

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

**МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ  
ТВЕРДИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ**

**Навчальний посібник**

Харків 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Д.В. Мірошніченко, І.В. Шульга, Д.Ю. Білець, І.В. Сінкевич

**МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ  
ТВЕРДИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ**

**Навчальний посібник**

для підготовки студентів за спеціальністю  
«161 Хімічні технології та інженерія»  
денної та заочної форми навчання

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»

Харків  
НТУ «ХПІ»

2022

УДК 665.63:665.71-021.4

ББК 35.514

М-54

*Рецензенти:*

***Гринишин Олег Богданович**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка»*

***Малий Євген Іванович**, доктор технічних наук, професор, професор кафедри металургійного палива та вогнетривів Українського державного університету науки і технологій*

Рекомендовано Вченою радою Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» як навчальний посібник для студентів, аспірантів та інженерно-технічних працівників за спеціальністю 161 – Хімічні технології, спеціалізації 161-05 – Технології переробки нафти, газу та твердого палива, протокол № 3 від 04.07.2022 р.

**Мірошніченко Д.В.**

М -54 Методи контролю якості твердих вуглецевих матеріалів: посібник [Електронний ресурс] / Д.В. Мірошніченко, І.В. Шульга, Д.Ю. Білець, І.В. Сінкевич – Харків-Тернопіль: НТУ «ХПІ», Видавництво «Крок», 2022. – 228 с.

ISBN 978-617-692-699-3.....

У посібнику розглянуто теоретичні основи та методики дослідження фізико-хімічних властивостей твердих горючих копалин, в т.ч. з використанням автоматичних аналізаторів якості.

Для студентів і аспірантів за спеціалізацією «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», а також інженерно-технічних працівників вуглевидобувних та вуглепереробних підприємств і організацій.

Іл. 44. Табл. 70. Бібліогр. 69

УДК 665.63:665.71-021.4

ББК 35.514

ISBN 978-617-692-699-3.....

© Д.В. Мірошніченко, І.В. Шульга, Д.Ю. Білець, І.В. Сінкевич  
2022 р.

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	6
РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ПРИНЦИПИ ПІДГОТОВКИ ТА АНАЛІЗУ ПРОБ ТВЕРДИХ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН	12
1.1 Техніка безпеки при виконанні лабораторних робіт	12
<i>Контрольні запитання.</i>	23
1.2 Отримання об'єднаних проб вугілля	23
<i>Контрольні запитання</i>	34
1.3 Приготування аналітичної проби палива	34
<i>Контрольні запитання.</i>	38
1.4 Загальні правила кількісного хімічного напівмікроаналізу гравіметричним методом	38
<i>Контрольні запитання</i>	41
1.5 Загальні правила кількісного хімічного напівмікроаналізу об'ємним методом	41
<i>Контрольні запитання</i>	46
<i>Література.</i>	46
РОЗДІЛ 2 ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ І КОКСУ	48
2.1 Значення показників технічного аналізу	48
2.2 Визначення вологи вугілля і коксу	49
<i>Контрольні запитання</i>	60
2.3 Визначення зольності	61
<i>Контрольні запитання</i>	63
2.4 Визначення виходу летких речовин з кам'яного вугілля	64
<i>Контрольні запитання</i>	71
2.5 Визначення загальної сірки	72
<i>Контрольні запитання</i>	79
2.6 Визначення форм сірки	79
<i>Контрольні запитання</i>	90
2.7 Визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля	90
<i>Контрольні запитання</i>	102
2.8 Визначення гранулометричного складу	102
<i>Контрольні запитання</i>	104
2.9 Аналізатор сірки та вуглецю SC-144DR	105
2.10 Калориметр бомбовий ізопериболічний БІК-100	107
<i>Контрольні запитання</i>	109
<i>Література.</i>	110
РОЗДІЛ 3 ПЕТРОГРАФІЧНИЙ СКЛАД ВУГІЛЛЯ	111
3.1 Значення і мета петрографічного аналізу	111
3.2 Визначення груп мацералів	111
3.3 Визначення показника відбиття вітриніту	126
<i>Контрольні запитання</i>	131
<i>Література.</i>	131
РОЗДІЛ 4 ЗБАГАЧЕННЯ ТВЕРДИХ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН	133

4.1 Завдання та склад процесів збагачення твердих паливних копалин	133
<i>Контрольні запитання</i>	138
4.2 Фракційний аналіз вугілля	139
<i>Контрольні запитання</i>	153
4.3 Флотація вугілля	154
<i>Контрольні запитання</i>	171
<i>Література.</i>	172
<b>РОЗДІЛ 5 ПІРОЛІЗ ВУГІЛЛЯ</b>	174
5.1 Спикливість вугілля	174
5.2 Пластометричний метод визначення спикливості вугілля	178
5.3 Визначення спикливості вугілля за методом Рога	189
5.4. Визначення спикливості за методом Грей-Кінга	195
<i>Контрольні запитання</i>	202
5.5 Визначення спучування вугілля	203
<i>Контрольні запитання</i>	210
<i>Література.</i>	210
<b>РОЗДІЛ 6 РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ КОКСУ</b>	212
6.1 Визначення реакційної здатності коксу (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR)	213
6.2 Визначення реакційної здатності коксу методом М.Г. Склера та С.О. Слободського	221
<i>Контрольні запитання</i>	226
<i>Література.</i>	226

## ПЕРЕДМОВА

Тверді пальні копалини є найбільш доступним на сьогоднішній день ресурсом енергоносіїв, запаси яких в земній корі (в тому числі в нашій країні) в кілька разів перевищують запаси нафти і природного газу. Тому вивчення твердих паливних копалин є важливим розділом учбової дисципліни «Фізика і хімія горючих копалин» – обов'язкової складової підготовки фахівців з вищою освітою як в галузі видобутку, так і переробки паливних копалин.

Важливим методом вивчення дослідження паливних копалин є експеримент (від лат. *experimentum* – проба, дослід). Метою експерименту є отримання наукових фактів для створення теоретичних передбачень, їх перевірки або (найчастіше) безпосередньо для практичного використання. Через це учбова програма курсу «Фізика і хімія твердих горючих копалин» найбільшу кількість аудиторного часу відводить на лабораторний практикум, сутністю якого і є саме експериментальне дослідження фізичних і хімічних властивостей твердих паливних копалин.

Викладачам та студентам кількох поколінь добре відомий лабораторний практикум з хімії твердих паливних копалин видатних вчених-вуглехіміків М.Г. Скліяра та Ю.Б. Тютюннікова, який витримав два видання. Однак після виходу в світ останнього видання пройшло майже сорок років. За цей час суттєво змінилась більшість вже відомих методик, створена низка нових, які знайшли широке застосування в дослідницькій та виробничій практиці. Особливо інтенсивно розвивались фізичні методи дослідження, внаслідок чого навіть у самій назві науки про вугілля не лише поруч з хімією, а на першому місці постала фізика. Тому нагальним стала необхідність підготовки нового лабораторного практикуму з урахуванням сучасного стану науки про вугілля.

Практикум містить опис лабораторних робіт, які охоплюють всі розділи навчальної дисципліни «Фізика і хімія твердих горючих копалин» в частині, що стосується твердих паливних копалин. Методично всі вони побудовані однаково: мета роботи (потрібний рівень сформованості знань і навичок студента),

короткий опис теоретичних основ, використовуваного обладнання, послідовність проведення, обробки отриманих результатів, форма протоколу виконаної роботи. В кінці кожної роботи поданий перелік питань для самоперевірки знань студентів під час підготовки як до виконання роботи, так і до її здачі.

При підборі лабораторних робіт автори в першу чергу надавали перевагу стандартизованим методикам. В посібнику відсутні роботи з використанням ртуті, метанолу та інших речовин, поводження з якими потребує особливих заходів безпеки. З цих же міркувань зведено до мінімуму використання етанолу, ароматичних вуглеводнів, галогенів та їхніх органічних сполук.

Короткий опис теоретичних основ роботи ніякою мірою не передбачає заміну викладення відповідних тем у підручниках, використання яких є обов'язковим під час підготовки до лабораторних робіт та узагальнення їх результатів.

Технічні терміни подані у відповідності з ДСТУ 2401–94 «Кокс кам'яновугільний та пековий. Терміни і визначення» і російсько-українським термінологічним словником з коксохімії. Одиниці виміру фізичних величин, там, де це спеціально не зазначене – основні одиниці СІ згідно з ДСТУ ISO 80000:2016.

Під час підготовки, виконання та здачі лабораторної роботи студент має засвоїти теоретичні основи певного методу дослідження твердих паливних копалин та придбати практичні навички, необхідні для застосування цього методу в дослідницькій та/або виробничій діяльності. Підготовка до лабораторної роботи включає в себе самостійне опрацювання достатньої для успішного її виконання кількості джерел інформації із запропонованої теми (конспекту лекцій, підручників та посібників, опису роботи в лабораторному практикумі, наукових монографій, статей у фахових журналах, Інтернет-ресурсів), як рекомендованих викладачем, так і дібраних за власною ініціативою.

Матеріальним свідченням підготовки студента до виконання роботи є наявність в лабораторному журналі (який веде кожен студент) конспективного викладу теоретичних положень, на яких ґрунтується методика, а також бланку протоколу, що буде заповнюватись студентом під час виконання роботи та після її завершення. Такий бланк дає можливість протягом лабораторної роботи вивільнити більше часу безпосередньо для її виконання, а крім того, сприяє збереженню всієї отриманої інформації, що стане в нагоді під час остаточного оформлення результатів, підготовки до здачі роботи та підсумкового оцінювання за дисципліною.

Викладач на початку лабораторного заняття контролює якість підготовки студента, не лише переглядаючи записи в лабораторному журналі, а й шляхом аналізу його відповідей на питання, які пов'язані з теоретичними основами методу та практичними прийомами майбутнього виконання роботи. За умови прийнятної якості підготовки після інструктажу з техніки безпеки викладач допускає студента до виконання роботи.

Безпосередньо під час виконання студент повинен використовувати лише безпечні прийоми роботи, не залишати без нагляду працюючу установку з моменту початку аж до завершення роботи та здачі прибраного робочого місця викладачеві або інженеру кафедри. Всі виникаючі незрозумілі питання слід оперативно вирішувати з викладачем або інженером. Лише за їх вказівкою або погодженням можна змінювати умови проведення дослідження, викладені в практикумі. Всі отримані дані негайно вносяться до заздалегідь приготовленого протоколу.

Після завершення роботи студент обробляє отримані експериментальні дані, виконує необхідні розрахунки, будує графіки, повторно опрацьовує джерела інформації за темою та робить висновки, які заносить до лабораторного журналу. Після самоперевірки студент може вважати себе підготовленим до здачі роботи.

Під час здачі викладач ретельно перевіряє рівень сформованості теоретичних знань та отриманих студентом практичних навичок шляхом

співбесіди, яка не повинна зводитися до механічного задавання питань та отримання відповідей на них, а має мати ознаки дискусії з обговорення методики експерименту, її переваг і недоліків, характеру та повноти отриманих результатів, теоретичних та практичних висновків, які з них витікають, питань, які залишились невирішеними. Після успішної здачі роботи викладач підписує лабораторний журнал студента і фіксує в ньому результати оцінювання (з одночасним занесенням в свій робочий журнал). Це оцінювання здійснюється за допомогою наступних критеріїв:

А (відмінно): студент глибоко та свідомо засвоїв передбачений навчальною та робочою програмами обсяг теоретичних знань, вміє вільно застосовувати їх при вирішенні практичних завдань, під час співбесіди з викладачем виклав матеріал в повному обсязі без похибок та вичерпно відповів на додаткові запитання.

В (відмінно): студент в цілому глибоко та свідомо засвоїв передбачений навчальною та робочою програмами обсяг теоретичних знань, вміє досить вільно застосовувати їх при вирішенні практичних завдань, під час бесіди з викладачем виклав матеріал в повному обсязі та відповів на додаткові запитання. Якщо під час відповіді були допущені незначні похибки, студент самостійно дійшов до правильних висновків під час наступної бесіди з викладачем.

С (добре): студент достатньо повно та глибоко засвоїв передбачений робочою та навчальною програмами обсяг теоретичних знань, вміє їх застосувати при вирішенні практичних завдань, під час бесіди з викладачем виклав матеріал в повному обсязі, з незначними похибками, та відповів на додаткові питання.

Д (задовільно): студент засвоїв головну частину передбаченого навчальною та робочою програмами обсягу знань, в цілому вміє їх застосовувати при вирішенні практичних завдань, під час бесіди з викладачем виклав матеріал в достатньому обсязі та відповів на більшість додаткових питань.

Е (задовільно): рівень засвоєння теоретичних знань та практичних навичок не нижчий від мінімально прийнятої межі, тобто студент виконав експериментальну частину, здійснив необхідні розрахунки, зробив правильні висновки по роботі, в бесіді з викладачем зміг пояснити теоретичні основи методики та практичне значення отриманих результатів.

Ех (незадовільно): знання та навички студента не відповідають вищенаведеним критеріям, йому слід продовжити працювати для отримання позитивного навчального результату.

Ехх (незадовільно): знання та навички студента не відповідають вищенаведеним критеріям, і немає підстав сподіватися на отримання ним позитивного навчального результату. Ця оцінка виставляється не за підсумками однієї лабораторної роботи, а за більш тривалий проміжок часу (мінімум – один модуль) створеною комісією у складі не менше ніж трьох осіб з числа кваліфікованих викладачів кафедри під головуванням завідувача.

Оцінка за виконання кожної лабораторної роботи є складовою загальної оцінки за відповідний модуль, а ті у своїй сукупності є підставою для визначення загального рейтингу студента при вивченні ним дисципліни «Фізика та хімія твердих горючих копалин».

Для виконання лабораторного практикуму потрібні базові знання з математики, фізики, хімії (загальної, неорганічної, органічної, аналітичної, фізичної). Отриманні знання та навички використовуються при вивченні курсів з технології переробки паливних копалин, виконанні дипломних науково-дослідних робіт рівнів бакалавра та магістра. В кінцевому ж підсумку посібник може бути корисним і для дипломованих фахівців в їхній науковій та виробничій діяльності.

### *Література.*

1. Скляр М.Г. Лабораторний практикум по хімії твердих горючих ископаємих / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников – Харків: Изд-во ХГУ, 1962. – 195 с.
2. Скляр М.Г. Хімія твердих горючих ископаємих. Лабораторний практикум / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников – К.: Вища школа, 1985. – 247 с.
3. Аронов С.Г. Хімія твердих горючих ископаємих / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко – Харків: Изд-во ХГУ, 1960. – 371 с.
4. Нестеренко Л.Л. Основи хімії і фізики горючих ископаємих. / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев – К.: Вища школа, 1987. – 359 с.
5. Гофтман М.В. Прикладна хімія твердого палива / М.В. Гофтман – М.: Госметаллургиздат, 1963. – 600 с.
6. Глущенко І.М. Теоретическі основи хімічної технології твердих горючих ископаємих / І.М. Глущенко – К.: Вища школа, 1980. – 240 с.
7. Саранчук В.І. Фізико-хіміческі основи переробки горючих ископаємих / В.І. Саранчук, В.В. Ошовський, Г.А. Власов – Донецьк: ДонНТУ, Східний видавничий дом, 2001. – 304 с.
8. Саранчук В.І. Основи фізики і хімії горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ілляшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький – Донецьк: Східний видавничий дом, 2008. – 640 с.
9. ДСТУ 2401-94. Кокс кам'яновугільний і пековий. Терміни та визначення (зі зміною № 1). – Київ :ДП УкрНДНЦ, 2019. – 37 с.
10. Російсько-український коксохімічний словник. – Харків: Гипрококс, 2007. – 504 с.

# РОЗДІЛ 1

## ЗАГАЛЬНІ ПРИНЦИПИ ПІДГОТОВКИ ТА АНАЛІЗУ ПРОБ ТВЕРДИХ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

### 1.1 Техніка безпеки при виконанні лабораторних робіт

*Мета:* Внаслідок вивчення теми студент повинен знати теоретичні основи техніки безпеки при виконанні лабораторних робіт і вміти застосовувати на практиці безпечні та нешкідливі прийоми виконання робіт.

При виконанні лабораторних робіт існують певні джерела небезпеки. Тому під час роботи студенти, викладачі та співробітники кафедри повинні дотримуватись загальних правил безпеки вищого навчального закладу, правил безпеки під час виконання лабораторних робіт на кафедрі, а також вимог правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств, правил пожежної безпеки для коксохімічних виробництв, правил безпеки у газовому господарстві підприємств чорної металургії та коксохімічних підприємств і виробництв, інших нормативно-технічних документів в частинах, які стосуються створення безпечних та нешкідливих умов під час дослідження твердих паливних копалин і отримуваних з них продуктів.

Відповідність приміщення лабораторії належним вимогам систематично перевіряється посадовими особами вищого навчального закладу та контролюючих організацій. При цьому слід звертати увагу на загальний стан, чистоту та порядок у приміщенні (в тому числі забрудненість повітря, наявність хімічних забруднень, вугільного та коксового пилу на лабораторних столах, устаткуванні, полу), ефективність роботи вентиляції, стан електрообладнання, систем заземлення, засобів індивідуального захисту, наявність технічної документації устаткування та свідоцтв про його перевірку.

Викладачі, співробітники та студенти кафедри повинні добре знати наявність та місця зберігання всіх засобів індивідуального захисту, санітарної гігієни, пожежогасіння, місця збереження та зливу паливних, кислотних, лужних

та сильнодіючих реактивів, місця знаходження водопровідної та газової запірної арматури, електричних щитів.

Всі студенти перед початком першої лабораторної роботи кожного семестру проходять у викладача плановий інструктаж з техніки безпеки під час виконання лабораторних робіт з реєстрацією у спеціальному журналі. Позапланові інструктажі проводяться при виявлених порушеннях правил техніки безпеки з боку студента, а також в інших випадках, передбачених діючими нормативними та правовими документами. Перед кожною роботою викладач перевіряє рівень підготовки студента до її виконання, і лише пересвідчившись у належному знанні безпечних прийомів роботи, дає допуск до її виконання.

При поганому самопочутті перед початком роботи необхідно повідомити про це викладачу та узгодити перенесення виконання роботи на інший термін. При виникненні поганого самопочуття під час виконання роботи необхідно її припинити, попередити викладача та вийти на свіже повітря. Якщо протягом 15–20 хв симптоми поганого самопочуття не пройдуть, також необхідно про це повідомити викладача та узгодити перенос виконання роботи на інший термін.

По завершенні роботи студент повинен виключити всі установки та прилади, прибрати робоче місце, здати його, а також дрібний інвентар та реактиви співробітнику кафедри, і залишити учбове приміщення лише з дозволу останнього. Співробітник або викладач, який залишає кафедру останнім, повинен перевірити стан всіх її приміщень, звернувши увагу на електричні прилади, водопровідну та газову запірну арматуру, закрити приміщення на ключ та здати його черговому по корпусу, зробивши про це запис із зазначенням дати, часу та свого прізвища з підписом в спеціальному журналі.

Шкідливі та небезпечні фактори, які виникають під час виконання лабораторних робіт, в загальному випадку можна класифікувати як фізичні, хімічні, біологічні та психофізіологічні.

До фізичних факторів відносяться шум, вібрація, можливість механічних ушкоджень, електричний струм, висока напруга, статична електрика, підвищені температура і тиск. Для запобігання шкідливого впливу шуму небажано знаходитись тривалий час в безпосередній близькості від джерел його виникнення (дробарок, барабанів, що обертаються, вібраторів тощо). Устаткування, що є джерелом вібрації, повинне бути встановлене на спеціальних віброізолюючих фундаментах або оздоблюватись амортизаторами.

Для запобігання механічних ушкоджень перед початком виконання роботи лабораторний халат слід обов'язково застебнути, довге волосся прибрати під хустину, бандану або берет. Не можна торкатися частин устаткування, що рухаються, поміщати у внутрішні частини працюючого устаткування будь-які сторонні предмети (в тому числі і пальці рук).

При необережному поводженні зі скляним посудом можливі порізи. В цьому випадку слід зупинити кровотечу, промити рану, обробити її розчином йоду або діамантового зеленого, перев'язати та звернутися до лікаря. При артеріальній кровотечі (бурхливий пульсуючий потік крові яскраво-червоного кольору з рани) пережати артерію до місця кровотечі (по ходу крові) шляхом накладення тугої пов'язки або джгуту, в тому числі за допомогою підручних засобів (наприклад, ременю). При венозній кровотечі (повільний безперервний потік крові темно-вишневого кольору) накладити пов'язку або джгут до місця кровотечі та підняти пошкоджену кінцівку. При накладенні тугої пов'язки або джгута до них слід прикріпити табличку із вказівкою часу накладення.

При артеріальній або венозній кровотечі негайно викликати швидку допомогу стаціонарним або мобільним телефоном за номерами 103 або 112, після чого повідомити про це викладачеві для організації зустрічі машини та проїзду її територією вищого навчального закладу.

Для запобігання електричних небезпек все обладнання та об'єкти, на яких можливе накопичення статичної електрики (зокрема, ємності з неполярними рідинами), повинні бути заземлені та мати справну ізоляцію. Всі роботи по включенню, керуванню, виключенню електроприладів виконувати стоячи на

сухому гумовому килимку в сухому взутті та із сухими руками. Забороняється самостійно змінювати параметри роботи устаткування та залишати його працюючим без нагляду. При виникненні будь-яких незвичайних ознак в роботі устаткування (іскріння, дим, запах гару, полум'я, незвичний шум, вібрація тощо) негайно зупинити його, знеструмити та повідомити викладачеві.

Для запобігання термічним опікам не слід торкатися нагрітих поверхонь термічного устаткування. Постановку тиглів, бюксів, човників в сушильні шафи та муфельні печі і їхню виїмку виконувати лише щипцями. Відкривати та закривати дверцята термічного устаткування лише за допомогою спеціальної ручки.

При легких опіках, симптомами яких є почервоніння шкіри без порушення її цілісності, уражене місце обмивають етиловим спиртом, перев'язують стерильним бинтом, змоченим 5 %-вим розчином *n*-амінобензойної кислоти, та змазують борним вазеліном. При більш серйозних симптомах (пухирі, струпи, обвуглювання) постраждалого слід негайно доправити до медичного закладу.

Джерелами підвищеного тиску є балони із стисненими або скрапленими газами, характеристика яких наведена в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Газові балони

Газ	Вид газу	Формула	Колір			Тиск, МПа
			Балону	Напису	Смуги	
Аргон	Негорючий	Ar	Чорний	Білий	Білий	14,4
Азот	Негорючий	N <sub>2</sub>	Чорний	Жовтий	Коричневий	14,4
Аміак	Отруйний	NH <sub>3</sub>	Жовтий	Чорний	-	2,9
Ацетилен	Горючий	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Білий	Червоний	-	2,9
Водень	Горючий	H <sub>2</sub>	Зелений	Червоний	-	14,4
Вуглекислота	Негорючий	CO <sub>2</sub>	Чорний	Жовтий	-	12,3
Гелій	Негорючий	He	Коричневий	Білий	-	14,4
Горючі гази	Горючий	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Червоний	Білий	-	2,9
Кисень	Підтримують горіння	O <sub>2</sub>	Блакитний	Чорний	-	14,4
Повітря		-	Чорний	Білий	-	14,4
Хлор	Отруйний	Cl <sub>2</sub>	Захисний	Зелений	Зелений	2,9

До роботи з газовими балонами допускаються лише працівники, які пройшли спеціальне навчання, склали іспити і мають про це відповідне

посвідчення. Постачання газових балонів мають право здійснювати лише спеціалізовані організації, акредитовані на цей вид діяльності. Кольори балону, нанесеного на ньому напису з назвою та/або хімічною формулою газу і смуги повинні відповідати табл. 1.1.

Під час транспортування балони слід оберігати від ударів; в приміщеннях балони переносять на ношах або перевозять на спеціальних візках. Забороняється встановлення в лабораторії великих балонів з горючими, підтримуючими горіння та отруйними газами. Їх встановлюють поза межами будови та газ з них подається до робочих місць розвідними мережами. В лабораторії балони з негорючими газами встановлюють в спеціальних підставках, або спеціальними хомутами кріплять до лабораторних столів чи стін. Встановлювати балони в лабораторії можна на відстані не менше 5 м від печей, 1 м від опалювальних приладів та 1,5 м від газових горілок.

Користуватися газом з балону можна лише крізь спеціальні редуктори, відкривати та закривати вентиля потрібно плавно. Редуктори та вентиля повинні бути справними. Перед підключенням приладу до балону спочатку регулюють швидкість виходу газу. Повністю газ з балону випускати не можна, залишок газу повинен створювати тиск не нижчий від 0,05 МПа, в ацетиленовому балоні – 0,05–0,3 МПа в залежності від температури.

Апарати під тиском періодично випробують. Документи про випробування зберігаються в лабораторії. Апарати, для яких добуток тиску (в атмосферах) на обсяг (в літрах) дорівнює або перевищує 200 (при виразі цих величин в СІ добуток має бути  $\geq 20000$ ), знаходяться на обліку в Держпраці.

Манометри для контролю тиску повинні мати шкалу, верхня межа якої в 1,5–2,0 рази перевищує максимально припустиме значення контрольованого тиску.

Головними хімічними факторами є: використання шкідливих, пожежо- та вибухонебезпечних речовин, можливість хімічних опіків. З газів найшкідливішим є оксид вуглецю (чадний газ)  $\text{CO}$ , який є складовою частиною

коксового (4–8 %) та генераторного (20–30 %) газів. Він порушує процеси перенесення кисню до тканин організму.

Оксид вуглецю особливо небезпечний тому, що його присутність в повітрі неможливо визначити органолептично – він не має кольору, запаху та смаку. Вміст 0,06 % оксиду вуглецю в повітрі викликає запаморочення; 0,2 % – втрату свідомості.

Ознаки отруєння оксидом вуглецю: при легкому отруєнні – яскраво-червона шкіра, памороки, шум у вухах, загальна слабкість, нудота, блювання, слабкий пульс, короткочасні втрати свідомості; при тяжкому отруєнні – нерухомість, судоми, порушення зору, дихання, роботи серця, втрата свідомості протягом кількох годин або навіть діб, клінічна смерть.

При отруєнні оксидом вуглецю постраждалому необхідно забезпечити надходження свіжого повітря або кисню (можна з добавкою 5 % вуглекислого газу), звільнити його від одягу, що ускладнює дихання. При памороках або втраті свідомості дати понюхати нашатирного спирту, при зупинці дихання – проводити штучне дихання. У випадку значних порушень життєвих функцій (памороки, блювота, втрата свідомості, зупинка дихання) постраждалого слід негайно доставити до медичного закладу або викликати медичних працівників на кафедру.

Гранично припустима концентрація оксиду вуглецю у повітрі робочої зони – 0,02 г/м<sup>3</sup>. Це – та максимальна концентрація, при дії якої не виникає гострих та хронічних порушень стану здоров'я протягом всієї трудової діяльності у працюючого, а також у його нащадків.

Також сильною отрутою є сірководень H<sub>2</sub>S. Його гранично припустима концентрація у виробничих приміщеннях 0,01 г/м<sup>3</sup>. Органолептично (за запахом тухлих яєць) він відчувається при концентрації 0,0014 мг/м<sup>3</sup>, однак під дією сірководню погіршується здатність розрізняти запахи, тому надзвичайно небезпечною є ситуація, коли незважаючи на достовірну присутність сірководню в повітрі, запах його перестає відчуватись. Ознаками отруєння є запаморочення, нудота, загальна слабкість та втрата свідомості. Внаслідок

ушкодження дихальних шляхів може настати раптова смерть. У випадку отруєння сірководнем слід також забезпечити доступ свіжого повітря, застосовувати штучне дихання, давати вдихати кисень з добавкою 5–7 % вуглекислого газу.

Бром може потрапити до організму внаслідок вдихання його парів, зокрема, з бромної води. Вдихання парів брому викликає сльозотечу, ураження дихальних шляхів, набряк легенів та послаблення серцевої діяльності. Перша допомога при отруєнні бромом – постраждалого треба винести лежачи на свіже повітря та застосувати штучне дихання. Якщо постраждалий не втратив свідомості, слід застосувати інгаляцію розбавленим (0,5–1,0 %) розчином аміаку та полоскання горла 1 % розчином питної соди.

Пожежо- та вибухонебезпечні властивості можуть проявляти як тверді, так і рідкі та газоподібні речовини. Для початку горіння необхідне надходження тепла зовні. Тому горіння може початися лише після досягнення певної температури самозаймання – тієї мінімальної температури, при якій хімічні реакції окислення пального повітрям прискорюються настільки, що це призводить до самозаймання.

Крім того, для спалахування та вибуху паливо-повітряної суміші необхідно, щоб співвідношення концентрацій в ній пального та повітря знаходилось в деякому інтервалі біля стехіометричного співвідношення. Нижня концентраційна межа розповсюдження полум'я (НКМР) – та мінімальна концентрація палива в паливно-повітряній суміші, за якої суміш вибухає при пропусканні крізь неї електричної іскри або введенні розпеченого дроту. Аналогічно верхня концентраційна межа розповсюдження полум'я (ВКМР) – та максимальна концентрація палива в паливно-повітряній суміші, за якої суміш вибухає при пропусканні крізь неї електричної іскри або введенні розпеченого дроту. При більш високих концентраціях для вибуху не вистачає повітря.

Пожежовибухонебезпечні властивості твердих палив наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Пожежовибухонебезпечні властивості твердих палив

Паливо	Температура самозаймання, °С		НКМР, г/м <sup>3</sup>	ВКМР, г/м <sup>3</sup>
	Аерогелю (осілого пилу)	Аерозолю (завислого пилу)		
Торф	230	280	10	2200
Буре вугілля	245	500	25	1700
Кам'яне вугілля	260	970	40	1200
Сланець	225	830	58	700
Напівкокс	470	1050	80	600
Кокс	610	1100	100	500

Кількості твердого палива, які використовуються при проведенні лабораторних робіт, не в змозі призвести до створення вибухонебезпечних концентрацій пилу в приміщеннях кафедри. Однак пил може шкідливо впливати на органи дихання. Крім того, осідаючи, він створює аерогелі на поверхнях осадження. Тому при роботі з пробами твердого палива слід зводити до мінімуму їх пиління, а по завершенні робіт ретельно прибирати робоче місце.

Пожежонебезпечні властивості деяких легкозаймистих та горючих рідин подані в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Пожежонебезпечні властивості легкозаймистих та горючих рідин

Рідина	Формула	Температура кипіння, °С	Температура спалахування, °С	Межі спалахування, % об.	
				Нижня	Верхня
Ацетон	$\text{H}_3\text{CCOCH}_3$	56,2	-20	2,55	13,0
Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	-15	1,41	6,8
Бензин	$\text{C}_x\text{H}_y$	40	-36	0,79	5,16
Гліцерин	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	290	160	3,3	-
Діхлоретан	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	83,5	8	4,8	14,7
Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,9	11	3,3	18,4
Кислота оцтова	$\text{H}_3\text{CCOOH}$	118,1	32	3,1	12,0
Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	138,4	23	1,0	6,0
Метанол	$\text{H}_3\text{COH}$	64,2	6	3,5	34,7
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110,6	7	1,27	5,0
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	181,8	90	1,64	-

При перегонці або екстракції температура бані або колбонагрівача не повинна перевищувати температури кипіння розчинника. При роботі з

легкозаймистими розчинниками прилади необхідно встановлювати на сталевий лист із високими бортами. Приймач-дистилятор розміщують в добре охолоджуваному посуді, а боковий відвід у приймачі з'єднують з витяжною вентиляцією. Всі роботи з легкозаймистими речовинами слід проводити у витяжній шафі.

В місцях роботи з приладами, що виділяють багато тепла, необхідна теплова ізоляція столів, стін та внутрішніх частин витяжних шаф.

Легкозаймисті горючі рідини необхідно зберігати в банках з товстого скла з притертими пробками в металевому ящику із кришкою, яка щільно закривається. Банки, як і всі інші ємності з реактивами, повинні мати етикетки з чіткими і недвозначними написами, бути постійно закритими, за винятком якнайкоротшого часу, потрібного для наливання розчинників в іншу тару. Низькокиплячі речовини – ефір, ацетон, сірководень зберігати в лабораторії забороняється. Пожежовибухонебезпечні властивості горючих газів наведені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Пожежо-вибухонебезпечні властивості горючих газів

Газ	Формула	Температура самозаймання, °С	НКМР, об. %	ВКМР, об. %
Аміак	NH <sub>3</sub>	651	16,0	27,0
Ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	335	3,5	82,0
Водень	H <sub>2</sub>	530	4,15	75,0
Генераторний газ	-	450	7,0	73,7
Доменний газ	-	600	16,5	75,5
Коксовий газ	-	600	6,0	30,0
Метан	CH <sub>4</sub>	550	5,0	16,0
Чадний газ	CO	610	12,8	75,0
Природний газ	-	550	3,8	13,2
Сірководень	H <sub>2</sub> S	510	4,3	45,5
Етан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	530	3,0	15,0

На робочому місці в лабораторії кількість горючих матеріалів повинна бути мінімальною – не більше добової потреби. При випадкових розливах вогненебезпечних рідин відключають всі нагрівальні прилади, знеструмлюють електропроводку, місце розливу засипають піском, який потім ретельно прибирають дерев'яними або пластмасовими совками. Розчинники, які

загорілись, гасять піском або вогнегасником, а прилад, що загорівся, накривають ковдрою. Пожежу слід ліквідувати в місці її виникнення і, в першу чергу, ліквідувати джерело пожежі.

Якщо загорівся одяг, ні в якому разі не можна бігти, тому що при цьому полум'я розгоряється сильніше. Одяг гасять, накинувши на постраждалого вовняну ковдру або брезент.

Згідно з нормативами, на кожні 50 м<sup>2</sup> площі лабораторії повинні бути: один хімічний пінний вогнегасник, один вуглекислотний вогнегасник (для гасіння електроустановок), один ящик з піском об'ємом 0,5 м<sup>3</sup>, дві сталеві лопати з дерев'яними держаками, одна ковдра повстяна або азбестова розмірами 1,5×2 м. Весь цей інвентар повинен знаходитись на пожежному щиті в доступному для всіх місці.

При неможливості погасити пожежу власними силами слід негайно викликати пожежну охорону стаціонарним або мобільним телефоном за номерами 101 або 112, після чого повідомити про це викладачеві для організації зустрічі машини та проїзду її територією вищого навчального закладу. Подальші дії – згідно з наявним на кафедрі планом дій у випадку пожежі.

Всі роботи із шкідливими та отруйними речовинами треба проводити в гумових чоботах, фартухах, рукавицях та захисних окулярах. Бутилі з кислотами та лугами слід зберігати в цілих корзинах, переносити їх треба лише удвох або перевозити спеціальним візком. Переливати кислоти та луги з бутилі в дрібнішу тару треба сифоном або за допомогою ручного насосу. Розчин аміаку, бромну воду, концентровані кислоти переливають під тягою. Використані кислоти, луги, розчинники та отруйні речовини треба вилити не до раковини, а в спеціально призначений посуд. Всі розливи та просипи будь-яких речовин повинні бути негайно ліквідовані. При потраплянні значних кількостей шкідливих речовин в повітря приміщення лабораторії повинне бути негайно провітрене.

Ні за яких обставин не можна всмоктувати розчини до піпетки ротом. Для створення потрібного розрідження слід користуватися гумовою грушею.

При потраплянні на шкіру кислот, луг та інших речовин можуть трапитись хімічні опіки. Особливо сильно на шкіру діє азотна кислота: навіть її короткочасна дія викликає жовте забарвлення шкіри (ксантопротеїнова реакція), а в подальшому – утворення болючих тріщин, які довго не загоюються. Сірчану кислоту, що потрапила на шкіру, слід стерти, промити уражене місце великою кількістю води, а потім протерти спиртом. Якщо все зробити швидко, настане лише легке подразнення. Більш тривалий вплив сірчаної кислоти на шкіру супроводжується утворенням плям та пухирів, після загоєння яких залишаються сліди. Соляна кислота не має великої небезпеки для шкіри, але дуже небезпечна для очей та слизових оболонок.

Концентровані та особливо гарячі розчини і тверді луги, потрапляючи на шкіру, утворюють на ній рани, які погано загоюються. Бром викликає рани, які також важко загоюються. Бром сильно діє на слизові оболонки. Місця, обпечені бромом, треба ретельно промити бензином, а потім в шкіру втерти гліцерин. Фенол та його похідні змивають зі шкіри етанолом, а потім промивають шкіру водою з милом. Після промивання уражені місця змазують борним вазеліном.

Особливо небезпечні опіки очей, навіть заподіяні слабкими розчинами. У цьому випадку очі промивають великою кількістю води, потім у випадку потрапляння кислоти – 1 % розчином питної соди, при потраплянні лугів – 2 % розчином оцтової або 1 % борної кислоти, а після цього знов промивають водою. В усіх випадках ураження очей слід негайно звернутися до лікаря.

Приймати їжу, пити воду та палити в приміщеннях лабораторії не можна.  
Після завершення робіт слід вимити руки з милом.

Головним біологічним фактором безпеки під час виконання лабораторних робіт є можливість розповсюдження інфекційних хвороб в місцях скупчення людей, в тому числі тих, що переносяться шкідниками. Тому в приміщеннях кафедри за необхідності проводять дератизацію та дезінсекцію. Під час сезонних та епідемічних спалахів респіраторних захворювань викладачі, співробітники та студенти дотримуються маскового режиму та дистанції.

Головним психофізіологічним фактором є втома від напруження органів відчуттів (перш за все зору) та від монотонних навантажень. Для запобігання цього, роботи, що потребують значного зорового навантаження (зокрема, підрахунок показників бюреток для об'ємного напівмікроаналізу, колориметричні визначення, мікроскопічні дослідження тощо), виконують з перервами на 5–10 хвилин через кожні 30–40 хвилин роботи. Приміщення лабораторії повинне мати природне та штучне освітлення у відповідності з діючими нормами. Роботи, що пов'язані з монотонними навантаженнями (подрібнення проб, перемішування, струшування тощо) слід виконувати з максимальним використанням наявних на кафедрі механізмів.

### ***Контрольні запитання.***

1. Загальні вимоги до безпеки виконання лабораторних робіт.
2. Запобігання дії шкідливих та небезпечних фізичних факторів.
3. Правила поведінки з газовими балонами.
4. Ознаки отруєння газами та парами і заходи першої допомоги.
5. Пожежо- та вибухонебезпечні властивості твердих палив.
6. Пожежо- та вибухонебезпечні властивості легкозаймистих та горючих рідин.
7. Пожежо- та вибухонебезпечні властивості горючих газів.
8. Засоби першої допомоги при термічних та хімічних опіках.
9. Запобігання шкідливій та небезпечній дії біологічних та психофізіологічних факторів.

## **1.2 Отримання об'єднаних проб вугілля**

*Мета роботи:* Внаслідок виконання роботи студент повинен:

- знати теоретичні основи відбору представницьких проб вугілля, приготування лабораторної проби, конструкції використовуваного устаткування та прийоми роботи;
- вміти визначати прийнятний для даних умов метод відбору, потрібну масу об'єднаної проби, масу точкової (первинної) проби, їх необхідну кількість,

інтервал (часовий або масовий) між відборами первинних проб, відбирати об'єднану пробу вугілля, готувати лабораторну пробу.

