускають через систему повітря або кисень. Витрата повітря або кисню, який заміряють реометром 2, за температури 1200 ± 50 °С становить 600–700 см³/хв, за температури 1300 ± 50 °С – 300–400 см³/хв. З однієї сторони до трубки приєднують буферну склянку 1 і реометр, з другої – поглинальні склянки.

Зібрану установку перевіряють на герметичність до початку проведення досліду.

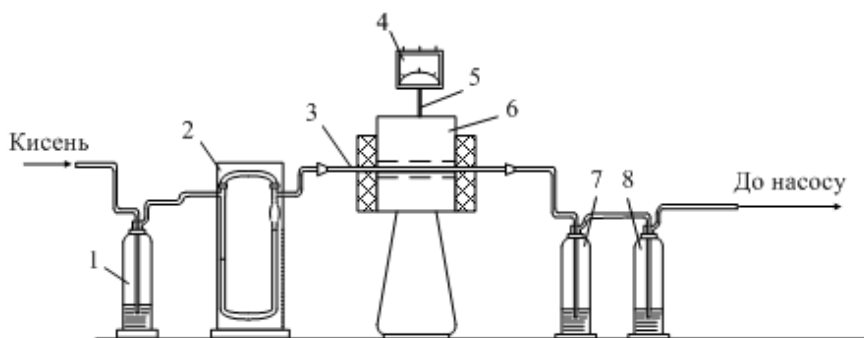


Рис.4.1. Прилад для визначення вмісту сірки титруванням розчином лугу
 1 – посудина з лужним розчином KMnO_4 ; 2 – реометр; 3 – кварцева трубка; 4 – датчик термопари; 5 – термопара; 6 – трубчаста піч; 7,8 – поглинальна система.

Етапи та тривалість спалювання наважки палива наведені в табл. 4.1

Запах сірководню є ознакою неповного згорання палива внаслідок недостатньої подачі повітря (кисню) або занадто швидкого переміщення наважки. У цьому випадку дослід вважають недійсним.

Таблиця 4.1

Етапи та тривалість спалювання наважки палива

Етап спалювання	Витримування човника з наважкою перед входом у піч	Переміщення човника з наважкою в центр печі	Прокалювання човника у центрі печі	Прогрівання трубки і повернення човника у початкове положення
Тривалість спалювання, хв:				
Буре вугілля, горючі сланці	15	5	8	2
Кам'яне вугілля, антрацит	10	5	8	2

Після закінчення спалювання припиняють подачу повітря або кисню, від'єднують поглинальні склянки, виймають з трубки човник і ставлять його на азбест. Вміст поглинальних склянок переливають у конічну колбу. Стінки склянок, пробку і трубку декілька разів змивають невеликими порціями дистильованої води, змиваючи промивною водою в ту ж конічну колбу, а потім вміст конічної колби кип'ятять 4 хв для розкладання надлишку пероксиду водню. Після кип'ятіння колбу охолоджують у проточній воді. У розчин додають 2–3 краплини змішаного індикатору і титрують розчином гідроксиду натрію або гідроксиду калію до переходу фіолетового забарвлення через синювато-сіре в зелене.

При вмісті у паливі хлору понад 0,2 % проводять його визначення для внесення поправки у результати дослідження.

Розчин після титрування лугом кип'ятять 3–4 хв для розкладання індикатору, потім охолоджують, додають 9 мл 0,1 н розчину азотної кислоти, 15 крапель дифенілкарбазону і титрують 0,05 н розчином азотнокислого оксиду ртуті до стійкого фіолетового кольору. Через всі стадії аналізу, однак без наважки палива проводять контрольний дослід для внесення поправки в результат досліді. При використанні нової партії одного з використаних реактивів контрольний дослід повторюють.

Масову частку загальної сірки в аналітичній пробі титруванням розчином лугу S_t^a , %, розраховують за формулою:

$$S_t^a = 0,0008(V_1K - V_2K - V_3) 100/m,$$

де 0,0008 – маса сірки, яка відповідає 1 мл точно 0,05 н розчину лугу, г; V_1 – об'єм розчину лугу, який витрачений на титрування, мл; K – коефіцієнт для приведення нормальності розчину лугу до 0,05 н. розчину; V_2 – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування контрольного досліді, мл; V_3 – об'єм точно 0,05 н розчину азотнокислого оксиду ртуті, витраченого на титрування хлору при вмісті його в паливі понад 0,2 %, мл; m – маса досліджуваного палива, г.

Для визначення вмісту сірки титруванням розчином йоду збирають установку за аналогічною схемою. В поглинальну і контрольну склянки наливають по 50 мл дистильованої води, 2–3 мл розчину крохмалю та 2–4 каплі розчину йоду до появи синюватого кольору. Підготовку та спалювання палива проводять за методикою, описаною вище

Діоксид сірки, що виділяється при спалюванні наважки палива, вловлюють дистильованою водою у поглинальній склянці. Сірчана кислота, яка при цьому утворюється, відновлює йод, і розчин втрачає колір. Протягом всього дослідження у міру втрачання кольору поглинального розчину виконують повільне титрування останнього розчином йоду. Дослід вважають завершеним при встановленні незникаючого протягом 2–3 хв забарвлення розчину.

Об'єм розчину йоду, витрачений на титрування, визначають за його рівнем у бюретці з урахуванням 2–4 краплі, що додаємо у поглинальну склянку.

Якщо у контрольній склянці розчин знебарвлюється, його титрують розчином йоду, об'єм якого враховують при обчисленні результатів.

Вміст загальної сірки в аналітичній пробі титруванням розчином йоду S_t^a , %, розраховують за формулою:

$$S_t^a = 0,00016 K (V_1 - V_2) 100/m,$$

де 0,00016 – маса сірки, яка відповідає 1 мл 0,01 н розчину йоду, г; K – коефіцієнт для приведення нормальності розчину йоду 0,01 н розчину; V_1 – об'єм розчину йоду, який витрачений на титрування, мл; V_2 – об'єм розчину йоду, витрачений на титрування контрольного зразка, мл; m – маса досліджуваного палива, г.

Контрольні запитання

1. Які види сірки присутні у кам'яному вугіллі?
2. В яких межах коливається вміст сірки у вугіллі, що залягає на території України?
3. Як впливає сірка у вугіллі на його використання?
4. Як визначають сірку за допомогою розчину лугу?
5. Як визначають сірку за допомогою розчину йоду?

Лабораторна робота 5

ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЗОЛИ ВУГІЛЛЯ

Мета роботи – визначити хімічний склад золи вугілля.

Основні теоретичні відомості

Зола – це суміш мінеральних речовин, що залишаються при спалюванні всіх горючих компонентів вугілля та після завершення

всіх перетворень, які відбуваються з мінеральними домішками при дії високих температур та повітря.

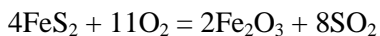
Зола є небажаною складовою вугілля, так як і волога, належить до баласту. Підвищена зольність вугілля знижує теплоту його згорання та викликає необхідність частого очищення печей.

Мінеральна маса твердих горючих копалин (ТГК) складається з різноманітних неорганічних речовин: силікатів, сульфідів, карбонатів, сульфатів, оксидів, хлоридів та ін. До складу мінеральної маси входять кремній, алюміній, залізо, кальцій, магній, лужні, важкі і рідкісні метали. Частина металів хімічно пов'язана з органічною масою твердих горючих копалин. Найбільша кількість органомінеральних речовин міститься у торфах.

Безпосереднє визначення кількості та хімічного складу мінеральної частини ТГК є важким завданням. Враховуючи, що основна їх маса використовується як паливо, вміст мінеральних домішок оцінюється побічно за зольністю. Зольність ТГК є значною мірою умовним показником, так як на масу золи здійснюють вплив умови озолення – такі, як швидкість підйому температури і кінцева температура нагрівання проби.

Оскільки зола не міститься в паливі, а утворюється при його спалюванні з мінеральних сполук, деякі з них, перетворюючись на золу, піддаються різноманітним перетворенням, що призводять у більшості випадків до зменшення їх маси.

