

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Классификация углей в соответствии с выходом летучих  
Таблица 1.

NQ	Наименование	Обозначения	Выход летучих, %
1	Длиннопламенный	Д	52-60
2	Газовый	Г	45-52
3	Газовый жирный	ГЖ	42-45
4	Жирный	Ж	37-42
5	Коксовый жирный	КЖ	30-37
6	Коксовый	К	25-30
7	Отощенный спекающийся	ОС	20-30
8	Тощий	Т	16-20
9	Слабоспекающийся	СС	14-16
10	Полуантрацит	ПА	9-12
11	Антрацит	А	9

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ГОУ ВПО «КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»  
Кафедра аналитической химии

## АНАЛИЗ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

( методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов 4 курса химического факультета специализации "Аналитическая химия")

Подписано к печати \_\_\_\_\_  
Печ.л Тираж экз. Заказ N \_\_\_\_\_  
Издательство "Кузбассвузиздат".  
650043, Кемерово, ул. Ермака, 7.

КЕМЕРОВО 2008

Составитель: Халфина П.Д., ст. преподаватель. Анализ твердого топлива. Методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов 4 курса ХФ специализации аналитическая химия/Сост. Халфина П.Д. - Кемерово: КемГУ, 2008.-12с.

## ВВЕДЕНИЕ

Основная часть добываемого твердого топлива используется для нужд энергетики и как сырье для химической промышленности (получение углеводов, высокомолекулярных спиртов, эфиров, кислот и их ангидридов, получение пенополиуретанов, флотореагентов, антикоррозионных покрытий, пластификаторов, углещелочных реагентов, органических вяжущих для дорожного асфальтового бетона и др.). Кроме того, широкое применение находят отходы от добычи и переработки твердого топлива.

Рациональное использование твердых горючих ископаемых возможно при наличии классификации, учитывающей весь комплекс физических, химических и технологических свойств. Угли объединяются по технологическим признакам на марки, группы и подгруппы. Классификационными показателями международной классификации являются: теплота сгорания, выход летучих, спекаемость и коксуемость. Для оценки качества твердого топлива необходимо проведение технического контроля, включающего определение элементного состава угольного сырья, определение влажности, зольности, выхода летучих, содержания всех видов серы и фосфора.

## СОДЕРЖАНИЕ

№	стр.
1. Введение.	3
2. Лабораторная работа № 1. Определение содержания влаги в твердом топливе.	4
3. Лабораторная работа № 2. Определение выхода летучих веществ в твердом топливе.	5
4. Лабораторная работа № 3. Определение зольности твердого топлива.	7
5. Лабораторная работа № 4. Определение содержания серы в твердом топливе	8
6. Лабораторная работа № 5. Определение качественного химического состава золы твердого топлива.	10
7. Литература.	11
8. Приложение.	12

Утверждаю \_\_\_\_\_ Утверждаю

\_\_\_\_\_ 2008г.

\_\_\_\_\_ 2008г.

Зав. кафедрой  
аналитической химии  
д.х.н., профессор  
Невоструев В.А.

Председатель методкомиссии  
химического факультета  
к.х.н., доцент  
Серебренникова Н.В.

В настоящем методическом пособии представлены лабораторные работы по курсу «Прикладная аналитическая химия», по разделу «Анализ геологических объектов и минерального сырья».

Лабораторный практикум составлен на основе программы курса «Прикладная аналитическая химия» и состоит из пяти работ, объединенных одним объектом исследования - твердое топливо.

## Лабораторная работа №1

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В ТВЕРДОМ****1.1. Термины и определения**

Влага внешняя ( $W_{ex}$ ) - часть общей влаги топлива, которая удаляется при его высушивании до воздушно-сухого состояния.

Влага воздушно-сухого топлива ( $W_h$ ) - часть общей влаги топлива, которая остается в нем после высушивания до воздушно-сухого состояния.

Влага общая ( $W_r$ ) - общее содержание внешней влаги и влаги воздушно-сухого топлива. Влага аналитической пробы ( $W^a$ ) - содержание влаги в пробе с крупностью зерен менее 0,2 мм.