*Теоретичні основи.* Згідно з п.5 ДСТУ ISO 13909–1:2006 «Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 1. Загальний вступ» метою відбирання та готування проби палива є отримання матеріалу для випробувань, під час аналізування якого отримують результати, що характерні для всієї випробуваної партії. Згідно з ДСТУ 2401–94 «Кокс кам'яновугільний та пековий. Терміни і визначення» партією є кількість продукції, вироблена на одному технологічному потоці протягом фіксованого проміжку часу за єдиною технологічною документацією.

Спочатку відбирають рівномірно розподілені по всій партії первинні (точкові) проби, поєднуючи які, отримують об'єднану пробу, з якої готують потрібну кількість проб для безпосередніх аналізів. Мінімальна маса об'єднаної та точкових проб, які забезпечують отримання характерних для всієї партії результатів, визначається методами математичної статистики в залежності від максимального розміру куска матеріалу в пробі. Мінімальна маса об'єднаної проби згідно з п.п. 4.5 та 4.7 ДСТУ ISO 13909–2:2005 «Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 2. Вугілля. Відбирання проб з рухомих потоків» за певних рівнів значущості наведена в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Мінімальна маса об'єднаної проби вугілля

Максимальний розмір куска, мм	Мінімальна маса проби, кг, за рівня значущості $p$			
	Для технічного аналізу, $p=0,01$	Для визначення вологості, $p=0,01$	Для ситового складу	
			$p=0,01$	$p=0,02$
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
300	15000	3000	54000	13500
200	5400	1100	16000	4000
150	2600	500	6750	1700
125	1700	350	4000	1000
90	750	125	1500	400
75	470	95	950	250
63	300	60	500	125
50	170	35	280	70
45	125	25	200	50
38	85	17	130	30

1	2	3	4	5
31,5	55	10	65	15
22,4	32	7	25	6
16,0	20	4	8	2
11,2	13	2,5	3	0,7
10	10	2	2	0,5
8	6	1,5	1	0,25
5,6	3	1,2	0,5	0,25
4	1,5	1,0	0,25	0,25
2,8	0,65	0,65	0,25	0,25
2	0,25	-	-	-
1	0,1	-	-	-

Згідно з ДСТУ 4096–2002 «Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторного випробування» мінімальна маса точкової проби ( $m_T$ ) повинна становити (кг):

$$m_T = 0,06 \cdot D, \quad (1.1)$$

де  $D$  – розмір максимальних кусків, мм.

Потрібна кількість точкових проб ( $n$ ):

$$n = \frac{m_3}{m_T}, \quad (1.2)$$

де  $m_3$  – маса об'єднаної проби, кг.

При відборі проб слід звести до мінімуму систематичні похибки. З цього погляду найкращим є метод механізованого відбору проб з рухомих потоків. При рівномірній продуктивності потоку найзручніше відбирати точкові проби за часовими інтервалами ( $\Delta t$ ), які становлять (хв.):

$$\Delta t = \frac{60 \cdot m_l}{G \cdot n}, \quad (1.3)$$

де  $60$  – кількість хвилин в годині;

$m_l$  – маса партії, т;

$G$  – продуктивність потоку, т/годину.

Якщо продуктивність потоку нерівномірна, то відбір слід вести через масові інтервали ( $\Delta m$ , т):

$$\Delta m = \frac{m_l}{n}. \quad (1.4)$$

З рухомого потоку можна відбирати проби на перепадах між конвеєрами або зі стрічки конвеєру. Типові конструкції перепадних пробовідбірників наведені на рис. 1.1. Передня та задня входні кромки пробовідбірника повинні описувати однакові плоскі або циліндричні траєкторії, при цьому площина або вісь траєкторії повинні бути перпендикулярними до середньої траєкторії потоку. Конструкція входного отвору повинна забезпечувати надходження всіх частин потоку до відбивального пристрою протягом рівних проміжків часу.

Типові конструкції стрічкових пробовідбірників подані на рис. 1.2 та 1.3. При відборі зі стрічки конвеєра відсічні пластини пробовідбірника повинні бути паралельні і перетинати потік в площині, перпендикулярній до напрямку руху конвеєра. Матеріал має відбиратися з усього перетину потоку (перпендикулярно або під кутом). Оскільки дрібняк може сегрегуватись в нижній частині шару вугілля на стрічці, її поперечний вигин має мати форму дуги, яка відповідає руху бічних пластин пробовідбірника. Зазор між стрічкою та боковими і задніми пластинами повинен бути мінімальним, але забезпечувати відсутність прямого контакту та пошкодження стрічки. Задня пластина має бути оснащена щітками та/або еластичними юбками для змітання нижнього шару вугілля. Всі гнучкі листи, щітки або юбки, закріплені на відбірнику, треба регулярно перевіряти на щільність контакту з поверхнею стрічки для забезпечення повного відбору вугілля з усього перетину стрічки.

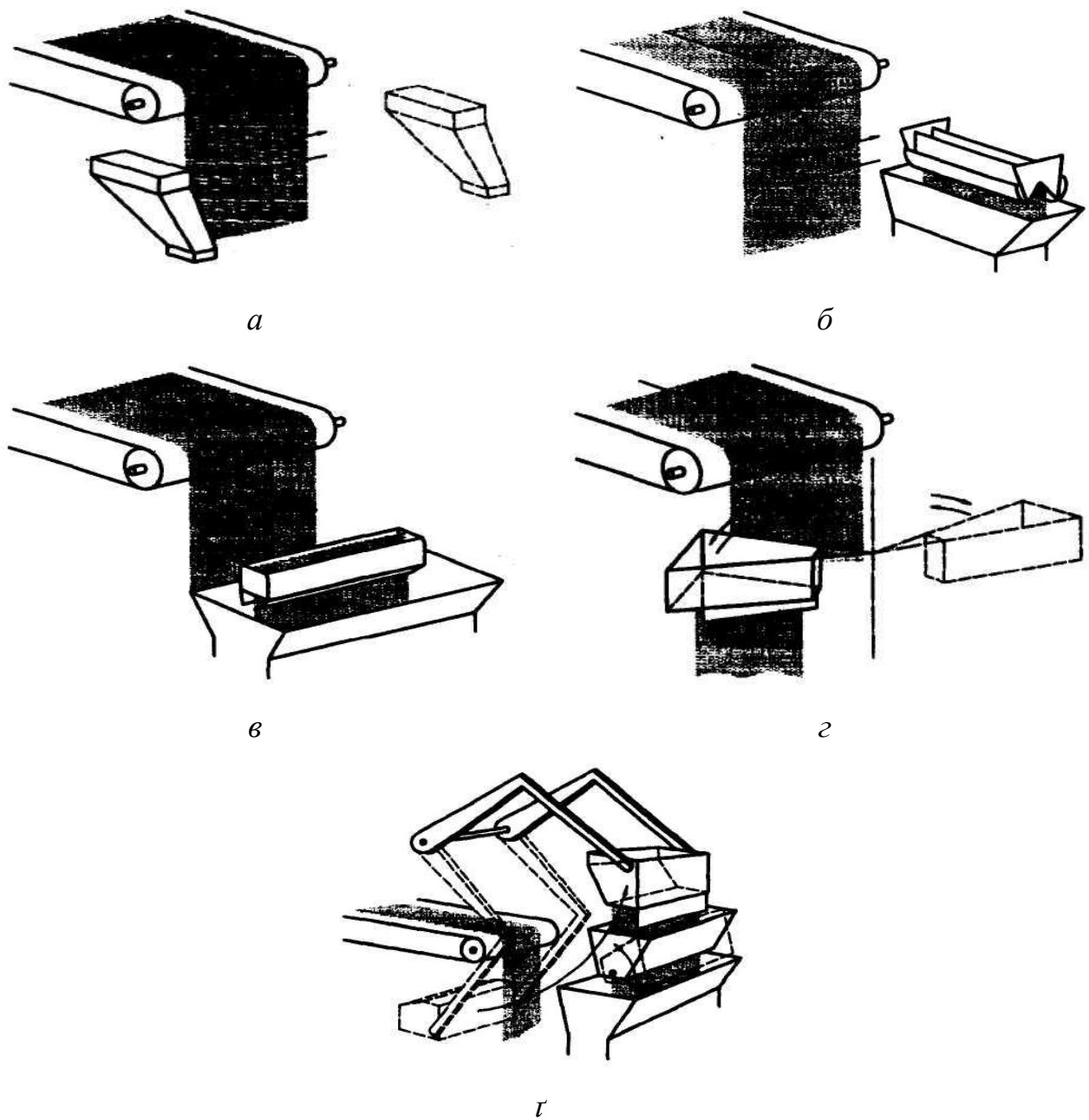


Рис. 1.1. Типові конструкції перепадних пробовідбірників:  
*a* – жолобовий; *б, в* – ковшові; *г, г* – маятникові.

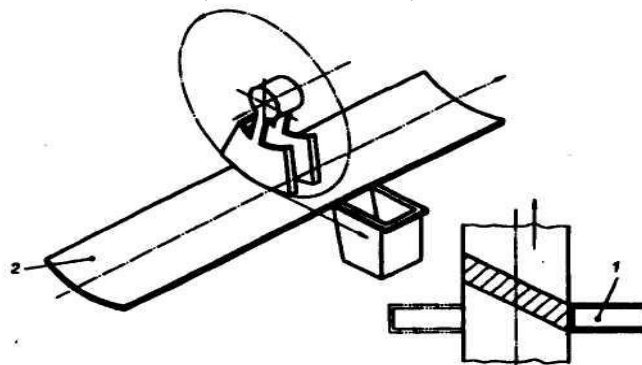


Рис. 1.2. Стрічковий пробовідбірник з перпендикулярним рухом та косим відсіканням:  
*1* – пробовідбірник; *2* – конвеєрна стрічка.

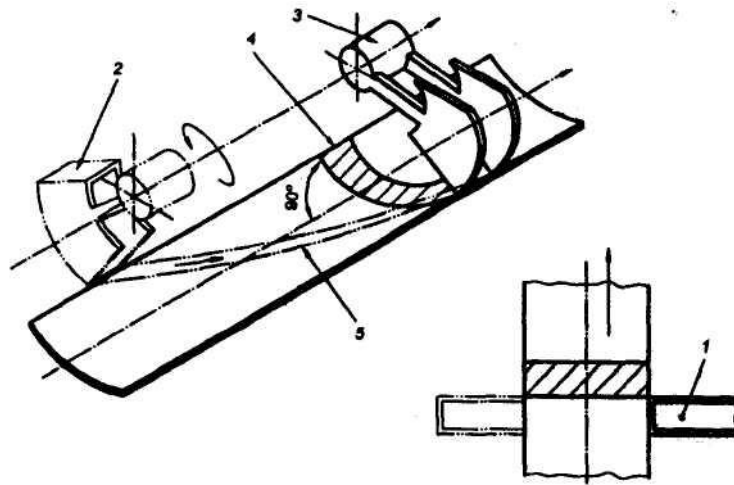


Рис. 1.3. Стрічковий пробовідбірник з косим рухом та перпендикулярним відсіканням: 1 – пробовідбірник; 2 – початкове положення пробовідбірника; 3 – кінцеве положення пробовідбірника; 4 – перетин вугілля, виштовхнутого пробовідбірником до збірника; 5 – траєкторія руху пробовідбірника.

Обидва типи пробовідбірників повинні відбирати пробу з усього перетину потоку. Швидкість в будь-якій точці траєкторії руху відбірника не повинна відрізнятись від середнього наперед заданого значення більш ніж на 5 % для першого типу і 10 % для другого. Ширина розкриття пробовідбірників в найвужчій частині має бути не менше трьох максимальних розмірів куска, а для дрібного вугілля – не менше 30 мм. Робоча пропускна здатність пробовідбірника при максимальній потужності потоку повинна забезпечувати повне вміщення або проходження точкових проб без будь-яких втрат, а також відсутність перекриття або обмеження будь-якої частини пропускної площі пробовідбірника вже відібраним матеріалом.

Маса отримуваної точкової проби ( $m_T$ ) становить (кг):

$$m_T = \frac{G \cdot b}{3600 \cdot v}, \quad (1.5)$$

де  $b$  – ширина розкриття відсічної щілини, мм;

3600 – кількість секунд в годині;

$v$  – швидкість перепадного відбірника або стрічки конвеєра при відборі з неї, м/с.

Якщо маса отримуваної точкової проби менша за встановлену ДСТУ 4096–2002 мінімальну масу, слід відповідним чином скоригувати параметри роботи конвеєра (збільшити продуктивність чи зменшити швидкість стрічки), або збільшити ширину розкриття відсічної щілини.

Пластові проби вугілля на шахтах відбирають згідно зі стандартом ДСТУ ISO 14180:2003 «Паливо тверде мінеральне. Настанова щодо відбирання проб з вугільних пластів».

Відбір проб коксу з потоку здійснюють відповідно з ДСТУ 7609:2014 «Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 5. Кокс. Відбір проб з рухомих потоків» (ISO 13909–5:2001, MOD). Мінімальна маса об'єднаної проби для визначення вологості та показників технічного аналізу – 60 кг, вона має складатися мінімум з 8 точкових проб масою не менше 7,5 кг кожна. Для визначення показників ситового складу та механічної міцності мінімальна маса об'єднаної проби – 300 кг, вона складається мінімум з 15 проб масою 20 кг кожна.

*Устаткування:*

1. Конвеєр.
2. Пробовідбірник.
3. Молоткова дробарка, що забезпечує подрібнення проби до 3 мм без втрати вологи та розпилення вугілля.
4. Порціонери для скорочення проби.
5. Плита металева (бажано з марганцевистої сталі) довжиною 2 м, шириною 1,5 м, зі щільно прилягаючими з усіх боків бортиками висотою 20 см, для розбивання крупних кусків палива та скорочення проби.
6. Хрестовини металеві або дерев'яні для розділення проб.
7. Решітки ділильні, металеві або дерев'яні, для відбору лабораторних проб.
8. Ящики зі струганих дощок з ручками або відра (металеві або пластмасові) з кришками та мішки (брезентові, поліпропіленові або крафт-паперові) для переноски проб до пробороздільного приміщення.

9. Мірні (порційні) ящики для визначення маси порції вугілля за об'ємом. Довжина ящиків повинна бути не меншою довжини ковша пробовідбірника, а ширина ящика для рядового (незбагаченого) вугілля – 150 мм. Обсяг порційного ящика на 25 % більший від обсягу порції. Контрольна риса на ящику вказує точний об'єм порції, що набирають. Якщо порція не заповнює ящик до контрольної риси або не вміщується до ящика, її слід висипати та відібрати вдруге.

10. Ящики дерев'яні з кришками для накопичення проби, оббиті зсередини оцинкованим залізом з пропаяними швами; борти ящиків та кришок для герметичності оббивають повстю або гумою.

11. Лопати совкові для набору порцій.

12. Ваги на 200 кг.

13. Ваги на 10 кг.

14. Совки, щітки, допоміжний інвентар.

15. Банки для лабораторних проб – скляні, пластмасові або металеві, з герметичними кришками, місткістю не менше 750 г.

*Хід виконання роботи.* Виходячи з максимального розміру куску вугілля, визначають мінімально необхідні маси об'єднаної і точкової проб та кількість останніх. Виходячи з маси партії вугілля та умов її транспортування в потоці, визначають часовий або масовий інтервал, згідно з яким відбирають точкові проби і накопичують об'єднану пробу.

Об'єднану пробу, відібрану для визначення показників ситового складу, використовують безпосередньо. Об'єднані проби, відібрані для інших цілей, слід підготувати, тобто згідно з п. А.7 ДСТУ 2401–94 довести її до заданого стану, необхідного для випробування або аналізу. В підготовці проби можна виділити чотири операції: подрібнення, перемішування, скорочення та відбір лабораторної проби.

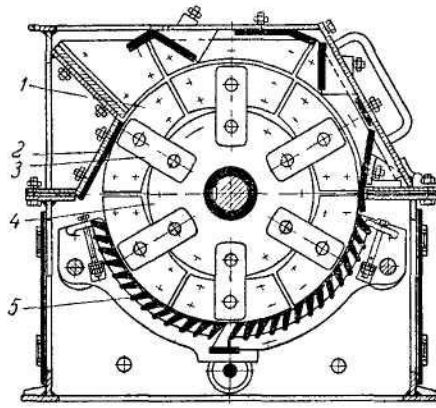


Рис. 1.4. Молоткова дробарка:

1 – плита; 2 – корпус; 3 – молоток; 4 – ротор; 5 – колосникова решітка

Для подрібнення використовують молоткову дробарку (см. рис. 1.4), яка повинна забезпечувати подрібнення вугілля не менш ніж до 90 % вмісту класу менше 3 мм. Ступінь подрібнення дробарки перевіряють не рідше одного разу на місяць.

Після подрібнення пробу перемішують на металевій плиті, найчастіше для цього використовують спосіб конусу, згідно з яким у основи конусу набирають совком порції палива та висипають на його вершину. Завдяки цьому досягається рівномірний розподіл палива відносно вісі конусу. Перемішування проводять не менш ніж двічі.

Для скорочення проби використовують порціонери різних конструкцій, зокрема каскадні. Ступінь скорочення  $N$  в них дорівнює:

$$N=2^n, \quad (1.6)$$

де  $n$  – кількість стадій скорочення в каскаді (2–5).

При ручному скороченні застосовують метод квартування. Отриманий при перемішуванні конус сплющують за допомогою пластини, яку накладають згори. При цьому слідкують, щоб висота шару палива в усіх частинах утвореного з конусу кола була однаковою. Сплющену пробу потім за допомогою металевої хрестовини ділять двома взаємно перпендикулярними лініями на чотири рівні сектори, що й зумовило назву методу. Хрестовину

втискують в паливо до контакту її з металевою плитою, і, не знімаючи хрестовини, відкидають паливо з будь-яких двох протилежних секторів, а паливо з двох інших секторів перемішують способом конусу. Квартування повторюють за потреби кілька разів до отримання залишку масою 2–4 кг.

Для проб крупного вугілля з великою масою доцільно спочатку подрібнити все відібране вугілля в молотковій дробарці до розміру кусків не більше 25 мм, потім скоротити пробу до 60 кг, а вже її на іншій дробарці повністю подрібнити до 3 мм, після чого скоротити до 2–4 кг.

Для відбору лабораторної проби отриманий залишок перемішують на конус в останній раз та розрівнюють на металевій плиті тонким шаром у вигляді квадрату розміром 1×1 м. Потім цей квадрат за допомогою ділильної решітки розділяють на менші квадратики – 10×10 см. В кожен такий квадратик по черзі в шаховому порядку (спочатку через один, а потім в пропущені квадратики) занурюють один раз на всю глибину шару палива плоский совочок і таким чином з його допомогою набирають в попередньо зважені банки потрібну кількість лабораторної проби палива загальною масою не менше 500 г.

Проба повинна заповнювати банку приблизно на  $\frac{3}{4}$  її об'єму. Повну банку знову зважують разом з кришкою, пломбою, бланком посвідчення та двома етикетками. Після цього виписують посвідчення та етикетки, одну з яких наклеюють на банку, іншу разом з посвідченням вкладають до банки, яку пломбують.

При підготовці лабораторної проби коксу відібрану об'єднану пробу масою не менше 60 кг подрібнюють на щоківній дробарці (рис. 1.5) до вмісту класу менше 13 мм не менш ніж 95 % від маси проби. Якщо вміст крупнішого класу перевищує 5 % від маси проби, його подрібнюють повторно. Після цього подрібнену пробу перемішують, скорочують до маси 4–8 кг та поділяють на 4 частини. Першу частину використовують для визначення загальної вологи, другу – для приготування аналітичної проби, третю залишають як арбітражну, а четверту відкидають.

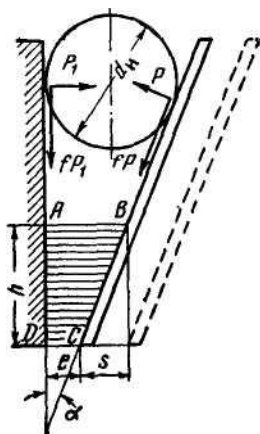


Рис. 1.5. Схема шоквої дробарки:

$d_n$  – початковий розмір кусків подрібнюваного матеріалу;  $e$  – мінімальна ширина випускної щілини;  $s$  – довжина ходу шоки;  $h$  – вишина випадаючого шару подрібненого матеріалу.

Підготовка проби коксу до випробувань значно полегшується при використанні комплексного агрегату для розділки проб коксу КАРПК.

Форми супровідних документів на лабораторну пробу. На етикетці зазначають:

- ✓ Номер проби.
- ✓ Найменування проби (марка вугілля, шихта, вид коксу, клас крупності тощо).
- ✓ Номер партії.
- ✓ Ким відвантажена партія (шахта, вуглезбагачувальна фабрика, цех, завод, тощо).
- ✓ Місце відбору проби (конвеєр, штабель тощо).
- ✓ Маса бруто (з тарою) і нетто (без тари), г.
- ✓ Дата та час відбору.
- ✓ Прізвище і підпис особи, відповідальної за відбір проби.

В посвідченні, окрім інформації, наведеної в етикетці, додатково вказують:

- ✓ Метод відбору проби з посиланням на відповідний пункт стандарту.
- ✓ Номінальний максимальний розмір проби.
- ✓ Призначення проби (для визначення вологості, технічного аналізу, пластометрії тощо).

- ✓ Погодні та інші умови, що можуть вплинути на результат випробування.

В протоколі відбирання проб, крім вищенаведеної інформації, зазначають:

- ✓ Назва та адреса замовника відбору.
- ✓ Розподіл проб для випробування, а також мінімальний період зберігання арбітражних та резервних (контрольних) проб.

### ***Контрольні запитання.***

1. Що є партією палива і навіщо з неї відбирати пробу?
2. Як визначити потрібну масу об'єднаної та точкової проб, кількість останніх, та інтервал їх відбору?
3. Конструкції та робота пробовідбірників.
4. На якому устаткуванні із об'єднаної проби готують лабораторну пробу?
5. Як із об'єднаної проби отримати лабораторну пробу?
6. Яку інформацію подають в супровідних документах на лабораторну пробу?

### **1.3 Приготування аналітичної проби палива**

*Мета роботи:* Внаслідок виконання роботи студент повинен:

- знати призначення аналітичної проби, конструкції використовуваного устаткування та прийоми роботи;
- вміти готувати аналітичну пробу палива.

*Теоретичні основи.* Для аналітичних методів дослідження (зокрема, визначення показників технічного аналізу) використовують наважки палива, які не перевищують 1–2 г. Щоб такі невеликі наважки були представницькими, необхідно тонко помолоти вугілля з отриманням так званої аналітичної проби з розміром часток не більше 0,2 мм.

*Устаткування.* 1. Дробарка (молоткова високооборотна, грибовидна, валкова – див. рис. 1.4–1.7) або барабанний млин (кульовий чи стрижневий –

див. рис. 1.8), що забезпечують подрібнення палива, без розпилювання його, до розміру часток не більше 0,2 мм.

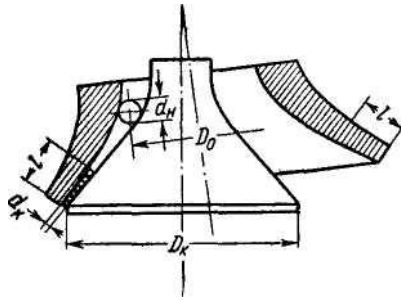


Рис. 1.6 – Схема грибовидної дробарки:

$d_n$  – початковий розмір кусків;  $d_k$  – кінцевий розмір кусків;  $D_k$  – діаметр подрібнювального конусу;  $D_0$  – діаметр кола, на якому знаходиться кусок, що надійшов у дробарку;  $l$  – довжина зони паралельності стінок конусів

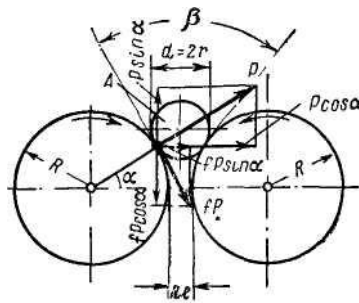


Рис. 1.7 – Схема валкової дробарки:

$R$  – радіус валку;  $P$  – зусилля на валку;  $d$  – початковий розмір кусків подрібнюваного матеріалу;  $2l$  – зазор між валками;  $\alpha$  – кути між напрямком зусилля на валку та горизонталлю;  $\beta$  – кут захвату

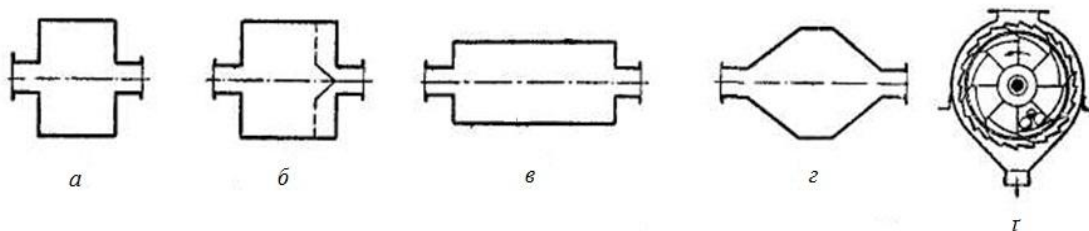


Рис. 1.8 – Типи барабаних млинів:

$a$  – короткий, з центральним вивантаженням крізь цапфу;  $б$  – короткий, з торцевим вивантаженням крізь діафрагму;  $в$  – трубний;  $г$  – циліндро-конічний;  $д$  – з периферійним вивантаженням крізь сита.

2. Лабораторні сита механічні або металеві ручні з приймальною коробкою та кришкою для просіювання подрібненого палива.

3. Порціонери-дільники механічні, які забезпечують представництво проби за її скорочення.

4. Листи (з неокиснюваного металу) довжиною 350 мм, шириною 250 мм з бортиками вишиною 40–50 мм для підсушування проб та лист розміром близько 750×750 мм з бортиками вишиною близько 50 мм (бажано з одним знімним бортиком) для квартування проб.

4. Сушильна шафа з електричним обігрівом, з отворами для природної вентиляції, зі стійкою температурою нагріву  $130\pm 5$  °С. Ртутний резервуар термометру при замірі температури шафи повинен знаходитись на рівні встановлених в шафі листів з пробами вугілля.

5. Терморегулятор для регулювання температури при електричному нагріві сушильної шафи. При електричному опаленні шафи припускається також використання реостату.

6. Ртутний термометр скляний, що забезпечує вимір потрібної температури.

7. Ваги технічні на 1 кг.

8. Банки ємністю 250–400 см<sup>3</sup> скляні з гумовими або притертими скляними пробками для зберігання аналітичних проб.

9. Банки ємністю близько 500 см<sup>3</sup> для зберігання лабораторних проб після їх скорочення.

10. Воронка для перемішування проби на конус з діаметром стічної трубки не менше 15 мм, закріплена на штативі.

11. Стаканчики вагові для відбору проб на робочу вологість.

12. Хрестовина, совок, шпатель, металевий лист.

*Хід виконання роботи.* Лабораторну пробу вугілля крупністю 0–3 мм ретельно перемішують протягом 3–5 хв шляхом струшування та обертання в різних напрямках закритої банки з лабораторною пробою. Після цього відкривають банку, пробу висипають на лист з неокиснюваного металу і відбирають наважки вугілля  $10\pm 0,1$  г для визначення робочої вологості в попередньо зважені вагові стаканчики. Точність зважування – до 0,01 г.

Із залишку лабораторної проби готують аналітичну пробу. Скорочення проби здійснюють в порціонері-дільнику або квартуванням.

В останньому випадку всю пробу висипають на металевий лист та перемішують два рази на конус. Для цього вугілля за допомогою совку насипають окремими порціями до воронки, закріпленої на штативі над вільною ділянкою листа. Для поліпшення перемішування при висипанні вугілля із совка до воронки його тонким струменем спрямовують не до центру воронки, а на її край так, щоб струмінь вугілля безперервно рухався колом воронки.

Після формування конусу вугілля розрівнюють та поділяють, як описано в попередній роботі. Залишок проби після її скорочення пересипають в банку та зберігають до завершення випробування аналітичної проби.

Пробу вугілля масою близько 500 г, висипану на лист шаром не більше 10 мм, підсушують в сушильній шафі при температурі  $130\pm 5$  °С протягом 15 хв.

Підсушену пробу подрібнюють за один раз в лабораторному млині або дробарці до повного проходження вугілля крізь сито 0,2 мм. Просіяне вугілля ретельно перемішують. Просів та перемішування можна не робити, якщо з досвіду експлуатації млина надійно встановлений час помелу, після якого проба без залишку проходить крізь сито 0,2 мм. Подрібнену менше 0,2 мм пробу скорочують до 100–125 г, після чого її пересипають до скляної банки з гумовою або притертою скляною пробкою.

Приготування аналітичної проби коксу здійснюють аналогічно пробам вугілля, але подрібнюють її до крупності менше 0,25 мм.

Коли потрібно визначити вологість повітряно-сухої проби вугілля, подрібнену пробу висипають на попередньо зважений лист і зважують, потім витримують при кімнатній температурі протягом доби і знов зважують. Витримку проби із щодобовим зважуванням проводять, доки зменшення маси за останню добу не перевищуватиме 0,2 % від маси проби.

Значно швидше до повітряно-сухого стану довести паливо штучним підсушуванням. Для цього насипану на лист шаром не більше 10 мм пробу палива витримують в сушильній шафі при температурі  $50\pm 5$  °С. Горючі сланці

та буре вугілля сушать 4–5 годин, кам'яне вугілля – 3 години та антрацити – 2–3 години. Під час підсушування кожні 30–60 хвилин пробу перемішують. При надмірному підвищенні температури паливо, контактуючи з повітрям, окислюється та змінює свої властивості.

При ручному подрібненні паливо насипають в фарфорову або металеву ступку (або на металеву плиту), подрібнюють за один раз товкачем (або котком), а потім просіюють крізь сито 0,2 мм. Залишок на ситі подрібнюють. Видалення з проби важкоподрібнюваних часток не припускається. Після ручного подрібнення проби палива слід її ретельно перемішати, тому що в першу чергу подрібнюються менш міцні часточки.

Через трудомісткість ручного подрібнення слід віддавати перевагу механізованим засобам. На багатьох підприємствах для приготування проб використовують машини лабораторні пробороздільні автоматизовані МПЛА.

*Супровідні документи* на аналітичну пробу складають, як і для лабораторної проби із додатковим зазначенням крупності проби.

*Контрольні питання.*

1. Навіщо готувати аналітичну пробу?
2. Устаткування для приготування аналітичної проби.
3. Порядок приготування аналітичної проби.

#### **1.4 Загальні правила кількісного хімічного напівмікроаналізу гравіметричним методом**

*Мета:* Внаслідок вивчення теми студент повинен знати теоретичні основи гравіметричного методу кількісного хімічного напівмікроаналізу та вміти практично виконувати зважування на аналітичних вагах.

*Теоретичні основи.* Гравіметричний метод аналізу є найстарішим з усіх методів кількісного аналізу. Незважаючи на свою трудомісткість, він і дотепер є одним з найпоширеніших, оскільки дає у багатьох випадках найточніші результати. Класична його сутність полягає у зважуванні певної кількості матеріалу («наважки»), виділенні з неї досліджуваної складової (наприклад,

переводом її в розчин та осадженням), зважуванні отриманого осаду та розрахунках по рівнянням хімічних реакцій вмісту досліджуваної складової у вихідному матеріалі. Так, при визначенні вмісту сірки наважку спалюють, з продуктів спалювання вилучують оксиди сірки, доокиснюють їх в розчині до сульфат-іонів, які осаджують барієм, а отриманий осад (після прожарювання до постійної маси) зважують. Інколи при дослідженні палив зважують не вилучену частину, а твердий залишок, що лишився (наприклад, при визначенні вологості, зольності, виходу летких речовин).

Точність гравіметричного методу напівмікроаналізу – 0,0002 г (0,2 мг). Для отримання таких результатів використовують аналітичні ваги. Це прецизійний високоточний прилад. Для забезпечення потрібної чутливості ваги проектують та виготовляють з мінімальним запасом міцності, тому при користуванні ними необхідно дотримуватися спеціальних правил, що забезпечить отримання результатів з належною точністю та збереже працездатність вагів.

При виконанні зважувань слід дотримуватися наступних правил:

1. Ніколи не навантажувати ваги зверх гранично припустимої маси (звичайно 200 г). При будь-яких сумнівах слід попередньо зважити предмет на технічних вагах, щоб встановити його придатність для зважування на аналітичних вагах.

2. Тара для зважування не повинна бути занадто великою.

3. Ніколи не ставити на шальки терезів теплі (тим більш гарячі) або дуже холодні предмети. Зважувальний предмет слід попередньо охолодити або прогріти до кімнатної температури.

4. Перед зважуванням необхідно перевірити нульову точку вагів

5. Перш ніж ставити предмет на ваги, слід оглянути, чи нема забруднень на овнішній поверхні предмету.

14. Всі результати зважувань негайно записують до лабораторного журналу. Приклади записів наведені в протоколах відповідних лабораторних робіт.

15. Якщо ваги несправні або невідрегульовані (наприклад, зміщена нульова точка), негайно повідомити про це викладачеві або інженерові кафедри.

Самостійно регулювати, а тим більше ремонтувати ваги студенти не мають права, якщо навіть впевнені в наявності у себе відповідних знань та умінь.

16. Кожен аналіз або група взаємно пов'язаних між собою аналізів мають бути проведені на одних і тих самих вагах з одними й тими ж самими важками.

*Форми запису результатів* зважування та послідовність їх обробки наведені у протоколах відповідних лабораторних робіт. Результати кількісного хімічного напівмікроаналізу гравіметричним та іншими методами отримують, як правило, на аналітичну масу палива. Перерахунок на інші стани палива здійснюють за допомогою таблиці 1.7, взятої з ISO 1170–1977 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы для пересчета результатов анализа для различных состояний топлива».

Таблиця 1.7 – Формули для перерахунку

Стан	Робочий $r$	Аналітичний $a$	Сухий $d$	Сухий знезолений $daf$	Органічна маса $o$
Робочий $r$	1	$\frac{100 - W^a}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - (W_t^r + A^r)}$	$\frac{100}{100 - (W_t^r + M^r)}$
Аналітичний $a$	$\frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$	1	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$	$\frac{100}{100 - (W^a + M^a)}$
Сухий $d$	$\frac{100 - W_t^r}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^d}$	$\frac{100}{100 - M^d}$
Сухий знезолений $daf$	$\frac{100 - (W_t^r + A^r)}{100}$	$\frac{100 - (W^a + A^a)}{100}$	$\frac{100 - A^d}{100}$	1	$\frac{100 - A^d}{100 - M^d}$
Органічна маса $o$	$\frac{100 - (W_t^r + M^r)}{100}$	$\frac{100 - (W^a + M^a)}{100}$	$\frac{100 - M^d}{100}$	$\frac{100 - M^d}{100 - A^d}$	1

Позначки:  $W_t$  – загальна вологість, %;  $A$  – зольність, %;  $M$  – вміст мінеральних речовин, %.

*Контрольні запитання.*

1. Сутність, переваги та недоліки гравіметричного методу кількісного хімічного напівмікроаналізу твердого палива.
2. Загальні правила зважування.
3. Поясніть послідовність зважування на аналітичних вагах.

### **1.5 Загальні правила кількісного хімічного напівмікроаналізу об'ємним методом**

*Мета:* Внаслідок вивчення теми студент повинен знати теоретичні основи об'ємного методу кількісного хімічного напівмікроаналізу та вміти практично виконувати титрування розчинів.

*Теоретичні основи.* Об'ємний метод аналізу також є вельми поширеним в сучасному кількісному хімічному аналізі, оскільки він набагато більш швидкий та менш трудомісткий у порівнянні з гравіметричним методом, і в той же час дає цілком прийнятну точність. Заснований він на законі еквівалентів, згідно з яким речовини реагують між собою в кількостях, пропорційних їх еквівалентам.

Хімічний еквівалент – маса речовини, яка взаємодіє з 1 г водню або 8 г кисню, або заміщує вказані кількості цих елементів в сполуках, або, нарешті, взаємодіє або заміщує в сполуках один еквівалент будь-якої іншої речовини. Еквівалент ( $E$ ) головних класів неорганічних речовин можна розрахувати за наступними формулами:

$$E = \frac{M}{n}, \quad (1.7)$$

де  $M$  – молекулярна маса складної речовини або атомна маса елемента для простої речовини;

$n$  – для простої речовини валентність елемента; для складних речовин: в окисно-відновних реакціях – кількість електронів, прийнятих окиснювачем, або

відданих відновником; в реакціях обміну для кислот – кількість реакційноздатних атомів водню в молекулі (основність кислоти), для лугів – кількість реакційноздатних гідроксильних груп –ОН в молекулі (кислотність лугу);

для солей та оксидів в реакціях обміну:

$$E = \frac{M}{n \cdot m}, \quad (1.8)$$

$n$  – для солей – кількість атомів металу в молекулі, для оксидів – кількість в молекулі атомів оксидоутворюючого елементу;

$m$  – для солей – кількість в молекулі угруповань кислотного залишку, для оксидів – кількість атомів кисню в молекулі.

Для органічних речовин (окрім кислот, солей та лугів в реакціях обміну) еквівалент найчастіше визначають безпосередньо за його визначенням як масу речовини, що взаємодіє або заміщує в сполуках один еквівалент будь-якої іншої речовини.

Використання закону еквівалентів значно спрощує розрахунки за хімічними реакціями. Зокрема, з цього закону витікає наступна проста формула:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2, \quad (1.9)$$

де  $N_1$  та  $N_2$  – нормальні концентрації двох реагуючих розчинів (кількість молів еквівалентів в 1 дм<sup>3</sup> розчину);

$V_1$  та  $V_2$  – об'єми розчинів, що вступили у взаємодію згідно із стехіометричним співвідношенням за рівнянням реакції.

Ще більш спрощуються розрахунки із використанням поняття про титр ( $T$ ) – масу речовини, яка міститься в 1 см<sup>3</sup> розчину:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000}. \quad (1.10)$$

При цьому маса речовини ( $m_p$ ) в розчині, що прореагував:

$$m_p = T \cdot V. \quad (1.11)$$

Використовують також титр за речовиною, що визначається ( $T_e$ ) – масу речовини, яка визначається в розчині з невідомою концентрацією та реагує при цьому з 1 см<sup>3</sup> робочого розчину з відомою концентрацією:

$$T_e = \frac{N \cdot E_e}{1000}, \quad (1.12)$$

де  $N$  – відома нормальна концентрація робочого розчину;

$E_e$  – еквівалент речовини, яка визначається в розчині з невідомою концентрацією.

Тоді маса речовини ( $m_e$ ), яка визначається в розчині з невідомою концентрацією та вступила в реакцію, становить:

$$m_e = T_e \cdot V, \quad (1.13)$$

де  $V$  – об'єм робочого розчину з відомою концентрацією, який вступив в реакцію.

Згідно з цим за об'ємним методом досліджувану складову частину речовини переводять в розчин, концентрація якого невідома, розводять його дистильованою водою до зручного об'єму, відбирають для аналізу певну частину розчину та проводять його реакцію із робочим розчином з відомою концентрацією. Момент, коли прореагувала вся речовина, яка визначається (точка еквівалентності), встановлюють за зміною забарвлення реакційної

суміші (найчастіше в присутності спеціальних речовин – індикаторів) або певної фізичної характеристики (наприклад, електропровідності або потенціалу). Вимірюють кількість робочого розчину, що прореагувала, і за законом еквівалентів розраховують невідому концентрацію речовини, яку визначають.