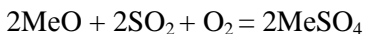
Так, пірит (колчедан) та інші сульфіди заліза вже за температури 400–500 °С окиснюються з виділенням діоксиду сірки:



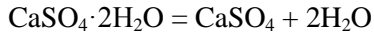
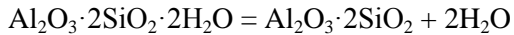
Карбонати розкладаються до оксидів металів з виділенням діоксиду вуглецю, наприклад:



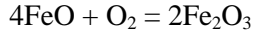
Оксид сірки реагує з оксидами металів, які утворилися внаслідок розкладання карбонатів в атмосфері повітря (кисню):



Глинисті речовини, силікати, гіпс за температури понад 500 °С піддаються дегідратації, тобто втрачають гідратну воду:



Оксид заліза (II) перетворюється на оксид заліза (III):



Хлориди лужних металів, оксид цинку та інших металів частково випаровуються.

При значному вмісті карбонатів у ТГК доводиться робити відповідні поправки при визначенні вмісту органічної речовини, вуглецю, а також виходу летких речовин.

Прилади, матеріали та лабораторний посуд: вугілля; карбонат натрію; хлорна кислота; пероксид водню; дистильована вода; нітрат срібла; сірчана кислота; фторидна кислота; аміак; хлорид барію (II); перманганат калію; оксалат амонію (сіль амонію і щавлевої кислоти – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$); гідрофосфат натрію; муфельна піч; порцелянова ступка; соляна бюкса; аналітичні ваги; тигель; порцелянова чашка; годинникове скло; водяна баня; чашка; скляні палички; сушильна шафа; мірний циліндр; фільтрувальний папір.

Порядок виконання роботи. Для визначення хімічного складу золи вугілля спочатку необхідно озолити і одержати її. Озолення вугілля відбувається в муфелі за температури 850 ± 20 °С. Одержана зола подрібнюється в ступці і зберігається в скляній бюксі.

Аналіз золи проводиться таким чином. На аналітичних вагах в тигель беруть наважку золи (близько 1г) і ретельно перемішують її з восьмикратною кількістю хімічно чистого карбонату натрію. Ця суміш зверху покривається шаром того ж карбонату натрію. Тигель з сумішшю поміщають в холодний муфель і поступово нагрівають до температури 1000–1100 °С. Нагрівання проводять до припинення виділення бульбашок газу, доки суміш не набере вигляду розплавленної однорідної маси. Після цього тигель виймають і охолоджують. Утворену масу переносять у порцелянову чашку діаметром 12–13 см. Тигель промивають гарячою водою (близько 150 мл), а далі – 15 %-вою соляною кислотою.

Частинки, котрі прилипли до стінок тигля, видаляють скляною паличкою з гумовим наконечником і зливають в чашку. Промивну воду і хлорну кислоту збирають в ту ж порцелянова чашку і додають до них 10 мл пероксиду водню для окиснення сульфідів, що залишилися. Чашку накривають годинниковим склом і вміст її насухо випарюють під витяжкою на водяній бані. Під час випаровування вміст чашки ретельно перемішують скляною паличкою. Сухий залишок змочується хлорною кислотою і знову випаровується до видалення запаху хлору.

Для кращого виділення силікатної кислоти при подальшому проведенні аналізу рекомендується осад витримати у сушильній шафі за температури 130 °С протягом однієї години.

До сухого осаду додають 15 мл хлорної кислоти (густина 1,19 г/см³) і 70–80 мл води та протягом 20–30 хв суміш перемішують. Осаду силікатної кислоти, що випав, дають відстоятися і фільтрують у гарячому стані. Осад на фільтрі промивають розбавленою хлорною кислотою, а далі гарячою водою доти, доки промивна вода буде давати негативну реакцію з нітратом срібла на присутність хлору. Фільтрат і промивну воду збирають в мірну колбу для наступного аналізу.

Фільтр з осадом поміщають в прожарений зважений тигель і прокалюють за температури 1000–1100 °С до постійної маси. При нагріванні тигля з фільтром і осадом необхідно слідкувати за тим, щоб фільтр озоявся поступово без полум'я.

Вміст оксиду кремнію (IV) в золі обчислюється за формулою:

$$SiO_2 = \frac{b \cdot 100}{a} \%,$$

де a – наважка золи, г; b – маса прокаленого осаду, г.

Осад оксиду кремнію (IV), що одержаний описаним вище способом, може бути забруднений оксидами алюмінію і титану. Щоб отримати більш точні результати, необхідно ці домішки видалити. Для цього в платиновий тигель з оксидом кремнію (IV) додають декілька крапель дистильованої води і 0,5 мл сірчаної кислоти (густина – 1,84 г/см³). При цьому відбувається нагрівання вмісту тигля. В охолоджений тигель додають 5–7 мл 40 %-вої фторидної кислоти. Після додавання кислоти тигель обережно нагрівають так, щоб кислота випаровувалася, але не кипіла.

Фторидна кислота, реагуючи з оксидом кремнію (IV), утворює фторид кремнію (IV), який випаровується. Додана сірчана кислота зв'язує воду, котра утворюється. У її присутності титан не реагує з фторидною кислотою і залишається у вигляді оксиду титану (II).

Після того, як вся фторидна кислота випарується, тигель поступово нагрівають на пальнику для видалення пари сірчаної кислоти, а потім прожарюють протягом 10 хв, охолоджують в ексикаторі і зважують. Від маси тигля з оксидом кремнію (IV) віднімають масу тигля після оброблення фторидною кислотою. Різниця є масою чистого оксиду кремнію (IV).

Фільтрат, одержаний після відділення осаду силікатної кислоти, ділять на дві частини. В одній визначають вміст SO_3 , а в іншій – основи. SO_3 визначається із розчину фільтрату, одержаного після відділення силікатної кислоти шляхом осадження хлоридом барію (II) (10 мл) при кипінні з наступним його прожарюванням.

Розрахунок кількості SO_3 проводять за формулою:

$$SO_3 = \frac{b \cdot 2 \cdot 0,3430 \cdot 100}{a} \%,$$

де a – наважка золи, г; b – маса осаду хлориду барію (II), г.

У другій половині фільтрату кількісно визначають оксиди феруму. Для цього його нагрівають та осаджують ферум додаванням надлишку аміаку. Осад, що утворився, відфільтровують. В ньому, окрім оксидів феруму, наявні оксиди алюмінію та незначна кількість ортофосфатної кислоти; остання не береться до уваги. Осад оксидів феруму й алюмінію розчиняють у 15 %-вій хлорній кислоті. Для переведення оксиду феруму у сіль до розчину додають декілька мілілітрів сірчаної кислоти. Одержаний розчин нагрівають і осаджують ферум додаванням розчину гідроксиду калію. Осад відфільтровують, промивають і розчиняють в хлорній кислоті.

Вміст оксидів феруму визначають титруванням 0,1 н розчином перманганату калію до появи стійкого рожевого забарвлення.

Розрахунок кількості оксидів феруму обчислюють за формулою:

$$Fe_2O_3 = \frac{V \cdot 0,007985 \cdot 2 \cdot 100}{a} \%,$$

де V – об'єм розчину перманганату калію, що пішов на титрування, мл; a – наважка золи, г; 0,007985 – титр перманганату, розрахований за оксидом феруму.

Лужний розчин і промивна вода, одержанні після відділення оксидів феруму, дещо упарюються. До них додають насичений розчин хлориду алюмінію. Одержаний розчин нагрівають на водяній бані доти, доки він не стане нейтральним. Осад гідроксиду алюмінію, що випав, декантують (відділяють рідину від осаду шляхом її зливання), фільтрують, промивають, прокалюють і зважують. Розрахунок кількості оксиду алюмінію проводять за формулою:

$$Al_2O_3 = \frac{12 \cdot 100}{a} \%,$$

де a – наважка золи, г; b – маса осаду в тиглі, г.

У фільтраті після відділення оксидів алюмінію і феруму розчином сульфіду алюмінію осаджують оксиди мангану. Осад, що випав, відфільтровують, фільтр разом з осадом поміщають в тигель і прожарюють. До одержаного залишку в тиглі додають декілька крапель 15%-вої хлорної кислоти. Далі кислоту випаровують на піщаній бані, а залишок в тиглі прожарюють. Після всіх цих операцій манган знаходиться у вигляді Mn_3O_4 .

Кількість оксиду марганцю (II, III) в золі обчислюють за формолою:

$$MnO = \frac{b \cdot 0,9301 \cdot 2 \cdot 100}{a} \%,$$

де a – наважка золи, г; b – маса осаду Mn_3O_4 , г.