**1.2. Аппаратура и реактивы**

Электрический сушильный шкаф с терморегулятором, обеспечивающим температуру нагрева от 105° до 110°С.

Бюксы стеклянные или алюминиевые.

Противни из неокисляющегося металла для подсушивания проб.

Эксикаторы, наполненные высушивающими веществами.

**1.3. Определение содержания внешней влаги**

Содержание внешней влаги определяется сушкой при температуре лаборатории или в сушильных шкафах с температурой не более 500°С. Максимальная величина зерна пробы для определения внешней влаги не должна превышать 20мм. Масса пробы должна быть не менее 500г.

**1.3.1. Порядок определения**

Проба разравнивается на взвешенном противне так, чтобы на 1дм<sup>3</sup> поверхности приходилось не более 100г пробы. Противень с пробой взвешивается с точностью до 0,05% навески и ставится для свободной сушки в помещение с хорошей вентиляцией или в сушильный шкаф при температуре 50°С при повторяющемся время от времени перемешивании пробы до тех пор, пока расхождение между двумя взвешиваниями в течение последних 2ч будет не более 0,1 % .

Длительность предварительной сушки не должна превышать 8 ч.

**1.4. Определение содержания влаги воздушно-сухого топлива.**

Содержание влаги воздушно-сухого топлива определяется по лабораторной пробе (крупностью не более 3мм и массой не менее 500г) сушкой ее при температуре от 105° до 110°С.

**1.4.2. Порядок определения**

Из лабораторной пробы отвешивают в бюксы 10г пробы. Открытые бюксы помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры 105- 110°С и сушат пробы в течение 60 мин. После окончания сушки пробы охлаждают на воздухе 2-3 мин, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Контрольную сушку проводят в течение 30мин до тех пор, пока расхождение между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,1%. За результат принимается самая низкая масса.

**1.5. Определение содержания общей влаги**

Содержание общей влаги определяют двухступенчатым методом, как содержание внешней влаги и влаги воздушно-сухого топлива.

**1.6. Определение содержания влаги аналитической пробы**

Содержание влаги аналитической пробы определяется как потеря массы этой пробы после высушивания в сушильном шкафу.

**1.6.1. Порядок определения**

Бюксы с навесками пробы топлива 1 г помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105- 110°С и сушат при этой температуре 30 мин. После окончания сушки бюксы вынимают из сушильного шкафа и охлаждают на воздухе 2-3 мин, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Контрольную сушку проводят в течение 30мин до тех пор, пока расхождение между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,001г. За результат принимается самая низкая масса.

**1.7. Вычисление результатов.**

Содержание влаги в воздушно-сухом топливе и влаги аналитической пробы ( $W^a$ ) в процентах вычисляют по формуле

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

Где  $m_1$  - потеря массы при сушке навески топлива, г;

$m$  - масса навески пробы топлива, г.

**1.8. Представлении результатов анализ.** Результаты анализа представляются в виде таблицы в которой указываются место отбора пробы, содержание влаги в воздушно-сухом топливе, влаги аналитической пробы, а также зольность, содержание летучих, общей серы и качественный состав золы, которые будут определены в последующих лабораторных работах.

Лабораторная работа 2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ

**2.1. Сущность метода**

Метод заключается в нагревании топлива без доступа воздуха при температуре (850± 10) °С и определении выхода летучих по разности между общей потерей массы топлива и потерей за счет испарения влаги.

## 2.2. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, поддерживающим однородную температуру на уровне  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$

Тигли фарфоровые или кварцевые цилиндрические с крышками. Тигли и крышки должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы и храниться в эксикаторе с осушающим веществом.

Весы лабораторные общего назначения с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,0001\text{г}$ .

Эксикатор с осушающим веществом.

Щипцы тигельные.

Секундомер.