Інколи встановити точку еквівалентності реакції складно, наприклад, через відсутність індикатору з потрібними властивостями. В цьому випадку користуються одним з двох допоміжних методів:

– титрування речовини, утвореної внаслідок реакції з речовиною, яку визначають;

– зворотне титрування (титрування залишку). До розчину речовини, яку визначають, додають надлишок робочої речовини, який потім відтитровують іншою робочою речовиною.

*Виконання аналізу.* 1. Ретельно вимити бюретку, призначену для робочого розчину. В чистій бюретці вода стікає стінками, не залишаючи на ній крапель.

2. Перевірити надійність нижнього затвору бюретки.

3. Ополоснути бюретку 2–3 рази невеликою кількістю робочого розчину.

4. Заповнити бюретку робочим розчином трохи вище нульової позначки і за допомогою нижнього затвору, зливаючи надлишок розчину в допоміжну колбу, видалити повітря із затвору та обережно встановити рівень нижнього краю меніску робочого розчину на нульову позначку.

5. Піпеткою набрати в реакційну конічну колбу точно виміряний об'єм розчину з невідомою концентрацією речовини, яку визначають. За потреби додати туди ж 1–2 краплини індикатору.

6. Поступово додавати в реакційну колбу робочий розчин зі швидкістю не більше 3–4 крапель на секунду, постійно обережно струшуючи реакційну колбу.

7. При зміні забарвлення або іншої характеристики реакційного розчину, що свідчить про досягнення точки еквівалентності, припинити додавання робочого розчину.

8. Титрування бажано завершити в середній частині шкали бюретки (об'єм витраченого розчину повинен становити 10–20 см<sup>3</sup> для бюретки об'ємом 25 см<sup>3</sup> та 20–30 см<sup>3</sup> для бюретки об'ємом 50 см<sup>3</sup>), що дозволяє зменшити випадкові похибки визначення. В будь-якому разі титрування слід завершувати в межах об'єму однієї бюретки. Якщо це не вдалося, слід перевірити умови виконання аналізу та повторити його, відповідними чином за погодженням з викладачем змінивши умови (взяти бюретку більшого об'єму або приготувати робочий розчин з більшою концентрацією).

9. Визначити обсяг витраченого робочого розчину за нижнім краєм меніску рідини в бюретці. Для цього око повинно знаходитись на рівні нижнього краю меніску. Найліпше визначення проводити на білому фоні, тому доцільно за бюреткою розмістити аркуш білого паперу. Слід пам'ятати, що позначки бюретки зростають згори донизу. За позначками на бюретці зчитують показники з точністю до 0,1 см<sup>3</sup>, між позначками уважно визначають обсяг з точністю до 0,01 см<sup>3</sup>. Після цього дають оку відпочити та повторюють зчитування показників. Якщо отриманий результат відзначається від попереднього менше ніж на 0,1 см<sup>3</sup>, розраховують середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. В сумнівних випадках роблять третє зчитування. Якщо всі три результати однорідні (за необхідності це можна перевірити методами математичної статистики), за ними розраховують середнє значення об'єму. В протилежному випадку слід відкинути один з трьох результатів (той, що найбільше відхиляється від двох інших) як недостовірний, і розраховувати середнє значення за двома результатами, що залишилися. Якщо отримані результати непридатні для подальшого використання, слід ретельно перевірити стан всього експериментального устаткування, хід визначення, усунути виявлені причини отримання незадовільних результатів та повторити аналіз.

10. Для збереження робочої бюретки в чистоті її не можна залишати порожньою, а слід долити робочим розчином (у крайньому випадку – дистильованою водою) та закрити зверху пробкою або ковпачком.

11. Прибрати робоче місце та здати його викладачеві або інженеру кафедри.

*Форми запису результатів* титрування та послідовність їх обробки наведені у протоколах відповідних лабораторних робіт.

*Контрольні запитання.*

1. Сутність об'ємного методу аналізу, його переваги та недоліки.
2. Хімічний еквівалент речовини та методи його розрахунку.
3. Закон еквівалентів та його застосування в аналітичних розрахунках.
4. Розрахунки із застосуванням титру робочого розчину та титру за речовиною, яка визначається.
5. Порядок проведення титрування.

*Література.*

1. Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств (ПТЕ–2017). – Харків: ДП «Гипрококс», 2018. – 309 с.
2. НАПБ 01.039–2001. Правила пожежної безпеки для коксохімічних виробництв. – Харків: Гипрококс, 2001. – 148 с.
3. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников – К.: Вища школа, 1985. – 247 с.
4. ДСТУ ISO 13909–1:2006. Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 1. Загальний вступ. – К.: УкрНДНЦ, 2007. – 12 с.
5. ДСТУ 2401-94. Кокс кам'яновугільний і пековий. Терміни та визначення (зі зміною № 1). – Київ : ДП УкрНДНЦ, 2019. – 37 с.
6. ДСТУ ISO 13909–2:2005. Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 2. Вугілля. Відбирання проб з рухомих потоків. – К.: УкрНДНЦ, 2006. – 32 с.

7. ДСТУ 4096–2002. Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторного випробування. – К.: УкрНДНЦ, 2003. – 8 с.

8. ДСТУ ISO 14180:2003. Паливо тверде мінеральне. Настанова щодо відбирання проб з вугільних пластів. – К.: УкрНДНЦ, 2004. – 20 с.

9. ДСТУ 7609:2014 Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 5. Кокс. Відбір проб з рухомих потоків (ISO 13909–5:2001, MOD). – К.: ДП УкрНДНЦ, 2015. – 34 с.

10. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман – М.: Metallurgiya, 1968. – 472 с.

11. Клещев М.Ф. Аналітична хімія, титриметричний аналіз / М.Ф. Клещев, Т.Д. Костиркіна, М.П. Левшин, С.І. Самійленко – Харків: НТУ ХП, 2004. – 129 с.

12. ISO 1170–1977 Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы для пересчета результатов анализа для различных состояний топлива. – Минск: МГССМС, 2003. – 16 с.

## РОЗДІЛ 2

### ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ І КОКСУ

#### 2.1 Значення показників технічного аналізу

Технічний аналіз викопного вугілля і коксу включає визначення в них вологості  $W$ , зольності  $A$ , виходу летких речовин  $V$  і характеру твердого нелеткого залишку, а також загального вмісту сірки  $S$ . Результати технічного аналізу вугілля і коксу характеризують практичну цінність палива технологічної сировини. Показники технічного аналізу вугілля в більшості випадків закономірно пов'язані з його хімічною природою і складом, що має також певне теоретичне значення. Ці ж показники коксу залежать від як від властивостей сировини, так і умов її переробки.

Вологість і зольність вугілля, які визначаються при технічному аналізі, показують, наприклад, скільки баласту міститься в паливі. Кількість аналітичної вологи закономірно пов'язана з природою, петрографічним складом і ступенем метаморфізму вугілля.

Щодо виходу летких речовин слід відзначити, що в хімії вугілля навряд чи можна назвати інший показник, якому надавалося б таке велике значення для вирішення найважливіших теоретичних і практичних питань.

Вихід летких речовин передбачено як один з основних параметрів в багатьох класифікаціях вугілля, зокрема в ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація». Вихід летких речовин є найважливішим структурним показником, причому кількість летких речовин вказує на кількість термічно нестійких атомних груп в тих або інших петрографічних складових вугілля. Встановлено залежність між виходом летких речовин, елементним складом і теплотою згоряння вугілля Донбасу, розроблено емпіричні формули, що зв'язують вихід смоли і сирого бензолу при коксуванні вугілля з виходом летких речовин, виявлено закономірний зв'язок між виходом летких речовин з вугілля і схильністю останніх до окислення. Слід мати на увазі, що деяка умовність показників, що одержуються при технічному аналізі вугілля, вимагає

суворого дотримання сталості умов визначення і уніфікації методів дослідження. Навіть невеликі відхилення в методиках аналізу істотно впливають на отримувані результати. Тому методи технічного аналізу стандартизовані, що дає можливість одержувати в різних лабораторіях відтворювані результати.

## 2.2 Визначення вологи вугілля і коксу

Задля зручності визначення вологи у вугіллі і відповідно до прийнятих на практиці методів аналізу вологу вугілля розділяють на вологу зовнішню і вологу повітряно-сухого палива.

*Волога зовнішня ( $W_{ex}$ )* – частина загальної вологи, яка видаляється при висушуванні вугілля до повітряно-сухого стану.

*Волога повітряно-сухого вугілля ( $W_h$ )* – частина загальної вологи, котра залишається у ньому після висушування до повітряно-сухого стану.

*Волога загальна ( $W_t$ ) (загальна робоча волога ( $W^r_t$ ))* – загальний вміст зовнішньої вологи та вологи повітряно-сухого стану.

*Волога аналітичної проби ( $W^a$ )* – вміст вологи в пробі крупністю зерен менш 0,2 мм.

У табл. 2.1 наведені дані вмісту аналітичної вологи у вугіллі Донецького басейну.

Таблиця 2.1 – Аналітична волога кам'яного вугілля Донбасу різного ступеня зрілості

Марка	$W^a$ , %
Д	<9,0
Г	<5,0
Ж	<3,5
К	<2,5
ПС	<1,5
П	<1,0
А	<1,5

У одному й тому ж вугіллі найбільшою вологістю характеризується вітриніт, найменшою - інертиніт, а ліптиніт займає проміжне положення,

наближаючись до інертиніту. Зі збільшенням зрілості кам'яного вугілля вологість інертиніту і ліптиніту трохи зменшується. Вологість вітриніту від малометаморфізованого вугілля до вугілля середньої стадії метаморфізму (марка Ж) значно зменшується, а потім (до вугілля марки П включно) змінюється незначно. Вміст вологи в подрібненому вугіллі залежить від природи палива і ступеня його подрібнення, а також від температури і відносної вологості повітря у приміщенні лабораторії. Для отримання відтворюваних величин вологості умови доведення вугілля до рівноважного стану уніфіковані і введені поняття «гігроскопічна волога вугілля» ( $W^H$ ) та «максимальна вологоємність» ( $W_{max}$ ).

*Гігроскопічна волога вугілля* - волога аналітичної проби, що знаходиться в рівноважному стані з повітрям, відносна вологість якого складає  $(60 \pm 2)$  % при температурі  $(20 \pm 5)$  °C.

*Максимальна вологоємність* - вологість вугілля, що знаходиться в рівноважному стані з повітрям, насиченим водяною парою. Через складність роботи за таких умов визначення проводять при відносній вологості 96 %.

Максимальна вологоємність пов'язана зі ступенем вуглефікації, тому її використовують при класифікації вугілля для перерахунку теплоти згорання проби на вологий беззольний стан і таким чином розрізняють буре та кам'яне вугілля.

Кількість вологи у вугіллі має велике практичне значення. Так, підвищена вологість вугілля сприяє сорбції ним кисню і прискоренню протікання процесів окислення при зберіганні на повітрі, що погіршує якість вугілля, а іноді і приводить до його samozapalювання. Волога у вугіллі є баластом, що здорожує його транспортування. Наявність значних кількостей вологи у вугіллі погіршує його сипкість, ускладнює роботу грохотів при класифікації за крупністю і є причиною змерзання при транспортуванні вугілля у вагонах в зимовий час (при вологості вище 4–6 %). Збільшення вологості вугільної шихти вище 8 % вимагає збільшення витрати тепла при коксуванні до 50 кДж/кг на кожен відсоток вологи. Збільшення (зменшення) вологості шихти проти оптимальної

на 1 % призводить до необхідності збільшення (зменшення) періоду коксування на 20 хв або потребує відповідного коригування температур в опалювальних вертикалах.

### **Визначення вологи аналітичної проби вугілля**

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Шафи сушильні електричні з терморегулятором, що забезпечують стійку температуру нагріву від 105 °С до 110 °С, з отворами для природної вентиляції або установкою для обміну повітря або азоту.

2. Термометр ртутний на 120 °С з ціною поділки шкали 1 °С.

3. Бюкси скляні або алюмінієві з кришками для визначення вологи в лабораторній або аналітичній пробі. Діаметри бюкс повинні бути такими, щоб на 1 см<sup>2</sup> поверхні дна бюкси доводилося не більше 0,15 г палива для аналітичної проби масою близько 1 г або 0,30 г лабораторної проби крупністю менше 3 мм.

4. Листи з металу, що не окислюється, для підсушування проб.

5. Ексикатори, наповнені свіжопросушеним силікагелем або іншими висушувачами речовинами.

Суть методу полягає у висушуванні наважки аналітичної проби палива в сушильній шафі при температурі 105–110 °С і обчисленні масової частки вологи по втраті в масі.

З аналітичної проби палива в зважену бюксу відбирають близько 1 г палива. Відкрити бюксу з наважкою палива поміщають в сушильну шафу, заздалегідь нагріту до температури 105–110 °С, і при цій температурі сушать не менше:

30 хв - кам'яне вугілля, антрацит і горючі сланці;

60 хв - буре вугілля і лігніти.

Після закінчення сушки бюкси виймають з сушильної шафи, закривають кришками і охолоджують 2–3 хв на металевій підставці, потім в ексикаторі до кімнатної температури, після чого зважують. Проводять контрольні сушки

протягом 30 хв кожна до тих пір, поки розбіжність між двома зважуваннями буде не більше 0,001 г. За результат приймають найнижчу масу.

### Обробка результатів

Масову частку аналітичної вологи ( $W^a$ ) у відсотках розраховують за формулою:

$$W = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (2.1)$$

де  $m_1$  – втрата маси при сушці наважки, г;

$m$  – маса наважки проби палива, г.

Результати обчислюють з точністю до 0,1 %.

Максимально допустима розбіжність результатів двох паралельних визначень в одній лабораторії не повинна перевищувати 0,2 % абс. при вологості до 10 % та 2 % (відн.) при більшій вологості.

### Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення вологи аналітичної проби вугілля.

Об'єкт дослідження:

Таблиця 2.2 – Визначення вологи аналітичної проби вугілля.

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожньої бюкси, г	13,4803	14,1270
Маса бюкси з вугіллям, г	14,4802	15,1268
Наважка, г	14,4802-13,4803=0,9999	15,1268-14,1270=0,9998
Маса бюкси після сушки, г	14,4673	15,1130
Втрата маси після висушування, г	14,4802-14,4673=0,0129	15,1268-15,1138=0,0130
Волога аналітичної проби, $W^a$ , %	$\frac{0,0129}{0,9999} \cdot 100 = 1,29$	$\frac{0,0130}{0,9998} \cdot 100 = 1,30$
Середнє значення, $W^a$ , %	$\frac{1,29+1,30}{2} = 1,30$	

Відповідь: Волога аналітичної проби вугілля ( $W^a$ ) становить 1,3 %.

## **Визначення загальної вологи**

Волога у вугіллі не є абсолютною величиною, і тому умови її визначення повинні бути стандартизовані. Одержувані результати мають бути відтворювані в межах допустимих розбіжностей.

Визначення загальної вологи може проводитися як сума зовнішньої ( $W_{ex}$ ) вологи і вологи повітряно-сухого ( $W_h$ ) палива (двоступінчатий спосіб).

Сутність методу визначення зовнішньої вологи полягає у висушуванні проби при кімнатній температурі або в сушильній шафі з температурою не більше 40 °С для бурого вугілля і не більше 50 °С для кам'яного вугілля та горючих сланців і розрахунку масової частки вологи за втратою маси. Максимальний розмір часток вугілля у пробі для визначення зовнішньої вологи не повинен перевищувати 20 мм. Маса проби в кілограмах повинна бути не менше 0,1 максимального розміру часток в міліметрах, але не менше 0,5 кг.

Вологу повітряно-сухого палива визначають з лабораторної проби (крупністю більш 3 мм і масою не менш 500 г) після визначення зовнішньої вологи сушкою при температурі від 105 °С до 110 °С або методом дистиляції.

З лабораторної проби відбирають в бюкси наважку масою близько 10 г. Відкриті бюкси поміщають в сушильну шафу, заздалегідь нагріту до температури від 105 °С до 110 °С і витримують при цій температурі не менш:

- 60 хв - кам'яне вугілля і горючі сланці;
- 90 хв - буре вугілля і лігніти;
- 120 хв - антрацит.

Безпосередньо загальну вологу визначають наступним стандартизованим методом за ДСТУ ISO 589:2015 «Паливо тверде мінеральне. Методи визначення вологи».

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Лабораторний посуд.
2. Сушильна шафа з терморегулятором, здатна підтримувати температуру 105–110 °С, із кратністю повітрообміну 3–5 разів за годину або природною вентиляцією.

3. Листи з корозійностійкого жароміцного матеріалу з розмірами, що дають можливість розміщувати загальну пробу в співвідношенні приблизно 1 г проби на 1 см<sup>2</sup> поверхні.

4. Бюкси скляні або алюмінієві з кришками для визначення вологи в пробі з розмірами зерен менше 3 мм.

5. Діаметр бюкс повинен бути таким, щоб на 1 см<sup>2</sup> поверхні дна припадало не більше 0,30 г вугілля для 10 г лабораторної проби крупністю менш 3 мм.

6. Аналітичні ваги.

*Проведення випробування.*

Пробу і контейнер зважують з точністю до 0,1 % (при крупності зерен менше 3 мм). Зважують сухий порожній лист, щільно розміщують пробу, приблизно 1 г вугілля на 1 см<sup>2</sup> поверхні. Контейнер з залишками вологої проби висушують, потім переносять залишки проби на лист і зважують сухий контейнер. Лист з пробкою поміщають в сушильну шафу, нагріту до температури 105–110 °С. Нагрівають лист з пробкою вугілля до постійної маси, зважуючи в гарячому стані для запобігання адсорбції вологи під час охолодження. Необхідний час становить 3–6 годин залежно від розміру частинок вугілля.

*Обробка результатів.*

Масову частку загальної вологи ( $W_t$ ) у відсотках обчислюють за формулами:

а) при сушці на листі:

$$W = \frac{(m_1 - m_4) - (m_3 - m_2)}{(m_1 - m_4)} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де  $m_1$  - маса контейнера з пробкою, г;

$m_2$  - маса порожнього листа, г;

$m_3$  - маса листа з пробкою після нагрівання, г;

$m_4$  - маса сухого порожнього листа, г.

б) при сушці в бюксі:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \cdot 100, \quad (2.3)$$

де  $m_1$  – маса бюкси з наважкою, г;

$m_2$  – маса бюкси з пробою після нагрівання, г;

$m_3$  – маса порожньої бюкси, г.

в) при визначенні загальної вологи як суми зовнішньої вологи і вологи повітряно-сухого палива:

$$W_t = W_{ex} + W_h \cdot \frac{100 - W_{ex}}{100}, \quad (2.4)$$

де  $W_{ex}$  – масова частка зовнішньої вологи у паливі, %;

$W_h$  – масова частка вологи повітряно-сухого палива, %.

Для цілей класифікації перерахунок масової частки загальної вологи бурого вугілля в робочому стані на знезолений стан ( $W_t^{af}$ ) ведеться за формулою:

$$W_t^{af} = \frac{100W_t^r}{100A^r}, \quad (2.5)$$

де  $A^r$  – зольність на робочий стан, %;

$W_t^r$  – масова частка загальної вологи на робочий стан, %.

Результат записують з точністю до 0,1 %.

*Збіжність.*

Розбіжність результатів двох визначень, проведених в різний час в одній лабораторії одним лаборантом із застосуванням однієї апаратури на представницьких наважках, узятих від однієї об'єднаної проби, не повинно

перевищувати 0,5 % (абс.) при вологості менше 10 % та 1/20 від середнього результату за більшої вологості.

Результат записують з точністю до 0,1 %.

*Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення загальної вологи проби вугілля.

Об'єкт дослідження:

Таблиця 2.3 – Визначення загальної вологи проби вугілля.

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожньої бюкси, г	25,4011	27,3012
Маса бюкси з вугіллям, г	35,4123	37,3182
Наважка, г	$35,4123 - 25,4011 = 10,0112$	$37,3182 - 27,3012 = 10,0170$
Маса бюкси після сушки, г	34,8323	36,7282
Втрата маси після висушування, г	$35,4123 - 34,8323 = 0,5800$	$37,3182 - 36,7282 = 0,5900$
Загальна волога проби, $W_b$ , %	$\frac{0,58}{10,0112} \cdot 100 = 5,79$	$\frac{0,59}{10,0170} \cdot 100 = 5,89$
Середнє значення, $W_b$ , %	$\frac{5,79 + 5,89}{2} = 5,84$	

Відповідь: Загальна волога ( $W_b$ ) становить 5,8 %.

### **Метод визначення загальної вологи коксу.**

Метод можна застосовувати для визначення вологи в доменному, ливарному коксі та інших продуктах високотемпературної карбонізації вугілля.

Наважку коксу висушують у повітряному середовищі за температури від 120 °С до 200 °С і витримують за цієї температури до постійної маси. Вологу у відсотках обчислюють із втрати маси наважки коксу.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Сушильна шафа, що забезпечує досить стійку і рівномірну температуру нагрівання від 120 °С до 200 °С, у якій обмін повітря за дотримання умов випробування відбувається з достатньою швидкістю, або з природною вентиляцією.

2. Листи із корозійностійкого матеріалу типу неіржавіючої сталі, лудженої сталі або алюмінію площею приблизно 0,1 м<sup>2</sup> і глибиною 25 мм.

3. Технічні ваги.

*Проведення випробування.*

Відібрану і підготовлену пробу для визначення загальної вологи потрібно зберігати в герметично закритому повітронепроникному контейнері. Всю пробу подрібнюють до номінального верхнього розміру 13 мм у шоківій дробарці. Лабораторну пробу отримують діленням подрібненого продукту.

Дуже важливо вжити заходів для запобігання втратам вологи під час цих операцій через зайве вентилявання або через втрати проби у вигляді пилу.

Зважують два чистих сухих порожніх листа на технічних вагах. На кожен з них насипають приблизно 0,5 кг лабораторної проби коксу, розрівнюють поверхню і знову зважують із точністю до 1 г. Листи із пробами встановлюють у попередньо нагріту до температури 120–200 °С сушильну шафу. Після закінчення періоду сушіння<sup>1</sup> виймають листи із сухими пробами з шафи. Зважують лист відразу, для запобігання поглинання вологи пробою в процесі охолодження. У разі виникнення сумнівів щодо закінчення сушіння, знову нагрівають листи і зважують так доти, поки зміна маси не буде перевищувати 0,1 % (відн.) від останнього зважування.

*Обробка результатів.*

Загальну вологу  $M_T$  в аналізованому коксі у відсотках за масою обчислюють за формулою:

$$M_T = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_2)}{(m_1 - m_2)} \cdot 100, \quad (2.6)$$

де  $m_1$  – маса листа з лабораторною пробою, г;

$m_2$  – маса сухого порожнього листа, г;

$m_3$  – маса листа з пробою після нагрівання, г.

---

<sup>1</sup> Час, необхідний для висушення проби до постійної маси, зазвичай становить 45, 100 і 180 хв за температури 200, 150 і 105 °С відповідно.

Приймають остаточний результат як середнє арифметичне двох визначень із точністю до 0,1 %.

### *Збіжність.*

Результати повторного визначення (проведеного протягом короткого періоду часу, але не одночасно) в одній і тій самій лабораторії, тим самим лаборантом, на тому самому устаткуванні, на двох представницьких частинах однієї і тієї ж самої проби, не повинні перевищувати 0,5 % (абс.).

### *Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення загальної вологи коксу.

Об'єкт дослідження:

Таблиця 2.4 – Визначення загальної вологи коксу

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожнього листа, г	124,5	123,5
Маса листа з коксом, г	624,5	623,5
Наважка, г	624,5-124,5=500,0	623,5-123,5=500,0
Маса листа після сушки, г	614,2	613,3
Втрата маси після висушування, г	624,5-614,2=10,3	623,5-613,3=10,2
Загальна волога, $W_t^r$ , %	$\frac{10,3}{500,0} \cdot 100 = 2,06$	$\frac{10,2}{500,0} \cdot 100 = 2,04$
Середнє значення, $W_t^r$ , %	$\frac{2,06 + 2,04}{2} = 2,05$	

Відповідь: Загальна волога коксу ( $W_t^r$ ) становить 2,1 %.

### **Визначення вологи в аналітичній пробі коксу.**

Внаслідок гігроскопічності коксу його вологість змінюється залежно від вологості повітря. Тому вміст вологи в аналітичній пробі слід визначати при зважуванні проб, призначених для визначення інших аналітичних показників, наприклад, виходу летких речовин, теплоти згоряння, вмісту вуглецю і водню. Якщо всі проби, взяті для аналізу, зважені в один день і приблизно в один час і якщо аналізи проводитимуться безпосередньо після їх зважування, вважається достатнім одне визначення вмісту аналітичної вологи.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Осушувач свіжий або свіжореґенований, переважно з індикаторними властивостями. Відповідними осушувачами є активований оксид алюмінію, силікагель, безводний сульфат кальцію, пентоксид фосфору або перхлорат магнію.

2. Аналітичні ваги.

3. Сушильна шафа, що підтримує температуру від 190 °С до 210 °С, в якій за годину обмін повітря складає від 3 до 8 об'ємів.

4. Бюкси з притертою кришкою, місткість яких повинна забезпечити заповнення шаром коксу 0,15 г/см<sup>2</sup>.

5. Ексикатор, що містить металеву, бажано алюмінієву, вставку і відповідний осушувач.

*Проведення визначення.*

Кокс, що піддається випробуванню, має проходити крізь сито з розміром отворів 0,2 мм.

Зважують чисту суху бюксу. Додають 1–2 г проби коксу і зважують повторно. Нагрівають бюксу з пробєю в шафі при температурі від 190 °С до 210 °С до постійної маси. При заповненні бюкси до 0,15 г/см<sup>2</sup> звичайно досить нагрівання протягом 4 годин, а при заповненні бюкси до 0,25 г/см<sup>2</sup> буде потрібно нагрівання протягом 6 годин. Бюксу охолоджують на металевій підставці протягом 10 хв, переносять в ексикатор і ще раз зважують через 10 хв. Маса вважається постійною, якщо при подальшому нагріванні протягом 10 хв зміна її не перевищує 1 мг.

*Обробка результатів.*

Вміст вологи в аналітичній пробі коксу ( $W^a$ ) у відсотках обчислюють за формулою:

$$W^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (2.7)$$

де  $m_1$  - маса порожньої бюкси з кришкою, г;

$m_2$  - маса бюкси з кришкою і коксом до нагрівання, г;

$m_3$  - маса бюкси з кришкою і коксом після нагрівання, г;

Результат (бажано середній результат двох визначень) записують з точністю до 0,1 %.

#### *Збіжність.*

Розбіжність між результатами двох визначень, виконаних в одній лабораторії одним і тим же лаборантом із застосуванням одного і того ж устаткування на представницьких пробах, зважених одночасно і узятих з однієї і тієї ж аналітичної проби, не повинна перевищувати 0,2 % (абс.).

#### *Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення вологи в аналітичній пробі коксу.

Об'єкт дослідження:

Таблиця 2.5 – Визначення вологи в аналітичній пробі коксу

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожньої бюкси, г	12,2890	13,8670
Маса бюкси з коксом, г	14,2890	15,8670
Наважка, г	$14,2890 - 12,2890 = 2,0000$	$15,8670 - 13,8670 = 2,0000$
Маса бюкси після сушки, г	14,2850	15,8632
Втрата маси після висушування, г	$14,2890 - 14,2850 = 0,0040$	$15,8670 - 15,8632 = 0,0038$
Волога в аналітичній пробі, $W^a$ , %	$\frac{0,0040}{2,0000} \cdot 100 = 0,20$	$\frac{0,0038}{2,0000} \cdot 100 = 0,19$
Середнє значення $W^a$ , %	$\frac{0,20 + 0,19}{2} = 0,20$	

Відповідь: Волога в аналітичній пробі коксу ( $W^a$ ) дорівнює 0,2 %.

#### *Контрольні запитання:*

1. У чому полягає різниця між наступними показниками: «волога зовнішня», «волога повітряно-сухого стану», «волога загальна», «волога аналітичної проби»?
2. Як змінюється волога аналітичної проби зі ступенем метаморфізму?
3. Як відрізняється волога аналітичної проби в межах петрографічних компонентів вугілля?

4. Що таке «максимальна вологоємність». Для чого вона використовується?

5. Назвіть негативні наслідки підвищення вологи вугілля, що йде на коксування.

6. У чому полягає різниця при визначенні вологи зовнішньої, повітряно-сухого стану, загальної та аналітичної проби вугілля?

### 2.3 Визначення зольності

Тверде паливо всіх видів містить мінеральні речовини, які складають його мінеральну масу. За походженням мінеральні речовини вугілля можна розділити на внутрішні, які були накопичені в процесі утворення пластів вугілля, і зовнішні, тобто такі, що потрапили в паливо при його видобутку з навколишніх порід (крівлі, ґрунту, прошарків пластів).

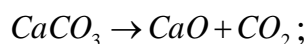
Зола - неорганічний залишок після повного згоряння вугілля. Маса золи, що утворюється, віднесена до маси палива, або зольність, залежить від вмісту і складу мінеральної маси вугілля, а також від умов його спалювання. Необхідно враховувати, що:

- в процесі спалювання вугілля склад мінеральної маси значно змінюється, тому маса і склад золи ніколи не дорівнює масі і складу мінеральних речовин вугілля;

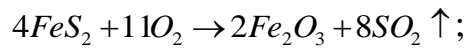
- серед реакцій, що протікають в мінеральній масі при озоленні вугілля, переважають реакції розкладання, тому зольність вугілля завжди виходить дещо менше, ніж вміст мінеральної маси.

Основні перетворення мінеральних компонентів вугілля зводяться до наступного:

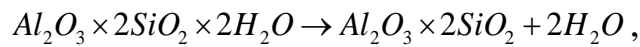
карбонати розкладаються з виділенням вуглекислого газу, а в золі залишається оксид кальцію:



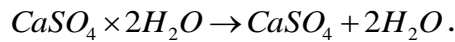
пірит окислюється, утворюючи леткий сірчистий ангідрид і оксид заліза (III), що залишається в золі:



глинисті речовини, силікати і гіпс втрачають свою кристалізаційну вологу, наприклад:

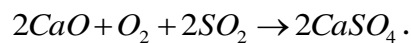
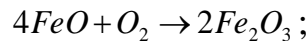


або



Деякі мінеральні речовини в умовах озолення вугілля можуть частково випаровуватися, наприклад хлориди лужних металів, оксид цинку тощо.

Разом з перетвореннями мінеральних речовин вугілля, що протікають із зменшенням маси, в процесі спалювання вугілля відбуваються також реакції, що викликають збільшення маси мінеральних складових, наприклад:



За допомогою хімічного аналізу золи вугілля можливо приблизно розрахувати кількість мінеральних речовин, що містяться у вугіллі, за різними емпіричними формулами:

за формулою В.С. Крима

$$M = 1,1 \cdot A + 0,55 \cdot S_p + 0,87 \cdot (CO_2)_{карб} - 0,1 \cdot Fe_2O_3 + 2,75 \cdot S_A + 2,325 \cdot S_{SO_4}, \quad (2.8)$$

де  $M$  – вміст мінеральних речовин вугілля, %;  $A$  – зольність вугілля, %;  $S_p$  – вміст піритної сірки у вугіллі, %;  $(CO_2)_{карб}$  – вміст у вугіллі карбонатного вуглецю (IV), %;  $Fe_2O_3$  – вміст оксиду заліза (III) у золі вугілля, %;  $S_A$  – вміст сірки в золі вугілля, %;  $S_{SO_4}$  – вміст сульфатної сірки у вугіллі, %.

При малому вмісті у вугіллі карбонатів, сульфатної сірки і оксиду заліза (III) для розрахунку загального змісту мінеральних речовин у вугіллі можна користуватися наступною спрощеною формулою:

$$M = 1,1 \cdot A + 0,5 \cdot S_p; \quad (2.9)$$

за формулою Парра

$$M = 1,08A + 0,55S_t, \quad (2.10)$$

де  $S_t$  – загальний вміст сірки в дослідженому вугіллі, %.

Сутність методу полягає в спалюванні проби палива в муфельній печі, що нагрівається з певною швидкістю до температури  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  і витримуванні її при цій температурі до постійної маси. Зольність у відсотках розраховують по масі залишку після спалювання.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Аналітичні ваги.

2. Муфельна піч будь-якого типу з максимальною температурою нагріву  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , що забезпечує постійні температуру і швидкість нагріву відповідно до вимог методики.

3. Тиглі, човники для спалювання з кварцу, фарфору або платини, завглибшки від 8 мм до 15 мм. Розмір тигля або човника повинен бути таким, щоб на  $1\text{ см}^2$  поверхні маса проби палива не перевищувала 0,15 г для вугілля або 0,10 г для коксу.

4. Ізоляційна пластина з кварцу завтовшки 6 мм або аналогічне пристосування, розмір якого дозволяє легко вводити його в муфельну піч.

5. Ексикатор.

*Проведення випробування.*

Для визначення зольності вугілля або коксу використовують аналітичну пробу, подрібнену до розміру частинок, що проходять крізь сито з розміром чарунок 200 мкм (0,2 мм).

Перед початком визначення аналітичну пробу ретельно перемішують протягом 1 хв, переважно механічним способом.

Тигель або човник зважують, рівномірно розподіляють 1–2 г проби і знову зважують.

При визначенні зольності кам'яного вугілля і антрацитів тигель або човник поміщають в муфельну піч при кімнатній температурі. Протягом 60 хв підвищують температуру до 500 °С і підтримують цю температуру протягом 30 хв. Продовжують нагрів до (815±10) °С в тій же печі і витримують при цій температурі не менше 60 хв.

При визначенні зольності коксу і термоантрацитів тигель або човник з наважкою ставлять на ізоляційну пластину, яку відразу поміщають в піч, нагріту до (815±10) °С. Витримують при цій температурі не менше 60 хв.

Після спалювання тигель або човник виймають з печі і охолоджують на товстій металевій плиті протягом 10 хв, а потім поміщають в ексікатор без осушувача.

Після охолодження тигель або човник із зольним залишком зважують. Проводять контрольні прожарювання при (815±10) °С протягом декількох 15-хвилинних періодів доти, доки подальша зміна маси стане не більше 1 мг.

#### *Обробка результатів.*

Зольність аналітичної проби  $A$ , % (по масі) обчислюють за формулою:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100, \quad (2.11)$$

де  $m_1$  – маса тигля, г;

$m_2$  – маса тигля з пробєю, г;

$m_3$  – маса тигля із золою, г.

Результати (середнє значення двох паралельних визначень) розраховують до другого десяткового знаку і округляють до першого десяткового знаку.

#### *Збіжність.*

Максимально допустима розбіжність між результатами двох визначень становить 0,2 % (абс.) при зольності до 10 % та 2,0 % (від середнього результату) при зольності більше 10,0 %.

*Зразок оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення зольності.

Об'єкт дослідження: ... (аналітична волога проби  $W^a=1,30\%$ ).

Таблиця 2.6 – Визначення зольності

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожнього тигля, г	9,6350	9,7530
Маса тигля з вугіллям, г	10,6350	10,7528
Наважка, г	$10,6350-9,6350=1,0000$	$10,7528-9,7530=0,9998$
Маса тигля після сушки, г	9,7060	9,8239
Втрата маси після висушування, г	$9,7060-9,6350=0,0710$	$9,8239-9,7530=0,0709$
Зольність на аналітичний стан вугілля, $A^a$ , %	$\frac{0,0710}{1,0000} \cdot 100 = 7,10$	$\frac{0,0709}{0,9998} \cdot 100 = 7,09$
Середнє значення, $A^a$ , %	$\frac{7,10+7,09}{2} = 7,095$	
Зольність на сухий стан вугілля, $A^d$ , %	$7,095 \frac{100}{100-1,30} = 7,19$	

Відповідь: Зольність ( $A^d$ ) дорівнює 7,2 %.

*Контрольні запитання:*

1. Що таке «зола»?
2. Наведіть реакції основних перетворень мінеральних компонентів при згорянні вугілля.
3. Які існують рівняння розрахунку вмісту мінеральних компонентів вугілля?
4. У чому полягають негативні наслідки підвищення зольності вугілля та коксу?
5. Волога аналітичної проби ( $W^a$ ) вугілля становить 1,4 %, зольність аналітичної проби ( $A^a$ ) вугілля становить 7,9 %. Розрахуйте зольність вугілля на сухий стан ( $A^d$ ).

## **2.4 Визначення виходу летких речовин з кам'яного вугілля, антрациту, коксу і горючих сланців.**

Вихід летких речовин є показником структурних особливостей складових частин викопного вугілля, оскільки вказує на кількість термічно нестійких атомних груп, що відщеплюються при даній температурі з їх макромолекул.

Під леткими речовинами розуміють складну суміш всіх газо- і пароподібних продуктів, що утворюються і виділяються при нагріві без доступу повітря до певної температури. До їх складу входять: гази (оклюдовані, адсорбовані, продукти розкладання органічних і мінеральних складових вугілля, що не конденсуються за нормальних умов); рідкі продукти в пароподібному стані (волога пірогенетична, смоляні продукти розкладання органічної маси вугілля).

В одному і тому ж вугіллі найбільший вихід летких речовин дає ліптініт, а найменший – інертініт.

Вихід летких речовин визначають як різницю втрати маси і вологи при нагріванні палива в стандартних умовах без доступу повітря. Метод є емпіричним і для отримання відтворних результатів необхідно ретельно контролювати швидкість нагрівання, кінцеву температуру і загальну тривалість визначення. Визначення вологи і виходу летких речовин проводять одночасно, щоб можна було ввести відповідну поправку.

Мінеральні речовини проби вугілля можуть також втрачати масу при проведенні випробування. Втрата маси залежить від природи і кількості присутніх мінералів. При високому вмісті карбонатів у вугіллі і якщо визначення виходу летких речовин проведене з метою класифікації вугілля, до результату визначення слід внести поправку на втрату діоксиду вуглецю карбонатів.

Сутність методу визначення летких речовин полягає в нагріванні проби при температурі  $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$  без доступу повітря протягом 7 хв. Вихід летких речовин у відсотках обчислюють по різниці загальної втрати маси проби і

втрати за рахунок випаровування вологи по відношенню до маси вихідного вугілля.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Осушувач, свіжий або регенований, переважно з внутрішнім індикатором. Відповідними осушувачами є силікагель, активований оксид алюмінію і безводний сульфат кальцію. Допускається застосовувати як осушувальні речовини хлорид кальцію або сірчану кислоту.

2. Розчинник: бензол кам'яновугільний або *n*-гексан.

3. Муфельна піч з електрообігрівом, в якій можна підтримувати зону з постійною температурою  $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Піч може бути закритого типу або обладнана на задній стінці вентиляційною трубкою діаметром 25 мм і завдовжки 150 мм.

4. Тигель циліндричний з добре притертою кришкою, виготовлений з кварцового скла. Маса тигля з кришкою повинна бути 10–14 г., а розміри вказані на рис. 2.1. Допускається використання фарфорових тиглей, які дають такі ж самі результати випробування.

Для проведення аналізу важливо, щоб кришка щільно прилягала до тигля, тому кришку підбирають так, щоб просвіт між нею і тиглем був не більше 0,5 мм. Після цього кришку притирають до тигля і наносять однакову мітку на тигель і кришку.

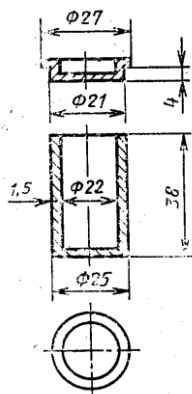


Рис. 2.1 Кварцовий тигель і кришка

Підставка, на якій тигель поміщають в піч, повинна бути такою, щоб дотримувалося встановлена швидкість нагрівання.