Фільтрат і промивну воду після того, як оксид мангану (II, III) буде відфільтрований, підкислюють хлорною кислотою і кип'ятять у витяжній шафі для видалення сірководню. Осад, що випав, відфільтровують і ретельно промивають гарячою водою. У фільтраті визначають вміст оксиду кальцію. Для цього у фільтрат додають до лужної реакції 40 %-вий водний розчин аміаку та 10 мл розчину оксалату амонію. Одержаний розчин залишають на водяній бані. Осад, що випав, фільтрують, промивають і прожарюють. Після охолодження в ексікаторі осад зважують. Вміст оксиду кальцію в золі розраховується за формулою:

$$CaO = \frac{b \cdot 100}{a} \%,$$

де a – наважка золи, г; b – маса кальцію оксиду, г.

Фільтрат і промивні води після відділення кальцію оксиду випаровують і прокалюють в платиновій чашці. Залишок розчиняють в хлорній кислоті, підлужуючи аміаком і додають розчин гідрофосфату натрію. Осад, що випав, залишають на холоді протягом 12 год. Після цього його фільтрують і промивають холодною водою із додаванням 3%-ного водного розчину аміаку. Потім осад прокалюють у тиглі. Магній в цьому випадку визначається у вигляді $Mg_2P_2O_7$.

Вміст оксиду магнію в золі розраховується за формулою:

$$MgO = \frac{b \cdot 0,361 \cdot 2 \cdot 100}{a} \%,$$

де a – наважка золи, г; b – маса осаду $Mg_2P_2O_7$, г.

Кількість оксидів лужних металів в золі визначається за різницею маси золи і всіх її складових частин, маса яких розрахована описаним вище способом.

Контрольні запитання

1. Що таке зола і як її вміст впливає на подальше використання вугілля?
2. Яка методика визначення зольності вугілля?
3. Яким чином проводиться аналіз золи ?
4. Як визначається вміст оксиду кремнію (IV) в золі?
5. Як відділяють з оксиду кремнію (IV) оксиди алюмінію і титану?
6. Як визначається вміст оксидів феруму в золі?
7. Як визначається вміст оксидів алюмінію та мангану в золі?
8. Як визначається вміст оксидів кальцію та магнію в золі?

Лабораторна робота 6

ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ НА ВУГІЛЛЯ РОЗЧИННИКІВ ТА ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ

Мета роботи – дослідити дію розчинників та хімічних реагентів на вугілля.

Основні теоретичні відомості

Викопне вугілля становить собою складні суміші різних органічних речовин.

Для визначення кількісного вмісту в ТГК складових частин (петрографічних мікрокомпонентів) застосовують методи мікроскопічного аналізу, для визначення кількості інших речовин – використовують різні розчинники і хімічні реагенти; за допомогою останніх можливо вилучити з вугілля, так звані хімічні речовини для подальшого вивчення їх структури і властивостей.

Для цього використовують груповий хімічний аналіз ТГК, під яким, у загальному вигляді, розуміють розподіл складних сумішей на групи речовин, які характеризуються однаковими або близькими властивостями, отже, однаковим відношенням до дії певних розчинників, кислот, лугів і т.д.

За одним із методів, при груповому хімічному аналізі гумусових торфів і сапропелів їх послідовно обробляють бензолом або сумішшю (1:1) бензолу і спирту (для екстракції бітумних речовин) потім водою за кімнатної температури, а за температури 60 та 100 °С для продуктів гідролізу пектинових речовин, потім 2%-вою хлорною кислотою на водяній бані (для виділення продуктів гідролізу гемоцелюлози), потім 1–2 %-вим водним розчином гідроксиду натрію на водяній бані (для вилучення гумінових кислот) та 80 %-вою сірчаною кислотою (для гідролізу целюлози та визначення в ній кількості, що утворилася, глюкози); залишок приймається за лігнін.

Гумусове буре вугілля розділяють, при груповому хімічному аналізі, лише на бітуми і гумінові кислоти, а з кам'яного вугілля виділяють тільки бітуми.

Найбільше застосування в практиці дослідження всіх видів горючих копалин знайшов метод оброблення їх органічними розчинниками для виділення групи бітумних речовин. Проте слід мати на увазі, що залежно від роду розчинників, кількість і склад виводних бітумів може змінюватися в значних межах.

При обробленні вугілля слабкими водними розчинами лугів виділяються гумінові кислоти, які характеризуються такими загальними властивостями:

1. Чітко виражений кислий характер. Реагуючи з лугами утворюють солеподібні сполуки.

2. Мають конденсовану ароматичну структуру і велику молекулярну масу. При окисненні утворюють бензол-карбоніві кислоти, а при напівкоксуванні утворюють феноли (25–80 %).

3. Належать до багатофункціональних сполук. Містять карбоксильні, карбонільні, метоксильні і піроксильні групи.

4. Термічно нестійкі та несхильні до плавлення.

Гумінові кислоти являють собою складні суміші кислот, що відрізняються за розчинністю у воді і спирті (фульвонові, гематомеланові і гумусові кислоти).

Всі ці різновиди кислот відрізняються один від одного за забарвленням, елементарним складом, густиною і молекулярною масою, кількістю різних функціональних груп та за іншими особливостями. Вихід і склад, що виділяються з вугілля, гумінових кислот залежать від умов, в яких відбувається оброблення вугілля розчинами лугів.

Потрібно враховувати й те, що у складі бітумів є високомолекулярні кислоти жирного ряду, тому для визначення групового аналізу вугілля слід починати роботу з екстрагування бітумів.

Прилади, матеріали та лабораторний посуд: екстрактор Сокслета або Грефе, патрони з фільтрувального паперу, аналітичні ваги, шпатель, спирт, ртуть, гліцерин, дистильована вода, розчин гідроксиду калію, суміш гідроксиду кальцію та гідроксиду натрію у співвідношенні 1:1 (натронне вапно), 0,5 н розчин хлорної кислоти, етиловий ефір.

Порядок виконання роботи. Визначення кількісного виходу і характеристики бітумів, що виділяються з вугілля.

Вихід бітумів визначається шляхом вичерпного екстрагування вугілля тим чи іншим розчинником як за температури кипіння розчинника, так і за температури нижче точки його кипіння

Екстрактори складаються з трьох частин: колби 1, екстрактора 2 і зворотного холодильника 3 (рис.6.1).

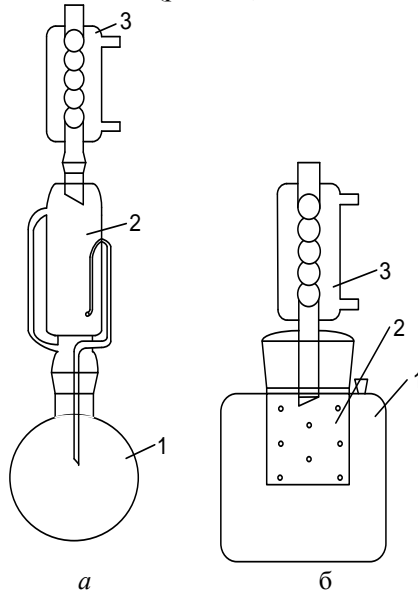


Рис. 6.1. Екстрактор Сокслета (а) та Грефе (б):

1 – колба; 2 – екстрактор; 3 – зворотний холодильник

Апарат Сокслета працює таким чином: пари розчинника із колби по широкій трубці надходять в екстрактор і звідти в холодильник, конденсуючись в холодильнику, розчинник потрапляє в широку частину екстрактора, де знаходиться в гільзі із фільтрувального паперу вугілля, яке екстрагується. При цьому розчинні елементи вугілля поступово переходять в розчин. Коли рівень розчинника в екстракторі стане трохи вище коліна сифона, тоді розчин потрапляє в колбу. У результаті багатократного повторення цього процесу в колбі все більше накопичується розчинених речовин. Апарат Сокслета дозволяє обмеженою кількістю розчинника проводити екстрагування вугілля.

Екстраговане вугілля переносять у спеціальну гільзу та щільно закривають ватою. У разі відсутності такої гільзи її можна виготовити з декількох шарів фільтрувального паперу. Необхідно тільки стежити за тим, щоб діаметр гільзи був на 5–6 мм менше, ніж внутрішній діаметр екстрактора, тому що в деяких випадках можливе набухання екстрагуючого вугілля. Висота патрона повинна бути такою, щоб він повністю покривався розчинником.