## 2.3. Проведение испытания

Аналитическую пробу испытуемого топлива, доведенную до воздушно-сухого состояния, перемешивают в открытой банке на полную глубину и на разной глубине из двух-трех мест берут в предварительно прокаленные и взвешенные тигли навеску массой  $(1 \pm 0,01)\text{г}$ . Тигли с навесками топлива закрывают крышками и быстро помещают в зону постоянной температуры муфельной печи, нагретой до  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Тигли выдерживают в закрытой печи 7 мин. По истечении 7 мин тигли вынимают из печи и охлаждают 5 мин на воздухе. После этого, не снимая крышек, тигли переносят в эксикатор, где охлаждают до комнатной температуры, а затем взвешивают и освобождают от нелетучего остатка.

## 2.4. Обработка результатов

2.4.1. Выход летучих веществ ( $V^a$ ) в процентах вычисляют по формуле

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

где  $m_2$  - масса тигля с крышкой и навеской топлива до испытания, г;

$m_3$  - масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г;

$m_1$  - масса пустого тигля с крышкой, г;

$W^a$  - массовая доля влаги в аналитической пробе, %

2.4.2. Выход нелетучего остатка из аналитической пробы испытуемого топлива  $(NV)^a$  в процентах вычисляют по формуле:

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

2.4.3. Выход нелетучего остатка без золы  $(NV)^a_c$  в процентах вычисляют по формуле  $(NV)^a_c = 100 - V^a - W^a - A^a$ ,

где  $A^a$  - зольность аналитической пробы, %

$W^a$  - массовая доля влаги в аналитической пробе, %

## 2.5. Представление результатов.

На основании определенного экспериментально выхода летучих, пользуясь таблицей 1 приложения, определить марку исследуемого угля.

## Лабораторная работа № 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ ТВЕРДОГО МИНЕРАЛЬНОГО ТОПЛИВА

Зола, оставшаяся после сжигания угля или кокса на воздухе, образуется из неорганических соединений, входящих в состав угольного вещества, и из присутствующих минеральных веществ.

3.1. Сущность метода. Пробу нагревают на воздухе с определенной скоростью до температуры  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре до постоянной массы. Зольность в процентах рассчитывают по массе остатка после прокаливания.

#### 3.2. Аппаратура

Весы аналитические с точностью до 0,1 мг.

Муфельная печь.

Чашка из кварца, фарфора или платины глубиной 10-15 мм.

#### 3.3. Подготовка пробы.

Для определения зольности используют аналитическую пробу, измельченную до размера частиц проходящих через сито с размером ячеек 200 мм. Перед началом определения аналитическую пробу тщательно перемешивают в течение 1 мин.

3.4. Проведение испытания. Чистую сухую чашку взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, равномерно распределяют 1-2 г пробы в чашке и снова взвешивают. Чашку с навеской помещают в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 30 мин повышают температуру до  $500^\circ\text{C}$ , в течение следующих 30-60 мин повышают температуру до  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 60 мин. После прокаливания чашку вынимают из печи, накрывают крышкой и охлаждают в течение 10 мин на воздухе, а затем помещают в эксикатор без осушителя. После охлаждения чашку с золой взвешивают с точностью до 0,1 мг. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

#### 3.5. Обработка результатов.

Зольность ( $A^a$ ) аналитической пробы в процентах по массе вычисляют по формуле

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

где  $m_1$  - масса чашки, г;

$m_2$  - масса чашки с пробой, г;

$m_3$  - масса чашки с золой, г.

Результаты записывают с точностью до 0,1 %

## Лабораторная работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ  
В ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ4.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании навески топлива со смесью оксида магния и карбоната натрия (смесь Эшка), дальнейшем растворении образовавшихся сульфатов и комплексометрическом определении сульфат-ионов обратным титрованием.