5. Аналітичні ваги.

6. Секундомір.

7. Ексикатор.

*Проведення визначення.*

Для визначення виходу летких речовин використовують аналітичну пробу, подрібнену до проходження крізь сито 200 мкм.

Перед початком визначення повітряно-суху пробу ретельно перемішують протягом 1 хв (переважно механічним способом).

Якщо визначення виходу летких речовин в кам'яному вугіллі і антрацитах проводять з метою класифікації, зольність його не повинна перевищувати 10 %. Якщо зольність проби перевищує 10 %, то її збагачують в органічних або неорганічних рідинах до зольності не більше 10 %.

У муфельній печі при температурі  $(900 \pm 10)$  °С протягом 7 хв нагрівають один тигель з кришкою або декілька тиглів з кришками, що повністю заповнюють підставку. Температуру зони постійного нагріву муфельної печі, в яку поміщена підставка з порожніми тиглями, контролюють за показниками термопари. Потім тиглі виймають з печі, охолоджують, не знімаючи кришок, до кімнатної температури спочатку на металевій або азбестовій пластині протягом 5 хв, а потім в ексикаторі, розташованому біля вагів. Дверці печі одразу після виймання тиглів закривають, щоб зберегти стійкі температурні умови. Після охолодження кожен порожній тигель з кришкою зважують на аналітичних вагах, на них же беруть наважку проби. Тигель закривають кришкою, ставлять на чисту, тверду поверхню і рівномірно розподіляють пробу по дну тигля, злегка постукуючи.

При аналізі проб коксу знімають кришку з тигля, в якому є наважка, додають 2–4 краплі бензолу і знову закривають кришкою. Тиглі з наважками ставлять на іншу підставку, поміщають в муфельну піч, закривають дверці і витримують точно 7 хв. Після закінчення цього часу тиглі виймають, охолоджують і зважують так само, як порожні.

Температура, що знизилася при установці тиглів в піч, повинна знову досягти  $(900 \pm 10)$  °С протягом 3–4 хв.

Після випробування відкриті тиглі з кришками опорожнюють, прожарюють і зберігають в ексикаторі з осушувальною речовиною.

Нелеткий залишок, одержаний в тиглі після визначення виходу летких речовин (окрім коксу), характеризують залежно від його зовнішнього вигляду:

- порошкоподібний;
- злипнутий;
- слабо спечений;
- спечений, не сплавлений - для розколювання на окремі шматочки необхідно докласти зусилля;
- сплавлений, не спучений - плоский коржик зі сріблястим металевим блиском поверхні;
- сплавлений спучений - залишок зі сріблястим металевим блиском поверхні, заввишки менше 15 мм;
- сплавлений, дуже спучений - залишок зі сріблястим металевим блиском поверхні заввишки більше 15 мм.

#### *Обробка результатів.*

Вихід летких речовин з аналітичної проби палива  $V^a$  % (по масі) обчислюють за формулою:

$$V^a = \frac{100 \cdot (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a, \quad (2.12)$$

де  $m_1$  - маса порожнього тигля з кришкою, г;

$m_2$  - маса тигля з кришкою і пробой до нагрівання, г;

$m_3$  - маса тигля з кришкою і залишком після нагрівання, г;

$W^a$  - масова частка води в аналітичній пробі %.

Вихід летких речовин на суху знезолену масу палива  $V^{daf}$  (%) обчислюють за формулою:

$$V^{daf} = \frac{V^a \cdot 100}{100 - (W^a + A^a)}, \quad (2.13)$$

де  $A^a$  - зольність аналітичної проби, %.

Масову частку нелеткого залишку в аналітичній пробі палива ( $NV^a$ ) у відсотках обчислюють за формулами:

$$(NV^a) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (2.14)$$

або:

$$(NV)^a = 100 - V^a - W^a. \quad (2.15)$$

При масовій частці діоксиду вуглецю карбонатів в аналітичній пробі палива більше 2 % показники виходу летких речовин обчислюють за формулами:

$$V_{CO_2}^a = V^a - [(CO_2)^a - (CO_2)_{NV}^a \cdot \frac{(NV)^a}{100}], \quad (2.16)$$

де  $(CO_2)^a$  – масова частка діоксиду вуглецю карбонатів в аналітичній пробі палива, %;

$(CO_2)_{NV}^a$  – масова частка діоксиду вуглецю карбонатів в нелеткому залишку, %.

$$V_{CO_2}^{daf} = V_{CO_2}^a \cdot \frac{100}{100 - W^a - A^a - (CO_2)^a}. \quad (2.17)$$

Результати виражають з точністю до 0,1 %.

*Збіжність.*

Розбіжності результатів паралельних визначень, виконаних у різний час в одній лабораторії, одним лаборантом, на одній і тій же апаратурі для двох представницьких порцій, відібраних з однієї і тієї ж аналітичної проби, не

повинні перевищувати 0,3 % (абс.) для кам'яного вугілля, антрациту і сланців з виходом летких речовин менше 10 %, 3,0 % від середнього результату для кам'яного вугілля, антрациту і сланців з виходом летких речовин більше 10 %, та 0,2 % (абс.) для коксу.

*Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення летких речовин вугілля.

Об'єкт дослідження: ... ( $W^a=1,30$  %;  $A^d=7,19$  %).

Таблиця 2.7 – Визначення виходу летких речовин з вугілля.

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожнього тигля з кришкою, г	13,8370	12,9276
Маса тигля з кришкою та пробою до нагрівання, г	14,8370	13,9276
Наважка, г	$14,8370-13,8370=1,0000$	$13,9276-12,9276=1,0000$
Маса тигля з кришкою та залишком після нагрівання, г	14,4955	13,5869
Втрата маси, г	$14,8370-14,4955=0,3415$	$13,9276-13,5869=0,3407$
Вихід летких речовин на аналітичний стан, $V^a$ , %	$\frac{0,3415}{1,0000} \cdot 100 - 1,30 = 32,85$	$\frac{0,3407}{1,0000} \cdot 100 - 1,30 = 32,77$
Середнє значення, $V^a$ , %	$\frac{32,85 + 32,77}{2} = 32,81$	
Вихід летких речовин на сухий стан, $V^d$ , %	$\frac{32,81}{100 - 1,30} \cdot 100 = 33,24$	
Вихід летких речовин на сухий знезолений стан, $V^{daf}$ , %	$\frac{33,24}{100 - 7,19} \cdot 100 = 35,82$	

Відповідь: Вихід летких речовин ( $V^{daf}$ ) з вугілля дорівнює 35,8 %.

*Контрольні запитання:*

1. Що розуміють під поняттям «леткі речовини»?
2. В чому полягає суть методу визначення виходу летких речовин?
3. Яка існує різниця при визначенні виходу летких речовин з вугілля та коксу?
4. При якій температурі проводиться визначення виходу летких речовин?
5. Яким чином візуально характеризується нелеткий залишок, одержаний в тиглі після визначення летких речовин (окрім коксу)?

6. Волога аналітичної проби вугілля ( $W^a$ ) становить 2,1 %, зольність аналітичної проби ( $A^a$ ) вугілля 8,1 %, вихід летких речовин аналітичної проби ( $V^a$ ) 23,4 %. Розрахуйте показник виходу летких речовин на сухий знезолений стан ( $V^{daf}$ )?

## 2.5 Визначення загальної сірки

Сірка міститься у вугіллі у вигляді різних сполук, що входять до органічної і мінеральної частин палива. Сумарний вміст сірки в органічній і мінеральній масі вугілля називають загальною сіркою і позначають символом  $S^d$ .

Сірчистість вугілля Донецького басейну змінюється від 0,5 % до 4,0 % і більше. У табл. 2.8 подане групування донецького вугілля за сірчистістю.

Таблиця 2.8 – Групування донецького вугілля за сірчистістю

Номер групи	Найменування груп вугілля	$S^d$ , %
I	Малосірчисті	Від 0,5 до 1,5
II	Середньосірчисті	Від 1,6 до 2,5
III	Сірчисті	Від 2,6 до 4,0
IV	Багатосірчисті	Більше 4,0

На абсолютну величину загальної сірчистості впливають: умови формування вугілля, його петрографічний і хімічний склад, а також морфологія вугільних пластів. Сірчистість безпосередньо пов'язана з явищами діагенезу, метаморфізму і вивітрювання вугілля тощо.

*Визначення загальної сірки методом Ешка.*

Сутність методу – аналітичну пробу палива спалюють з сумішшю Ешка в окислювальному середовищі для видалення горючої маси і перетворення сірки в сульфати. Потім сульфати екстрагують розчином соляної кислоти або водою і визначають гравіметричним способом після осадження їх хлоридом барію.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Суміш Ешка - дві частини оксиду магнію і одна частина безводного карбонату натрію. Суміш повинна повністю проходити крізь сито з номінальним розміром отворів 212 мкм.

2. Концентрований розчин соляної кислоти з густиною близько  $1,18 \text{ г/см}^3$  з масовою концентрацією 36 %.
3. Розчин сульфату калію – зважити 2 г попередньо висушеного за температури  $105\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$  сульфату калію з похибкою до 0,2 мг, розчинити у воді й розвести до  $1 \text{ дм}^3$ .
4. Розчин хлориду барію, близько  $85 \text{ г/дм}^3$ . Розчиняють 100 г дигідрату барію у воді й розводять до  $1 \text{ дм}^3$ . Перед застосуванням відфільтровують, використовуючи фільтрувальний папір зі щільною текстурою, двічі промитий кислотою, або прокладку з фільтрувального паперу.
5. Розчин індикатору метилового червоного – розчиняють 1 г натрієвої солі 2-(4-діметиламінофенілазо)-бензойної кислоти (метилового червоного) в  $1 \text{ дм}^3$  води.
6. Розчин індикатору метилоранжу – розчиняють 1 г пара-диметил-амінобензолсульфату натрію (метилоранжу) в  $1 \text{ дм}^3$  води.
7. Концентрований розчин аміаку, не менш 25 %.
8. Розчин нітрату срібла,  $17 \text{ г/дм}^3$  – розчиняють у воді 17 г нітрату срібла і розводять до  $1 \text{ дм}^3$ . Зберігають у темному скляному бутілі.
9. Аналітичні ваги.
10. Градуйований скляний посуд класу А.
11. Електрична муфельна піч із зоною сталої температури  $(800\pm 25) \text{ }^\circ\text{C}$ .
12. Тигель платиновий, кварцовий або глазурованого чи неглазурованого фарфору для прожарювання осаду сульфату барію місткістю приблизно  $25 \text{ см}^3$ .
13. Тигель з неглазурованого фарфору для спалювання наважки палива з сумішшю Ешка, висотою 40 мм, верхнім діаметром 30 мм, прожарений.
14. Плоска плита товщиною 6 мм з кварцу (або іншого придатного вогнетривкого матеріалу), яка легко встановлюється у муфельну піч.
15. Тигель Гуча з глазурованого фарфору або матованого скла.
16. Сушильна шафа з зоною сталої температури  $(130\pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ .
17. Бані водяні, бані пісчані або плити нагрівальні.

18. Фільтри беззольні щільні (з синьою стрічкою) і нещільні (з білою стрічкою), круглі.

*Проведення випробування.*

*Вугілля.* Відбирають досліджувану пробу за масою, вказаною в таблиці 2.9 (з урахуванням очікуваного вмісту масової частки загальної сірки) і зважують на аналітичних вагах.

Таблиця 2.9 – Маса наважки досліджуваного вугілля

Очікуваний вміст масової частки загальної сірки	Маса досліджуваної проби, г
<5	1
5-10	0,5
>10	0,25

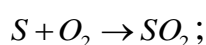
*Кокс.* Відбирають досліджувану пробу масою 1 г і зважують на аналітичних вагах.

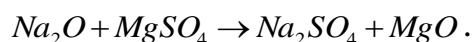
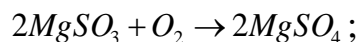
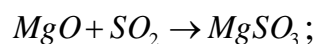
Покривають дно тигля рівним шаром 0,5 г суміші Ешка, зваженої на аналітичних вагах. У придатній посудині ретельно перемішують наважку з 2,5 г суміші Ешка. Вміщують суміш у тигель місткістю 25 см<sup>3</sup>, розрівнюють вміст легким постукуванням тигля по столу й рівномірно покривають вміст сумішшю Ешка масою 1,0 г, зваженою на аналітичних вагах.

*Вугілля.* Наповнений тигель (або тиглі, залежно від місткості муфельної печі) вміщують у холодну муфельну піч, протягом 1 години підвищують температуру до (800±25) °С і витримують цю температуру мінімум 1,5 години. Виймають тигель (або тиглі) і залишають для охолодження.

*Кокс.* Наповнений тигель (або тиглі) вміщують на холодну вогнетривку плиту, вставляють у піч за температури (800±25) °С і витримують цю температуру мінімум 1,5 години або до двох годин. Виймають тигель (тиглі) і залишають для охолодження.

Згідно цього методу при спалюванні сірчисті сполуки перетворюються на сульфати:





Прожарену суміш з тигля переносять у хімічний стакан місткістю 400 см<sup>3</sup>, в яку налито від 25 до 30 см<sup>3</sup> води. Якщо є частки, що не згоріли, визначення припиняють і випробування повторюють. Тигель ретельно промивають приблизно 50 см<sup>3</sup> гарячої води, а промивну воду додають до вмісту хімічного стакана.

Хімічний стакан накривають годинниковим склом, а потім, трохи піднявши один бік годинникового скла, обережно додають достатню кількість розчину соляної кислоти. Для розчинення осаду, як правило, потрібно 17 см<sup>3</sup>. Для більш ефективного розчинення вміст стакану нагрівають і кип'ятять протягом 5 хв для видалення оксиду вуглецю і фільтрують, збираючи фільтрат у хімічний стакан місткістю 400 см<sup>3</sup>.

Для приготування паперової фільтрувальної прокладки обрізки фільтрувального паперу розміром близько 1 см<sup>2</sup>, двічі промиті кислотою, вміщують у бутель з водою і струшують його для ретельного розпушування паперу.

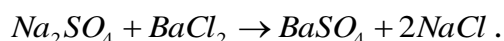
У воронку діаметром 75 мм вміщують фарфоровий конус діаметром 25 мм. Трубку воронки затуляють ззовні пальцем і додають стільки води, щоб конус був занурений, а трубка лійки наповнена водою. На конус вміщують достатню кількість паперової маси для утворення прокладки товщиною 5 мм і розрівнюють її скляною паличкою з плоским кінцем. Знявши палець з трубки лійки, дають змогу зайвій воді стекти і після припинення стікання злегка утрамбовують прокладку по краях скляною паличкою. Після закінчення промивання водою фільтр готовий до застосування. Фільтр промивають п'ятьма порціями гарячої води по 20 см<sup>3</sup>. До суміші і промивних вод додають 2 або 3 краплі розчину індикатору метилового червоного, а потім обережно вливають розчин аміаку до зміни кольору і появи слідів осаду. Додають

достатню кількість розчину соляної кислоти для розчинення осаду, а потім ще 1 см<sup>3</sup> зверх цього.

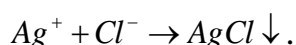
Допускається застосування водної екстракції. Вміст стакана нагрівають до кипіння, а потім фільтрують через нещільний фільтр у стакан місткістю не більш як 600 см<sup>3</sup>, залишок на фільтрі не менш як п'ять разів промивають гарячою водою.

До суміші фільтрату та промивних вод додають кілька крапель розчину індикатору метилового червоного, нейтралізують фільтрат кількома краплями соляної кислоти, а потім ще 1 см<sup>3</sup> зверх цього. Допускається застосовувати розведену (1:1) соляну кислоту та індикатор метиловий оранжевий. Потім для витіснення оксиду вуглецю (IV) розчин кип'ятять протягом 5 хв.

Після екстракції доливають розчин за необхідності приблизно до 200-250 см<sup>3</sup> і накривають хімічний стакан з розчином годинниковим склом. Накритий хімічний стакан нагрівають до закипання розчину, а потім нагрівання злегка зменшують до припинення кипіння розчину. Після цього протягом приблизно 20 с під час перемішування додають з піпетки 10 см<sup>3</sup> холодного розчину хлориду барію так, щоб він потрапляв у центр гарячого розчину. Протягом 30 хвилин витримують розчин за температури, близької до температури кипіння. Після освітлення розчину його фільтрують під дією сили тяжіння через прокладку з фільтрувального паперу, виготовлену з беззольного, двічі промитого кислотою паперу. Утворюється осад сульфату барію:



Осад промивають не більш як 250 см<sup>3</sup> гарячої води доти, допоки останні 20 см<sup>3</sup> промивних вод не почнуть виявляти слабку опалесценцію з розчином нітрату срібла:



Вологий фільтрувальний папір або фільтр, або прокладку вміщують у попередньо прожарений і зважений тигель, який ставлять на холодну плоску плиту.

Після вміщення в тигель прокладки з фільтрувального паперу лійку послідовно витирають двома половинками беззольного фільтрувального паперу і цей папір вміщують у тигель разом з прокладкою. Тигель повільно вносять у муфельну піч за температури  $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$  і нагрівають протягом 15–20 хвилин. Охолоджують в ексикаторі і повторно зважують на аналітичних вагах.

*Контрольне визначення.*

1. Контрольне визначення виконують за методикою звичайного визначення, але без досліджуваної проби.

2. До фільтрату перед додаванням розчину індикатору метилового червоного чи метилоранжу, за допомогою піпетки з однією поділкою додають  $25,0 \text{ см}^3$  розчину сульфату калію.

3. Контрольне визначення проводять при отриманні нової партії хоча б одного з реактивів.

4. Контрольне визначення допускається проводити без додавання сульфату калію.

5. Після виймання тигля із муфельної печі охолоджують його на повітрі до кімнатної температури і зважують.

*Обробка результатів.*

Масову частку загальної сірки ( $S$ ) у пробі у відсотках обчислюють за формулою:

$$S = \frac{13,74 \cdot (m_2 - m_3 + 0,03348 \cdot \rho_{\text{K}_2\text{SO}_4})}{m_1}, \quad (2.18)$$

де 13,74 – вміст сірки в сульфаті барію, %;

0,03348 – маса сірки, що визначається в  $25 \text{ см}^3$  розчину сульфату калію з концентрацією  $1 \text{ г/дм}^3$ ;

$m_1$  – маса наважки, г;

$m_2$  – маса сульфату барію, одержаного під час визначення, г;

$m_3$  – маса сульфату барію, одержаного під час контрольного визначення, г;

$\rho_{K_2SO_4}$  - масова концентрація розчину сульфату калію, г/дм<sup>3</sup>.

Результат, як середнє значення двох визначень, записують з похибкою 0,1 %.

Допускається обчислення результатів дослідження проводити до третього десяткового знака та округляти до другого десяткового знака.

За остаточний результат приймають середнє арифметичне результатів паралельних визначень.

*Збіжність.*

Результати паралельних визначень, виконаних у різний час в одній лабораторії одним студентом на одному і тому самому обладнанні на наважках однієї і тієї самої проби, не повинні відрізнятися один від одного більше як на 0,05 % абс.

*Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення загальної сірки.

Об'єкт дослідження: ... ( $W^a=1,3\%$ ;  $m_3=0,0010$  г)

Таблиця 2.10 – Визначення сірки

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожнього тигля, г	20,1237	20,1015
Маса тигля з вугіллям, г	21,1236	21,1013
Наважка, г	21,1236-20,1237=0,9999	21,1013-20,1015=0,9998
Визначення маси сульфату барію, г		
Маса тигля з осадом після спалювання, г	29,8498	27,8771
Маса порожнього тигля, г	29,6431	27,6718
Маса сульфату барію, отриманого при визначенні, г	29,8498-29,6431=0,2067	27,8771-27,6718=0,2053
Загальна сірка на аналітичний стан, $S^a$ , %	$\frac{(0,2067-0,0010) \cdot 0,1374 \cdot 100}{0,9999} =$ = 2,83	$\frac{(0,2053-0,0010) \cdot 0,1374 \cdot 100}{0,9998} =$ = 2,81

Середній результат, $S^a$ , %	$\frac{2,83 + 2,81}{2} = 2,82$
Загальна сірка на сухий стан, $S^d$ , %	$2,82 \cdot \frac{100}{100 - 1,30} = 2,86$

Відповідь: масова частка загальної сірки ( $S^d$ ) дорівнює 2,86 %.

*Контрольні запитання:*

1. Як змінюється сірчистість вугілля різних вугільних басейнів?
2. Від чого залежить вміст сірки у вугіллі?
3. У чому полягає різниця визначення загальної сірки коксу та вугілля?
4. Вміст загальної сірки на аналітичний стан ( $S^a$ ) дорівнює 0,74 %, вміст аналітичної вологи ( $W^a$ ) дорівнює 1,6 %. Розрахуйте вміст загальної сірки на сухий стан ( $S^d$ )

## 2.6 Визначення форм сірки

Сірка у вугіллі знаходиться в чотирьох основних формах, а саме: органічній, сульфатній, піритній і елементній. Проте для технологічних цілей найбільш важливо розрізнити піритну ( $S^d_p$ ) і органічну ( $S^d_o$ ) форми сірки, які до того ж найвагомніше представлені в загальній масі сірчистих з'єднань.

З вмістом сірки у вугіллі зв'язана їх схильність до samozapalювання. Комплексні дослідження вугілля різного ступеня метаморфізму по схильності до samozapalювання дозволили виявити три максимуми для вугілля із вмістом вуглецю 76; 85 % і 89 %, які характеризуються у тому числі і збільшеним вмістом тіоетерних і дисульфідних груп. З проблемою samozapalювання стикаються і при складуванні у відвали породи, в якій підвищений вміст загальної і піритної сірки. Піритна сірка в процесі самозаймання відвалів окислюється з утворенням сульфатів і чистої сірки.

Між вмістом загальної і піритної сірки існує кореляційна залежність:

$$S^d_p = 0,737 \cdot S^d - 0,377. \quad (2.18)$$

Що ж до «органічної», то цим терміном позначають сірку, хімічно пов'язану з органічними речовинами вугілля. Сірка в цих з'єднаннях знаходиться у вигляді сульфідних (1), дисульфідних (2), бістіоетерних (3), тіонних (4), тіофенових (5), тіофанових (6) угруповань (рис. 2.2):

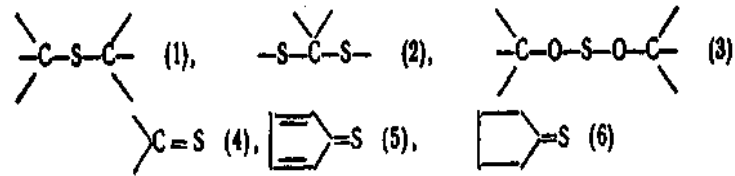


Рис.2.2 Угрупування сірки: 1 – сульфідні, 2 – дисульфідні, 3 –бістіоетерні, 4 – тіонні, 5 –тіофенові, 6– тіофанові

Приблизну кількість органічної сірки у вугіллі можна розрахувати по наступних рівняннях:

$$S_o^d = 0,260 \cdot S_t^d + 0,2, \quad (2.19)$$

$$S_o^d = 0,250 \cdot S_t^d + 0,367, \quad (2.20)$$

$$S_o^d = (0,52S_t^d + 0,15)(1 - A^d / 100). \quad (2.21)$$

Відзначено, що частка органічної сірки у вугіллі зростає при зниженні його загальної сірчистості, тому що підвищений вміст сірки у вугіллі зумовлено головним чином підвищеною часткою піритної сірки.

Сульфатна (сульфати заліза (III), натрію, магнію і кальцію) і елементна сірка в сумі рідко перевищують 0,2 % та внаслідок цього не роблять якого-небудь значного впливу на процес переробки вугілля і сірчистість отриманого коксу. Варто лише додати, що підвищений вміст сульфатної сірки характерний для окисленого вугілля.

Встановлено, що у вугіллі Донбасу вітриніт містить найменшу (в порівнянні з іншими мікрокомпонентами) кількість органічної сірки і найбільшу кількість піритної сірки, в ліптиніті піритна сірка практично відсутня, але концентрується органічна, а інертиніт містить як піритну, так і органічну сірку.

Принциповий хід перетворень сірчистих з'єднань при коксуванні наведений у табл. 2.11.

Таблиця 2.11 – Перерозподіл форм сірки в процесі коксування

Сірка	Вміст (%) при різних температурах, °C				
	Вугілля	300	400	500	600
Піритна	1,75	1,75	1,42	0,31	0,00
Сульфатна	0,71	0,55	0,44	0,01	0,00
Сульфідна	0,00	0,13	0,44	0,93	0,84
Органічна	1,79	1,63	1,51	1,70	1,81
Загальна	4,25	4,06	3,81	2,95	2,65

Дані табл. 2.11 свідчать, що в процесі коксування відбувається збагачення вуглецевого матеріалу сульфідною, а після 500 °C і органічною сіркою за рахунок розкладання піритної і сульфатної сірки. Крім того, частина сірки виділяється у вигляді сірководню і летких органічних сполук. Після 500 °C відбувається деяке зниження частки сульфідної сірки у вуглецевому залишку коксування вугілля.

Методи визначення форм сірки засновані на різній розчинності сульфатів і піриту в розчинах соляної і азотної кислот в певних умовах. Сутність методів полягає в послідовному переведенні сульфатів і піриту в розчин і їх прямому визначенні.

*Розділення сульфатної і піритної сірки.*

Сульфатну сірку і непіритове залізо розчиняють в розбавленій соляній кислоті. Піритну сірку і піритове залізо, що залишається в нерозчинному залишку, відокремлюють фільтруванням.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Дистильована вода
2. Соляна кислота, концентрована, щільністю 1,18 г/см<sup>3</sup>, 36 %-вий розчин (за масою).
3. Соляна кислота, 15 %-вий розчин (за масою). Розбавляють 420 см<sup>3</sup> соляної кислоти (36 %) водою до 1 дм<sup>3</sup>.

4. Азотна кислота, 9 %-вий розчин (за масою). Розбавляють 130 см<sup>3</sup> концентрованої азотної кислоти (70 %-вий розчин) водою до 1 дм<sup>3</sup>.

5. Скляний і фарфоровий посуд.

6. Ваги аналітичні.

7. Пальчиковий або зворотний холодильник, що вільно входить в горловину конічної колби місткістю 250 см<sup>3</sup> (рис. 2.3).

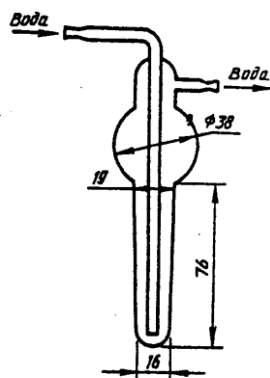


Рис. 2.3 Зворотний холодильник типу XIII-1 або XIII-3.

### Проведення випробування

Маса наважки вказана в таблиці 2.11 залежно від очікуваної масової частки загальної сірки. Наважку зважують з точністю до 0,1 мг.

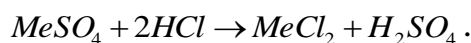
Таблиця 2.11 – Маса наважки

Масова частка загальної сірки, %	Маса наважки, г
До 0,7	8
От 0,7 до 2,0 включно	5
Більше 2,0	2

Наважку проби поміщають в конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти і вставляють в горловину колби пальчиковий або зворотний холодильник. Допускається проводити екстракцію в хімічному стакані без холодильника; в цьому випадку об'єм розчину соляної кислоти збільшують до 100 см<sup>3</sup>. Суспензію кип'ять протягом 30 хвилин, підтримуючи при цьому постійний струм води в холодильнику. Знімають холодильник, ретельно обмивають його водою, збираючи промивні води в цю ж конічну колбу.

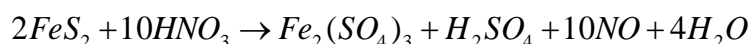
Суспензію фільтрують у високий стакан місткістю 400 см<sup>3</sup> через фільтр середньої щільності, заздалегідь двічі промитий кислотою. Залишок на фільтрі промивають три рази розчином соляної кислоти, а потім три рази гарячою дистильованою водою порціями приблизно по 30 см<sup>3</sup>.

Сульфатна сірка, що міститься у вугіллі у вигляді сульфатів металів, переходить в розчин у вигляді іонів сульфату:



У фільтраті визначають сульфатну сірку. Фільтр із залишком переносять в конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> розчину азотної кислоти і залишають для визначення піритної сірки.

При цьому відбувається реакція окислення піриту:



*Визначення сульфатної сірки.*

Сульфатну сірку, екстраговану з наважки проби розчином соляної кислоти, визначають гравіметрично, при осадженні хлоридом барію.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Дистильована вода.
2. Пероксид водню, 30 %-вий розчин (за масою).
3. Метилловий червоний, індикатор, розчин. Розчиняють 1 г натрієвої солі 2- (4-діметіламінофенілазо)-бензойної кислоти в 1 дм<sup>3</sup> води.
4. Гідроксид амонію, концентрований розчин не менше 25 % (за масою), щільністю приблизно 0,8 г/см<sup>3</sup>.
5. Соляна кислота, концентрована, щільністю 1,18 г/см<sup>3</sup>, 36 %-вий розчин (за масою).
6. Сульфат калію, розчин 2 г/дм<sup>3</sup>. Розчиняють 2 г сульфату калію у воді і розбавляють до 1 дм<sup>3</sup>.
7. Хлорид барію, розчин 85 г/дм<sup>3</sup>. Розчиняють 100 г двоводневого хлориду барію у воді і розбавляють водою до 1 дм<sup>3</sup>. Перед використанням розчин фільтрують через щільний фільтр, двічі промитий кислотою.

8. Нітрат срібла, розчин 17 г/дм<sup>3</sup>. Розчиняють 17 г нітрату срібла у воді, додають декілька крапель концентрованої азотної кислоти і розбавляють водою до 1 дм<sup>3</sup>.

9. Скляний і фарфоровий посуд.

10. Ваги аналітичні.

11. Піч муфельна електрична з терморегулятором для підтримки температури (800±25) °С і повітрообміном.

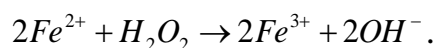
12. Тиглі з платини, кварцу або глазурованого фарфору місткістю приблизно 25 см<sup>3</sup>.

13. Пластина завтовшки 6 мм з кварцу або вогнетривкого матеріалу, яка легко вставляється в муфельну піч.

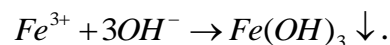
14. Конус для фільтрування фарфоровий, діаметром 25 мм.

#### *Проведення випробування*

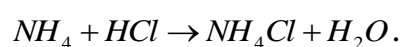
До фільтрату, одержаного в результаті екстракції наважки розчином соляної кислоти, додають 5 см<sup>3</sup> розчину пероксиду водню і кип'ятять протягом 5 хв для перетворення всього розчиненого заліза в тривалентне:



Для осадження заліза в гарячий розчин додають 2–3 краплі розчину індикатора метилового червоного, потім по краплях підливають розчин гідроксиду амонію до лужної реакції розчину (жовтий колір індикатору) плюс 5 крапель в надлишок:

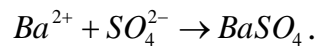


Суспензію, що утворилася, фільтрують через нещільний фільтр в стакан місткістю 400 см<sup>3</sup>. Осад гідроксиду заліза ретельно промивають гарячою водою і відкидають. До фільтрату обережно по краплях додають концентровану соляну кислоту до переходу забарвлення розчину в рожевий:



Потім підливають ще 1 см<sup>3</sup> кислоти. Загальний об'єм розчину повинен складати 150–250 см<sup>3</sup>.

За допомогою піпетки з однією міткою до фільтрату підливають 25,0 см<sup>3</sup> розчину сульфату калію. Стакан накривають годинниковим склом і нагрівають до закипання вмісту стакана, потім знижують температуру нагріву до припинення кипіння. У середину гарячого розчину при перемішуванні підливають протягом 20 с піпеткою 10 см<sup>3</sup> холодної розчину хлориду барію для осадження сульфат-іонів:



Протягом подальших 30 хв розчин витримують при температурі, близькій до температури кипіння, без перемішування.

Розчин фільтрують під дією сили тяжіння крізь беззольний щільний фільтр діаметром 100–125 мм, двічі промитий кислотою. Фільтр поміщають в хімічну воронку типу В-75-110 (170).

*Контрольний дослід.*

Проводять контрольний дослід, але без наважки проби.

*Обробка результатів.*

Масову частку сульфатної сірки в пробі  $S_{\text{SO}_4}^a$ , %, обчислюють за формулою:

$$S_{\text{SO}_4}^a = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \cdot 13,74, \quad (2.22)$$

де  $m_1$  - маса наважки, узятую для екстракції соляною кислотою, г;

$m_2$  - маса сульфату барію, одержана при визначенні, г;

$m_3$  - маса сульфату барію, одержана в контрольному досліді, г.

За результат випробувань приймають середнє арифметичне результатів двох визначень з точністю до 0,01 %.

*Збіжність*

Результати двох визначень, проведених у різний час в одній лабораторії одним виконавцем з використанням однієї і тієї ж апаратури з представницьких наважок однієї і тієї ж аналітичної проби, не повинні відрізнятися більш ніж на

0,02 % абс. Результати повинні бути перераховані на однакову масову частку вологи.

#### *Визначення піритної сірки*

Залишок, нерозчинний в соляній кислоті, екстрагують розбавленою кислотою для переводу в розчин піритного заліза. У екстракті залізо визначають тітриметричним (об'ємним) методом. Масову частку піритної сірки в початковій пробі розраховують по масовій частці піритного заліза, враховуючи стехіометричне співвідношення 1:2 в хімічній формулі піриту  $\text{FeS}_2$ .

#### *Устаткування, реактиви, матеріали.*

1. Дистильована вода.
2. Азотна кислота, 9 %-вий розчин (за масою).
3. Пероксид водню, 30 %-вий розчин (за масою).
4. Гідроксид амонію, концентрований розчин не менше 25 % (за масою), щільністю приблизно  $0,8 \text{ г/см}^3$ .
5. Соляна кислота, 15 %-вий розчин (за масою).
6. Метилловий червоний, індикатор, розчин. Розчиняють 1 г натрієвої солі 2-(4-діметіламінофенілазо)-бензойної кислоти в  $1 \text{ дм}^3$  води.
7. Кислота сульфосаліцилова, розчин 10 %-вий (за масою).
8. Трілон Б, розчин  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ . Приготування розчину з титру стандарту.
9. Скляний і фарфоровий посуд.
10. Ваги аналітичні.
11. Пальчиковий холодильник.
12. Зворотній холодильник.

#### *Проведення випробування.*

У конічній колбі місткістю  $250 \text{ см}^3$ , в якій раніше проводили екстракцію соляною кислотою, залишок і фільтр, занурені в азотну кислоту, перемішують за допомогою скляної палички з розплющеним кінцем, подрібнюючи при цьому фільтр. Потім кінець палички обмивають і паличку видаляють. Далі проба

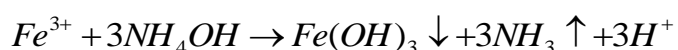
обробляється азотною кислотою. Окислення піриту проводиться шляхом кип'ятіння залишку протягом 30 хвилин в азотній кислоті.

Після зняття холодильника, його ретельно обмивають, збираючи промивні води в конічну колбу. Вміст колби фільтрують в стакан крізь фільтр середньої щільності, двічі промитий кислотою. Залишок на фільтрі промивають три рази розчином азотної кислоти, а потім три рази гарячою водою, при цьому кожна порція промивного розчину або води складає близько 30 см<sup>3</sup>. Фільтрат і промивні води збирають в один стакан.

Додають до фільтрату 5 см<sup>3</sup> розчину пероксиду водню і кип'ятять протягом 5 хв до знебарвлення фільтрату. Потім фільтрат охолоджують і визначають в ньому залізо (III) тітриметричним методом.

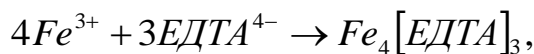
Нагрівають розчин до кипіння і додають 2–3 краплі розчину індикатора метилового червоного. Для осадження гідроксиду заліза (III) до киплячого розчину поволі, по краплях, підливають розчин гідроксид амонію до невеликого надлишку (жовте забарвлення), а потім ще 5 крапель в надлишок. Суміш фільтрують крізь нещільний фільтр. Осад гідроксиду заліза ретельно промивають гарячою водою з декількома краплями аміаку. Для кількісного перенесення осаду гідроксиду заліза (III) фільтр прожарюють і змивають осад струменем гарячої води в колбу або стакан місткістю 500 см<sup>3</sup>. Для видалення з фільтру слідів гідроксиду заліза промивають фільтр невеликими порціями гарячої розбавленої соляної кислоти, а потім гарячої води. Для повного розчинення гідроксиду заліза вміст колби нагрівають. Далі гідроксид заліза (III) визначають в розчині таким чином.

Розчин, одержаний при розчиненні гідроксиду заліза (III) в соляній кислоті, нейтралізують розчином гідроксиду амонію, підливаючи його по краплях до появи осаду.

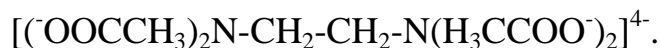


Потім підливають при перемішуванні по краплях розчин соляної кислоти до рН 1,4–1,8 ( $Fe(OH)_3 + 3HCl \rightarrow FeCl_3 + 3H_2O$ ) і додають 1–2 см<sup>3</sup> розчину сульфосаліцилової кислоти. Розчин нагрівають до 55–60 °С і в гарячому стані

титрують розчином трілону Б до переходу червоно-фіолетового забарвлення в зеленувато-жовтий або до знебарвлення розчину залежно від масової частки заліза:



де  $EDTA^{4-}$  - тетрааніон етилендіамінтетраоцтової кислоти:



#### *Контрольний дослід.*

Одночасно готують розчин для контрольного дослідження але без наважки проби. Визначають концентрацію заліза в контрольному розчині.

#### *Обробка результатів.*

Масову частку піритної сірки в аналітичній пробі  $S_p^a$  (%) обчислюють за формулою:

$$S_p^a = \frac{(V_3 - V_4)M_1}{m_1} \cdot 6,4 \quad (2.23)$$

Де  $V_3$  - об'єм розчину ді-На-ЕДТА, витраченого на титрування проби,  $\text{см}^3$ ;

$V_4$  - об'єм розчину ді-На-ЕДТА, витраченого на титрування контрольного розчину,  $\text{см}^3$ ;

$M_1$  - концентрація розчину ді-На-ЕДТА, моль/ $\text{дм}^3$ ;

$m_1$  - маса наважки проби для екстракції соляною кислотою, г;

6,4 – маса сірки, що реагує зі  $100 \text{ см}^3$  1 М розчину ді-На-ЕДТА (трілону Б), г;

#### *Збіжність.*

Розбіжність між результатами двох визначень, проведених у різний час в одній лабораторії одним лаборантом з використанням однієї і тієї ж апаратури з представницьких наважок однієї і тієї ж аналітичної проби, не повинні перевищувати значень, вказаних в таблиці 2.12.

Таблиця 2.12 – Максимально допустимі розбіжності.

Масова частка піритної сірки, %	Максимально допустимі розбіжності між результатами (перерахованими на однакову масову частку вологи)
До 0,5	0,05 абс. %
від 0,5 до 1,5	0,07 абс. %
більш 1,5	5 відн. %

*Визначення органічної сірки.*

Органічна сірка не розчиняється в розбавлених соляній і азотній кислотах, тому її масову частку визначають за різницею між масовою часткою загальної сірки і сумою масових часток сульфатної і піритної сірки:

$$S_o^a = S_t^a - (S_{SO_4}^a + S_p^a). \quad (2.24)$$

*Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення форм сірки.