Вихід бітумів із вугілля визначають в такому порядку: спочатку наливають в колбу розчинник (трохи менше половини колби). Потім на колбі зміцнюють екстрактор із закладеним у нього гільзою з вугіллям. Гільзу бажано завантажувати сухим вугіллям. У екстрактор наливають розчинник доти, доки він не почне стікати через сифон в колбу. Після цього приєднують до екстрактора холодильник, пропускаючи через нього воду та нагрівають колбу.

Закінченням екстракції можна вважати момент, коли рідина з екстрактора стече кілька разів безбарвною. Після охолодження апарат розбирають. Спочатку знімають холодильник, потім екстрактор; із екстрактора в колбу зливають залишок розчинника.

Для прискорення процесу, виділення бітумів екстрагування вугілля проводиться в апараті Грефе за температури кипіння розчинника. У цьому екстракторі патрон з вугіллям весь час знаходиться в парах розчинника і, окрім того, розчинник, що конденсується у холодильнику, безперервно капає на патрон і промиває вугілля, що екстрагується. Кінець екстракції в цьому випадку визначають за кольором розчинника, що стікає з патрона.

Після закінчення екстракції тим чи іншим способом патрон з вугіллям сушать до постійної маси, бажано у вакуум-сушильній шафі. Якщо метою аналізу є визначення лише кількісного виходу бітумів, то вихід останніх можна визначити за зменшенням наважки вугілля. Що стосується аналізу вологого вугілля, слід перерахувати вихід бітумів на абсолютно сухе вугілля. Якщо ж необхідно виділити з вугілля бітуми, для подальшого їх дослідження, то здійснюють відгін розчинника з отриманого розчину в низькій широкогорлій колбі, яку з'єднують через насадку без дефлегматора з водяним холодильником. Після повного відгону розчинника колбу ставлять у вакуум-сушильну шафу і поступово обережно збільшують вакуум, щоб уникнути сильного спучування

та викиду бітумів з колби. Повноту відгону розчинника контролюють зважуванням колби з бітумами після повторного нагрівання на водяній бані і видержування у вакуум-сушильній шафі.

Бітуми, що виділяють із бурого вугілля являють собою складну суміш восків та смол і тому не мають визначену точку плавлення: Перехід із твердого стану в рідкий відбувається в межах 10 – 15 °С. Температура пом'якшення бітумів визначається за методом Кремер-Сарнова, а температура краплепадіння – за методом Уббелоде. Прилад Кремер-Сарнова зображений на рис. 6.2.

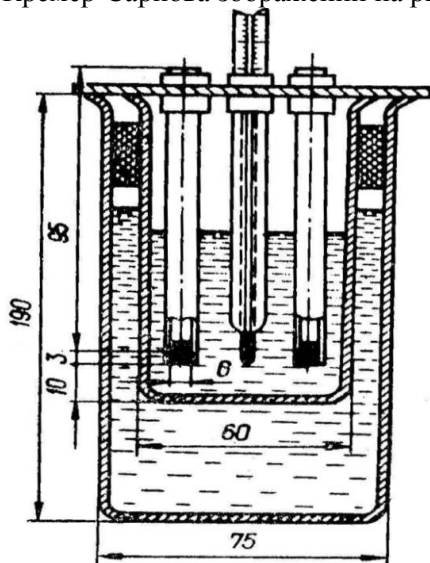


Рис. 6.2. Прилад Кремер-Сарнова для визначення температури пом'якшення бітумів

Після затвердіння бітумів із трубок виймають стрижні і зверху бітумів наливають 5 г ртуті. (*Увага!* Використовувати замість ртуті металеві кульки від шарикопідшипника або дріб). Приготовленні таким чином чотири трубки за допомогою гумових кілець укріплюють на кришці приладу, нижні кінці трубок повинні знаходитися на відстані 10 мм від дна склянки.

Внутрішня склянка приладу повинна бути наповнена гліцерином. Цю склянку вставляють в іншу, зовнішню склянку, наповнену також гліцерином. Замість гліцерину можна застосовувати дистильовану воду.

Після складання прилад нагрівають пальником або на електричній плитці до температури, яка на 15 – 20 °С нижче передбачуваної температури розм'якшення бітуму. Після цього нагрівання склянки ведуть зі швидкістю 1 °С за хвилину.

Температуру, при якій ртуть падає на дно склянки, вважають температурою розм'якшення даного зразка бітумів. Для кожної з чотирьох трубок температуру краплепадіння ртуті відраховують окремо і обчислюють середню величину з результатів, що відрізняються один від одного не більше ніж на 0,5 °С.

Температуру краплепадіння бітумів визначають за методом Уббелодє. Для цього до спеціального термометра прикріплюється скляна гільза з отвором внизу, в яку розміщують бітум.

Бітуму необхідно брати таку кількість, щоб кінець ртутного резервуара термометра був глибше в них на 2–3 мм. Після цього термометр з гільзою та бітумом розміщують в пробірку, яка відіграє роль повітряної бані. Саму ж пробірку розміщують у склянку з водою або гліцерином і починають поступово нагрівати цю склянку. Температурою краплепадіння вважається та, при якій крапля розм'якшення бітуму, що вийшла з отвору гільзи, відірветься від неї і впаде на дно пробірки.

Зазвичай в бітумах бурого вугілля і торфу присутня деяка кількість різних органічних кислот, що відрізняються одна від одної за властивостями. Тому загальний вміст вільних кислот у бітумах характеризують умовною цифрою, що отримала назву «кислотне число» (КЧ) і показує, скільки міліграмів гідроксиду калію необхідно витратити для повної нейтралізації вільних кислот, що містяться в одному грамі бітумів.

Визначення кислотного числа проводять таким чином. У конічну колбу з притертою пробкою наливають 100–150 мл суміші спирту та бензолу (1:4) і нагрівають її до кипіння на водяній бані. Додавши близько 1 або 2 %-го спиртового розчину лужного блакитного-6 Б (для світлих бітумів можна застосовувати фенолфталеїн), нейтралізують суміш 1/20 н спиртовим розчином гідроксиду калію. Після цього в суміш спирту і бензолу додають

наважку бітумів (0,5 г) і нагрівають суміш із зворотним холодильником до повного розчинення бітумів. Зазначеним розчином лугу титрують суміш до появи лужної реакції. Кислотне число (*KЧ*) визначають за формулою:

$$KЧ = \frac{n \cdot T}{m},$$

де *n*– число мл спиртового розчину гідроксиду калію, що пішов на титрування;

T– титр спиртового розчину гідроксиду калію;

m– наважка бітумів, г.

Ефірне число бітумів відповідає кількості гідроксиду калію в міліграмах, яке потрібно для омилення всіх ефірів, що містяться в одному грамі бітумів. Визначення ефірного числа можна проводити в тій же пробі, в якій визначали кислотне число, але для цього після закінчення титрування лугом, при визначенні кислотного числа до суміші добавляють ще 40 мл розчину лугу, колбу нагрівають із зворотним холодильником, до верхнього кінця якого приєднують трубку з гідроксидами кальцію та натрію у співвідношенні 1:1 (натронне вапно) і кип'ять протягом двох годин. Після вказаного часу гарячий розчин титрують 0,5 н розчином соляної кислоти. В кінці титрування розчин в колбі прогрівають до кипіння. Для того, щоб впевнитися, що під час кипіння відбулося повне омилення ефірів та ангідридів, необхідно проводити визначення в двох колбах і вміст однієї кип'ятити на 30 хв довше. Подібність результатів в обох колбах є доказом, що омилення відбулося до кінця. Ефірне число розраховується так, як і кислотне число.

Бітуми, екстраговані з вугілля, містять деяку кількість ненасичених сполук, здатних приєднувати галогеніди. Кількість ненасичених сполук у бітумах, звичайно характеризують йодним числом, тобто кількістю приєданого до бітумів йоду. Оскільки в бітумах містяться смоляні кислоти, то можливі випадки відхилення від нормального ходу реакції галогенування. Тому йодне число має чисто умовне значення.

Визначення йодного числа проводять в конічній колбі з притертою пробкою (місткістю 500 мл).

В колбу поміщають наважку бітумів (0,1 – 0,3г) і 10 мл хлороформу. Вміст колби перемішують до повного розчинення бітумів і піпеткою приливають 25 мл розчину Гюбля (25 г йоду в 500 мл 96 %-вого спирту і 30 г сулеми (HgCl₂) в 500 мл 96 %-вого спирту). Колбу залишають в спокої протягом 12 год. Одночасно ставлять два досліди, а також холостий дослід (без бітумів). Після цього в колбу доливають 25 мл 10 %-вого розчину йодистого калію і 200 мл води, взбовтують і відтитровують йод, що не вступив в реакцію, 0,1 н розчином тіосульфату натрію до жовтого забарвлення, а потім додають 1 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення. Різниця між результатами титрування холостого досліду та досліду з бітумами дає кількість тіосульфату, що пішов на титрування йоду, який не прореагував.