4.2. Аппаратура, посуда и реактивы

Печь муфельная электрическая с терморегулятором для поддержания температуры уровне  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$  ;

Щипцы тигельные;

Тигли фарфоровые неглазурованные для сжигания навески топлива со смесью Эшка вместимостью  $25\text{ см}^3$ ;

Баня водяная, песочная или плитка нагревательная;

Весы технические с погрешностью взвешивания не более  $0,01\text{г}$ .;

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более  $0,0001\text{г}$ .;

Стаканы стеклянные;

Фильтры бумажные;

Смесь Эшка, приготовленная из двух частей оксида магния и одной части углекислого натрия;

Водорода пероксид, 3% -ный раствор;

Кислота хлористоводородная (1:1);

Бария хлорид ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $C = 0,1\text{ моль/дм}^3$ ;

Магния хлорид  $C = 0,1\text{ моль/дм}^3$ ;

ЭДТА (Трилон Б), раствор  $C = 0,05\text{ моль/дм}^3$ ;

Аммония гидроксид,  $C = 9,0\text{ мол/дм}^3$ ;

Индикатор эриохром черный Т (сухой индикатор тщательно растирают в ступке в отношении 1:200 с  $\text{KCl}$  или  $\text{NaCl}$ );

Аммонийная буферная смесь (100 мл 20%-ного  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 100мл 20%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$  и разбавляют водой до 1л).

4.3 Проведение анализа

Навеску топлива массой  $1,0\text{г}$ , взятую на аналитических весах, помещают в фарфоровый тигель, в котором предварительно с погрешностью не более  $0,1\text{г}$  взвешено  $3\text{г}$  смеси Эшка. Содержимое тщательно перемешивают стеклянной палочкой, выравнивают поверхность осторожным постукиванием по тиглю и покрывают еще  $2\text{г}$  смеси Эшка.

Тигель помещают в муфельную печь, которую в течение  $1,5\text{ ч}$  нагревают до  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и эту температуру поддерживают в течение  $2\text{ч}$ .

После сжигания навески топлива тигель вынимают из муфельной печи и охлаждают. Содержимое тигля переносят в стакан вместимостью не менее  $400\text{ см}^3$ , а тигель тщательно промывают горячей водой.

К содержимому стакана прибавляют до  $10\text{ см}^3$  перекиси водорода, нагревают в течение  $30\text{ мин}$  до  $80^\circ\text{C}$  и кипятят в течение  $5\text{ мин}$  для разложения перекиси водорода.

Полученный раствор подкисляют соляной кислотой, добавляют  $25\text{ мл}$  хлорида бария и оставляют на водяной бане на  $1\text{ час}$ .

Содержимое стакана фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента". Фильтрацию проводят не переводя, по-возможности, осадок на фильтр. Осадок в стакане  $5-6$  раз промывают горячей водой, пропуская через фильтр промывные воды. Промывание продолжают до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$ -ионы.

Фильтр помещают в колбу с осадком и расправляют стеклянной палочкой по дну колбы.

К осадку добавляют  $5\text{ мл}$  гидроксида аммония,  $6\text{ мл}$  раствора трилона Б, нагревают до кипения и кипятят  $3-5\text{ мин}$ , периодически перемешивая.

После охлаждения, к раствору приливают  $50\text{ мл}$  воды,  $5\text{ мл}$  аммиачной буферной смеси и добавляют  $50-70\text{ мг}$  сухого индикатора. Избыток трилона Б титруют раствором хлорида магния до перехода синей окраски в лиловую.

4.4.Обработка результатов.

Массовую долю серы в аналитической пробе топлива ( $S^a$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$S^a = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \cdot \mathcal{E} \cdot V_k}{V_a \cdot m \cdot 1000},$$

$N_1$  -концентрация раствора трилона Б, моль-экв/л;

$V_1$ -объем раствора трилона Б, мл;

$N_2$ - концентрация раствора хлорида магния, моль-экв/л;

$V_2$ -объем раствора хлорида магния, мл;

$\mathcal{E}$ -молярная масса эквивалента серы;

$m$  -масса навески твердого топлива, г;

$V_k$ -объем колбы, мл;

$V_a$  -объем аликвоты, мл.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗОЛЫ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Для выполнения работы используют золу, полученную при определении зольности твердого топлива.

### 5.1. Сущность метода

Метод основан на разложении золы топлива с использованием щелочных плавней и мокрого озоления смесью кислот с дальнейшим определением качественного химического состава полученных растворов.