Об'єкт дослідження: ... ( $S_t^d=2,41$  %).

Концентрація робочого розчину дінатрієвої солі етилендамінтетраоцтової кислоти – 0,05 М.

Обсяг робочого розчину, витраченого на титрування контрольного розчину – 0,2 см<sup>3</sup>.

Таблиця 2.13 – Визначення форм сірки

	Перша наважка	Друга наважка
Маса порожнього тигля, г	13,7030	13,7520
Маса тигля з вугіллям, г	15,7038	15,7557
Наважка, г	15,7038-13,7030=2,0008	15,7557-13,7520=2,0037
Маса тигля з осадом після спалювання, г	25,1370	24,1890
Маса порожнього тигля, г	25,0590	24,1108
Маса сульфату барію, отриманого при визначенні, г	25,1370-25,0590=0,0780	24,1890-24,1108=0,0782

Маса сульфата барію, отриманого при контрольному визначенні, г	0,0674	0,0674
Масова частка сульфатної сірки $S_{so4}^a$ , %	$\frac{0,0780 - 0,0674}{2,0008} \cdot 13,74 = 0,07$	$\frac{0,0782 - 0,0674}{2,0037} \cdot 13,74 = 0,07$
Середнє значення масової частки сульфатної сірки $S_{so4}^a$ , %	$\frac{0,07 + 0,07}{2} = 0,07$	
Об'єм розчину ді-На-ЕДТА, витраченого на титрування, см <sup>3</sup>	7,9	8,0
Масова частка піритної сірки, $S_p^a$ , %	$\frac{(7,9 - 0,2) \cdot 0,05}{2,0008} \cdot 6,4 = 1,23$	$\frac{(8,0 - 0,2) \cdot 0,05}{2,0037} \cdot 6,4 = 1,25$
Середнє значення масової частки піритної сірки, $S_p^a$ , %	$\frac{1,23 + 1,25}{2} = 1,24$	
Середнє значення масової частки органічної сірки, $S_o^a$ , %	$2,41 - (1,24 + 0,07) = 1,10$	

Відповідь: масова частка сульфатної сірки ( $S_{so4}^a$ ) дорівнює 0,07 %; масова частка піритної сірки ( $S_p^a$ ) дорівнює 1,24 %; масова частка органічної сірки ( $S_o^a$ ) дорівнює 1,10 %.

### **Контрольні запитання:**

1. Які існують форми сірки у вугіллі? Надайте їхню характеристику.
2. За якими рівняннями можливо розрахувати вміст піритної та органічної сірки у вугіллі?
3. Як змінюються вміст форм сірки при коксуванні вугілля?
4. Наведіть хімічні рівняння, які мають місце при визначенні форм сірки.
5. Яке хімічне обладнання використовується при визначенні форм сірки у вугіллі?

## **2.7 Визначення показників окиснення та ступеня окиснення вугілля**

Інтенсифікація роботи доменних печей зумовлює необхідність дотримання високої та сталої якості доменного коксу для виробництва чавуну.

Коливання якості доменного коксу призводять до порушення роботи доменних печей, втрати їх продуктивності, перевитрат коксу, а також викликають необхідність коригування складу та якості доменних шихт для зниження негативного впливу цих коливань.

В сучасних умовах одним з найбільш ефективних способів поліпшення стабільності роботи доменних печей є забезпечення високого ступеня рівномірності показників якості коксу, на який суттєвим чином впливає коливання показників якості вугілля, що надходить на підприємство.

Формування вугільної сировинної бази коксування в даний час характеризується наступними основними факторами:

- зростанням вимог до якості доменного коксу в зв'язку з широким впровадженням технології вдування пиловугільного палива (ПВП) у доменні печі на металургійних підприємствах України;

- скороченням використання українського вугілля в сировинній базі коксохімічних підприємств у зв'язку з високим вмістом сірки, поганим хімічним складом мінеральної частини та виснаженням наявних запасів найбільш цінного коксівного вугілля марок «Ж», «К» та «ПС»;

- розширенням географії імпорту коксівного вугілля, яке характеризується низьким вмістом сірки, сприятливим хімічним складом мінеральної складової, що забезпечує отримання коксу з необхідними значеннями реакційної здатності (CRI) і післяреакційної міцності (CSR).

Останнім часом почастишали випадки різкого погіршення якості коксу, зокрема його механічної міцності, при незмінному марочному і компонентному складах вугільної шихти, що ймовірно викликано введенням до складу вугільної шихти окисненого вугілля.

Необхідно відзначити, що постачання зарубіжного вугілля залізничним та водяним транспортом може тривати до 45 діб, що призводить в тому чи іншому ступені до окиснення вугілля.

Підготовка окисненого вугілля відбувається згідно «Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств» та технологічних регламентів

підприємств. В існуючих технологічних регламентах підприємств рекомендується додатково передбачити наведені нижче заходи:

1. Введення в схему контролю якості визначення показника окиснення ( $\Delta t$ ) згідно ДСТУ 7611 прибулого на підприємство вугілля. Достовірність отриманих результатів необхідно періодично перевіряти за допомогою стандартного зразка підприємства з фіксованою температурою займання.

2. Особливості поводження з прибулим вугіллям в залежності від ступеня його окиснення.

2.1 Якщо показник окиснення прибулого на підприємство вугільного концентрату дорівнює  $\Delta t < 6^\circ\text{C}$ , вугілля вважається неокисненим і використовується при виробництві коксу звичайним чином. Терміни зберігання цього вугілля у відповідності з п. 7.23 ПТЕ-2017 наведені в табл. 2.14

Таблиця 2.14 – Граничні терміни зберігання

Марка	Граничний термін зберігання, діб	
	Літній період	Зимовий період
Г	20	30
Ж	95	105
К	80	95
ПС	20	30

2.2 Якщо показник окиснення прибулого на підприємство вугілля дорівнює  $\Delta t \geq 6^\circ\text{C}$ , та показник його спіклivosti  $y$  (товщина пластичного шару) не нижче нижньої границі визначеної для його марки значення, тоді вугілля вважається частково окисненим. Це вугілля повинно використовуватися у вугільній шихті у кількості не більше 10–15 %. При завантаженні його на склад (окремо від не окисненого вугілля) необхідно встановити додатковий нагляд за цим вугіллям, щоб не допустити його подальшого швидкого окиснення та самозаймання, а також переглянути граничні терміни зберігання цього вугілля та передбачити позачергові перевірки його якості. Граничні терміни зберігання повинні бути переглянуті за наступною формулою:

$$\tau = \tau_o \cdot \frac{6}{\Delta t}, \quad (2.25)$$

Де  $\Delta t$  – фактичний показник окиснення вугілля, °С;

$\tau_o$  – граничний термін зберігання вугілля згідно табл. 2.14, діб;

$\tau$  – переглянутий граничний термін зберігання вугілля, діб.

Наприклад: фактичний показник окиснення ( $\Delta t$ ) газового вугілля Донецького басейну, що надійшло на відкритий вугільний склад підприємства у літній час, дорівнює 12 °С, товщина пластичного шару дорівнює 10 мм. Згідно табл. 2.14 граничний термін зберігання ( $\tau_o$ ) такого вугілля дорівнює 20 діб. Отже за рахунок його окиснення, переглянутий граничний термін зберігання повинен бути:

$$20 \cdot \frac{6}{12} = 10 \text{ діб.}$$

2.3 Якщо показник окиснення прибулого на підприємство вугілля дорівнює  $\Delta t \geq 6$  °С, та показник його спікливості  $y$  перевищує нижню границю визначеної для його марки значення, тоді вугілля вважається сильно окисненим. Отримане сильно окиснене вугілля не підлягає тривалому зберіганню на складі і повинно без затримки використовуватися у вугільній шихті у кількості не більше 5 % мас.

Для запобігання зниженню якості коксу через погіршення пластично-в'язких властивостей вугільної шихти внаслідок участі частково окисненого і сильно окисненого вугілля, необхідний рівень спікливості вугільної шихти повинен бути відкоригований шляхом зниження участі сильно окисненого вугілля та/або підвищенням вмісту в ній вугілля з більш високою спікливістю.

Контроль за температурою вугілля, що зберігається на відкритому вугільному складі або в силосах закритого вугільного складу (дозувального відділення), необхідно виконувати відповідно до п. 7.18 ПТЕ-2017.

При заповненні силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення необхідно враховувати, що при окисненні вугілля збільшується його насипна густина.

При отриманні вугілля з показником  $\Delta t > 6$  °С заповнення силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за обсягом.

2.4. При підготовці вугільної шихти до коксування, частково окиснене та сильно окиснене вугілля, що входить до цієї шихти, необхідно подрібнювати тонше в порівнянні з іншою частиною шихти - до 100 % класу 0-1 мм.

2.5 Для підприємств із збагачувальними фабриками необхідно періодично (при зміні складу шихти або при включенні до складу шихти окисненого вугілля з більшою змочуваністю, що може погіршити умови флотації) визначати показник окиснення ( $\Delta t$ ) вихідного шламу на флотацію для оперативного коригування процесу збагачення шляхом підбору ефективних реагентів для збільшення виходу концентрату і зольності відходів флотації.

2.6 При прогнозуванні виходу коксу і основних хімічних продуктів коксування за ДСТУ 7689:2015 «Вугілля кам'яне. Метод визначення виходу хімічних продуктів коксування» слід враховувати показник окиснення вугільної шихти. Якщо він складає більше ніж 6 °С, то вихід основних продуктів буде змінюватися. Так, при підвищенні показника окиснення вугільної шихти на 1 °С (більше 6 °С) знижується вихід смоли на 0,03 %, бензолу на 0,01 %, при цьому підвищується вихід пірогенетичної вологи на 0,06 %, коксового газу на 3–4 м<sup>3</sup>/т і вміст в ньому оксидів вуглецю на 0,1–0,2 %, а вихід коксу змінюється несуттєво.

### 3. Технологія коксування

Витрати тепла на коксування шихт за участю окисненого вугілля визначається згідно з ДСТУ 4370:2011 з урахуванням змін внаслідок окиснення вугілля його технологічних та теплофізичних властивостей і виходу основних продуктів коксування.

Через це при збільшенні показника окиснення шихти на 1 °С в інтервалі більше 6 °С витрата теплоти на коксування зростає на 0,3–0,5 %. У відповідності з цим коригується витрата опалювального газу та температура в контрольних вертикалах згідно з Інструкцією коксохімстанції з регулювання опалення коксових печей. Витрати тепла на коксування змінюються обернено пропорційно тривалості періоду коксування. В свою чергу, зміна тривалості періоду коксування на 1 годину згідно з Методичними рекомендаціями з виробництва доменного коксу поліпшеної якості еквівалентна зворотно спрямованій зміні температур в контрольних вертикалах на 15–30 °С. Виходячи з цього, при зростанні показника окиснення шихти на 1 °С в інтервалі більше 6 °С слід збільшувати температуру в контрольних вертикалах на 1–3 °С на кожний 1 °С зростання показника окиснення шихти.

#### 4. Контроль виробництва

Схема контролю коксохімічного виробництва базується на ПТЕ-2017. Враховуючи необхідність контролювати окиснення вугілля і вугільних шихт, в схему контролю виробництва вуглепідготовчого цеху слід додати наступні пункти (табл. 2.15).

Таблиця 2.15 – Контроль окиснення вугілля, шламу на флотацію та шихти на башту при виробництві коксу

№ п.п	Найменування проб	Точка відбору проб	Показники, що визначаються	Періодичність відбору проб і проведення аналізу	Кількість проби	Хто контролює
1.	Рядове вугілля та концентрати	З потоку після прийому вугілля	Показник окиснення <sup>2</sup>	З кожної партії	Згідно з інструкцією та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, аналіз ЦЗЛ
2.	Вугілля зі штабелів та силосів	Вугільний склад	Показник окиснення	У залежності від терміну зберігання і попередніх значень (згідно з інструкцією) та Методичними рекомендаціями	Згідно з інструкцією, та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, аналіз лабораторія

Продовження таблиці 2.15

3.	Шлам на флотацію	Після згущуючих пристроїв	Показник окиснення	При зміні складу шихти	Згідно з інструкцією та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, аналіз ЦЗЛ
4.	Шихта на башту	З конвеєра	Показник окиснення	При зміні складу шихти	Згідно з інструкцією та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, аналіз ЦЗЛ

Метод визначення окислення та ступеня окислення ґрунтується на визначенні температур займання випробовуваного, відновленого та окисленого вугілля і порівнянні їх.

*Устаткування, реактиви, матеріали:*

- апарат для визначення температур займання вугілля;
- піч електрична;
- ваги лабораторні загальної призначеності 2-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г – згідно з чинними нормативними документами;
- Набір гир від 1 г до 100 г класу F<sub>1</sub> – згідно з ДСТУ OIML.R.111-1;
- Секундомір механічний – згідно з чинним нормативним документом;
- Бюретка 1-1-2-25-0,1 або 1-3-2-25-0,1 — згідно з ДСТУ EN ISO 385:2018;
- Пробірка П2-10-90 ХС або П1-13-120 ХС– згідно з чинним нормативним документом;;
- Піпетка 1-2-1 — згідно з ДСТУ ISO 648:2015;
- Стакан В-1-400-ТС – згідно з чинним нормативним документом;;
- Чашка випарна – згідно з чинним нормативним документом;;
- Ступка фарфорова або агатова для подрібнення проби – згідно з чинним нормативним документом;;
- Шафа сушильна із зоною сталої температури (105 ± 10) °С;
- Лійка ВП ХС – згідно з чинним нормативним документом;
- Натрію нітрит (азотистокислий натрій) – згідно з чинним нормативним документом. Перед випробуванням натрію нітрит розтирають у агатовій або

порцеляновій ступці і висушують у сушильній шафі за температури  $(105 \pm 10)$  °С приблизно 30 хв;

– Бензидин, ч.д.а. – згідно з чинним нормативним документом;

– Вода для застосування в лабораторіях класу 3 (далі — вода класу 3) за ДСТУ ISO 3696:2003;

– Водню пероксид — згідно з чинним нормативним документом;

*Проведення випробування.*

Відбирають і готують випробні проби для лабораторного випробування згідно з ДСТУ 4096, ДСТУ ISO 13909-2, ДСТУ ISO 13909-3, ДСТУ ISO 13909-4 та ДСТУ ISO 14180.

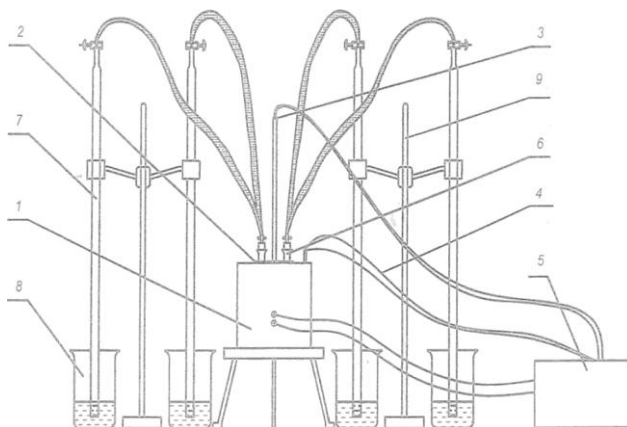


Рис. 2.4 Апарат для визначення температур займання вугілля

1 – електрична піч; 2 – мідний блок; 3 – перетворювач термоелектричний (термопара); 4 – перетворювач термоелектричний (термопара) для визначення температури нагрівання; 5 – блок регулювання нагрівання печі; 6 – пробірка; 7 – бюретка; 8 – стакан; 9 – штатив лабораторний.

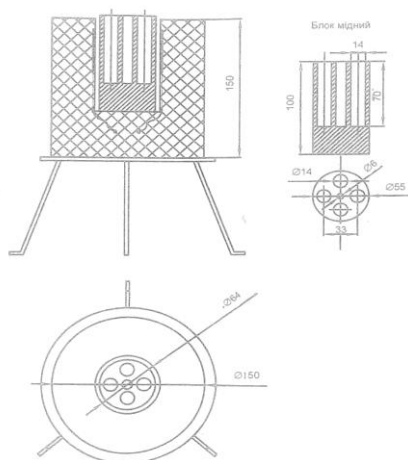


Рис. 2.5 Конструкція печі електричної з мідним блоком для визначення температур займання вугілля

Для визначення окислення та ступеня окислення використовують аналітичну пробу з розміром частинок вугілля менше ніж 0,2 мм.

*Примітка 1.* Зольність вугілля більше ніж 10 % може змінювати результати визначення окислення. Вугілля з зольністю більше ніж 10 % збагачують згідно з ДСТУ 7722 або ДСТУ 3550. Концентрат вуглезбагачувальних фабрик, для якого встановлено зольність більше ніж 10 %, випробовують за його фактичної зольності.

*Примітка 2.* У разі дослідження вугілля, а також для планування роботи вуглезбагачувальної фабрики (зокрема, процесу флотації) можна аналізувати вугілля за його фактичної зольності.

Для визначення температури займання відновленого вугілля зважують у випарній чашці 0,5 г аналітичної проби вугілля, додають 0,25 г нітриту натрію та 0,0125 г бензидину й ретельно перемішують суміш скляною паличкою.

Для визначення температури займання випробовуваного вугілля зважують у випарній чашці 0,5 г аналітичної проби вугілля, додають 0,25 г нітриту натрію і ретельно перемішують суміш скляною паличкою.

Для визначення температури займання окисленого вугілля зважують у випарній чашці 2,0 г аналітичної проби вугілля і додають 1,0 см<sup>3</sup> пероксиду водню з піпетки, ретельно перемішують суміш скляною паличкою до повного змочування й витримують 24 год у темному місці, а потім висушують за денного освітлення і кімнатної температури. Сушіння вважають закінченим, якщо різниця в масі між двома послідовними зважуваннями не перевищує 1 мг. Від одержаної суміші беруть наважку масою 0,5 г, додають 0,25 г нітриту натрію і ретельно перемішують суміш скляною паличкою.

Усі зважування випробуваних проб проводять з точністю 0,2 мг за температури повітря лабораторії від 18 °С до 30 °С.

Переносять без втрат у сухі пробірки отримані суміші за допомогою лійки. Пробірки з випробуваними пробами закупорюють гумовими пробками зі скляними трубками, які у стик приєднують до бюреток гумовими трубками.

Крани бюретонок перед випробуванням перевіряють на герметичність, для цього бюретки заповнюють водою.

Готують до роботи апарат для визначення температур займання вугілля згідно з технічною документацією на прилад.

Бюретки вміщують у стакани, заповнені водою так, щоб відкритий кінець бюретки був у стакані на глибині від 10 мм до 15 мм.

Пробірки з випробуваними пробами встановлюють в електричну піч, відкривають крани на бюретках і нагрівають в апараті зі сталюю швидкістю  $(5 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C/хв}$ . Температуру нагрівання печі підтримують автоматично і записують її кожні 5 хв, починаючи з  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , за формою табл. 2.18..

В момент спалаху, який супроводжується різким зниженням рівня води у бюретках внаслідок тиску утворених газів, відзначають температури займання випробовуваного, відновленого або окисленого вугілля.

Після випробування електричну піч вимикають, виймають з блоку пробірки пінцетом, промивають бюретки та виливають воду зі стаканів. Після охолодження печі до температури не вище ніж  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  апарат може бути використано для наступного випробовування.

*Обробка результатів.*

Окислення вугілля  $\Delta t$ , у градусах Цельсія, обчислюють за формулою:

$$\Delta t = t_{3B} - t_3, \quad (2.26)$$

де  $t_{3B}$  – температура займання відновленого вугілля,  $^\circ\text{C}$ ;

$t_3$  – температура займання випробовуваного вугілля,  $^\circ\text{C}$ .

Ступінь окислення вугілля  $d_o$ , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$d_o = \frac{t_{3B} - t_3}{t_{3B} - t_{30}} \cdot 100, \quad (2.27)$$

Де  $t_{3B}$  - температура займання відновленого вугілля,  $^\circ\text{C}$ ;

$t_{30}$  - температура займання окисленого вугілля, °С;

$t_0$  - температура займання випробовуваного вугілля, °С.

Результати визначення окислення та ступеня окислення вугілля обчислюють до першого десяткового знака та округлюють до цілого числа.

Розбіжність між результатами двох випробувань, проведених у тій самій лабораторії, тим самим оператором, на тому самому апараті, на представницьких порціях, взятих з тієї самої випробної проби, за довірчої імовірності приблизно 0,95 не повинна перевищувати значення нормативу контролю збіжності  $d_0$ , наведеного в таблиці 2.16, тобто повинна виконуватися умова:

$$(t_1 - t_2) \leq d_2$$

де  $t_1$ , і  $t_2$ , – результати паралельних вимірювань температури займання вугілля, °С.

Таблиця 2.16 – Допустима розбіжність визначених показників

Показники	Допустима розбіжність	
	збіжність, $d_2$	відтворюваність, $D_2$
Окислення, $\Delta t$ , °С	2	3
Ступінь окислення, $d_0$ , %	4	6

Розбіжність між середніми значеннями результатів двох випробувань, проведених у різних лабораторіях на представницьких порціях, підготовлених з тієї самої проби після останньої стадії готування, за довірчої імовірності приблизно 0,95 не повинна перевищувати значення нормативу контролю відтворюваності  $D_2$ , в градусах Цельсія, наведеного в таблиці 2.16, тобто повинна виконуватись умова:

$$(\bar{t}_1 - \bar{t}_2) \leq D_2,$$

де  $\bar{t}_1 - \bar{t}_2$  – середні арифметичні значення результатів вимірювань температури займання вугілля, одержаних в умовах відтворюваності, °С.

За результат випробування беруть середнє арифметичне значення результатів двох визначань, якщо розбіжність не перевищує допустиме значення. Якщо розбіжність між результатами двох визначень перевищує величину, вказану в таблиці 2.16, проводять третє визначання, за якого повинна виконуватись умова:

$$(t_{\max} - t_{\min}) \leq D_2,$$

де  $t_{\max}$  та  $t_{\min}$  – максимальне і мінімальне значення результатів трьох вимірювань температури займання вугілля відповідно, °С.

Якщо умова виконується, то за результат аналізування приймають середнє арифметичне трьох паралельних вимірювань,  $\bar{t}_1$ , °С.

За результатами випробувань заповнюється таблиця 2.17.

Таблиця 2.17 – Характеристика дослідних проб вугілля

Номер проби	Повна назва проби	Дата відбирання проби	Дата проведення випробування

Таблиця 2.18 – Режим нагріву печі

Період часу, хв	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Температура в блоці печі електричної, °С	300								

Таблиця 2.19 – Результати проведення дослідження

Номер випробування	Температура займання, °С			Показники окислення	
	$t_{зв}$	$t_{30}$	$t_3$	$\Delta t$ , °С	$d_0$ , %
1					
2					
3					
Середні значення результатів					

### Контрольні запитання

1. На чому ґрунтується метод визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля?
2. За якою формулою обчислюють ступінь окислення вугілля  $d_o$ ?
3. Який розмір частинок вугілля використовують в аналітичній пробі для визначення окислення та ступеня окислення?

### 2.8 Визначення гранулометричного складу

Властивості вугілля як об'єкта збагачення та використання в значній мірі пов'язані з їх фізичними властивостями. Фізичні властивості вугілля та мінеральних домішок суттєво впливають на формування основних параметрів, які характеризують гранулометричний та фракційний склади, змінення останніх в процесі видобування, транспортування та збагачення. З механічною міцністю, крихкістю, роздрібненням вугілля та супутніх порід пов'язані гранулометричний склад палива, його шлакоутворення, абразивний вплив на робочі поверхні.

Гранулометричний склад – важливий показник фізичних властивостей та структури матеріалу. Загальновизначеної класифікації за даними гранулометричного складу не існує, що пов'язано з різницею цілей та об'єктів, для яких проводять визначення гранулометричного складу. Класифікацію вугілля за гранулометричним складом для видобування та збагачення ТГК представлено в табл. 2.20.

Таблиця – 2.20 Класифікація вугілля за розміром кусків

Класи	Умовні позначення	Межі крупності кусків	
		нижній	верхній
Сортові			
Плитний	П	100(80)	200 (300)
Крупний (кулак)	К	50 (40)	100 (80)
Горіх	Г	25(20)	50 (40)
Дрібний	Д	13 (10)	25 (20)
Насіння	Н	6 (5;8)	13 (10)
Штиб	Ш	0	6 (5; 8)

Змішані та відсівні			
Крупний	ПК	50 (40)	200(300)
Горіх с крупним	КГ	25 (20)	100 (80)
Дрібний з горіхом	ГМ	13(10)	50 (40)
Насіння з дрібним	ДН	6(5;8)	25 (20)
Дрібний з насінням та штибом	ДНШ	0	25(20)
Горіх з дрібним, насінням та штибом	ГДНШ	0	50 (40)
Несортоване вугілля			
Рядовий	Р	0	200 (300)

Класи (фракції) позначають в мм, класи крупніше або дрібніше даного розміру – знаками плюс і мінус відповідно.

*Устаткування, реактиви, матеріали.*

- аналізатор ситовий типу «РОТАП»;
- комплект сит;
- реле часу;
- ваги лабораторні технічні з точністю зважування  $\pm 0,05$  г й  $\pm 0,1$  мг;
- стіл для квартування та перемішування проби;
- совок для взяття наважок;
- дріб крупністю 4 мм.

*Підготовка до випробування*

Перевіряють справність апарату для розсіювання, реле часу, стрілку годин реле часу встановлюють на потрібний час. Встановлюють ваги. Обрані сухі та чисті сита укладають за зростанням розміру чарунок одне над іншим, піддон поміщають під нижнім ситом.

*Проведення випробування*

Пробу матеріалу для аналізу масою 1–1,5 кг висипають на обробний стіл, ретельно перемішують, беруть наважки для розсіву, зважують на технічних вагах з точністю  $\pm 0,05$  г. Масу наважки та час розсіву матеріалу встановлюють відповідно до крупності матеріалу за табл. 2.21.

Таблиця 2.21 – Маса наважки та час розсіву матеріалу

Найменування матеріалу	наважка, г	час розсіву, хв
Матеріали тонких помолів з розміром зерна менше 1 мм	100	20
Матеріал з розміром зерна менше 4 мм	100	15
Матеріал з розміром зерна 4–8 мм	200	15
Матеріал з розміром зерна більше 8 мм*	400	15

\* Розсів матеріалу з розміром зерна більше 8 мм роблять вручну.

Наважки поміщають на верхнє сито комплекту, закривають кришкою. Комплект сит поміщають у розсіювальний апарат, включають його та проводять розсів протягом часу, встановленого для випробуваного матеріалу. Для поліпшення розсіювання на сита  $-0,071$  мм,  $-0,05$  мм рекомендується додавати дробу крупністю 4 мм.

По закінченні розсіву матеріал, що залишився на кожному із сит і піддоні, ретельно збирають і зважують із точністю до  $\pm 0,05$  г.

Вихід кожної фракції обчислюють у відсотках до маси проби по формулі

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%, \quad (2.28)$$

де  $m$  – маса випробувальної проби, г;

$m_1$  – маса матеріалу даного класу, г.

Результати ситового аналізу записують у вигляді таблиці 2.22

Таблиця 2.22 – Результати ситового аналізу

Найменування матеріалу або місце відбору	Розмір сит, мм									
	Вміст фракцій, %									
	+10	+8	+6	+4	+2	+0,5	+0,16	+0,71	+0,71	втрати

Знаком «+» позначають залишок на ситі, знаком «-» підситовий матеріал. Втрати визначають як різницю між величиною взятої наважки й сумою величин отриманих фракцій при випробуванні. Якщо втрати перевищують 2 % то випробування повторюють.

## 2.9 Аналізатор сірки та вуглецю SC-144DR

Аналізатор SC-144 DR – економічний аналізатор сірки та вуглецю, що забезпечує швидке і точне визначення сірки і вуглецю для всіх лабораторій, пов'язаних з аналізом органічних і мінеральних матеріалів, зокрема вугілля (рис. 2.6).

Для роботи аналізатора необхідно мати зовнішній комп'ютер, монітор, стандартну клавіатуру і програмне забезпечення, написане для роботи в середовищі Windows, які можуть бути поставлені з приладом при відсутності такого в лабораторії.

Дана модель має такі характерні особливості:

- низька собівартість аналізу;
- простота в експлуатації;
- час аналізу менше 2 хвилин;
- мінімальні витрати і витрати часу з обслуговування приладу;
- простота процедури аналізу.



Рис. 2.6 Аналізатор SC-144 DR

Аналіз починається з процедури зважування проби в керамічному човнику, після запам'ятовування значення маси зразка човник зі зразком розміщується в печі, нагрітій до температури 1350 °C (макс. 1450 °C). Камера згоряння заповнюється киснем і починається горіння зразка. У процесі згоряння карбон і сірка, що містяться в пробі, окислюються до CO<sub>2</sub> і SO<sub>2</sub>, концентрації яких визначаються у відповідних інфрачервоних чарунках. Вода, що

виділяється при горінні проби, поглинається ангідроном, який знаходиться в двох трубках, розташованих на передній панелі. Тут же знаходяться регулятор потоку газу і витратоміри.

### **Конструкція приладу.**

Прилад сконструйований так, що в залежності від аналітичних потреб лабораторії, в ньому можуть встановлюватися до трьох інфрачервоних чарунок – дві чарунки для визначення сірки (низькі і великі концентрації) і одна чарунка для визначення вуглецю. Передбачено випуск як аналізаторів для спільного визначення сірки і вуглецю, так і спеціальних моделей для визначення лише сірки S-144 і лише вуглецю C-144. У приладі передбачено підключення зовнішніх вагів і принтера.

### **Керування роботою приладу.**

Повний контроль за роботою приладу здійснює програма зі зручним інтерфейсом, що працює в середовищі Windows. Вся інформація виводиться на екран персонального комп'ютера. Програма дозволяє виводити на екран повну інформацію про вміст сірки і вуглецю, графік виділення сірки і вуглецю в реальному режимі часу. Програма дозволяє здійснювати моніторинг системи, її діагностику тощо.

За допомогою цієї програми здійснюється калібрування аналізатора по одній або декількох точках, калькуляція і перерахунок раніше отриманих результатів. Це дає можливість одночасно аналізувати проби з різними концентраціями сірки і вуглецю, забезпечуючи при цьому високу точність.

Є можливість швидко проводити статистичну обробку даних і виводити її на екран і принтер. Можна швидко підрахувати середнє арифметичне, стандартне відхилення, відносне відхилення і побудувати графік розподілу результатів в інтервалі верхньої і нижньої меж. Технічні характеристики приладу наведено в табл. 2.23

Таблиця 2.23. Технічні характеристики аналізатора SC-144 DR

Робочі діапазони при навішуванні 350 мг	Сірка	5 ppm або від 0.0005% до 26%
	Вуглець	50 ppm або від 0.0050% до 100%
Точність	Сірка	1% RSD*
	Вуглець	1% RSD *
Чутливість	1 ppm	
Калібрування	по одній точці або по декількох точках (лінійна, квадратична або кубічна)	
Час аналізу	90 секунд	
Маса зразка	350 мг для вугілля (номінальна)	
Метод детектування	Інфрачервона абсорбція	
Температура печі	400 ... 450 ° C; +1350 ° C - номінальна температура	
Газ-носіє	Кисень, номінальна витрата газу під час аналізу 3,5 дм <sup>3</sup> в хв.	
Комп'ютер (мінімальні системні вимоги)	Pentium 133 MHz, RAM 16 MB, 1,2 GB жорсткий диск, 15" монітор, Microsoft Windows 95	

Прилад SC-144DR має міжнародний сертифікат ISO-9001, підтверджений Британським інститутом стандартів. Відомості про апарат SC-144DR повністю задовольняють вимогам стандартів ISO, ASTM, DIN.

### **2.10 Калориметр бомбовий ізопериболічний БІК-100**

Калориметр бомбовий ізопериболічний (з ізотермічною оболонкою) БІК-100 призначений для визначення теплоти згорання твердого палива за ДСТУ ISO 1928:2006, а також рідких та газоподібних палив в лабораторних умовах.

Галузь застосування – випробувальні виробничі лабораторії з контролю якості палива і пожежонебезпеки матеріалів, науково-дослідні та навчальні лабораторії.

#### **Принцип дії:**

Принцип дії калориметра полягає у вимірюванні температури калориметричної ємності зі заздалегідь відомим енергетичним еквівалентом при спалюванні зваженої наважки аналізованої речовини.

Енергетичний еквівалент калориметра визначається в серії калібрувальних експериментів шляхом спалювання наважки стандартного зразка з відомою питомою теплотою згорання.

#### **Конструкція:**

Калориметр виконаний в єдиному корпусі, всередині якого встановлюється і закривається термостатованою кришкою посудина з водою, в яку повністю занурюється калориметрична бомба. Корпусом калориметра є заповнена водою циліндрична ізотермічна оболонка, на яку встановлений блок управління. Калориметр забезпечений датчиками для вимірювання температури води в оболонці і посудині. Також калориметр має вбудований блок охолодження, який включає в себе випарник, намотаний на зовнішній циліндричний бак термостатованої оболонки, конденсатор і компресор. Можливе підключення калориметра БІК-100 до комп'ютера через вбудований USB-порт.

Робота калориметра після установки спорядженої посудини здійснюється автоматично за програмою, записаною в пам'яті калориметра, без контролю з боку оператора.

Таким чином, калориметр бомбовий ізопериболічний БІК-100 виконує наступні функції:

- Збір та обробку отриманих результатів вимірювань;
- Формування звітів про проведене випробування та виведення їх на друк;
- Безперервний контроль параметрів.

Технічні характеристики калориметру бомбового ізопериболічного БІК-100 наведено в табл. 2.24

Таблиця – 2.24 Технічні характеристики калориметру БІК-100

Діапазон вимірювання кількості теплоти згорання, кДж	8–40
Межі відносної похибки значення енергетичного еквівалента, %	± 0,1
Нестабільність підтримки температури оболонки протягом 30 хв, °С	± 0,05
Роздільна здатність температурних датчиків, °С	0,0001
Внутрішній об'єм калориметричної бомби, см <sup>3</sup>	240–300
Час виходу калориметру на робочий режим, хв	40
Комп'ютерний інтерфейс	USB
Максимальний витримуваний тиск, МПа	10,8
Тиск кисню перед спалюванням, МПа	0,6–3,4
Споживана потужність, В×А	1500
Напруга живлення змінного струму, В	220
Частота, Гц	50
Споживана потужність, Вт	12
Габаритні розміри, мм	600×350×650
Маса аналізатора, кг	40
Маса води в оболонці, кг	12

## **Комплектність:**

### **основний комплект**

- Калориметр бомбовий ізопериболічний БІК-100;
- Програмне забезпечення для обробки та перегляду отриманих результатів;
- Бомба калориметрична тип I (для рідких і твердих палив);
- Бомба калориметрична тип II (для газоподібних палив);
- Тигель;
- Запасний комплект ЗІП для калориметричної бомби;
- Підставка для бомб;
- Тримач для опускання бомби в калориметр;
- Викрутка;
- Аналітичні ваги;
- Паспорт калориметру БІК-100;
- Свідоцтво про первинну повірку;
- Свідоцтво про повірку бомб;
- Методика повірки;
- Копія свідоцтва про внесення до реєстру засобів вимірювальної техніки;
- Пристрій для заповнення бомби киснем.

### *Контрольні питання.*

1. Що таке ситовий аналіз?
2. Як позначаються класи зерен?
3. Як проводиться розсів матеріалу?
4. Що таке ефективність розсіювання?
5. Аналіз гранулометричного складу.
6. Схема вибіркового дроблення шихти.
7. Визначення гранулометричного складу.
8. Як виконується проведення визначення гранулометричного складу твердих палив?

9. В чому полягають головні переваги автоматизованого SC-аналізатору?
10. Які показники визначають за допомогою автоматизованого SC-аналізатору?
11. Де використовуються результати аналізу палив на вміст вуглецю?
12. Яку роль відіграє сірка в паливах?
13. В чому полягає сутність показника теплоти згоряння?
14. Які показники теплоти згоряння використовуються в різних сферах?
15. В чому різниця між вищою та нижчою теплотою згоряння?

### *Література*

1. Антонов А.Б. Аналитическое оборудование компании LECO /Антонов А.Б., Артюхов С.Г. //Наука та інновації. 2013. Т. 9. № 2. – С. 77 – 84.
2. Борисенко О.Л. Методика складання балансу за вуглецем для сировини та продуктів коксохімічного виробництва. /Борисенко О.Л., Шульга І.В., Мірошніченко Д.В. /Затв. УНПА «Укркокс», наказ № 19 від 30.11.2018. – Харків: ДП «УХІН», 2018. – 20 с.
3. Ярошевський С.Л. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі українського вугілля./Ярошевський С.Л., Ємченко А.В., Шульга І.В. та ін.– Харків: Контраст, 2012. – 202 с.
4. Шульга І.В. Методика розрахункового визначення середньозважених показників нижчої теплотворної здатності коксохімічної продукції /Шульга І.В., Мірошніченко Д.В., Балаєва Я.С./ Затв. Мінпромполітики України, наказ № 284 від 13.10.2011. – Харків: ДП «УХІН», 2011. – 17 с.
5. ДСТУ ISO 1928:2006 Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння (ISO 1928:1995, IDT). – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2007. – 43 с.
6. ДСТУ 7611:2014 Метод визначення окиснення та ступеня окиснення. – Київ: Мінекономрозвитку, 2014. – 11 с.

## **РОЗДІЛ 3**

### **ПЕТРОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГІЛЛЯ**

#### **3.1 Значення і мета петрографічного аналізу**

Петрографія в широкому розумінні – вчення про гірські породи. Петрографічні методи дослідження використовуються для вирішення наступних найбільш важливих теоретичних і прикладних завдань:

- визначення стадії хімічної зрілості та ступеня метаморфізму вугілля;
- визначення кількісного вмісту у вугіллі різних органічних складових частин (мацералів) та характеру розподілу в них мінеральних (неорганічних) складових;
- визначення умов утворення вугільних товщ і пластів;
- синоніміка (ідентифікація) вугільних пластів, що має велике значення для вуглерозвідувальних робіт та будівництва нових шахт;
- встановлення природи (початкового матеріалу) твердих паливних копалин.

Можливість з'ясування за допомогою методів петрографії вугілля перерахованих питань дозволяє більш повно і правильно характеризувати природу, склад і властивості різних твердих паливних копалин і тим самим визначати найбільш раціональні шляхи їх використання в господарстві (теплоенергетика, вуглезбагачення, коксування, напівкоксування, деструктивна гідрогенізація тощо.). Тому зараз за необхідності всебічної і комплексної характеристики властивостей вугілля петрографічний аналіз є невід'ємною частиною будь-якого хімічного або технологічного дослідження.

#### **3.2 Визначення груп мацералів**

Вугілля не є гомогенною речовиною – це суміш різних компонентів. Подібно до того, як неорганічні породи складаються з мінералів (наприклад, граніт – з польового шпату, кварцу та слюди), вугілля складається з мацералів. Але існує і відмінність. Якщо мінерали порід характеризуються певним

хімічним складом, однорідністю речовинного складу, а також переважно кристалічною будовою, то мацерали вугілля широко варіюють за своїм хімічним складом, фізичними властивостями і не мають кристалічної будови.

У сучасному значенні термін «мацерал» використовується одночасно для характеристики форми і походження мікроскопічних компонентів вугілля. Для виділення окремих мацералів під мікроскопом обирають параметри, які можна визначити за мікроскопічного дослідження, такі, як відбивна здатність, колір, рельєф.