Розрахунок йодного числа (ЙЧ) ведуть за формулою:

$$ЙЧ = \frac{(b - v) \cdot 0,01269 \cdot 100}{a}, \%$$

де *b* – кількість 0,1 н розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування в холостому досліді, мл;

v – кількість 0,1 н розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування проби з наважкою бітумів, мл;

a – наважка бітумів, г;

0,01269 – кількість йоду, що відповідає 1 мл 0,1 н розчину тіосульфату натрію, г.

Описанні вище методи визначення кислотного числа і числа омилення застосовуються головним чином при характеристиці сапропелей бітумів, сапропелітового та гумусового бурого вугілля, а також торфів. Бітуми, що вилучаються із вугілля, містять у своєму складі вуглеводні, смоли, феноли і бензол-карбонові кислоти і тому не можуть титруватися фенолфталеїном. В цьому випадку необхідно заздалегідь розділяти бітуми за групами сполук.

Бітуми гумусового бурого вугілля і торфів можуть бути порівняно просто розділені на віск та смоли. Один із методів їх розділення заснований на хорошій розчинності смол бітумів в сірчаному ефірі. Нерозчинний віск промивають на фільтрі ефіром доти, доки стікаючий ефір стане безбарвним, а потім зважують. Розчин смол в ефірі випарюють і сушать потім у вакуум-сушильній

шафі до постійної маси. Залишок після видалення ефіру вважають бітумними смолами.

Якщо бітуми вугілля еластичні та їх неможливо подрібнити, то взяту кількість бітумів кип'ятять з ефіром протягом двох годин і після відстоювання фільтрують. При розділенні бітумів на віск та смоли за цим методом неможливо отримати досконально чисті продукти. Очищений віск можна отримати, розчинивши наважку бітумів в бензолі і осадивши із бензольного розчину віск ацетоном за температури нижче ніж 0 °С.

Контрольні запитання

1. Якими загальними властивостями характеризуються гумінові кислоти?
2. Як здійснюють процес екстракції вугілля в екстракторі Сокслета?
3. Як визначають температуру краплеутворення?
4. Як визначають йодне та кислотне числа?
5. Як визначають температуру краплепадіння бітумів?
6. На якому принципі заснований метод розділення гумусового бурого вугілля і торфів?

Лабораторна робота 7

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ У ВУГІЛЛІ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ

Мета роботи – визначити кількісний вміст гумінових кислот у вугіллі.

Основні теоретичні відомості

Гумінові кислоти – це група природних темнозбарвлених кислот, що мають спільний тип будови, але є певні розходження, залежно від стадії вуглефікації, петрографічного складу й ступеня окиснення. За хімічною будовою це високомолекулярні, в основному ароматичні, оксикарбонові кислоти. На ранніх стадіях метаморфізму вони містять метоксильні групи. Основою їх структури є конденсовані системи, що включають аліциклічні й ароматичні кільця, бічні ланцюги і функціональні групи при ядрі й у бічних ланцюгах. Фрагменти структури з'єднані між собою

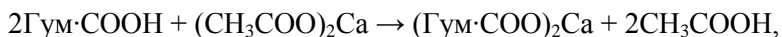
кисневими й метиленовими містками, а парамагнетизм зумовлений наявністю радикалів арильного або семихінонного типу, стабільність яких забезпечена присутністю полісполучених систем.

За розчинністю в розчинниках гумінові кислоти розділяють на три основні групи: розчинні у воді фульвокислоти, розчинні у спирті гіматомеланові і нерозчинні ні у воді, ні в етанолі гумусові кислоти.

Головною складовою частиною гумінових кислот торфу є гумусова кислота: її вміст не менше 60 % загальної кількості гумінових кислот. Елементний склад гумусової кислоти коливається у досить широких межах: 57,5–64,2 % вуглецю, 4,3–5,4 % водню, 29–34 % кисню та до 4 % азоту. Присутність азоту у гумусовій кислоті пояснюється наявністю меланоїдинів – продуктів конденсації вуглецю з амінокислотами, які утворюються у процесі торфоутворення під час розпаду білків. Ці продукти також добре розчиняються у розведених розчинах лугів, як і гумінові кислоти. Коливання елементного складу гумінових кислот торфу можна пояснити відмінностями природи вихідного рослинного матеріалу, а саме різним складом лігнінов. У міру ускладнення організації рослин вміст лігнінів у них багатократно зростає.

Гумінові кислоти торфу з вмістом кисню від 25 до 40 % характеризуються наявністю різних функціональних груп, що включають практично весь кисень у реакційноздатних груп. Найбільш характерними групами, які забезпечують кислотний характер гумінових кислот, є карбоксильні та фенольні групи. Разом з цими групами кисень гумінових кислот поданий спиртними гідроксилами, карбонільними, хіноїдними і метоксильними групами. Наявність і кількісний вміст функціональних груп в гумінових кислотах встановлюється фізичними і хімічними методами. З хімічних методів для визначення сумарного вмісту кислотних груп застосовують хемосорбційний метод. Він заснований на хімічній адсорбції гуміновими кислотами розчину гідроксиду барію. Кількість зв'язаного $\text{Ba}(\text{OH})_2$ використовується за міру вмісту карбоксильних і фенольних груп в гуміновій кислоті.

Вміст карбоксильних груп в гуміновій кислоті визначається за реакцією з ацетатом кальцію (гум – фрагмент структури гумінової кислоти):



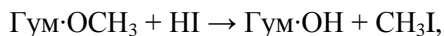
з наступним титруванням оцтової кислоти, що виділилася гідроксидом калію або натрію.

Карбонільні групи в гумінових кислотах визначаються за реакцією з гідрохлоридом гідроксиламіна



а за витратою гідроксиду калію або натрію на титрування хлороводневої кислоти, судять про вміст карбонільних груп.

Метоксильні групи визначають шляхом оброблення гумінових кислот йодоводневою кислотою при нагріванні – метильна група при цьому відщеплюється у вигляді легколетючого метилйодиду



який поглинається розчином нітрату срібла з утворенням осаду AgI , який визначають гравіметричним методом. Хімічна характеристика гумінових кислот торфу наведена в табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Хімічна характеристика гумінових кислот торфу

Номер зразка	Вміст, % (мас.), на суху беззольну речовину							
	C	H	N	O _{заг}	O _{COOH}	O _{ОН}	O _{СО}	O _{СНЗ}
1	57,74	4,76	3,16	34,34	13,95	6,47	8,16	1,37
2	58,83	5,03	2,81	33,33	14,40	5,58	6,08	1,35
3	63,64	4,97	2,34	29,05	11,25	5,83	4,53	1,80
4	64,40	5,35	2,46	27,79	11,55	3,12	6,36	1,38

Визначення вмісту гумінових кислот у торфах, бурому і в окисненному кам'яному вугіллі необхідно проводити після попереднього вилучення з них бітумів (восків і смол). У протилежному випадку розчин лугу буде частково розчиняти, а частково емульгувати смоляні кислоти, які врешті-решт потраплять в осад гумінових кислот.

Прилади, матеріали та лабораторний посуд: 1 %-вий розчин гідроксиду натрію; концентрована хлорна кислота; концентрована сірчана кислота; 0,4 н розчин хромової кислоти; дифеніламін; 0,1 н розчин солі Мора; 0,1 н розчин гідроксиду калію; дистильована вода; колба місткістю 1 дм³ зі зворотним холодильником; колби місткістю 100 см³, 250 см³, 500 см³; мірна колба; лійка; водяна баня; піпетка; вакуум-сушильна шафа; тигель; колориметр.