### 5.2. Аппаратура, посуда и реактивы

Печь муфельная электрическая с терморегулятором для поддержания температуры уровне  $(850 \pm 10) ^\circ\text{C}$ ;

Щипцы тигельные;

Баня водяная или песочная;

Плитка нагревательная ;

Чашки платиновые;

Стаканы стеклянные;

Натрия карбонат ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );

Натрия-калия карбонат ( $\text{KNaCO}_3$ );

Кислота серная плотностью  $1,84\text{г/см}^3$  и раствор 1: 1;

Кислота хлористоводородная (1:1);

Кислота фтористоводородная плотностью  $1,13\text{г/см}^3$ ;

Водорода перекись, 30% раствор;

Реактивы для проведения качественного химического анализа катионов по кислотно-основной классификации и качественного анализа анионов.

### 5.3. Подготовка пробы

Золу, полученную при определении зольности твердого топлива, делят на две части. Одну часть золы помещают в платиновую чашку, добавляют 5-6 г плавня (карбонат калия-натрия), перемешивают до однородной массы и смесь покрывают 1-2 г плавня. Платиновую чашку помещают в холодную муфельную печь, температуру нагрева постепенно повышают до  $850\text{ C}$ , при которой сплавляют смесь в течение 25-30 мин до однородной прозрачной массы. Затем раскаленную платиновую чашку погружают в холодную воду так, чтобы смачивалась только его внешняя поверхность. В остывшую чашку приливают 20-30  $\text{см}^3$  соляной кислоты (1:1) и 2-3 капли перекиси водорода, а через несколько минут 30-50  $\text{см}^3$  воды и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка.

Вторую часть золы помещают в другую платиновую чашку, смачивают 5-6 каплями воды, добавляют 5  $\text{см}^3$  серной кислоты (1: 1) и 10-15  $\text{см}^3$  плавиковой кислоты и выпаривают до влажных солей на электрической плитке. После охлаждения в чашку добавляют 5  $\text{см}^3$  серной кислоты (1:1) и нагревают в течение 2-3 мин. Содержимое чашки фильтруют, осадок выбрасывают, а раствор оставляют для дальнейшего анализа.

### 5.4. Проведение анализа

В растворе, полученном после сплавления с карбонатом (щелочной плав) определяют наличие ионов кальция, магния, железа, алюминия и силиката. В кислотной вытяжке определяют ионы калия, натрия, марганца и нитрат-ион. Анализ катионов проводят по кислотно - основной классификации катионов согласно методическим указаниям по анализу катионов. Анализ анионов проводят согласно методическим указаниям по анализу анионов.

### 5.5 Представление результатов

Отчет по работе должен содержать описание сущности метода, приборов и реактивов, используемых при проведении анализа, подготовку пробы к анализу и уравнения реакций обнаружения и разделения ионов, присутствующих в анализируемом веществе с указанием аналитического эффекта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и переработка угля./Под ред.В.Г. Липовича.-М.: Химия, 1988.- С. 12-56.
2. Камнева АИ. Химия горючих ископаемых. М.: Химия, 1974.-371 с.
3. ГОСТ 8606-88.Топливо твердое. Методы определения серы:-М.: Госкомстандарт СССР. -16с.
4. ГОСТ 10538-87.Топливо твердое. Методы определения химического состава золы.М.:госкомстандарт СССР-30с.
5. ГОСТ 27314-87.Топливо твердое. Определение содержания влаги:- М.:Госкомстандарт СССР-10с.
- 6.ГОСТ 6382-90. Топливо твердое. Метод определения выхода летучих веществ:М.: Госкомстандарт СССР-7с.
- 7.ГОСТ 11022-90. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности:-М.: Госкомстандарт СССР-8с.
8. Качественный химический анализ катионов по кислотно-основному методу (методическое руководство для студентов 2 курса химического факультета)/ Под ред. Н.В.Серебрянниковой. Кемерово.: 2000.-40с.
9. Аналитические реакции анионов. Анализ смеси анионов. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия» для студентов 2 курса химического факультета)/ Сост.Шрайбман Г.Н., Халфина П.Д., Булгакова О.Н. Кемерово: КемГУ, 2003.32с.