Розрізняють три основні групи мацералів: вітриніт, ліптиніт та інертиніт. Кожна група включає низку мацералів, які об'єднуються або за походженням (наприклад, ліптиніт), або за характером консервації (вітриніт та інертиніт). Групу мацералів семівітриніту виділяють у самостійну, якщо його наявність вище 3 %. Існуюча в Україні класифікація мацералів кам'яного вугілля наведена в табл. 3.1

Мацерали групи *вітриніту* мають рівну поверхню, сірий колір різних відтінків, який залежить від стадії метаморфізму вугілля. Рельєф менш виражений, ніж у інших мацералов. За кольором та рельєфом цю групу приймають як зразок, з яким порівнюють інші мацерали. Показник відбиття мацералов групи вітриніту в іммерсійній оливі коливається від 0,40 % до 4,50 % і більше.

Мікротвердість залежить від стадії метаморфізму початкового матеріалу, умов його перетворення і коливається від 200 МПа до 350 МПа.

Мацерали групи вітриніту з показником відбиття від 0,64 % до 1,85 % за нагрівання без доступу повітря переходять в пластичний стан. Ця їхня властивість, так само, як і поведінка у процесі коксування, залежить від стадії метаморфізму і відновленості.

Таблиця – 3.1 Класифікація мацералів та мінеральних включень кам'яного вугілля України

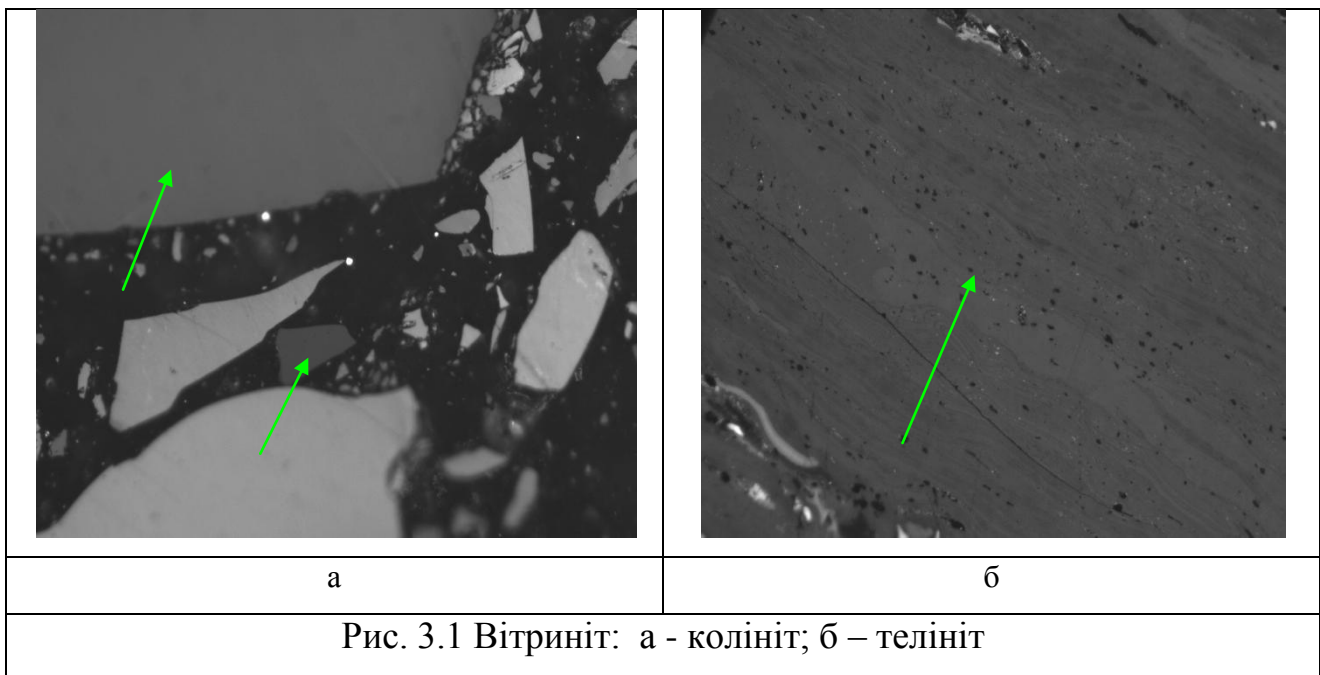
Групи мацералів		Назви мацералів
Назва	Позначення	
Вітриніт	Vt	Телініт
		Колініт
		Вітродетриніт
Семівітриніт	Sv	Семиколініт
		Семителініт
Ліптиніт	L	Спориніт
		Кутиніт
		Резиніт
		Субериніт
		Альгініт
		Ліптодетриніт
Інертиніт	I	Мікриніт
		Макриніт
		Семіфюзиніт
		Фюзиніт
		Склеротиніт
		Інертодетриніт
Мінеральні включення	M	Глиниста речовина
		Сульфід заліза
		Карбонати
		Оксиди кремнію
		Інші мінеральні домішки

Група включає три мацерали: телініт, колініт і вітродетриніт.

*Колініт* – безструктурна вітринізована маса, яка цементує всі інші мацерали і мінеральні включення (рис. 3.1,а).

*Телініт* – рослинні фрагменти вітринізованих тканин різного ступеня збереження клітинної будови (рис. 3.1, б).

*Вітродетриніт* – невеликі уламки з розміром частинок менше 10 мкм. Вітродетриніт формується у вугільних пластах внаслідок подрібнення фрагментів телініта або колініта під впливом різних геологічних чинників.



Група *семівітриніта* (рис. 3.2) за фізичними та хіміко-технологічними властивостями займає проміжне положення між групами вітриніту та інертиніту. Мацeralи цієї групи за кольором та показником відбиття є першим переходом від вітриніту до інертиніту. Колір у відбитому світлі - сіро-білий різних відтінків.

Показник відбиття в імерсійній оліві коливається від 0,60 % до 2,70 % і завжди перевищує значення показника відбиття вітриніту.

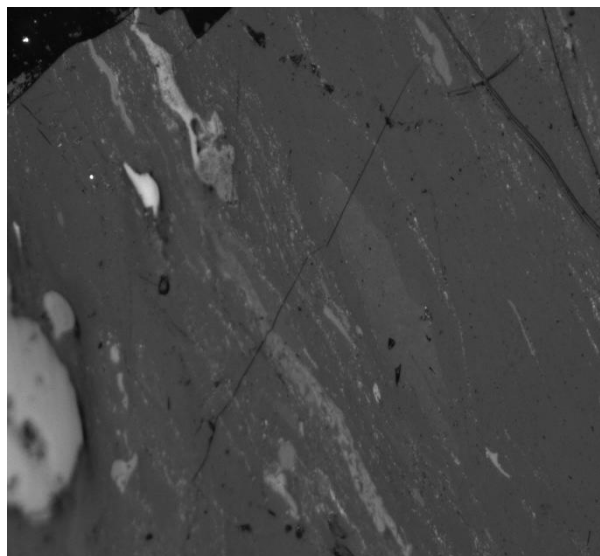


Рис. 3.2 Семівітриніт

Мікротвердість складає від 250 МПа до 420 МПа.

В процесі коксування мацерали групи семівітриніту не переходять у пластичний стан, але в деякій мірі вони здатні розм'якшуватися.

Група включає два мацерали: семителініт і семиколініт.

*Семителініт* – характеризується наявністю клітинної структури різного ступеня збереження, при загальній клітинній структурі, що погано збереглася.

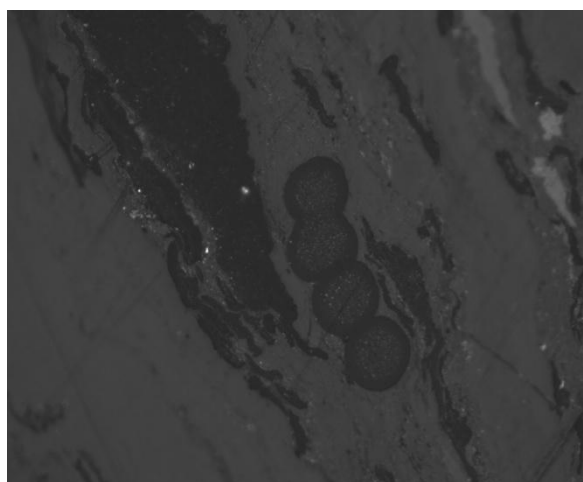
*Семиколініт* – безструктурний мацерал. Зустрічається ділянками різної форми і розміру.

Мацерали групи *ліптиніту* розрізняються між собою за морфологічними ознаками, обумовленими їх походженням. При цьому їх форма та розмір також залежать від початкового рослинного матеріалу. Колір ліптиніту змінюється від темно-коричневого, чорного до сірого залежно від стадії метаморфізму. При цьому, починаючи зі стадії, відповідної коксівному вугіллю, колір їх стає подібний вітриніту і ця група практично не помітна за підрахунку. Мікротвердість коливається від 80 МПа до 250 МПа.

Показник відбиття у цієї групи найнижчий - від 0,21 % до 1,5 %.

При коксуванні мацерали групи ліптиніту утворюють рухомішу пластичну масу, ніж мацерали групи вітриніту.

Група ліптиніта включає шість мацералов: спориніт, кутиніт, резиніт, субериніт, альгініт і ліптодетриніт.



а



б

Рис. 3.3 Ліптиніт: а – резиніт, спориніт; б – кутиніт

*Резиніт* – різноманітні смоляні включення у вигляді окремих тілець (рис.3.3 а, зліва). Включення резиніту відрізняються за формою та величиною. Вони зустрічаються у вигляді округлих зерен, овальних тіл неправильних контурів, витягнутих паличок. Іноді резиніт заповнює порожнини клітин у телініті та семіфюзиніті. Розміри резиніту коливаються від десятків мікрометрів до декількох міліметрів.

*Спориніт* – оболонки екзін макро- і мікроспор, що складаються з воскоподібної речовини. Спориніт має залежно від орієнтування вигляд більш-менш сплюснених кілець, розмір яких для макроспор коливається від 0,1 мм до 3,0 мм, а для мікроспор – від 0,01 мм до 0,08 мм (рис. 3.3, а, справа).

*Кутиніт* – залишки кутикул, що є кутинізованим шаром епідермісу листя і молодих пагонів. У вугіллі зустрічається у вигляді смуг різної ширини, один бік яких більш-менш рівний, а інший зубчастий. Іноді кутиніт має вигляд хвилястих смуг без видимих зубчиків (рис. 3.3, б).

*Субериніт* – стінки клітин коркових (пробкових) тканин, що містять суберин. У вугіллі цей компонент зустрічається найчастіше у вигляді облямівок різної товщини. Має темно-сірий (майже чорний) колір. Показник відбиття субериніту близький до показника відбиття спориніту і кутиніту.

*Альгініт* – колонії водоростей певної форми та розмірів або безструктурна сапропелева загальна маса, що цементує у вугіллі форменні елементи і мінеральні речовини.

Альгініт має темний (майже чорний) колір і важко відрізняється від інших мацералов групи ліптиніту.

*Ліптодетриніт* – вкрай дрібні уламки мацералів групи ліптиніту, які через детритовий склад не можуть бути віднесені до якогось певного мацералу даної групи. Розмір частинок 2–3 мкм.

Група *інертиніту* характеризується високим показником відбиття і різко вираженим мікрорельєфом. Колір змінюється від білого до жовтого. Мікротвердість коливається від 500 МПа до 230 МПа

Мацерали цієї групи всіх стадій метаморфізму не переходять в пластичний стан і не спікаються.

Група включає шість мацералів: семіфюзиніт, макриніт, мікриніт, фюзиніт, склеротиніт та інертодетриніт.

*Мікриніт* – мацерал кам'яного вугілля, який відрізняється від інших мацералів групи інертиніту за своїм походженням. Він характеризується округлою формою зерен, розмір яких не перевищує 3 мкм (рис. 3.4, а). Колір мікриніту від блідо-сірого до білого. Зерна мікриніту не мають мікрорельєфу і зустрічаються в дрібнодисперсному вигляді в колініті або заповнюють порожнини клітин.

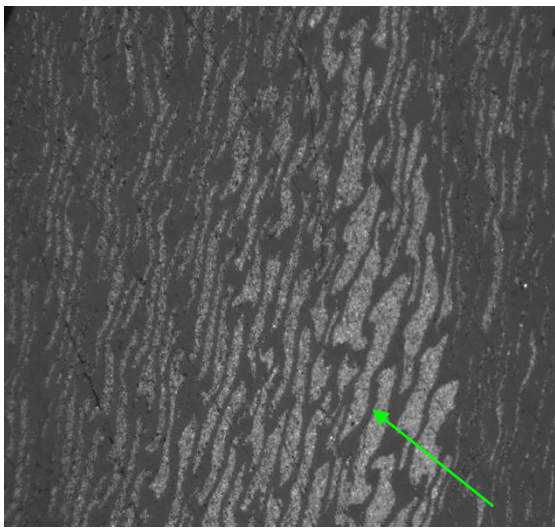
*Семіфюзиніт* – характеризується наявністю клітинної структури різного ступеня збереження. За показником відбиття, кольором та рельєфом займає проміжне положення між семітелінітом і фюзинітом. Колір у відбитому світлі змінюється від сіро-білого до білого. Показник відбиття вітриніту коливається від 0,70 % до 3,00 %.

*Фюзиніт* – характеризується наявністю клітинної структури різного ступеня збереження (рис. 3.4, б). Колір у відбитому світлі жовтувато-білий. Зустрічається у вигляді уламків лінз або витягнутих ділянок різної ширини. Показник відбиття змінюється від 1,40 % до 5,20 %.

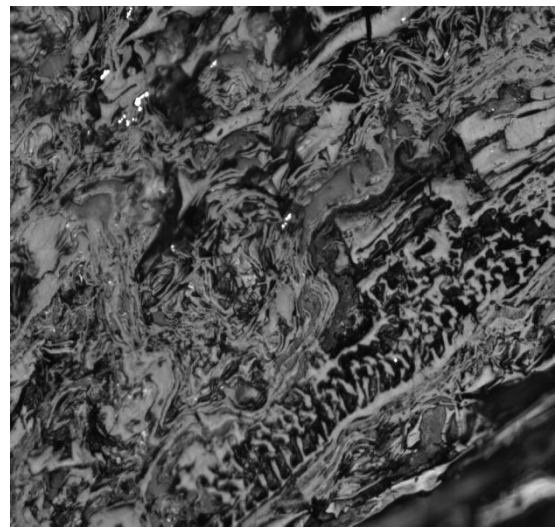
*Склеротиніт* – має форму округлих, округло-неправильних, овальних тіл з різко окресленими краями або рельєфних і пористих, губчастих тканин (рис. 3.4, в). Мікрорельєф, як правило, різко виражений. Колір змінюється від жовтувато-білого до жовтого. Поверхня різна - іноді гладка, але частіше покрита поглибленнями або порожнистими отворами, які відповідали клітинній структурі, що погано збереглася. Показник відбиття коливається від 2,3 % до 5,5 %.

*Макриніт* – безструктурний мацерал. Колір змінюється від світло-сірого до жовто-білого (рис. 3.4., г). Мікрорельєф також різний. Він завжди виразніший, ніж у семіколініті і колініті, але менш виразний, ніж у

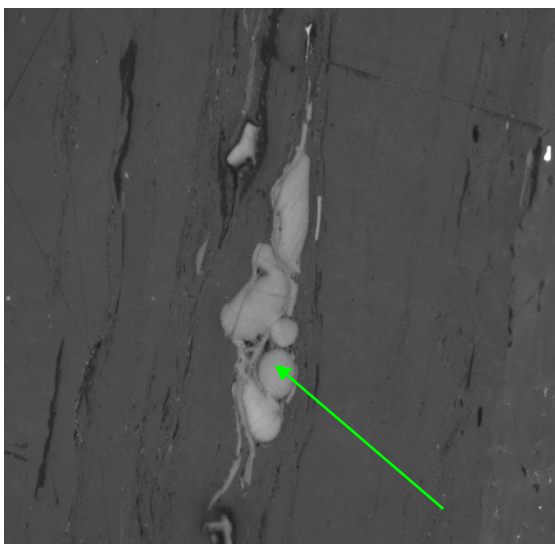
склеротиніті. Зустрічається у вигляді ділянок різної форми і розмірів. Показник відбиття коливається від 0,70 % до 4,00 %.



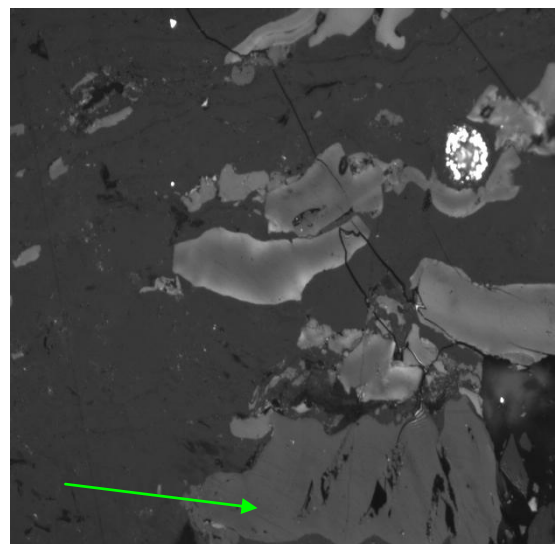
а



б



в



г

Рис. 3.4 Інертиніт: а – мікриніт; б – фюзиніт, в – склеротиніт; г – макриніт

*Інертодетриніт* – уламки або залишки мацералів семіфюзиніту, макриніту, фюзиніту, склеротиніту, які внаслідок невеликих розмірів не можуть бути віднесені до певних мацералів групи інертиніту. Частинки інертодетриніту, загалом, мають неправильну, гострокутну форму. Розмір частинок менше 20 мкм.

*Мінеральні включення* в кам'яному вугіллі і антрацитах представлені глинистою речовиною, сульфідами заліза, карбонатами, оксидами кремнію і

іншими мінеральними домішками. Мінеральні включення у відбитому світлі без іммерсії різко відрізняються від мацералів і можуть бути підраховані окремо від них.

*Глиниста речовина* характеризується темно-сірим кольором з коричневим відтінком, має тонкозернисту або лускову будову. Вона на 50 % і більше складена з частинок розміром від 2 мкм до 100 мкм. Глиниста речовина не має рельєфу. У вугіллі зустрічається у вигляді лінз, прошарків або у вигляді тонко розсіяних частинок серед колініту, іноді заповнює клітинні порожнини в компонентах з ботанічною структурою, нерідко заміщує окремі ділянки органічної речовини.

*Сульфіди заліза* у вугіллі звичайно представлені піритом та марказитом і характеризуються високим мікрорельєфом і яскраво-жовтим кольором. Їх показник відбиття і мікрорельєф вищі, ніж у фюзиніту і склеротиніту. Зустрічаються у вигляді окремих зерен, розеток. Часто сульфіди заповнюють клітинні порожнини рослинних тканин. Іноді утворюють скупчення у вигляді ділянок різної форми і розмірів.

*Карбонати* у вугіллі звичайно представлені кальцитом, сидеритом, доломітом, анкеритом та іншими мінералами. Колір цих мінералів сірий, трохи темніший, ніж вітриніту. У вугіллі карбонати зустрічаються в тріщинах або утворюють окремі прошарки, іноді заповнюють клітинні порожнини структурних тканин.

*Оксиди кремнію* представлені у вугіллі кварцом, халцедоном, опалом та іншими мінералами. Колір темно-сірий, мікрорельєф високий, набагато вище, ніж у вітриніта, тому зерна мають темну облямівку.

У вугіллі кварц зустрічається у вигляді напівобкатаних округлих і кутоватих зерен, а також у вигляді невеликих прошарків. Іноді заповнює тріщини або порожнини клітин рослинних тканин.

*Інші мінеральні включення* - всі інші мінерали, що рідко зустрічаються у вугіллі (гідроксиди заліза, польові шпати, гіпс, слюда тощо).

Кожна з груп мацералів характеризується до певної міри сталим хімічним складом. Якщо порівняти ізометаморфні групи мацералів, то вітриніт буде містити відносно більше кисню, ліптиніт – водню, а інертиніт – вуглецю. Вихід летких речовин також найбільший в ліптиніті і досягає 66,7 %, в порівнянні з 35,2 % у вітриніті і 22,9 % в інертиніті.

Виявлено існування вираженого взаємозв'язку між відбивною здатністю мацералів і вмістом вуглецю та виходом летких речовин. Це означає, що можна точно визначити ступінь метаморфізму вугілля, знаючи його відбивну здатність в аншлифі. За збільшення ступеню метаморфізму окремі мацерали все менше і менше розрізняються за відбивною здатністю, внаслідок чого стає все важче диференціювати їх під мікроскопом.

#### *Сутність методу.*

Аншлиф-брикет виготовляють з представницької проби вугілля і досліджують під мікроскопом у відбитому світлі. Мацерали ідентифікують в імерсійному середовищі, порівнюючи їх за показником відбиття, кольором, морфологією, висотою мікрорельєфу, структурою, ступенем її збереження, а також за розмірами. Їх кількісне співвідношення визначають методом підрахунку точок.

Мінеральні домішки визначають у повітряному середовищі за показником відбиття, висотою мікрорельєфу і формою залягання.

#### *Устаткування і матеріали.*

1. Імерсійна олива з показником заломлення  $n_D=1,515-1,520$  за температури 20–25 °С.

2. Мікроскоп для відбитого світла з імерсійним об'єктивом зі збільшенням від  $25^X$  до  $60^X$  і окуляром зі збільшенням від  $8^X$  до  $12^X$  та пластинкою з перетином ліній.

Допускаються мікроскопи, що дозволяють проводити дослідження у відбитому світлі в повітряному та імерсійному середовищах, які забезпечують загальне збільшення від  $250^X$  до  $600^X$ .

3. Механічний предметний столик або препаратопересувач, що дозволяють пересувати зразок в горизонтальному напрямку з однаковим кроком. Довжина кроку дорівнює половині максимального діаметру частинки, тобто 0,5–0,6 мм для проб із стандартним верхнім розміром частинок 1 мм. Препаратопересувач також дозволяє пересувати зразок з таким же кроком в перпендикулярному напрямі. Переміщення в горизонтальному напрямі бажано проводити за допомогою рахункового механізму, а в перпендикулярному можна виконувати вручну.

4. Лічильник, що дозволяє реєструвати число точок кожної категорії. Бажано робити загальний підрахунок петрографічних компонентів.

5. Устаткування для установки зразка, що включає предметне скло, пластилін і прес для установки поверхні препарату паралельно предметному склу.

#### *Проведення дослідження.*

Пробу вугілля доводять до повітряно-сухого стану, подрібнюють до крупності менш ніж 1,6 мм. Далі пробу скорочують квартуванням до 50 г, ретельно перемішують і набирають остаточну пробу масою приблизно 2–3 г, з якої готують брикет.

Приготування аншлиф-брикету складається з трьох послідовних етапів: брикетування, шліфування і полірування.

Під брикетуванням розуміється цементація зерен вугілля зв'язуючою речовиною. Зв'язуюча речовина повинна гарантувати рівномірний розподіл вугільних частинок у всьому об'ємі приготованого брикету, при цьому вміст вугільних зерен на поверхні брикету повинен складати не менше 50–60 % всієї досліджуваної поверхні. Як зв'язуючі речовини використовуються синтетичні смоли, шелак і каніфоль. Для брикетування використовують преси з ручним, гвинтовим і гідравлічним приводами, а також автоматичні.

Полірування і шліфування проводиться як на полірувальні-шліфувальних верстатах в напівавтоматичному і автоматичному режимах, так і вручну.

Шліфування проводиться в потоці води, в декілька стадій, на водостійких наждачних (карборундових) паперах різної крупності, зі спадаючим розміром зерен. На першій стадії шліфування триває до зникнення на оброблюваній поверхні вугільних частинок раковин і тріщин. На подальших стадіях шліфування продовжують до чіткої, злегка глянцевої поверхні вугільних частинок без глибоких подряпин. Тривалість шліфування залежить від твердості вугілля і зносу наждачного паперу.

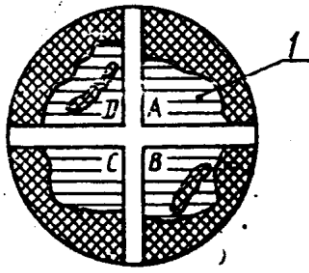
Для полірування використовуються водні суспензії оксидів хрому, магнію, алюмінію, цинку, алмазної пасту або інші полірувальні матеріали.

Аншлиф-брикет вважається відполірованим, якщо вся поверхня має однорідний блиск, а під мікроскопом при збільшенні 200-300<sup>x</sup> без імерсії виразно розрізняється мікроструктура вугілля з чітко вираженими межами мацералів і відсутній грубий мікрорельєф. Поверхня зерен вітриніту повинна бути гладкою, без дрібних подряпин.

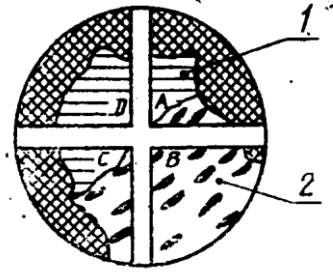
Настроюють мікроскоп на освітлення Келера. Аншлиф-брикет після вирівнювання розміщують на предметному столику і закріплюють в лапках препаратопересувача. На поверхню брикету наносять імерсійну оливу, проводять фокусування і спостерігають зображення у мікроскопі. Ідентифікують речовину, що знаходиться на перетині ліній і роблять підрахунок точок, як показано у табл. 3.2 (рис.3.5).

Таблиця – 3.2 Методика проведення підрахунку точок

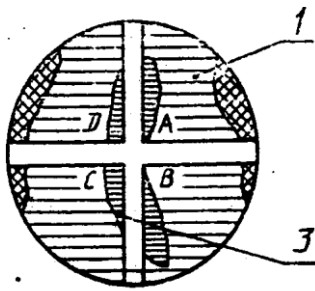
Положення точки	Дія
Вітриніт, ліптиніт, інертиніт	Реєструють точку на лічильнику для відповідної групи мацералів
Зв'язуюче	Точку не враховують
Мінеральна речовина	Реєструють точку на лічильнику для піриту, глинистої речовини або не враховують її.
Межа між мацералами або мацералом та зв'язуючим	Досліджують по черзі речовину, безпосередньо дотичну до перетину ліній у верхньому праворуч (А), нижньому праворуч (В), нижньому ліворуч (С) та верхньому ліворуч (Д) секторах. Обирають ту речовину, межа якої виходить за межу сектора та реєструють точку на лічильнику для цієї речовини (см. рис. 3.5)
Пора в мацералі або пустота	Точку не враховують



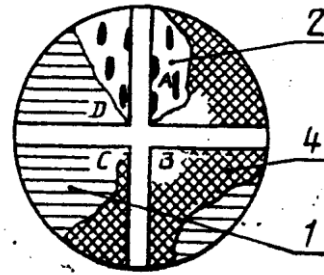
а) нормальний випадок – відлік точок у секторі А



б) граничний випадок – відлік точок у секторі В



в) граничний випадок – відлік точок у секторі С



г) граничний випадок – відлік точок не виконується

Рис. 3.5 Нормальні та граничні положення між мацералами або між мацералами та зв'язуючим  
1 – вітриніт; 2 – інертиніт; 3 – ліптиніт; 4 – зв'язуюче

Пересувають брикет на один крок в напрямку зліва направо і продовжують підрахунок уздовж всього зразку. Наприкінці брикет пересувають на крок приблизно такої ж довжини в перпендикулярному напрямі і ведуть відлік, пересуваючи брикет у зворотному напрямі, паралельно попередньому тощо.

Вибирають таку довжину кроку, яка забезпечує рівномірний підрахунок точок по цій поверхні брикету.

Всього роблять не менше 500 підрахунків точок.

За підсумком петрографічного аналізу обчислюють вміст фюзенизованих компонентів на чисте вугілля, що дорівнює сумі мацералів групи інертиніту і двох третин групи семівітриніту.

$$\Sigma OK = I + \frac{2}{3} S_v. \quad (3.1)$$

*Обробка результатів.*

Об'ємну частку кожного компоненту ( $p$ ) у відсотках обчислюють за формулою:

$$p = \frac{n \cdot 100}{N}, \quad (3.2)$$

де  $n$  - кількість точок визначуваного матеріалу, групи мацералів або мінеральних включень;

$N$  - загальна кількість точок підрахунку.

Результат округлюють до цілого числа.

Залежно від того, враховують або не враховують мінеральну речовину, остаточний результат розраховують за формулами:

а) без урахування мінеральної речовини:

$$\% Vt + \% L + \% I = 100; \quad (3.3)$$

б) з урахуванням мінеральної речовини:

$$\% Vt + \% L + \% I + \% MM = 100; \quad (3.4)$$

в) з обчисленням мінеральної речовини розрахунковим шляхом:

$$\% Vt + \% L + \% I + \% MM = 100. \quad (3.5)$$

За пунктом в) мінеральні речовини не враховували під час підрахунку точок, але їх об'ємна частка у відсотках обчислена по зольності за допомогою прийнятої емпіричної залежності.

Методика, що застосовувалася, і число точок підрахунку повинні бути вказані в протоколі аналізу.

*Примітка.* Приклади рівнянь для підрахунку об'ємної частки мінеральних речовин,  $MM$ , у відсотках:

$$\%MM = 0,61 \cdot W_A - 0,21; \quad (3.6)$$

$$\%MM = \frac{W_M}{2,07 - 0,11 \cdot W_M}, \quad (3.7)$$

де  $W_A$  - масова частка золи, % на повітряно-сухий стан;

$W_M$  - масова частка мінеральних речовин, %, визначувана за рівнянням:

$$W_M = 1,08 + 0,55 \cdot W_S, \quad (3.8)$$

де  $W_S$  - масова частка сірки, % на повітряно-сухий стан.

#### *Точність методу*

Збіжність визначень об'ємної частки компонентів у відсотках є різницею результатів двох визначень з однаковим числом точок підрахунку, виконаних одним і тим же оператором на одному і тому ж брикеті і з використанням однієї і тієї ж апаратури, при довірчій ймовірності 95 %.

Максимально допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень, виражена в абсолютних відсотках, не повинна перевищувати значень, вказаних в табл. 3.3.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів паралельних підрахунків.

Таблиця – 3.3 Максимально допустима розбіжність при визначенні об'ємної частки мацералів

Об'ємна частка мацералів, %	Максимально допустима розбіжність, % абс.
До 5	3
Св. 5 до 20	4
Св. 20 до 40	5
Св. 40 до 60	6
Св. 60 до 80	5
Св. 80 до 95	4
Св. 95	3

Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення об'ємної частки мацералів.

Об'єкт дослідження:

Таблиця – 3.4. Приклад визначення об'ємної частки мацералів

Показник	Перший брикет		Другий брикет	
	Кількість підрахунків	%	Кількість підрахунків	%
Вітриніт	446	89,0	450	89,5
Середнє значення			448	89,2
Ліптиніт	15	3,0	14	2,8
Середнє значення			14,5	2,9
Інертиніт	32	6,4	31	6,2
Середнє значення			31,5	6,3
Семівітриніт	8	1,6	7	1,5
Середнє значення			7,5	1,6
Усього	501	100,0	503	100,0
Середнє значення			502	100,0

*Відповідь:* Об'ємна частка мацералів (%) складає: вітриніту – 89; ліптиніту – 3; інертиніту – 6; семівітриніту – 2.

### 3.3 Визначення показника відбиття вітриніту

Показник відбиття вітриніту застосовується для характеристики ступеню метаморфізму вугілля, за його пошуку і розвідки, розробки родовищ і класифікації, для встановлення ступеню термогенетичного перетворення твердої розсіяної органічної речовини в осадових породах, а також для визначення складу вугільних сумішей при збагаченні і коксуванні.

Сутність методу полягає у вимірюванні і порівнянні електричних струмів, що виникають у фотоелектронному помножувачі (ФЕП) під впливом світлового потоку, відбитого від полірованих поверхонь мацералів або субмацералів досліджуваного зразка і стандартних зразків (еталонів) зі встановленим показником відбиття.

#### *Устаткування і матеріали*

1. Те ж саме, що і для визначення об'ємної частки мацералів (див. п. 3.2).
2. Калібрувальні еталони, які задовольняють наступним вимогам:

- ізотропні;
  - міцні і корозійностійкі;
  - зберігають постійний показник відбиття протягом тривалого часу;
  - не містять включень, улоговин, внутрішніх тріщин і дефектів;
- †- мають низький показник адсорбції.

Середні показники заломлення і відбиття для загальноновживаних еталонів наведені у табл. 3.5.

Таблиця – 3.5 Середні показники заломлення і відбиття для загальноновживаних еталонів

Найменування еталону	Показник заломлення	Показник відбиття в імерсійній оливі, %
Оптичне скло:	1,70-2,26	0,32-3,80
Важкий флінт ВФ-5	1,75	0,58
Надважкий флінт НВФ-2	2,17	3,12
Надважкий флінт НВФ-3	2,26	3,80
Лейкосапфір	1,77	0,60
Алюмо-ітрієвий гранат	1,84	0,92
Гадолінієво-галієвий гранат	1,98	1,73
Алмаз	2,42	5,28
Карбід кремнію (карборунд)	2,66	7,50

### *Проведення дослідження*

Підготовка проби згідно п. 3.2.

Довільний показник відбиття вітриніту ( $R_{0,r}$ ) визначається в неполяризованому світлі без обертання предметного столика мікроскопа як середнє арифметичне всіх вимірювань.

Максимальний показник відбиття вітриніту ( $R_{0,max}$ ) - найвище значення показника відбиття, який визначається в лінійно поляризованому світлі, при обертанні предметного столика мікроскопа, де кут між площиною поляризації і нашаруванням дорівнює  $0^{\circ}$ .

Мінімальний показник відбиття вітриніту ( $R_{0,min}$ ) - найнижче значення показника відбиття, який визначається в лінійно поляризованому світлі, при обертанні предметного столика мікроскопа, де кут між площиною поляризації і нашаруванням рівний  $90^{\circ}$ .

Проводять вимірювання показника відбиття до тих пір, доки не буде одержана необхідна кількість вимірювань. Якщо аншлиф-брикет виготовлений з вугілля одного пласта, то залежно від ступеня метаморфізму вітриніту проводять від 40 вимірювань і вище. Якщо використовуваний зразок є сумішшю вугілля, то проводять 500 вимірювань і більше.

#### *Обробка результатів*

Дослідження дозволяє визначити не тільки показник відбиття вітриніту, але і його стандартне відхилення від середнього значення, а також відсотковий вміст вітриніту для кожного  $1/2$  кроку (0,05 %) або кроку (0,1 %), що дає можливість побудови рефлектограми і обчислення показника анізотропії.

Середній показник відбиття вітриніту і стандартне відхилення обчислюють наступним чином:

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{n}; \quad (3.9)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{n\sum R_i^2 - (\sum R_i)^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (3.10)$$

де  $\bar{R}$  - середній максимальний, середній мінімальний або середній довільний показник відбиття вітриніту, %;

$R_i$  - окремих результат (вимірювання);

$n$  - число вимірювань;

$\sigma$  - стандартне відхилення.

Якщо результати представлені у вигляді низки вимірювань в  $1/2$  кроку, використовують наступні рівняння:

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i \cdot X_i}{n}; \quad (3.11)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum R_i^2 \cdot X_i - n\bar{R}^2}{n-1}}, \quad (3.12)$$

де  $R_i$  - середнє значення  $1/2$  кроку або кроку;

$X$  - число вимірів показника відбитку вітриніту в  $1/2$  кроці або кроці.

Як додатковий параметр обчислюють показник анізотропії відбиття ( $A_R$ ) за формулами:

Для аншлиф-штуфа:

$$A_R = \frac{R_{0,\max} - R_{0,\min}}{R_{0,r}} \cdot 100\% ; \quad (3.13)$$

Для аншлиф-брикету:

$$A_R = \frac{1,5 \cdot (R_{0,\max} - R_{0,\min}^\sigma)}{R_{0,r}} \cdot 100\% . \quad (3.14)$$

Максимально допустима розбіжність між результатами паралельних визначень вказана в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Максимально допустима розбіжність між результатами паралельних визначень

Показник відбиття вітриніту, %	Максимально допустима розбіжність, % абс.
До 1,0 вкл.	0,02
1,01-1,50	0,03
1,51-2,00	0,05
2,01-2,50	0,07
2,51-3,00	0,10
3,01-3,50	0,10
3,51-4,00	0,10
4,01-4,50	0,10
4,51-5,00	0,10
Більш 5,0	0,10

Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Визначення середнього довільного показника відбиття вітриніту

Об'єкт дослідження:

Таблиця 3.6 - Визначення середнього довільного показника відбиття вітриніту

Довільний показник відбиття вітриніту ( $R_{0,r}$ ), %	Перший брикет		Другий брикет	
	Кількість підрахунків	%	Кількість підрахунків	%
>0,60-0,70	0,0	0,0	0,0	0,0
Середнє значення (0,65)			0,0	0,0
>0,70-0,80	85	16,8	84	16,6
Середнє значення (0,75)			84,5	16,7
>0,80-0,90	98	19,4	99	19,6
Середнє значення (0,85)			98,5	19,5
>0,90-1,00	130	25,7	132	26,1
Середнє значення (0,95)			131	25,9
>1,00-1,10	100	19,8	98	19,4
Середнє значення (1,05)			99	19,6
>1,10-1,20	92	18,3	93	18,3
Середнє значення (1,15)			92,5	18,3
>1,20-1,30	0,0	0,0	0,0	0,0
Середнє значення (1,25)			0,0	0,0
Всього	505	100,0	506	100,0
Середнє значення			505,5	100,0
Середній довільний показник відбиття вітриніту ( $R_{0,r}$ )	0,95			

За даними табл. 3.6 будується рефлектограма (рис.3.6)

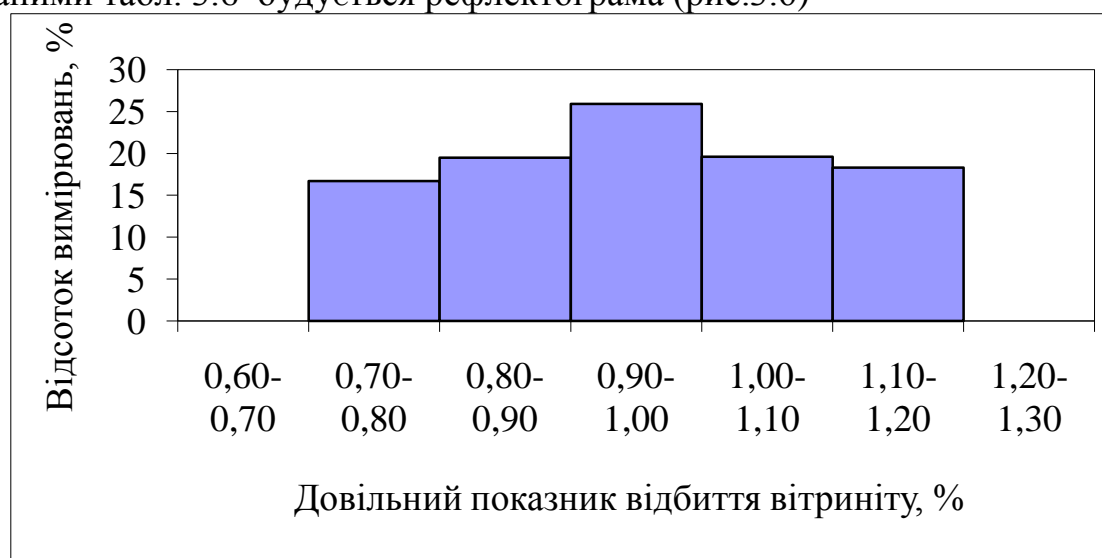


Рис.3.6 Рефлектограма вітриніту

*Відповідь:* Середній довільний показник відбиття вітриніту ( $R_{0,r}$ ) дорівнює 0,95 %.