Порядок виконання роботи. Пряме визначення гумінових кислот за ваговим методом Ердмана проводять таким чином. Наважку вугілля 2 – 5 г розміщують у конічну колбу місткістю 1 дм³, доливають 800 см³ 1 %-го розчину гідроксиду натрію і нагрівають протягом однієї години на киплячій водянній бані при частоту збовтуванні. Після кип'ятіння колбу з її вмістом залишають у спокої на добу або більше, доки не стане прозорою верхня частина розчину (частинки вугілля осядуть на дно). Потім піпеткою обережно відбирають зверху 200 см³ прозорого розчину і розкладають його надлишком концентрованої хлоридної кислоти. Гумінові кислоти, що випали в осад, фільтрують через зважений беззолний фільтр на воронці Бюхнера в колбу Бунзена (з водоструменевим насосом) і промивають водою до початку пептизації (розщеплення агрегатів – грудок, пластівців, згустків, що виникли при коагуляції дисперсної системи, на первинні частинки під дією рідкого середовища, наприклад, води) – промивна вода починає забарвлюватися у бурій колір. Гумінові кислоти разом з фільтром висушують у вакуум-сушильній шафі за температури не вище ніж 80 °С і після цього зважують.

Для визначення вмісту гумінових кислот у пробі з кислот необхідно відняти масу мінеральних речовин, що містяться в них. Для цього фільтр разом з гуміновими кислотами обзолюють в тиглі при можливій якнайнижчій температурі, оскільки присутні лужні солі роблять золу легкоплавкою та розраховують масу гумінових кислот, за вирахуванням маси золи та фільтра у відсотках від маси сухого та беззолного вугілля.

Визначення виходу гумінових кислот полягає в екстракції їх з проби вугілля 4 %-вим розчином NaOH при нагріванні, подальшому осадженні їх надлишком соляної кислоти і визначенні маси отриманого осаду.

Вміст гумінових кислот у вугіллі можна визначати також об'ємним методом за Т. А. Кухаренко; для цього наважку повітряно-сухого вугілля (1–2 г) поміщають в колбу і обробляють 20 см³ 1 %-го розчину гідроксиду натрію. Колбу нагрівають на водяній бані протягом двох годин при частому перемішуванні. Після охолодження розчин відстоюють і центрифугують. Отриманий розчин фільтрують у мірну колбу. Осад на фільтрі промивають 1 %-вим розчином гідроксиду натрію. Промивну воду збирають у ту ж колбу і доводять до мітки 1 %-вим розчином луку.

10 см³ лужного розчину гумінових кислот розміщують потім у конічну колбу місткістю 100 см³, підкислюють 2–3 краплями концентрованої сірчаної кислоти і випаровують на водяній бані насухо. Потім до залишку додають 10 см³ 0,4 н розчину хромової кислоти і кілька шматочків пемзи для рівномірного кипіння. Колбу закривають лійкою та кип'ятять вміст протягом 5 хв, не допускаючи виділення пари з лійки. Потім після охолодження вміст колби кількісно переносять у конічну колбу місткістю 250 см³, додають 8 крапель дифеніламіну і титрують до появи зеленого забарвлення 0,1 н розчином солі Мора (FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O). Одночасно ставлять холостий дослід, для чого 10 см³ розчину хромової кислоти кип'ятять так само, як описано вище, але без гумінових кислот; 1 см³ децинормального розчину солі Мора відповідає 0,0003 г вуглецю.

Розрахунок вмісту гумінових кислот у вугіллі ведуть за формулою:

$$\% \text{ гумінових кислот} = \frac{3(a - b)NV}{mc},$$

де a – кількість мілілітрів нормального розчину Мора, витрачений на титрування випробуваного розчину гумінових кислот;

b – кількість мілілітрів того ж розчину, витраченого на холостий дослід;

N – нормальність солі Мора;

m – наважка вугілля, г;

V – загальний об'єм лужного розчину, отриманого при добуванні гумінових кислот;

c – вміст вуглецю в гумінових кислотах (для вугілля – 67 %, для торфу – 58 %).

Гумінові кислоти можна визначати у вугіллі за допомогою колориметра. Цей метод заснований на порівнянні кольору лужних розчинів досліджуваного вугілля з кольором еталону. Еталоном зазвичай служить вугілля того ж родовища, в якому гумінові кислоти були визначені прямим (ваговим або об'ємним) методом. Наважку вугілля масою 0,1 г поміщають в колбу місткістю 250 см³ і додають 100 см³ 0,1 н розчину гідроксиду калію. Кип'ятьють протягом однієї години. Після цього розчин фільтрують і збирають у мірну колбу місткістю 500 см³. В осад додають 50 см³ луґу і ще раз кип'ятьють. Після кип'ятіння розчин знову фільтрують. Фільтрат збирають у туж саму колбу, що і після першого фільтрування. Залишок промивають дистильованою водою, зливають колбу, де знаходиться фільтрат. Об'єм фільтрату доводять водою до мітки 500 см³.

Розчин для колориметрування повинен бути прозорим або мати солом'яно-жовтий колір. Колориметрування потрібно проводити відразу після приготування розчину, оскільки через деякий час він змінює колір. Еталон готують одночасно таким же способом.

Вміст гумінових кислот розраховують за формулою:

$$X = \frac{A B_{\text{э}} M B_x}{B_x M_x B_{\text{э}}},$$

де A – вміст гумінових кислот у еталоні, %;

M – маса наважки еталону, г;

M_x – маса наважки досліджуваного вугілля, г;

$B_{\text{э}}$ – висота шару еталону, мм;

B_x – висота шару розчину наважки, мм;

$B_{\text{э}}$ – об'єм розчину еталону, мл;

B_x – об'єм розчину наважки, мл.

Контрольні запитання

1. Що таке гумінові кислоти?
2. У чому полягає суть вагового методу визначення гумінових кислот у вугіллі, торфі?
3. У чому полягає суть об'ємного методу визначення гумінових кислот у вугіллі, торфі?

4. Коли і для чого вилучають бітуми з торфу, бурого та кам'яного вугілля?

5. Як визначити вміст гумінових кислот за допомогою колориметра?

6. Де застосовують гумінові кислоти?

Лабораторна робота 8

ВИЗНАЧЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КИСНЕВМІСНИХ ГРУП У ВУГІЛЛІ

Мета роботи – визначити вміст карбоксильних, гідроксильних, карбонільних груп у вугіллі.

Основні теоретичні відомості

Вміст кисню у вугіллі і розподіл його між різними функціональними групами має важливе значення, оскільки це дає можливість зрозуміти особливості молекулярної будови різного вугілля. Кисень наявний в складі вугілля може бути віднесений до двох форм – «реакційної» і «нереакційної». До першої групи відносять кисень, який міститься в карбоксильних, гідроксильних і карбонільних групах, а до другої – кисень ефірних зв'язків та кисень, що входить до складу гетероциклічних сполук.

Нижче описані методи визначення кількості функціональних кисневмісних груп вимагають попередньої обробки вугілля 1 н розчином соляної кислоти для переведення карбоксилатних груп в карбоксильні.

Для цього вугілля, яке подрібнюють ситом 4900 отв/см² поміщають в колбу з притертою пробкою і заливають розчином 1 н соляної кислоти з розрахунку 50 мл кислоти на 1 г вугілля. Колба встановлюється на качалку і вугілля в ній обробляється протягом 15 год при безперервному збовтуванні. Потім вугілля фільтрується через воронку Бюхнера, промивається дистильованою водою до нейтральної реакції, сушиться попередньо у вакуум-сушильній шафі за температури 60 °С і залишковому тиску 15–20 мм вод. ст. та остаточно потоком азоту за температури 100 °С. Підготовлене таким чином вугілля придатне для визначення в ньому всіх кисневмісних функціональних груп.

Визначення вмісту карбоксильних груп

Прилади, матеріали та лабораторний посуд: конічна колба місткістю 100 мл; паперовий фільтр; скляний посуд для титрування; розчин ацетату кальцію; дистильована вода; розчин гідроксиду натрію; змішаний індикатор; вугілля.

Порядок виконання роботи. Підготовлене вугілля у кількості 100–300 мг поміщають в конічну колбу місткістю 100 мл з притертою пробкою, куди додається 10 мл 1 н розчину ацетату кальцію і 50 мл дистильованої води, колбу щільно закривають пробкою. Вміст колби збовтується на качалці протягом 15 год. Потім вугілля фільтрується через щільний паперовий фільтр і тричі промивається водою. Отриманий фільтрат відтитровують 0,02 н розчином NaOH із змішаним індикатором, що складається з 30 % метиленової сині і 70 % фенолфталеїну і дає перехід від світло-синього кольору в бузковий при титруванні лугом. Паралельно ставиться холостий дослід (без вугілля) з 10 мл ацетату кальцію і 50 мл води. При визначенні карбоксильних груп необхідно користуватися дистильованою водою, яка звільнена від вуглекислого газу. Розрахунок кількості карбоксильних груп проводять за формулою:

$$\text{Кількість COOH} = \frac{(V - V_o) \cdot t}{a} \text{ мг/екв груп COOH}$$

на 1 г вугілля,

де V – кількість лугу, витрачена на титрування досліджуваної проби вугілля;

V_o – те ж в холостому досліді;

t – титр NaOH, виражений в мг;

a – наважка вугілля.