*Контрольні запитання:*

1. Чим займається петрографія? На які питання допомагає відповісти ця наука?
2. Яке обладнання використовується при петрографічному дослідженні?
3. Наведіть ключові ознаки мацералів (вітриніту, інертиніту, ліптиніту та семівітриніту).
4. Згідно яких рівнянь розраховується об'ємна частка мінеральних речовин?
5. Які бувають показники відбиття вітриніту? Чим вони відрізняються?

*Література*

1. Штах Э. Петрология углей. /Штах Э., Маковски М.Т., Тейхмюллер М., Тейлор Г., Чандра Д., Тейхмюллер Р. – М.: Мир, 1978. – 554 с.
2. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин. /Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.
3. Мирошниченко Д.В. Использование петрографических характеристик углей для прогноза выхода основных продуктов коксования. /Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С., Дроздник И.Д., Бидоленко Н.Б., Головкин М.Б., Прибавкина Е.Б., Григорьева В.Д. //Углекимический журнал. 2009. № 3–4. – С. 33–37/
4. ISO 7404-1:2016 Methods for the petrographic analyses of coals. Part 1. Vocabulary. – Geneva, ISO: 2016. – 6 p.
5. ISO 7404-2:2009 Methods for the petrographic analyses of coals. Part 2. Methods of preparing coal samples. Geneva, ISO: 2009. – 12 p.

6. ISO 7404–3:2009 Methods for the petrographic analyses of coals. Part 3. Method of determining maceral group composition. Geneva, ISO: 2009. – 16 p.

7. Маценко Г.П. Короткий словник з петрографії вугілля / Маценко Г.П., Білецький В.С., Шендрик Т.Г. – Донецьк: Східний видавничий дом, 2011. – 74 с.

## Розділ 4

### ЗБАГАЧЕННЯ ТВЕРДИХ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

#### 4.1 Завдання та склад процесів збагачення твердих паливних копалин

*Мета:* Внаслідок вивчення теми студент повинен знати призначення та завдання процесів збагачення твердих паливних копалин і вміти розраховувати показники матеріального балансу та ефективності процесів збагачення.

*Теоретичні основи.* Зольність вугілля, що видобувається, становить 20-40 %. В той же час для отримання коксу, що відповідає вимогам споживачів, зольність вугільної шихти не повинна перевищувати 8–9 %.

Збагачення вугілля – сукупність процесів, внаслідок яких в цільовому продукті (концентраті) зменшується вміст мінеральних речовин та відбувається їх більш рівномірний розподіл. При цьому, як правило, дещо зменшується і сірчистість вугілля внаслідок видалення частки найважчої піритної сірки ( $\text{FeS}_2$ ).

У відповідності з п. 8.1 Правил технічної експлуатації коксохімічних виробництв (ПТЕ-2017) при збагаченні виконуються наступні операції: підготовчі (подрібнення, класифікація за крупністю); основні (відсадка, збагачення у важких середовищах, флотація); завершальні (зневоднення отримуваних продуктів, освітлення технологічної води, видалення відходів).

Збагачуваність – здатність вугілля до збагачення – зниження вмісту мінеральних речовин в концентраті. Збагачуваність залежить від енергії зв'язку (Т.ЗВ. «ступеня зрощеності») органічної маси вугілля з мінеральними речовинами, розподілу мінеральних речовин у вугіллі, крупності, хімічного складу мінеральної і органічної частин та інших факторів.

Для визначення збагачуваності здійснюють ситовий та фракційний аналізи вугілля. Ситовий аналіз – розсіювання проби вугілля на стандартних решетах та ситах з отворами 100 мм, 50 мм, 25 мм, 13 мм, 6 мм, 3 мм, 1 мм та 0,5 мм з наступним зважуванням продуктів розсіву.

Для отриманих класів крупності потім виконують фракційний аналіз – розшарування проби вугілля у важких рідинах (густиною 1500–1800 кг/м<sup>3</sup>) на

фракції різної густини, визначення виходів отриманих фракцій, їхньої зольності та сірчистості.

Матеріальний баланс збагачення, як і будь-якого масообмінного процесу, складають в цілому за потоками або за компонентами. В першому випадку рівняння матеріального балансу має вигляд:

$$G_p = G_k + G_{\Pi}, \quad (4.1)$$

де  $G_p$  – масова витрата рядового вугілля (наприклад, т/годину);

$G_k$  – те ж для концентрату;

$G_{\Pi}$  – те ж для породи.

Як розрахунковий компонент для складання матеріального балансу найчастіше використовують золу вугілля:

$$G_p \cdot A_p^d = G_k \cdot A_k^d + G_{\Pi} \cdot A_{\Pi}^d, \quad (4.2)$$

де  $A_p^d, A_k^d, A_n^d$  – відповідно зольність рядового вугілля та отриманих з нього при збагаченні концентрату і хвостів, %.

Часто в рівняннях матеріального балансу замість значень витрат використовують виходи продуктів збагачення:

Вихід концентрату ( $B_k$ , %):

$$B_k = \frac{G_k}{G_p} \cdot 100. \quad (4.3)$$

Вихід породи ( $B_n$ , %):

$$B_n = \frac{G_n}{G_p} \cdot 100. \quad (4.4)$$

В цьому випадку рівняння матеріального балансу мають наступний вигляд:

$$B_k + B_{II} = 100; \quad (4.5)$$

$$100 \cdot A_p^d = B_k \cdot A_k^d + B_{II} \cdot A_{II}^d. \quad (4.6)$$

Це – система з двох рівнянь. За її допомогою можна визначити два невідомих значення за відомими іншими. Невідомими можуть бути: два виходи (концентрату та породи) або вихід одного з продуктів та одна із зольностей (рядового вугілля, концентрату або хвостів). Одночасно визначити дві невідомі зольності не можна, тому що в цьому випадку друге рівняння стає неоднозначним (має безкінечну кількість рішень) – воно містить обидва невідомих без будь-яких додаткових умов.

Ступінь вилучення органічної маси вугілля в концентрат ( $\varepsilon$ , %):

$$\varepsilon = \frac{B_k \cdot (100 - A_k^d)}{100 - A_p^d}. \quad (4.7)$$

Для забезпечення ефективних техніко-економічних показників процесу це значення повинне бути в межах 70–95 %. Більші значення  $\varepsilon$  характерні для легко збагачуваного вугілля, менші – для важко збагачуваного. При менших значеннях надто великими будуть втрати вугілля з відходами, при занадто великих значеннях може зрости витрата енергетичних та/або матеріальних ресурсів.

Селективність процесу  $S$ :

$$S = \frac{A_n^d - A_k^d}{100 - A_p^d}. \quad (4.8)$$

Коефіцієнт ефективності ( $K_{\text{еф}}$ , %):

$$K_{\text{еф}} = S \cdot A_k^d. \quad (4.9)$$

Показник ефективності за М.В. Циперовичем ( $E$ ):

$$E = \frac{E_n}{E_e} \cdot 100, \quad (4.10)$$

де  $E_n$  та  $E_e$  – ефективності збагачення при пінній флотації та при важкосередовищному збагаченні (фракційному аналізі при розділенні за густиною  $1800 \text{ кг/м}^3$ ) відповідно. Кожен з цих показників, в свою чергу, розраховується за формулою:

$$E_{n(e)} = \frac{B_k \cdot A_n^d}{A_k^d}. \quad (4.11)$$

*Завдання для самостійної роботи.* За даними табл. 4.1 з використанням рівнянь матеріального балансу визначити невідомі величини (позначені «?»), ступінь вилучення органічної маси вугілля в концентрат, селективність, коефіцієнт ефективності та зробити висновок про ефективність процесу збагачення в даних умовах.

*Приклад виконання завдання для самостійної роботи.*

Дано:  $A_p^d = 38,0 \%$ ;  $A_k^d = 12,0 \%$ ;  $A_{\text{п}}^d = 80,0 \%$ .

Знайти:  $B_k$ ,  $B_{\text{п}}$ ,  $X$ .

Рішення: Запишемо рівняння матеріального балансу:

$$\begin{aligned} B_k + B_{\text{п}} &= 100 \\ 100 \cdot A_p^d &= B_k \cdot A_k^d + B_{\text{п}} \cdot A_{\text{п}}^d \end{aligned}$$

Таблиця 4.1 – Варіанти завдань для самостійної роботи

Варіант	Виходи, %		Зольності, %		
	$B_k$	$B_n$	$A_p^d$	$A_k^d$	$A_n^d$
1	?	?	20,0	12,0	70,0
2	?	30,0	?	12,1	71,0
3	?	31,0	21,0	?	72,0
4	?	32,0	22,0	12,2	?
5	50,0	?	?	12,3	73,0
6	52,0	?	23,0	?	74,0
7	54,0	?	24,0	12,4	?
8	?	?	26,0	12,5	75,0
9	?	33,0	?	12,6	76,0
10	?	34,0	28,0	?	77,0
11	?	35,0	30,0	12,7	?
12	56,0	?	?	12,8	78,0
13	58,0	?	32,0	?	79,0
14	60,0	?	34,0	12,9	?
15	?	?	36,0	13,0	80,0
16	?	36,0	?	13,1	81,0
17	?	37,0	38,0	?	82,0
18	?	38,0	40,0	13,2	?
19	62,0	?	?	13,3	83,0
20	64,0	?	42,0	?	84,0
21	66,0	?	44,0	13,4	?
22	?	?	46,0	13,5	85,0
23	?	39,0	?	13,6	86,0
24	?	40,0	48,0	?	87,0
25	?	41,0	50,0	13,7	?

З першого рівняння:

$$B_k = 100 - B_n.$$

Робимо цю підстановку в друге рівняння:

$$100 \cdot A_p^d = (100 - B_n) \cdot A_k^d + B_n \cdot A_n^d.$$

Звідси:

$$B_n = \frac{A_p^d - A_k^d}{A_n^d - A_k^d} \cdot 100 = \frac{38,0 - 12,0}{80,0 - 12,0} \cdot 100 = 38,2\%.$$

Вихід концентрату:

$$B_k = 100 - B_{II} = 100 - 38,2 = 61,8\% .$$

Ступінь вилучення органічної маси вугілля в концентрат:

$$\varepsilon = \frac{B_k \cdot (100 - A_k^d)}{100 - A_p^d} = \frac{61,8 \cdot (100 - 12,0)}{100 - 38,0} = 87,7\% .$$

Селективність процесу:

$$S = \frac{A_n^d - A_k^d}{100 - A_p^d} = \frac{80 - 12}{100 - 38} = 1,10 .$$

Коефіцієнт ефективності:

$$K_{ef} = S \cdot A_k^d = 1,10 \cdot 12,0 = 13,2\% .$$

Ефективність збагачення:

$$En = \frac{B_k \cdot A_x^d}{A_k^d} = \frac{61,8 \cdot 80,0}{12,0} = 412 .$$

Отримані значення ступеня вилучення, селективності, коефіцієнту та показнику ефективності свідчать про досить високу ефективність процесу збагачення за даних умов.

*Контрольні запитання.*

1. Що таке збагачення, навіщо воно потрібне та з чого складається?
2. Що таке збагачувальність вугілля і як її визначають?

3. Які технологічні процеси застосовують для збагачення вугілля різної крупності?

4. Як складають рівняння матеріального балансу збагачення і яку інформацію з них можна отримати?

5. Якими показниками характеризують ефективність процесів збагачення?

#### **4.2 Фракційний аналіз вугілля**

*Мета:* Внаслідок виконання роботи студент повинен знати сутність та методику виконання фракційного аналізу вугілля, вміти його виконувати, будувати криві збагачуваності та визначати категорію і групу збагачуваності вугілля.

*Теоретичні основи.* Як вже зазначалось, фракційний аналіз – розшарування проби вугілля у важких рідинах (густиною 1400–1800 кг/м<sup>3</sup>) на фракції різної густини, визначення виходів отриманих фракцій та їхньої зольності і сірчистості, графічне зображення отриманих результатів шляхом побудови кривих збагачення. Густина різних складових частин рядового вугілля неоднакова: органічної маси 1200–1400 кг/м<sup>3</sup>, зростків вугілля з породою 1400–1600 кг/м<sup>3</sup>, сланцю 1600–2200 кг/м<sup>3</sup>, піщанику 2200–2600 кг/м<sup>3</sup>, колчедану (піриту) 4800–5200 кг/м<sup>3</sup>.

Вугілля за густиною розшаровують у водному розчині хлориду цинку ZnCl<sub>2</sub> та в органічних рідинах – чотирихлористому вуглецю CCl<sub>4</sub> та бромформі CHBr<sub>3</sub>. Розшарування здійснюють шляхом занурення проби вугілля в бачку з сітчастим дном послідовно в посудини з рідиною різної густини – від найменшої до найбільшої. Кількісне та якісне співвідношення отриманих фракцій дає характеристику збагачуваності досліджуваного вугілля, згідно з якою обирають метод його промислового збагачення і розробляють технологічну схему вуглезбагачувальної фабрики.

Фракційний аналіз виконують згідно з ДСТУ 3550-97 (ISO 7936-92) «Паливо тверде. Визначення та наведення показників фракційного аналізу. Загальні вимоги до апаратури та методики».

Збагачуваність вугілля залежить від вмісту в ньому «важкої» фракції, густина якої відрізняється на  $\pm 100$  кг/м<sup>3</sup> від розділювальної густини. В залежності від виходу «важкої» фракції (%) встановлені наступні категорії збагачуваності рядового вугілля: легкозбагачуване (до 4); середньозбагачуване (4–8); важкозбагачуване (8–14); дуже важкозбагачуване (більше 14).

За методом В.Я. Топоркова (ДП «УХІН») головною характеристикою збагачуваності вугілля є зольність фракції з густиною, меншою 1500 кг/м<sup>3</sup>. Чим менша зольність цієї фракції, тим краща якість отриманого концентрату, більший його вихід та менше відходів збагачення. Показник збагачуваності  $T$  визначається за формулою:

$$T = \frac{P}{A \cdot B} \cdot 100, \quad (4.12)$$

де  $P$  – вихід фракції з густиною менше 1500 кг/м<sup>3</sup>, % від рядового вугілля;

$A$  – зольність фракції густиною менше 1500 кг/м<sup>3</sup>, %;

$B$  – вихід фракції густиною менше 1800 кг/м<sup>3</sup>, % від рядового вугілля.

За значеннями  $T$  вугілля поділяють по збагачуваності на групи: дуже легка (більше 20), легка (16–20), середня (12–16), важка (7–12), дуже важка (5–7), надзвичайно важка (менше 5).

*Устаткування.* 1. Випарник розчинів хлориду цинку електричний.

2. Лійка металева зі стоком до каналізації і решіткою розміром 400×400 мм для встановлення промивного бачка.

3. Баки місткістю 45–50 дм<sup>3</sup> і не менш як 600 мм заввишки для промивання і розшарування проб у розчині хлориду цинку<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> При виконанні учбових лабораторних робіт з вугіллям крупністю до 6 мм і масою проби до 3 кг можна використовувати баки меншої місткості (5-7 л) заввишки не менше 300 мм.

4. Бачки з сітчастим дном (розмір отворів 1,0 (0,5) мм), які вільно входять у баки поз. 3.

5. Відра.

6. Черпаки сітчасті для знімання спливлених фракцій.

7. Баки для приготування розчинів.

8. Листи 650×350×80 мм, 300×200×50 мм, 400×300×80 мм для просушування фракцій.

9. Банки для проб.

10. Шафа сушильна електрична зі стелажем і отворами для природної вентиляції, яка забезпечує необхідну температуру нагрівання.

11. Стелажі для проб.

12. Денсиметри (ареометри) та скляні циліндри для виміру густини рідин.

13. Ваги технічні на 100 кг та 2 кг.

14. Гирі.

15. Хлорид цинку.

*Хід визначення.* 1. Відбір проб – за ДСТУ 4096-2002 «Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторного випробування» (див. § 1.2). Мінімальна маса проби  $G_{\min}$  для фракційного аналізу в залежності від максимального розміру куска  $D_{\max}$  наведена в табл. 4.2..

Таблиця 4.2. – Мінімальна маса проби для фракційного аналізу

$D_{\max}$ , мм	150	50	25	13	6	3	1
$G_{\min}$ , кг	50	25	13	6	3	2	0,5

2. Підготовка проби. З відібраної проби відсівають куски розміром більше 100 (150) мм за ДСТУ 4082-2002 «Паливо тверде. Ситовий метод визначання гранулометричного складу». За необхідності пробу скорочують порційним методом, квартуванням або за допомогою порціонера. При порційному методі совком або лопатою шириною не менш як 1,5 максимальних розміри куска

послідовно відбирають по периметру основи проби, насипаною на рівну поверхню, порції в скорочену пробу. Відбір порцій здійснюють на рівних відстанях одна від одної за периметром основи засипу. Кількість порцій у скороченій пробі – не менше 32. Два інших методи скорочення описані в § 1.2.

Скорочену пробу підсушують, як описано в § 1.3. З підсушеної проби відсівають клас крупності менший 1,0 (0,5) мм, який потім використовують для дослідження збагачуваності методом флотації (див. § 4.3). Після відсіву відбирають лабораторну пробу, з якої готують аналітичну пробу (див. § 1.3) і з неї визначають показники вологості за ISO 331-83, ДСТУ ISO 589:2015 та зольності сухої маси за ISO 1171:2010. Залишок отриманої проби з розміром часток 0,5(1,0)-100(150) мм зважують та використовують для фракційного аналізу.

3. Підготовка важких рідин. Для розшарування палива з розміром часток більше 0,5(1,0) мм використовують розчини хлориду цинку різної концентрації та густини. Залежність між густиною  $\rho$  та масовою концентрацією  $C$  для розчинів хлориду цинку наведена в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Залежність між щільністю та концентрацією розчинів хлориду цинку

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1300	1400	1500	1600	1700	1800
$C$ , %	31	39	46	52	58	62

Оскільки хлорид цинку важко зберігати в безводному стані, технічний хлорид містить до 5 % води та основного хлориду  $ZnOHCl$ . Тому спочатку готують концентрований розчин, наприклад, додаючи до 7,5 кг хлориду 2,5 дм<sup>3</sup> гарячої води. Після ретельного перемішування отримують розчин з концентрацією хлориду цинку близько 72 % та густиною близько 2 кг/дм<sup>3</sup>. Після охолодження наливають частину розчину в циліндр, занурюють в нього денсиметр та після заспокоєння рідини і встановлення сталого рівня в циліндрі з денсиметром вимірюють щільність розчину і використовують його для приготування розчинів меншої концентрації. Обсяг концентрованого розчину

$V_k$ , необхідний для отримання потрібного обсягу розчину із заданою густиною  $V_p$ , обчислюють за формулою:

$$V_k = V_p \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_k - \rho_g}, \quad (4.13)$$

де  $\rho_p$  – задана густина розчину;

$\rho_B$  – густина води (бажано перед приготуванням розчину виміряти її денсиметром, оскільки цей показник залежить від температури);

$\rho_k$  – густина концентрованого розчину.

Об'єм води  $V_g$ , яку слід додати до концентрованого розчину для отримання розчину з потрібною густиною:

$$V_g = V_p - V_k. \quad (4.14)$$

Густиною всіх робочих рідин перевіряють за допомогою денсиметру перед кожним визначенням. Якщо ця густина перевищує задану більш ніж на  $10 \text{ кг/м}^3$ , розчин додатково розбавляють, як описано вище. Якщо ж ця густина менша від потрібної більш ніж на  $10 \text{ кг/м}^3$ , всю рідину міняють на свіжу, отриману шляхом розбавлення розчину більшої концентрації, а стару рідину, зливу в допоміжну ємність, використовують потім для приготування розчинів меншої концентрації та густини.

4. Розшарування вугілля починають, як правило, з рідини найменшої густини. Виняток – наявність у вугіллі розмокаючої породи. В цьому випадку розшарування починають з рідини найбільшої густини.

Заповнюють важкою рідиною від половини до двох третин об'єму посудини, призначені для фракційного аналізу. Частину проби палива масою до 7 кг (для класів більше 25 мм), 5 кг (для класів 3–25 мм), 1 кг для класу менше 3 мм вміщують в бачок із сітчастим дном, який занурюють у бак з відповідною важкою рідиною. Вміст бачку ретельно перемішують мішалкою або зворотно-

поступальним рухом бачка із сітчастим дном у вертикальному напрямку і дають відстоятися пробам класу більше 25 мм 1–2 хвилини, 3–25 мм – 2–3 хвилини, менше 3 мм – 3–5 хвилин.

Якщо аналіз розпочато з рідини найменшої густини, то спливлу фракцію ретельно знімають черпаком і переносять в другий бачок із сітчастим дном, що ставлять у похилому положенні над запасним баком для стікання важкої рідини. Після стікання бачок із спливною фракцією встановлюють на лійку під струмінь води з температурою до 60 °С. Після завершення промивання та стікання води промиту фракцію переносять на попередньо зважений лист для підсушування (див. § 1.3).

Бачок з потонулою частиною проби трохи піднімають та ставлять в похилому положенні над тим самим баком, з якого він вийнятий, до повного стікання залишків рідини. Потім бачок переносять в наступний бак з рідиною іншої густини і знов проводять розшарування, як вже описано.

Якщо аналіз розпочато з рідини найбільшої густини, спливлі фракції після стікання важкої рідини переносять черпаком в наступну рідину меншої густини, а потонулі фракції після відстоювання над запасним баком та промивання переносять на попередньо зважені листи для підсушування.

Якщо пробу розшаровують частинами, однакові фракції збирають на одні й ті ж самі попередньо зважені листи.

5. Визначення виходу та властивостей фракцій. Після висушування зважують листи з кожною фракцією та визначають масу кожної фракції  $m_i$ :

$$m_i = m_\phi - m_\Pi, \quad (4.15)$$

де  $m_\phi$  – маса висушеної фракції разом з листом;

$m_\Pi$  – маса листа.

Вихід кожної фракції  $\gamma_i$  у відсотках обчислюють за формулою:

$$\gamma_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \cdot 100, \quad (4.16)$$

де  $i$  – індекс (номер) фракції;  
 $n$  – кількість отриманих фракцій.

При цьому сума мас отриманих фракцій  $\sum_{i=1}^n m_i$  не повинна відрізнятися від маси підготовленої проби вихідного вугілля більш ніж на 2 % (відн.). Якщо ця умова не виконана, аналіз слід повторити із самого початку. Значення  $\gamma_i$  обчислюють до другого десяткового знаку та округлюють до першого десяткового знаку. Їх сума повинна становити  $100 \pm 0,1$  %.

З кожної фракції згідно з ДСТУ 4096-2002 (див. § 1.2) відбирають лабораторну пробу, з якої готують аналітичну пробу (див. § 1.3) і з неї визначають показники вологості за ISO 331-83, ДСТУ ISO 589:2015 та зольності сухої маси за ISO 1171:2010.

*Оформлення результатів.* Результати розшарування та показники якості окремих фракцій заносять в акт за формою табл. 4.4.

У графі 1 зазначають густину кожної отриманої фракції  $\rho_i$ . Масу кожної фракції  $m_i$  з точністю до 1 г (0,001 кг) заносять в графу 2, шляхом сумування визначають їх загальну масу  $\sum_{i=1}^n m_i$ . В графу 3 заносять виходи фракцій  $\gamma_i$ , в графу 4 – зольність сухої маси кожної фракції  $A_i^d$ , %, в графу 5 – допоміжний показник – добуток  $\gamma_i A_i^d$ .

Сумарний вихід спливлх фракцій  $\gamma_{ci}$  в графі 6 отримують, підсумовуючи їх згори донизу аж до відповідного рядку з номером  $j$ . Середньозважену зольність спливлх фракцій  $A_{ci}^d$  для графи 7 отримують за формулою:

$$A_{ci}^d = \frac{\sum_{i=1}^{i \leq j} \gamma_i A_i^d}{\sum_{i=1}^{i \leq j} \gamma_i}, \quad (4.17)$$

де  $\sum_{i=1}^{i \leq j} \gamma_i A_i^d$  - сума граф 5 згори донизу аж до відповідного рядку з номером  $j$ ;

$\sum_{i=1}^{i \leq j} \gamma_i$  - сума граф 3 згори донизу аж до відповідного рядку з номером  $j$ ;

Таблиця 4.4

Підприємство або організація \_\_\_\_\_

Структурний підрозділ підприємства або організації, де безпосередньо виконувався фракційний аналіз \_\_\_\_\_

АКТ

Фракційного аналізу

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_ р.

Найменування проби \_\_\_\_\_

Клас крупності \_\_\_\_\_ мм.

Маса проби \_\_\_\_\_ кг. Зольність сухої маси проби \_\_\_\_\_ %.

$\rho_b, \text{кг/м}^3$	$m_b, \text{кг}$	$\gamma_b, \%$	$A_b^d, \%$	$\gamma_i A_i^d$	$\gamma_{ci}$	$A_{ci}^d, \%$	$\gamma_{ni}$	$A_{ni}^d, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<1400								
1400-1500								
1500-1600								
1600-1700								
1700-1800								
>1800								
Разом								

Сумарний вихід потонулих фракцій  $\gamma_{ni}$  для графі 8 розраховують за формулою:

$$\gamma_{ni} = 100 - \gamma_{ci} \quad (4.18)$$

Нарешті, середньозважену зольність потонулих фракцій  $A_{ni}^d$  в графі 9 визначають за допомогою рівняння:

$$A_{ni}^d = \frac{\sum_{i>j}^n \gamma_i A_i^d}{\gamma_{ni}}, \quad (4.19)$$

\

де  $\sum_{i>j}^n \gamma_i A_i^d$  - сума граф 5, які знаходяться нижче відповідного рядку з номером  $j$ .

Після цього за погодженням з викладачем приймають певний ступінь розділення, визначають для нього сумарний вихід важких фракцій та категорію збагачуваності вугілля. З даних табл. 4.4 визначають сумарний вихід фракцій менше  $1500 \text{ кг/м}^3$ , їх середньозважену зольність, сумарний вихід фракцій більше  $1800 \text{ кг/м}^3$ , розраховують показник збагачуваності  $T$  та визначають за ним групу збагачуваності вугілля.

Графічно результати фракційного аналізу подають за допомогою кривих збагачуваності (кривих Анжу), які будують на підставі отриманих експериментальних даних наступним чином. На клітчастому (краще міліметровому) папері будують квадрат із довжиною сторін  $200 \text{ мм}$  або  $100 \text{ мм}$  і розбивають його тонкою сіткою на  $100$  рівних частин (по  $10$  на кожній з перпендикулярних сторін). На лівому боці квадрату згори донизу наносять шкалу виходу спливлих фракцій (від  $0$  до  $100 \%$ ), на правому – знизу догори – вихід потонулих фракцій, знизу зліва направо – шкалу зольності, зверху справа наліво – шкалу густин в межах від  $1000 \text{ кг/м}^3$  до  $2000 \text{ кг/м}^3$ . В цьому квадраті будують наступні криві:

- спливлих фракцій (концентрату)  $\beta$  за точками в координатах  $A_{ci}^d - \gamma_{ci}$ ;
- потонулих фракцій (хвостів)  $\theta$  за точками в координатах  $A_{ni}^d - \gamma_{ni}$ ;

- елементарних фракцій (збагачуваності)  $\lambda$  за точками в координатах  $A^d_{i-\gamma_{ci}}$

- максимальних граничних густин  $\rho$  за точками в координатах  $\rho_i-\gamma_{ci}$ .

При побудові кривої збагачуваності  $\lambda$  на лініях виходів відповідних фракцій відкладають послідовно їх зольності і з отриманих точок проводять у межах виходів кожної фракції лінії, паралельні осі ординат. Середини цих ліній з'єднують плавною кривою так, щоб площі трикутників, які відсікаються кривою у межах кожної фракції, були рівними між собою.

Кінцева точка кривої концентрату  $\beta$  та початкова точка кривої хвостів  $\theta$  повинні лежати на прямій, проведеній паралельно осі ординат через точку зольності вихідної проби, розташованої на осі абсцис. Початкові точки кривих концентрату  $\beta$  і збагачуваності  $\lambda$  та кінцеві точки кривих збагачуваності  $\lambda$  і хвостів  $\theta$  повинні співпадати. Їх знаходять графічно, витримуючи рівність площ трикутників, які відсікаються відрізками кривої збагачуваності  $\lambda$  в межах найлегшої та найважчої фракції.

Перевірку правильності побудови кривих збагачуваності проводять за кривою хвостів  $\theta$ . Для будь-якої точки на ній повинно виконуватися рівняння:

$$A^d = \frac{100 \cdot A_p^d - \gamma_c \cdot A_k^d}{100 - \gamma_c}, \quad (4.20)$$

де  $A^d$  – зольність (ордината) контрольної точки;

$A_p^d$  – зольність вихідної проби рядового вугілля;

$\gamma_c$  – вихід спливлих фракцій (абсциса) контрольної точки;

$A_k^d$  – зольність концентрату, що відповідає контрольній точці. Для знаходження цієї величини з контрольної точки на кривій хвостів  $\theta$  паралельно осі абсцис проводять пряму до перетину з кривою концентрату  $\beta$ . Абсциса точки перетину і є  $A_k^d$ .

Контрольна точка на побудованій студентом кривій задається викладачем під час здавання роботи. Графічне та розраховане значення  $A^d$  мають збігатися з точністю до 1 %. Якщо цього не відбулося, слід належним чином скоригувати побудовані криві, щоб досягти потрібної збіжності.

*Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи.*

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_ р.

Тема: Фракційний аналіз вугілля.

Об'єкт дослідження: рядове вугілля шахти « \_\_\_\_\_ »  
крупністю 1-6 мм.

При підготовці проби до аналізу визначені робоча вологість вугілля  $W^r_i=1,4$  % та зольність сухої маси  $A^d=23,7$  %.

Маса проби рядового підсушеного знепиленого вугілля на листі – 5,673 кг.

Маса листа – 2,432 кг.

Маса проби рядового підсушеного знепиленого вугілля для фракційного аналізу:

$$5,673 - 2,432 = 3,241 \text{ кг}$$

Перераховуємо масу проби на сухий стан:

$$3,241 \cdot \frac{100-1,4}{100} = 3,196 \text{ кг}$$

Таблиця 4.5 – Маса підсушених фракцій, кг

Фракція, кг/м <sup>3</sup>	Маса, кг		
	З листом	Листа	Фракції
<1400	3,182	1,567	1,815
1400-1500	2,140	1,684	0,556
1500-1600	1,527	1,365	0,162
1600-1800	1,441	1,254	0,187
>1800	1,960	1,548	0,512
Разом	-	-	3,242

З кожної фракції відбирають лабораторну пробу, готують з неї аналітичну пробу та визначають з них робочу вологість та зольність сухої маси. Остаточні результати визначення та розрахунків абсолютно сухої маси фракцій наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Вологість  $W^a$ , зольність  $A^d$  та абсолютно суха маса  $m_i$  фракцій

Фракція, кг/м <sup>3</sup>	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$m_i$ , кг
<1400	1,2	5,6	1,793
1400-1500	1,3	12,3	0,549
1500-1600	1,4	22,2	0,160
1600-1800	1,7	47,3	0,184
>1800	2,0	90,6	0,502
Разом	-	-	3,188

Відхилення сумарної маси фракцій від маси вихідної проби:

$$\frac{3,198 - 3,188}{3,198} \cdot 100 = 0,3\% < 2\%.$$

Таблиця 4.7 – Виходи та середньозважена зольність спливлих та потонулих фракцій

$\rho_i$ , кг/м <sup>3</sup>	$m_i$ , кг	$\gamma_i$ , %	$A^d_{i}$ , %	$\gamma_i A^d_{i}$	$\gamma_{ci}$	$A^d_{ci}$ , %	$\gamma_{ni}$	$A^d_{ni}$ , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<1400	1,793	56,2	5,6	314,7	56,2	5,6	43,8	46,4
1400-1500	0,549	17,2	12,3	211,6	73,4	7,2	26,6	68,5
1500-1600	0,160	5,0	22,2	111,0	78,4	8,1	21,6	79,2
1600-1800	0,184	5,8	47,3	274,3	84,2	10,8	15,8	90,6
>1800	0,502	15,8	90,6	1431,5	100,0	23,5	-	-
Разом	3,188	100,0	23,5	2348,8	-	-	-	-

Для отримання коксу із зольністю не більше 12 % зольність концентрату не повинна перевищувати:

$$\frac{12,0}{1,35} = 8,9\%,$$

де 1,35 – коефіцієнт озолення (відношення зольності коксу до зольності шихти, з якої він отриманий).

Згідно з цим обираємо густину розділення  $1600 \text{ кг/м}^3$ , що дає можливість отримання концентрату із зольністю 8,1 %. Тоді виходи важких фракцій складатимуть за даними табл. 4.7:

нижче густини розділення менш ніж на  $100 \text{ кг/м}^3$  ( $1500\text{--}1600 \text{ кг/м}^3$ ) – 5,0 %;

вище густини розділення менш ніж на  $100 \text{ кг/м}^3$  ( $1600\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$ ) – 2,9 % (приймаємо її як половину виходу фракції  $1600\text{--}1800 \text{ кг/м}^3$ ).

Разом:

$$5,0 + 2,9 = 7,9\%$$

Тоді категорія збагачуваності дослідженого вугілля – середньозбагачуване із виходом важкої фракції від 4 до 8 %.

Сумарний вихід фракції густиною менше  $1500 \text{ кг/м}^3$ :  $P = 73,4 \%$ .  
Середньозважена зольність фракції густиною менше  $1500 \text{ кг/м}^3$ :  $A = 7,2 \%$ .  
Сумарний вихід фракції густиною менше  $1800 \text{ кг/м}^3$ :  $B = 84,2 \%$ . Показник збагачуваності:

$$T = \frac{P}{A \cdot B} \cdot 100 = \frac{73,4}{7,2 \cdot 84,2} \cdot 100 = 12,1.$$

Група вугілля за збагачуваністю також середня, оскільки показник  $T$  знаходиться в межах від 12 до 16.

Будуємо криві збагачуваності, зображені на рис. 4.1.

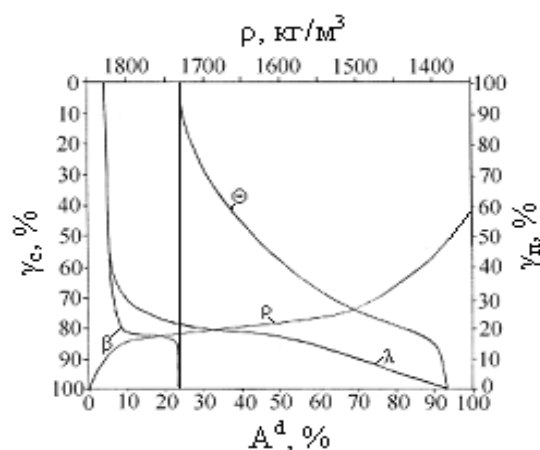


Рис. 4.1. Криві збагачуваності.

Правильність побудові перевіряємо за допомогою довільно обраної контрольної точки  $A$  із абсцисою  $A^d=45,0$  %. В цій точці:

$$A^d = \frac{100 \cdot A_p^d - \gamma_c \cdot A_k^d}{100 - \gamma_c} = \frac{100 \cdot 23,6 - 53,5 \cdot 5,3}{100 - 53,5} = 44,7\%$$

де  $A^d$  – зольність (ордината) контрольної точки;

$A_p^d$  – зольність вихідної проби рядового вугілля;

$\gamma_c$  – вихід спливлених фракцій (абсциса) контрольної точки;

$A_k^d$  – зольність концентрату, що відповідає контрольній точці. Для знаходження цієї величини з контрольної точки на кривій хвостів  $\theta$  паралельно осі абсцис проводять пряму до перетину з кривою концентрату  $\beta$ . Абсциса точки перетину і є  $A_k^d$ .

Графічне значення  $A^d=45,0$  %. Розходження між графічним та розрахованим значенням:

$$45,0 - 44,7 = 0,3\% < 1,0\%$$

Це свідчить про правильність побудови кривих збагачення.

Для визначеної вище густини розділення  $1600 \text{ кг/м}^3$  ступінь вилучення органічної маси вугілля в концентрат:

$$\varepsilon = \frac{B_k \cdot (100 - A_k^d)}{100 - A_p^d} = \frac{78,4 \cdot (100 - 8,1)}{100 - 23,5} = 94,2\%$$

Селективність процесу:

$$S = \frac{A_n^d - A_k^d}{100 - A_p^d} = \frac{79,2 - 8,1}{100 - 23,5} = 0,929.$$

Коефіцієнт ефективності:

$$K_{ef} = S \cdot A_k^d = 0,929 \cdot 8,1 = 7,5\%$$

Показник ефективності при важкосередовищному збагаченні:

$$E_v = \frac{B_k \cdot A_n^d}{A_k^d} = \frac{78,4 \cdot 79,2}{8,1} = 766,6$$

*Контрольні питання.*

1. В чому полягає сутність фракційного аналізу?
2. Яку інформацію можна отримати за допомогою фракційного аналізу?
3. Яке устаткування використовують для проведення фракційного аналізу?
4. Порядок відбору та підготовки проби для фракційного аналізу.
5. Скільки концентрованого розчину хлориду цинку густиною  $1900 \text{ кг/м}^3$  та води необхідно для приготування  $10 \text{ дм}^3$  розчину густиною  $1400 \text{ кг/м}^3$ ?
6. Який порядок проведення фракційного аналізу?
7. Як визначити вихід та властивості фракцій, отриманих при фракційному аналізі?
8. Як скласти таблицю для акту фракційного аналізу?
9. Як будувати криві збагачуваності?
10. Обрати на побудованій Вами за підсумками лабораторної роботи кривій хвостів  $\theta$  довільну контрольну точку та перевірити за її допомогою правильність побудови кривих.
11. Як визначити раціональну густину розділення при збагаченні вугілля?
12. Як визначити категорію збагачуваності вугілля?
13. Як визначити групу вугілля за збагачуваністю?

### 4.3 Флотація вугілля

*Мета:* Внаслідок вивчення теми студент повинен знати наукові основи та технологію флотації, вміти визначати показники процесу флотації вугілля на лабораторній установці.

*Теоретичні основи.* Флотація (від лат *flotare* – спливати) – спосіб збагачення корисних копалин, що ґрунтується на неоднаковій змочуваності водою цільового продукту та породи, що його містить. Змочуваний матеріал, що містить велику кількість полярних ковалентних зв'язків, тоне у воді, а незмочуваний – спливає. Внаслідок цього відбувається розділення матеріалу на концентрат (цільовий продукт) та хвости (відходи збагачення).

Флотацію широко застосовують для збагачення поліметалевих сульфідних руд, розділення апатиту (фосфоритів) та нефеліну (алюмосилікатів). Для кам'яного вугілля флотація є головним та найефективнішим процесом збагачення дрібних (менше 0,5–1,0 мм) класів, частка яких у вугіллі через розвиток механізованого видобутку постійно зростає та для м'яких марок вугілля (Ж, К, ПС) сягає 30–35 %. Загалом флотацією збагачується 20–25 % вугілля.