Визначення вмісту гідроксильних груп

Прилади, матеріали та лабораторний посуд: наважка вугілля; колба; зворотний водяний холодильник; водяна баня; оцтовий ангідрид; піридин; оксид барію; дистильована вода; фосфорна кислота; оцтова кислота.

Порядок виконання роботи. Гідроксильні групи визначаються методом ацетилювання. Наважку вугілля 500–800 мг поміщають в колбу місткістю 200 мл із зворотним водяним холодильником і доливають 10 мл суміші (1:2) оцтового ангідриду та піридину.

Колбу з приєднаним зворотним холодильником встановлюють на водяну баню і нагрівають протягом 24 год. Перед охолодженням вміст колби розбавляють 100 мл води, вугілля кількісно переносять на паперовий фільтр (синя стрічка) і промивають водою до нейтральної реакції. Фільтр з вугіллям переносять потім у ту ж колбу, додають 2 г оксид барію і 40 мл дистильованої води, кип'ячать 5 год і залишають у спокої на 12 год. Після цього в колбу вливають 2 мл фосфорної кислоти і відганяють 25 мл її вмісту. Оцтову кислоту в дистилаті відтитровують з фенолфталеїном 0,02 н розчином NaOH (V_1 мл). Потім до залишку в колбі додають 50 мл води, знову відганяють 25 мл і титрують (V_2 мл). Ці операції проводять декілька разів доти, доки кількість кислоти в дистилаті досягне постійної величини (V_o мл). При визначенні гідроксильних груп необхідно користуватися водою, яка звільнена від вуглекислоти. Розрахунок кількості гідроксильних груп проводять за формулою:

$$\text{Кількість ОН} = \frac{[(V_1 + V_2 + V_3 \dots + V_o) - nV_o] \cdot t}{a} \text{ мг/екв груп}$$

ОН на 1 г вугілля,

де t – титр NaOH, в мг·екв;

V_1, V_2 і т.д. – кількість мл 0,02 н NaOH, витрачена на титрування;

V_o – кількість мл 0,02 н NaOH, витрачена на титрування для досягнення постійної кількості кислоти в дистилаті;

a – наважка вугілля, г.

Визначення вмісту карбонільних груп

Прилади, матеріали та лабораторний посуд: конічна колба; водяна баня; зворотний холодильник; скляний фільтр № 1; ексикатор; скляний посуд; солянокислий гідроксиламін; піридин; концентрована соляна кислота; дистильована вода; перхлорат магнію; наважка вугілля.

Порядок виконання роботи. 500–800 мг підготовленого вугілля поміщають в конічну колбу місткістю 200 мл, додають 1 г солянокислого гідроксиламіну та 10 мл піридину і нагрівають на водяній бані зі зворотним водяним холодильником протягом 24 год. Після охолодження в колбу доливають 12 мл концентрованої соляної кислоти і 50 мл води.

Потім вміст колби фільтрують через зважений скляний фільтр № 1, вугілля на фільтрі промивають водою до нейтральної реакції і сушать в ексікаторі до постійної маси над перхлоратом магнію. В одній частині висушеного вугілля визначають вміст азоту (на органічну масу).

Другу частину сухого вугілля поміщають в колбу місткістю 200 мл, приливають 20 мл ацетону і 20 мл 2 н сірчаної кислоти. Вміст колби нагрівають із зворотним водяним холодильником протягом 24 год на водяній бані. Вугілля потім фільтрують і сушать так само, як і в попередньому випадку. Після висушування та зважування у вугіллі визначають вміст азоту. Розрахунок кількості карбонільних груп проводять за формулою:

$$\text{Кількість CO} = \frac{10bв - 10гд \frac{б}{e}}{14a} \text{ мг/екв карбонільних груп на 1}$$

г вугілля,

де а – початкова наважка вугілля, г;

б – маса вугілля після обробки солянокислим гідроксиламіном та піридином, г;

в – вміст азоту в органічній масі вугілля після обробки солянокислим гідроксиламіном і піридином, %;

г – маса сухого вугілля після обробки ацетоном та сірчаною кислотою, г;

д – вміст азоту у вугіллі після обробки ацетоном та сірчаною кислотою, %;

е – залишок сухого вугілля після першого визначення вмісту азоту, г.

Контрольні запитання

1. З якою метою проводять визначення вмісту кисню у вугіллі?
2. Як визначається вміст карбоксильних груп у вугіллі?
3. Як визначається вміст гідроксильних груп у вугіллі?
4. Як визначається вміст карбонільних груп у вугіллі?

Лабораторна робота 9

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ФОСФОРУ У ВУГІЛЛІ І КОКСІ

Мета роботи – визначити вміст фосфору в вугіллі і коксі.

Основні теоретичні відомості

Визначення фосфору у вугіллі (коксі) полягає в спалюванні наважок вугілля з сумішшю Ешка і в окисненні фосфору вугілля до ортофосфорної кислоти з подальшим осадженням фосфору у вигляді фосфорномолібденокислого амонію – $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Осад фосфоромолібденату амонію розчиняють у певній кількості титрованого розчину гідроксиду натрію, а його надлишок відтитровують титрованими розчинами сірчаної або соляної кислоти в присутності фенолфталеїну. За кількістю NaOH , витраченого на реакцію з осадом, вираховують вміст фосфору.

Прилади, матеріали та лабораторний посуд: електрична муфельна піч; тигель порцеляновий; водяна баня; стакани хімічні місткістю 200 мл (скляні або порцелянові); чашка порцелянова місткістю 200 мл; годинникове скло; воронка; фільтрувальний папір; промивалка; скляний човник; бюретки місткістю 25 мл; конічна колба; метилоранж; оксид магнію ч. д. а.; безводний вуглекислий натрій ч. д. а.; азотна кислота густиною 1,3–1,4; 0,1 %-вий розчин желатину; насичений розчин перманганату калію; 10 %-вий розчин азотнокислого натрію, молібденовокислий амоній; 20 %-вий розчин азотнокислого калію х. ч. і ч. д. а.; 0,1 н розчин сірчаної кислоти х.ч.; фільтри беззольні з синьою і білою стрічкою; фенолфталеїн; суміш Ешка.

Порядок виконання роботи. 0,5 %-вий розчин желатину готують, безпосередньо перед використанням шляхом розчинення прозорого харчового желатину в дистильованій воді, нагрітої до температури 80–90 °С.

1 %-вий розчин азотнокислого калію повинен бути нейтральним. Для його приготування 10 г з азотнокислого калію розчиняють в 1 л кип'яченої дистильованої води. Розчин за допомогою фенолфталеїну досліджують на лужність. Якщо після додавання до розчину однієї краплі 0,1 н сірчаної кислоти рожеве

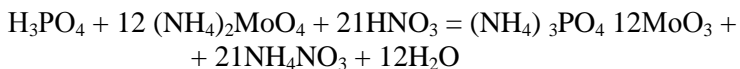
забарвлення зникає, то розчин вважається придатним для проведення аналізу, якщо ж воно не зникає, то до розчину азотнокислої солі додають 4–5 крапель сильно розведеної азотної кислоти. Після цього розчин азотнокалієвої солі знову досліджують на лужність фенолфталеїном.

Для приготування розчину молібденокислого амонію 50 г подрібненого $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ розчиняють при сильному збовтуванні в 640 мл води і 160 мл 20 %-вого аміаку в двохлітровій колбі. Потім в двохлітровій колбі з притертою пробкою готують суміш з 360 мл HNO_3 густиною $1,40 \text{ г/см}^3$ і 840 мл. дистильованої води. Суміш охолоджують і вливають в неї невеликими порціями розчин $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при постійному збовтуванні. Після дводобового відстоювання розчин фільтрують і зберігають в темному посуді.

Наважку вугілля з аналітичної проби (близько 4 г) зважують на аналітичних вагах і змішують у порцеляновому тиглі з 5 г суміші Ешка. Потім вміст тигля засипають зверху рівним шаром суміші Ешка (2 г). Останню беруть з точністю до 0,1 г. Тигель з вугіллям і сумішшю Ешка ставлять в холодну муфельну піч, яку потім поступово протягом 1,5 год нагрівають до температури $800\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$. За цієї температури вміст тигля прожарюють протягом 4 год доти, поки спечена маса не прийме рівномірне жовтувато-рожеве забарвлення без помітних чорних частинок. Вміст тигля після охолодження розпушують і пересипають в хімічний стакан місткістю 200 мл. По стінці склянки обережно доливають азотну кислоту. Після цього в тигель вливають також 5–10 мл азотної кислоти для розчинення спеченої маси, підігрівують і вміст тигля переносять в стакан, а тигель кілька разів змивають гарячою водою. Загальна витрата кислоти на промивання тигля не повинна перевищувати 50 мл.

У склянці відбувається розчинення спеченої маси, при цьому вміст склянки загусає від виділення кремнієвої кислоти. Для коагуляції і більш повного виділення кремнієвої кислоти до отриманого розчину додають 20–30 мл 0,1 %-вого розчину желатину. Через 10 хв після випадання кремнієвої кислоти осад відфільтровують через паперовий фільтр з білою стрічкою, збираючи фільтрат у колбу. Осад на фільтрі промивають 3–4 рази 3 %-вим розчином азотної кислоти і гарячою дистильованою водою до нейтральної реакції. Промивну рідину зливають до фільтрату.

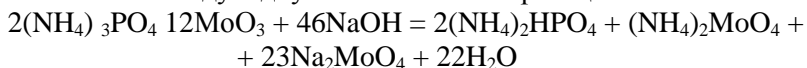
Фільтрат у колбі випарюють до об'єму 40–50 мл, після чого окиснюють фосфор в ортофосфорну кислоту (H_3PO_4) розчином перманганату калію, який додають по краплях до появи незникаючого при кип'ятінні бурого осаду. Кип'ятіння проводять 5 хв, при цьому KMnO_4 розкиснюється і випадає бурий осад діоксиду азотнокалієвої солі. Для видалення оксидів азоту випробуваний розчин кип'ятять протягом 5 хв. Потім розчин охолоджують до температури 50–60 °С і нейтралізують 20 %-вим водним розчином аміаку, додаючи його обережно до утворення осаду оксидів, після чого по краплях додають азотну кислоту до розчинення осаду. Після розчинення осаду додають ще 3–4 краплі азотної кислоти і нагрівають розчин до температури 50–60 °С і осаджують з нього за температури не вище ніж 40 °С молібденовою рідиною фосфор у вигляді фосфорномолібденокислого амонію. Для цього до випробуваного розчину доливають 40–50 мл попередньо нагрітої молібденової рідини. При цьому випадає жовтий осад фосфорномолібденокислого амонію – $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ за реакцією:



Розчин з осадом збовтують протягом 5 – 10 хв і залишають у спокої не менше ніж на 3 год до утворення щільного осаду фосфорномолібденокислого амонію. Осад відфільтровують через щільний фільтр із синьою стрічкою. На фільтрі осад промивають спершу три-чотири рази 3 %-вим розчином азотної кислоти до видалення солей заліза, а потім 1 %-вим розчином азотнокислого калію до нейтральної реакції за метилоранжем.

Промитий осад разом з фільтром переносять в ту ж колбу, в якій проводилося осадження, доливають з бюретки 3–5 мл 0,1 н розчину NaOH і обережно скляною паличкою розривають фільтр на дрібні шматочки, додаючи дистильовану воду, доводять до об'єму в 100–150 мл. Як індикатор додають 5 крапель 1 %-вого розчину фенолфталеїну.

Розчинення осаду відбувається за такою реакцією:



Після приливання фенолфталеїну розчин повинен забарвлюватися в рожевий колір внаслідок надлишку лугу.

Якщо таке фарбування не відбувається, то це означає, що осад не повністю розчинився і необхідно ще долити з бюретки кілька мілілітрів 0,1 н розчину NaOH до появи рожевого забарвлення. Надлишок лугу відтитрують 0,1 н розчином сірчаної кислоти до зникнення рожевого забарвлення.

Вміст фосфору (P) у вугіллі або коксі вираховують за формулою:

$$P = \frac{(a - b) - 0,000135 \cdot 100}{m} \%,$$

де a – кількість 0,1 н розчину лугу, взятої для розчинення осаду, мл;

b – кількість 0,1 н розчину сірчаної кислоти, витраченої на титрування надлишку лугу, мл;

0,000135 – кількість фосфору, яка відповідає 1 мл 0,1 н розчину лугу, г;

m – наважка вугілля, г.

Вміст фосфору обчислюють на абсолютно суху масу вугілля або коксу.

Одночасно з визначенням фосфору у вугіллі або коксі обов'язково проводять контрольне визначення (холостий дослід) для внесення поправок на чистоту реактивів. Результат контрольного визначення віднімають з отриманого результату визначення фосфору в пробі вугілля або коксу. Проводять два паралельні визначення, за результатами яких вираховують середню арифметичну величину.

Між двома паралельними визначеннями допускаються такі розбіжності: при вмісті фосфору до 0,01 % – не більше 0,001 %; до 0,05 % – не більше 0,003 %; до 0,1 % – не більше 0,005 %; більше 0,1 % – не більше 0,01 %.

Контрольні запитання

1. З якою метою проводять визначення вмісту фосфору у вугіллі (коксі)? В чому полягає сутність методу?

2. Як приготують 1 %-вий розчини азотнокислого калію та молібденокислого амонію?

3. Як визначають вміст карбонільних груп у вугіллі?

Список літератури

1. *А. И. Камнева.* Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
2. *В. И. Саранчук.* Физико-химические основы переработки горючих ископаемых / В. И. Саранчук, В. В. Ошовський, Г. А. Власов. Дон.ГТУ, Східний видавничий дім, 2001. – 304 с.
3. *Левашова Ф. И.* Химия природных энергоносителей и углеродных материалов / Ф. И. Левашова, А. В. Кравцов. – Томск: ТПУ, 2005. – 108 с.
4. *Левашова Ф.И.* Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Примеры и задачи / Ф. И. Левашова, Ушева Н. В. – Томск: ТПУ, 2005. – 16 с.
5. *Бухаркина Т. В.* Химия природных энергоносителей и углеродных материалов / Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров. – М.: РХТУ, 1999. – 195 с.
6. *Химическая технология твердых горючих ископаемых:* учебник для вузов / под ред. Г.Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – М.: Химия. 1986. – 496 с.
7. *Гюльмалиев А. М.* Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – М.: Изд-во Моск. гос. горн. ун-та. – 2003. – 546 с.
8. *Гаврилов Ю. В., Королева Н.В., Синицин С.А.* Переработка твердых природных энергоносителей: учебное пособие под ред. Дигурова Н. Г. – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2001. – 160 с.
9. *Климов С. Л.* Комплексное использование горючих сланцев / С. Л. Климов, Г. Б. Фрайман, Ю. В. Шувалов, Г. П. Грудинов–Липецк: Липецкое изд-во. – 2000. – 184 с.
10. *Камнева А. И.* Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. учебник для вузов по спец. «Химическая технология топлив и углеродных материалов» / А. И. Камнева, В. В. Платонов. – М.: Химия. – 1990. – 287 с.

ЗМІСТ

Вступ	3
Правила техніки безпеки під час роботи в хімічній лабораторії	4
Лабораторна робота 1. Визначення елементного складу вугілля	6
Лабораторна робота 2. Визначення вмісту кисню у вугіллі і коксі	15
Лабораторна робота 3. Визначення вмісту азоту у вугіллі	24
Лабораторна робота 4. Прискорений метод визначення вмісту сірки у вугіллі	28
Лабораторна робота 5. Визначення хімічного складу золи вугілля	33
Лабораторна робота 6. Дослідження дії на вугілля розчинників та хімічних реагентів	40
Лабораторна робота 7. Визначення кількісного вмісту у вугіллі гумінових кислот	48
Лабораторна робота 8. Визначення функціональних кисневмісних груп у вугіллі	54
Лабораторна робота 9. Визначення вмісту фосфору у вугіллі і коксі	58
Список літератури	62

Навчальне видання

Теоретичні основи хімічної технології твердих природних енергоносіїв

Лабораторний практикум для студентів напряму 6.051301
«Хімічна технологія».

Автори: ЄФИМЕНКО Валерій Володимирович
ЧУМАК Віталій Лукич
ПРИМАЧЕНКО Сергій Володимирович
АТАМАНЕНКО Наталія Сергіївна