Науковими основами флотації є сучасні уявлення про фізико-хімічну сутність поверхневих явищ змочування. *Змочуваність* твердого тіла характеризують крайовим кутом змочування – відрахованим всередині рідини кутом між дотичними до поверхні твердого тіла та до поверхні рідини:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{mг} - \sigma_{mp}}{\sigma_{gp}}, \quad (4.21)$$

де  $\sigma_{mг}$ ,  $\sigma_{mp}$  та  $\sigma_{gp}$  – коефіцієнти поверхневого натягу на відповідних межах розподілу двох фаз.

Можуть мати місце три випадки змочуваності:

1)  $\sigma_{mг} > \sigma_{mp} + \sigma_{gp}$ .

В цьому випадку  $\cos\theta > 1$ , що не задовольняє інтервалу припустимих значень цієї функції. Відбувається повне змочування, крайовий кут змочування при цьому приймають  $\theta = 0$ .

$$2) \quad \begin{aligned} \sigma_{mz} &< \sigma_{mp} + \sigma_{zp}; \\ \sigma_{mp} &< \sigma_{mz} + \sigma_{zp}. \end{aligned}$$

При цьому спостерігається часткове змочування.

$$3) \quad \sigma_{mp} > \sigma_{mz} + \sigma_{zp}.$$

В цьому випадку  $\cos\theta < -1$ , що також виходить за межі припустимих значень. Відбувається повне незмочування, крайовий кут змочування в цьому випадку приймають  $\theta = 180^\circ$ .

Також для характеристики змочуваності використовують величину питомої роботи (вільної поверхневої енергії) адгезії:

$$W = \sigma_{zp} + \sigma_{mz} - \sigma_m. \quad (4.22)$$

Чим більша питома робота адгезії, тим краща змочуваність.

Змочуваність різних речовин залежить головним чином від наявності в них гідрофільних функціональних груп. Такими групами є головним чином полярні кисеньовмісні групи. Оскільки органічна маса вугілля має відносно малий вміст кисню у порівнянні з мінеральними речовинами, що містяться у вугіллі (головним чином оксидами), то і змочуваність органічної маси вугілля менша, ніж мінеральних часток.

Пінна флотація полягає в тому, що в аерованій, насиченій повітряними пухирцями системі при русі пухирців догори здійснюється прилипання до них незмочуваних водою вугільних часток, винос їх на поверхню, де утворюється флотаційна піна, що знімається спеціальним пристроєм. Частиці породи, змочені водою, до повітряних пухирців не прилипають, догори не підіймаються і тонуть. Пінна флотація застосовується для збагачення вугілля з розміром часток менше 1 мм. Крупніші частки тонуть в пульпі (водовугільній суміші)

через свої завеликі розміри та масу, і практично повністю переходять до відходів (хвостів). Тому для збагачення часток більших розмірів (1–3 мм) необхідно застосовувати інші методи.

Аерація пульпи – насичення її повітряними пухирцями – здійснюється безпосереднім вводом до неї повітря. В сучасних механічних машинах пухирці мають діаметр 0,05–1,5 мм (головним чином 0,8–1,0 мм). Витрата повітря – 0,3–0,5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> пульпи.

Хоча вугілля і є гідрофобним матеріалом, потрібна ефективність процесів флотації (високі ступінь та селективність вилучення органічної маси вугілля до концентрату) досягається лише при використанні реагентів – спінювачів, збирачів та регуляторів. До цих реагентів висувають наступні вимоги: високі ефективність та селективність (вибірковість) дії, сталість складу та властивостей, висока плинність, в тому числі за низьких температур, недефіцитність, низька вартість, значні ресурси, відсутність різкого неприємного запаху, мала токсичність, відсутність кородуючого впливу на устаткування.

Спінювачі – гідрофільні реагенти, молекули яких мають полярну будову. Вони є поверхнево-активними речовинами – знижують поверхневий натяг рідини, сприяють утворенню піни та покращують змочуваність мінеральних часток. Класичними спінювачами є мила – соли вищих жирних кислот  $C_xH_yCOOMe$  ( $x=15-17$ ,  $y=2x\pm 1$ ) та синтетичні миючі засоби, наприклад, арілалкілсульфонати  $C_6H_5-C_xH_{2x+1}-O-SO_2-OMe$  ( $x=12-20$ ). В промисловості найрозповсюдженішими спінювачами є Т-80 (кубовий залишок ректифікації діметилдіоксану  $C_4H_6O_2(CH_3)_2$ , витрата 50–90 г/т), КОБС (кубовий залишок ректифікації бутилових спиртів  $C_4H_9OH$ ), масло Х (кубовий залишок ректифікації циклогексанолу  $C_6H_{11}OH$ , витрата 150–200 г/т вугілля), камфорна ( $C_{10}H_{16}O$ ) та нейтральна (суміш спиртів, фенолів, етерів, кетонів, альдегідів) оливи від сухої перегонки соснової деревини (витрата 20–30 г/т).

Збирачі – гідрофобні реагенти, молекули яких мають неполярну будову. Вони зменшують природну змочуваність вугілля, поліпшують його флотаційні

властивості та сприяють швидкому та міцному прилипанню часток, що флотуються, до повітряних пухирців. Найпоширенішими реагентами-збирачами є гас (освітлювальний, відсульфований, тракторний), АРА (аполярний реагент ароматизований), АФ-2 (продукт переробки конденсату природного газу). Витрата збирачів становить 0,8-1,5 кг/т вугілля.

Реагенти-регулятори – речовини, які сприяють поліпшенню флотаційного процесу та скороченню витрати спінювачів і збирачів. Це можуть бути активатори вугільної поверхні, що поліпшують її адсорбційну здатність (наприклад, флокулянти), або пептизатори (латекс, рідке скло), які осаджують ультратонкі часточки породи. Функцію регуляторів можуть виконувати і деякі спінювачі (Т-80 та КОБС), що є, за сутністю, реагентами комбінованої дії.

В залежності від способу аерації пульпи флотаційні машини ділять на механічні, пневматичні та комбіновані – пневмомеханічні. На вуглезбагачувальних фабриках найбільше застосування отримали механічні флотаційні машини (рис. 4.2).

Аерація та перемішування підготовленої пульпи здійснюються імпелером 1, що обертається від електродвигуна. При обертанні імпелеру за його лопатками створюється розріджений простір, куди трубою 3 всотується атмосферне повітря. Пульпа надходить до порожнини імпелеру з труби 4. Суміш пульпи та повітря імпелером викидається на лопатки статору 2, а потім – в камеру машини. Тут відбувається прилипання часток вугілля до пухирців повітря та спливання їх на поверхню камери, де утворюється пінний шар 5, що видаляється пінозбірниками 6 в жолоби 7. Для стійкого накопичення та відстоювання піни поверхня пульпи в камері повинна бути за можливості спокійною, без бурлинь та завихрень, створюваних імпелером, що обертається.

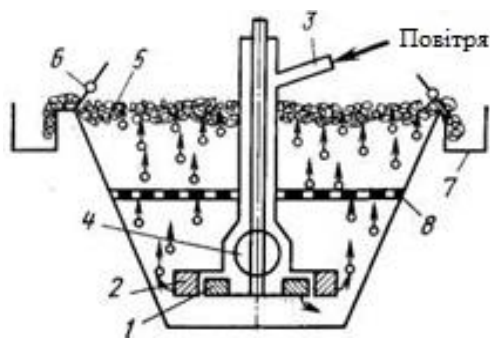


Рис. 4.2. Механічна флотаційна машина

Для заспокоєння пульпи в камерах машини встановлюють гратки 8.

На вуглезбагачувальних фабриках застосовують флотаційні машини конструкції ДП «Гипрококс» та Діпромашвуглезбагачення ФМ-40, ФМУ-50, ФМУ-63-2, ФМУ-80ГМ та інші.

Модернізована флотаційна машина ФМУ-50 з аератором АЛТ-630 має наступну технічну характеристику: обсяг камери 5 м<sup>3</sup>, продуктивність за пульпою до 400 м<sup>3</sup>/годину, за твердим продуктом 40–48 т/годину, питома продуктивність 1,8 т/(м<sup>3</sup>·годину).

Флотаційна машина ФМУ-80ГМ, призначена для флотації вугілля та пилу розміром менше 1 мм, складається з трьох камер (ванн), послідовно з'єднаних між собою. При переробці легкозбагачуваного вугілля на перечищення подають хвости, важкозбагачуваного – концентрат.

Питома продуктивність за твердим продуктом становить 1,7 т/(м<sup>3</sup>·годину). Зольність концентрату 8,7 %, хвостів 80 %, рядового вугілля 21,6 %, вихід флотоконцентрату 82 %.

Вибір схеми флотації залежить від зольності вихідного вугілля, вмісту в ньому тонких класів та проміжних фракцій, складу та дисперсності домішок, вимог до якості концентрату.

При флотації легкозбагачуваного та малозольного (до 20 %) вугілля застосовують схеми, що передбачають одну основну флотацію. За цією схемою пінним продуктом всіх камер флотації є концентрат, хвости випускають з останньої камери.

При флотації трудно збагачуваного та високозольного вугілля застосовують схеми з переочищенням всього концентрату або частини його. Це дозволяє знизити зольність концентрату на 1,5–2,0 %, але знижується вихід флотоконцентрату, збільшується потрібна кількість флотомашин, витрачається більша кількість рядового вугілля. Тому застосовувати схеми з переочищенням концентрату слід лише тоді, коли інші шляхи зниження зольності концентрату неефективні.

Методика проведення лабораторних досліджень процесу флотації дрібного вугілля регламентована ДСТУ ISO 8858-1:2006 «Вугілля кам'яне. Метод випробування пінної флотації. Частина 1. Лабораторний процес».

*Устаткування.* 1. Машина лабораторна флотаційна ФЛ-135б.

2. Реометр Т-2-80.

3. Приймачі для продуктів флотації: чашки порцелянові для флотоконцентрату та стакани скляні для хвостів.

4. Набір флотореагентів з піпетками та годинниковим склом для визначення маси крапель.

5. Груша-промивач гумова.

6. Секундомір або годинник із секундною стрілкою.

7. Вакуум-фільтр лабораторний для зневоднення продуктів флотації.

Лабораторна однокамерна флотаційна машина ФЛ-135б призначення для випробування збагачуваності різних корисних копалин. Машина забезпечує подібність процесів флотації в лабораторних та промислових умовах і збіжність паралельних дослідів.

Флотомашина (рис. 4.3) складається з наступних головних вузлів: корпусу 1, камери 2, блоку імпелеру 3, пристрою для зняття піни (піногону) 4 та електродвигуну 5, який забезпечує обертання валу імпелеру та піногону.

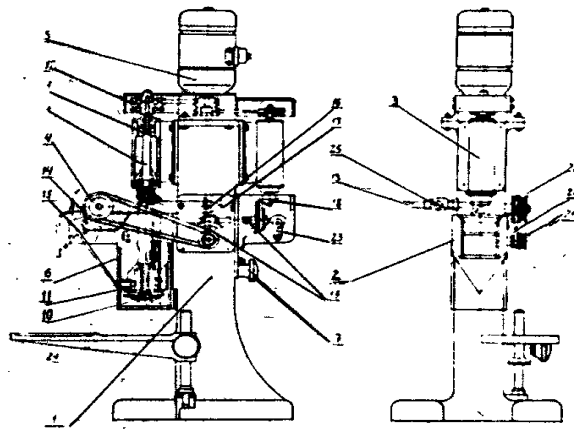


Рис. 4.3. Флотаційна машина ФЛ-1356.

До корпусу машини кріпиться камера, яка виготовлена з органічного скла (поліметилметакрилату) та має перегородку 6, яка розділяє камеру на два відділення – аераційне та флотаційне. В аераційному відділенні відбувається інтенсивне перемішування пульпи та насичення її пухирцями повітря, що створює сприятливі умови для присипання вугільних часток до пухирців повітря та виносу їх на поверхню пульпи. Отвір в перегородці забезпечує постійну циркуляцію всередині камери. Камера кріпиться до корпусу за допомогою натяжного гвинта та рукояті 7.

В блоці імпелера об'єднані в один вузол вертикальний вал 8 з корпусом підшипників 9, імпелером 10 та диском статору 11. Привід валу здійснюється крізь пасову передачу 12. При швидкому обертанні імпелеру біля нього створюється знижений тиск, внаслідок чого з довкілля крізь повітряпровід 13 в камеру всотується повітря та здійснюється аерація пульпи.

Піногін складається з кривошипу 14 з шарнірно підвішеною лопаткою 15. Установка піногону за висотою може бути змінена за допомогою гайки 16, яка фіксує кронштейн 17. Привід піногону здійснюється фрикційним колесом 18 крізь черв'яковий редуктор 19 та пасову передачу 20. Швидкість обертання піногону можна змінити шляхом переміщення круглого пасу на двоступінчастих шківках 21 та 22.

Вмикання піногону здійснюється обертанням рукояті 23 на 90° донизу у вертикальне положення, вимикання – обертанням рукояті на 90° від себе до горизонтального положення. Колове обертання рукояті не допускається.

До корпусу машини прикріплений столик 24, на якому встановлюється приймач для флотоконцентрату.

Технічна характеристика машини наведена в табл. 4.8.

Таблиця – 4.8 Технічна характеристика флотаційної машини ФЛ-1356

Показник	Одиниця виміру	Чисельне значення
Корисний об'єм камери	см <sup>3</sup>	1000
Швидкість обертання імпелеру	об/хвилину	2000
Те ж саме піногону	об/хвилину	8,5; 12,6
Потужність приводу	кВт	80
Маса	кг	31,5
Разове завантаження сухого вугілля	г	≤180

Реометр-індикатор типу Т-2-80 слугує для виміру кількості повітря, яке надходить до камери флотаційної машини для аерації пульпи. Реометр за допомогою гнучкого шлангу підключений до повітряпроводу машини. Кількість повітря регулюється наявним на повітряпроводі дроселюючим краном 25 (див. рис. 4.3). Межі виміру кількості повітря, що проходить крізь реометр – 1-80 дм<sup>3</sup>/хвилину.

Принцип дії реометру (див. рис. 4.4) полягає в тому, що при русі повітря горизонтальною трубою в ній за допомогою змінної діафрагми 1 створюється місцевий опір, величина якого вимірюється U-видним манометром 2 за перепадом тиску  $\Delta P$  до ( $P_1$ ) та після ( $P_2$ ) діафрагми:

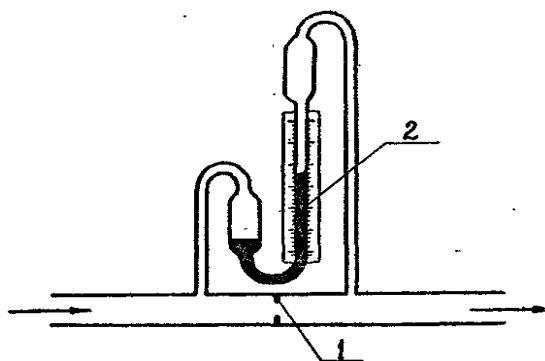


Рис. 4.4. Реометр

$$\Delta P = P_1 - P_2, \quad (4.23)$$

Будь-який місцевий опір пропорційний швидкісному наповорі:

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2}, \quad (4.24)$$

де  $\xi$  - коефіцієнт місцевого опору;

$\rho$  - густина газу, кг/м<sup>3</sup>;

$w$  - його швидкість, м/с.

Звідси, знаючи перепад тиску  $\Delta P$  та внутрішній діаметр діафрагми  $d$ , можна визначити витрату повітря за конкретних умов випробування, що визначаються коефіцієнтом  $\xi$ :

$$Q = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P}{\xi \cdot \rho}}. \quad (4.25)$$

Калібрування приладу на діафрагмі № 1 при витратах 1–9 дм<sup>3</sup>/хвилину, що відповідає умовам роботи машини, подане у вигляді графіку в координатах  $\Delta P$ - $Q$  на рис. 4.5.

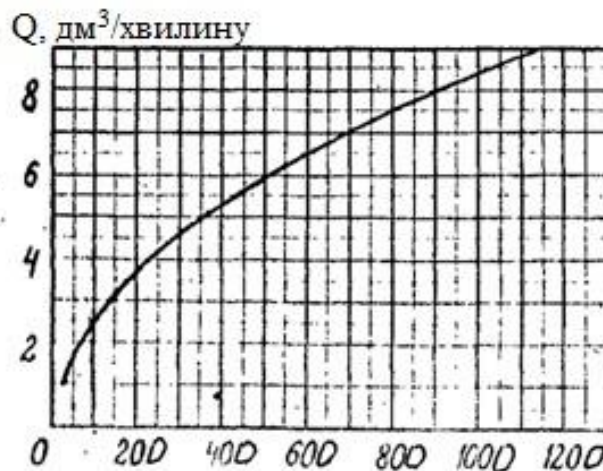


Рис. 4.5. Калібрувальна крива

За необхідності створення більших витрат встановлюється діафрагма з більшим отвором. При виконанні лабораторної роботи за допомогою дроселюючого крану слід встановити витрату повітря 4 дм<sup>3</sup>/хвилину. За максимальних витрат повітря працювати не слід, тому що при цьому прискорено зношуються лопатки імелера та статор і надходження повітря в машину поступово зменшуватиметься. Крім того, при дроселюванні повітря краном досягається більш стійкий рівень рідини в манометрі, що полегшує ведення технологічного режиму, виміри та розрахунки.

*Підготовка до виконання роботи.* Для виконання роботи використовують рядове вугілля крупністю менше 1,0 мм або 0,5 мм, отримане внаслідок знепилювання проби вугілля для фракційного аналізу (див. § 4.2). З цього вугілля за ДСТУ 4096-2002 відбирається та готується проба для визначення вологості за ISO 331-83, ДСТУ ISO 589:2015 та зольності сухої маси за ISO 1171:2010, як описано в § § 2.2 та 2.3.

Розраховується маса разового завантаження вугілля до машини ( $T$ , г):

$$T = \frac{V \cdot \rho}{\rho \cdot R + 1}, \quad (4.26)$$

де  $V$  – об'єм камери флотомашини, 1000 см<sup>3</sup>;

$\rho$  - дійсна густина вугілля, приймається за даними експериментального визначення, за відсутності таких даних береться на рівні 1,5 г/см<sup>3</sup>;

$R$  – співвідношення Р:Т (рідкої та твердої фази) в пульпі, знаходиться в межах 8-10, конкретне значення береться за вказівкою викладача.

Разове завантаження перераховується на суху масу ( $T^d$ , г):

$$T^d = T \cdot \frac{100 - W_t^r}{100}, \quad (4.27)$$

де  $W_t^r$  – робоча вологість повітряно-сухої проби вугілля, %.

Тип флотореагенту та їх витрата задаються викладачем. У лабораторну флотомашину реагенти подають краплями за допомогою піпетки. Для визначення потрібної кількості крапель при заданій витраті флотореагенту потрібно знати масу однієї краплі. Для кожного флотореагенту (спінювача та збирача) окремо маса краплі визначається зважуванням десяти крапель флотореагенту на годинниковому склі за допомогою аналітичних вагів та діленням отриманого результату на десять. Тоді потрібна кількість крапель ( $n$ ) кожного флотореагенту:

$$n = \frac{g \cdot T^d}{10^6 \cdot m_k}, \quad (4.28)$$

де  $g$  – витрата флотореагенту, г/т сухого вугілля;

$m_k$  – маса однієї краплі, г;

$10^6$  – кількість грамів в тонні.

Розраховану кількість крапель округлюють до найближчого цілого значення, за виключенням випадків, коли задана витрата реагенту є мінімально або максимально можливими у відповідності з наведеними вище даними. В цих випадках округлюють лише в бік відповідно збільшення або зменшення.

Перед початком роботи перевіряють:

- напрямок обертання імпелеру (за годинниковою стрілкою);
- правильність встановлення камери – отвір у перегородці повинен співпадати з отвором на конусній частині блоку імпелеру зі вставленою до нього гумовою трубкою;
- роботу піногону – при обертанні піногон не повинен торкатися стінок камери, а його лопатка весь час має бути в вертикальному положенні.

*Виконання роботи.* На технічних вагах відважується проба вугілля, що відповідає масі разового завантаження до машини  $T$  (а не  $T^d$ !). Наважка висипається в стакан, заливається водою та ретельно перемішується скляною паличкою до повного змочування всіх зерен. На столик флотомашини

встановлюється приймач для флотоконцентрату. Потім до камери флотомашини наливають воду (близько 1/3 об'єму) та включають імпелер при відключеній подачі повітря (кран на повітропроводі закритий) і непрацюючому піногоні. Наважка вугілля в стакані знов перемішується та виливається до камери. Залишок вугілля в стакані змивається водою до камери за допомогою промивалки. Вугілля перемішують в аераційному відділенні протягом двох хвилин без подачі повітря та флотореагентів. При цьому рівень пульпи в камері для можливості її циркуляції повинен бути дещо вищим перегородки. Тому у випадку необхідності в аераційне відділення треба долити воду. Через три хвилини до аераційного відділення послідовно подають один за одним флотореагенти: спочатку збирач, а через хвилину спінювач. Флотореагенти подають краплями в кількості, розрахованій при підготовці до виконання роботи.

Ще через хвилину вмикають подачу повітря та піногон. Флотацію здійснюють до повного припинення мінералізації пінного шару (15–20 хвилин).

Після завершення флотації відключають подачу повітря та імпелер. Після осадження піни вимикають піногон. Ретельно збирають флотоконцентрат з поверхні суспензії в камері та зі стінок вище рівня рідини. Зібраний флотоконцентрат додають до того, що вже знаходиться в приймачі. Воронку вакуум-фільтру вистилають фільтрувальним папером, переносять туди флотоконцентрат з приймача (за необхідності залишки флотоконцентрату з приймача змивають невеликою кількістю води) та відфільтровують. Потім флотоконцентрат висипають на лист або щільний папір, оздоблюють етикеткою та залишають висушуватися до повітряно-сухого стану (до наступного заняття) в спеціально відведеному в лабораторному залі місці для зберігання студентських проб.

Знов вистилають воронку вакуум-фільтру фільтрувальним папером. Крізь нижній зливний отвір в днищі камери флотомашини випускають до стакану хвости. За необхідності залишки хвостів з камери змивають до стакану невеликою кількістю води. Потім хвости зі стакану також відфільтровують на

вакуум-фільтрі, після чого висипають на лист або щільний папір, оздоблюють етикеткою та залишають висушуватись до повітряно-сухого стану (до наступного заняття) в спеціально відведеному в лабораторному залі місці для зберігання студентських проб.

Наводять лад на робочому місці.

Наступного заняття зважують на технічних вагах отримані флотоконцентрат та хвости і визначають для них вологість та зольність сухої маси. Перераховують на суху масу (г) кількість отриманих флотоконцентратів ( $T_k^d$ ) та хвостів ( $T_x^d$ ):

$$T_k^d = T_k \cdot \frac{100 - W_{tk}^r}{100}; \quad T_x^d = T_x \cdot \frac{100 - W_{tx}^r}{100}; \quad (4.29)$$

де  $T_k^d$  – суха маса концентрату, г;

$T_k$  – повітряно-суха маса концентрату, визначена зважуванням, г;

$W_{tk}^r$  – вологість повітряно-сухої проби концентрату, %;

$T_x^d$ ,  $T_x$ ,  $W_{tx}^r$  – аналогічні показники для хвостів.

Виходи флотоконцентрату та хвостів (%):

$$B_k = \frac{T_k^d}{T^d} \cdot 100; \quad B_x = \frac{T_x^d}{T^d} \cdot 100. \quad (4.30)$$

Потім розраховують ступінь вилучення органічної маси вугілля до концентрату при флотації, селективність процесу, показник ефективності пінної флотації  $E_n$  за М.В. Циперовичем. Якщо до виконання лабораторної роботи по флотації вже була виконана робота з фракційного аналізу та визначений показник ефективності збагачення у важких середовищах  $E_6$ , то розраховують порівняльний показник ефективності  $E$ . Якщо робота з флотації передує роботі з фракційного аналізу, то показники  $E_6$  та  $E$  визначають після завершення цієї роботи з використанням величини  $E_n$ , отриманої при дослідженні процесу флотації.

Для лабораторного дослідження, як і для будь-якого процесу флотації, повинні виконуватися наведені в § 4.1 рівняння матеріального балансу. На практиці такі рівняння завжди виконуються з точністю до певної величини (нев'язки, похибки, помилки тощо). Абсолютні невідповідності:

За виходами ( $\Delta_1$ ):

$$\Delta_1 = 100 - B_k - B_x \quad (4.31)$$

За золою ( $\Delta_2$ ):

$$\Delta_2 = 100 \cdot A^d - B_k \cdot A^d - B_x \cdot A^d \quad (4.32)$$

Відносні невідповідності (% відн.):

За виходами ( $\delta_1$ ):

$$\delta_1 = \Delta_1 \quad (4.33)$$

За золою ( $\delta_2$ ):

$$\delta_2 = \frac{\Delta_2}{A^d} \quad (4.34)$$

Припустимі значення кожної з відносних невідповідностей – не більше 0,5 %. Ці невідповідності характеризують втрати продукції у виробничих умовах, а також помилки у виконанні аналізів сировини та отриманих продуктів (випадкові, систематичні та грубі). Тому при отриманні хоча б однієї з відносних невідповідностей, більших за прийнятну, студенту слід перш за все перевірити виконані розрахунки, виявити помилку та усунути її. Якщо помилка в розрахунках не виявлена, слід повторно зважити концентрат і хвости, додати до отриманих результатів маси наважок, відібраних на визначення зольності та вологості, повторити аналізи вологості і зольності рядового вугілля, концентратів та хвостів. Якщо і при цьому не вдається виявити помилку, слід повністю повторити лабораторну роботу.

*Оформлення результатів.* Результати лабораторної роботи подають за формою підсумкової таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Результати лабораторної роботи

Рядове вугілля				Концентрат				
$T$ , г	$W^r_b$ , %	$A^d$ , %	$T^d$ , г	$T_k$ , г	$W^r_{tk}$ , %	$A_k^d$ , %	$T_k^d$ , г	$B_k$ , %
Хвости				Похибки, %				
$T_x$ , г	$W^r_{tx}$ , %	$A_x^d$ , %	$T_x^d$ , г	$B_x$ , %	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\delta_1$	$\delta_2$
Загальні показники процесу флотації								
$\varepsilon$ , %	$S$ , %	$K_{\text{эф}}$ , %	$E_n$	$E_m$	$E$			

На підставі даних табл. 4.9 робиться висновок про ефективність процесу флотації за даних умов (зольність рядового вугілля, його збагачуваність, витрата флотореагентів тощо).

*Приклад оформлення протоколу лабораторної роботи*

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Тема: Флотація вугілля.

Об'єкт дослідження: рядове вугілля шахти \_\_\_\_\_  
 крупністю менше 1 мм.

При підготовці проби до аналізу визначені робоча вологість вугілля  $W^r_t=5,1$  % та зольність сухої маси  $A^d=38,0$  %.

Разове завантаження вугілля в машину (г):

$$T = \frac{V \cdot \rho}{\rho \cdot R + 1} = \frac{1000 \cdot 1,5}{1,5 \cdot 9 + 1} = 103,4 \text{ г,}$$

де  $V$  – обсяг камери флотомашини, 1000 см<sup>3</sup>;

$\rho$  – дійсна густина вугілля, 1,5 г/см<sup>3</sup>;

$R$  – співвідношення Р:Т в пульпі,  $R=9$ .

Маса стакану для вугілля – 203,1 г.

Маса стакану з вугіллям:

$$203,1+103,4=306,5 \text{ г.}$$

Перераховуємо разове завантаження на суху масу:

$$T^d = T \cdot \frac{100 - W_t^r}{100} = 103,4 \cdot \frac{100 - 5,1}{100} = 98,1 \text{ г.}$$

Флотореагенти:

Спінювач – КОБС, витрата 200 г/т вугілля;

Збирач – гас, витрата 1500 г/т вугілля.

Таблиця 4.10 – Визначення для флотореагентів маси однієї краплі та потрібної кількості крапель

	Спінювач	Збирач
Маса годинникового скла, г	21,1316	21,2429
Маса скла з 10 краплями, г	21,1691	21,2854
Маса 10 крапель, г	$21,1691 - 21,1316 = 0,0375$	$21,2854 - 21,2429 = 0,0425$
Маса однієї краплі, г	$\frac{0,0375}{10} = 0,0038$	$\frac{0,0425}{10} = 0,0043$
Потрібна кількість крапель	$\frac{200 \cdot 98,1}{10^6 \cdot 0,0038} \approx 5$	$\frac{1500 \cdot 98,1}{10^6 \cdot 0,0043} \approx 34$

Таблиця 4.11 – Маса продуктів флотації

	Концентрат	Хвости
Маса продукту на аркуші, г	73,0	55,0
Маса аркушу, г	5,3	5,1
Маса продукту, г	$73,0 - 5,3 = 67,7$	$55,0 - 5,1 = 49,9$

З обох продуктів відбирають проби та визначають з них вологість та зольність сухої маси. Форма подання даних – аналогічна табл. 3.14. Для економії місця ми наводимо лише остаточні результати визначення та розрахунок сухої маси продуктів в табл. 4.15.

Таблиця 4.15 – Вологість  $W^a$ , зольність  $A^d$  та абсолютно суха маса  $m_i$  продуктів флотації

Продукти	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$m_i$ , г
Концентрат	11,3	11,8	60,0
Хвости	24,3	79,1	37,7

Виходи флотоконцентрату та хвостів:

$$B_k = \frac{T_k^d}{T^d} \times 100 = \frac{60,0}{98,1} \times 100 = 61,2\%;$$

$$B_x = \frac{T_x^d}{T^d} = \frac{37,7}{98,1} \times 100 = 38,4\%.$$

Абсолютні нев'язки (% абс.):

За виходами:

$$\Delta_1 = 100 - B_k - B_x = 100 - 61,2 - 38,4 = 0,4.$$

За золюю:

$$\Delta_2 = 100 \cdot A^d - B_k \cdot A_k^d - B_x \cdot A_x^d = 100 \cdot 38,0 - 61,2 \cdot 11,8 - 38,4 \cdot 79,9 = 10,0.$$

Відносні нев'язки (% відн.):

За виходами:

$$\delta_1 = \Delta_1 = 0,4 \%$$

За золюю:

$$\delta_2 = \frac{\Delta_2}{A^d} = \frac{9,7}{38,0} = 0,3\%.$$

Значення відносних нев'язок знаходяться в прийнятних межах (кожна не перевищує 0,5 %).

Ступінь вилучення органічної маси вугілля в концентрат:

$$\varepsilon = \frac{B_k \cdot (100 - A_k^d)}{100 - A_p^d} = \frac{61,2 \cdot (100 - 11,8)}{100 - 38,0} = 87,1\% .$$

Селективність процесу:

$$S = \frac{A_x^d - A_k^d}{100 - A_p^d} = \frac{79,1 - 11,8}{100 - 38,0} = 1,09 .$$

Коефіцієнт ефективності:

$$K_{\text{еф}} = S \cdot A_k^d = 1,09 \cdot 11,8 = 12,8 \%$$

Ефективність збагачення при пінній флотації:

$$E_n = \frac{B_k \cdot A_x^d}{A_k^d} = \frac{61,2 \cdot 79,1}{11,8} = 410.$$

Порівняльний показник ефективності процесів збагачення за М.В. Циперовичем:

$$E = \frac{E_n}{E_g} = \frac{410}{767} = 0,535.$$

де  $E_g=767$  – ефективність процесів збагачення у важких середовищах за даними фракційного аналізу (див. § 3.2).

Ступінь вилучення органічної маси вугілля у флотоконцентрат та селективність достатньо високі, що свідчить про ефективність процесу флотації за даних умов.

Таблиця 4.16 – Результати лабораторної роботи

Рядове вугілля				Концентрат				
$T$ , г	$W_{\text{в}}$ , %	$A^d$ , %	$T^d$ , г	$T_{\text{к}}$ , г	$W_{\text{тк}}$ , %	$A_{\text{к}}^d$ , %	$T_{\text{к}}^d$ , г	$B_{\text{к}}$ , %
103,4	5,1	38,0	98,0	67,7	11,3	11,8	60,0	61,2
Хвости				Похибки, %				
$T_{\text{х}}$ , г	$W_{\text{тх}}$ , %	$A_{\text{х}}^d$ , %	$T_{\text{х}}^d$ , г	$B_{\text{х}}$ , %	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\delta_1$	$\delta_2$
49,9	24,3	79,1	37,7	38,4	0,4	10,0	0,4	0,3
Загальні показники процесу флотації								
$\varepsilon$ , %		$S$ , %		$K_{\text{еф}}$ , %		$E_n$		$E$
87,1		1,09		12,8		410		0,535

### Контрольні питання.

1. На чому ґрунтується збагачення вугілля методом флотації?
2. Якими показниками характеризують змочуваність твердих матеріалів рідинами?
3. Навіщо до пульпи вводять флотореагенти-спінювачі?
4. Що являють собою реагенти-збирачі та яка їх роль в процесі флотації?
5. Зобразити графічно схему двоступінчастої флотації вугілля з перетищенням хвостів. У яких випадках вона застосовується?
6. Зобразити графічно схему двоступінчастої флотації вугілля з перетищенням концентрату. У яких випадках вона застосовується?
7. Охарактеризувати сучасні конструкції флотаційних машин.
8. Від яких факторів залежить ефективність флотаційного процесу?

9. Виходячи з результатів виконаної лабораторної роботи, проаналізувати, як зміняться ступінь вилучення органічної маси та зольність концентрату при збільшенні його виходу на 1 % та незмінній зольності хвостів?

10. Виходячи з результатів виконаної лабораторної роботи, проаналізувати, як зміняться ступінь вилучення органічної маси та виходи продуктів флотації при зниженні зольності концентрату на 0,5 % та незмінній зольності хвостів.

11. Виходячи з результатів виконаної лабораторної роботи, проаналізувати, як зміняться ступінь вилучення органічної маси, вихід та зольність хвостів при одночасному зростанні зольності концентрату на 0,5 % та його виходу на 1 %.

12. Виходячи з результатів виконаної лабораторної роботи, проаналізувати, як зміняться ступінь вилучення органічної маси та виходи продуктів флотації при незмінній зольності концентрату та збільшенні зольності хвостів на 2,0 %.

13. Виходячи з результатів виконаної лабораторної роботи, проаналізувати, як зміняться ступінь вилучення органічної маси та виходи продуктів флотації при їх незмінній зольності та збільшенні зольності рядового вугілля на 5,0 %.

### *Література.*

1. Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств (ПТЕ-2017). – Харків: ДП «Гипрококс», 2018. – 285 с.

2. Дроздник И.Д. и др. Справочник по обогатимости каменных углей и антрацитов действующих шахт Украины. – Харьков: УХИН, 2004. – 395 с.

3. Еленский Ф.З. Мастер подготовки угля к коксованию. / Еленский Ф.З., Беличенко А.Г., Чернышов Ю.А. – М.: Металлургия, 1975. – 312 с.

4. Елишевич А.Т. Работнику обогатительной фабрики. Справочное пособие. – Донецк: Донбасс, 1978. – 165 с.

5. Золотко А.А. Обогащение угля. / Золотко А.А., Самылин Н.А. – М.: Недра, 1972. – 208 с.
6. Полулях О.Д. Технологічні регламенти вуглезбагачувальних фабрик. – Дніпропетровськ: НГУ, 2002. – 855 с.
7. Полулях О.Д. Практикум по расчетам качественно-количественных и водношламовых схем углеобогатительных фабрик. / Полулях О.Д., Пилов П.И., Егурнов А.И. – Днепропетровск: НГУ, 2007. – 504 с.
8. Фоменко Т.Г. Исследование углей на обогатимость. / Фоменко Т.Г., Бутовецкий В.С., Погарцева Е.М. – М.: Недра, 1978. – 262 с.
9. Дроздник И.Д. Определение оптимального режима обогащения угольной шихты в условиях ОАО «АКХЗ» / Дроздник И.Д., Мирошниченко Д.В., Топоркова Н.И. и др.// Углекимический журнал. 2007. № 6. С. 3–7.
10. ДСТУ 3550–97 (ISO 7936–92) Паливо тверде. Визначення та наведення показників фракційного аналізу. Загальні вимоги до апаратури та методики. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 1998. – 28 с.
11. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства. / Глузман Л.Д., Эдельман И.И. – М.: Metallurgy, 1968. – 472 с.
12. ДСТУ ISO 8858–1:2006. Вугілля кам'яне. Метод випробування пінної флотації. Частина 1: Лабораторний процес (ISO 8858-1:1990, IDT). – К.: УкрНДНЦ, 2007. – 15 с.
13. Шустиков В.И. Современные методы лабораторного контроля коксохимического производства. / Шустиков В.И., Васильев Ю.С. – Харьков: ХПИ, 1987. – 80 с.
14. Некрасов А.П. Лабораторный практикум по коллоидной химии. /Некрасов А.П., Веретенченко Б.А. – Харьков: НТУ ХПИ, 2004. – 276 с.

## РОЗДІЛ 5

### ПРОЛІЗ ВУГІЛЛЯ

#### 5.1 Спiкливiсть вугiлля

Здатнiсть вугiлля до спiкливостi та утворення коксу характеризує важливу властивiсть вугiльної сировини для металургiйного виробництва. Спiкливiсть характеризують за допомогою низки показникiв: пластометричних властивостей (товщини пластичного шару  $y$  та пластометричної усадки  $x$ ), iндексу вiльного спучування  $SJ$ ; коксуємостi – iндексу Грей-Кiнга (тип коксу)  $CK$ , спiкливої здатностi за Рога  $RI$ .

Найбiльшу спiкливiсть виявляє вугiлля середнього ступеня метаморфiзму (марки Ж та К) i вугiлля вiтрян-кларенового складу. При збiльшеннi вiмсту фюзинiзованих компонентiв (пiснуватих) спiкливiсть вугiлля зменшується.

В той же час здатнiсть до спiкання є негативною за переробки вугiлля шляхом швидкiсного напiвкоксування для отримання горючих газiв, синтетичних продуктiв – олив, етерiв, адсорбентiв. Тому найкращою сировиною для напiвкоксування є буре та малометаморфоване кам'яне вугiлля. Низька спiкливiсть є також позитивною для проведення процесiв спалювання вугiлля на колосникових решiтках, а також газифiкацiї.

Спiкливiсть вугiлля вiдбувається по рiзному в залежностi вiд швидкостi нагрiвання, ступеня подрiбненостi, зольностi, однорiдностi пластичної маси та густини її завантаження. Спiкливiсть являє собою сукупнiсть процесiв, якi вiдбуваються як всерединi вугiльних зерен, так i за взаємодiї цих зерен i продуктiв їх розкладання.

Спiкливiсть вугiлля визначають як властивiсть вугiлля при нагрiваннi без доступу повітря утворювати спiчений мiцний монолiт. Коксуємiсть – це властивiсть сумiшi вугiлля утворювати мiцний малореакцiйноздатний кокс в промислових умовах коксування. Все коксiвне вугiлля обов'язково спiкається, однак не все спiкливе вугiлля дає кокс потрiбної якостi.

Основною властивістю коксівного вугілля є здатність за нагріву без доступу повітря переходити в пластичний стан. Багато лабораторних способів характеристики спікливості вугілля засновано на визначенні властивостей пластичної маси (товщини пластичного шару, температурних інтервалів пластичності, в'язкості пластичної маси тощо).

Застосовують такі методи визначення спікливості вугілля:

- 1) метод визначення пластометричних показників (ДСТУ 7722:2015);
- 2) визначення спікливої здатності (ДСТУ 7723:2015, ISO 15585:2006);
- 3) визначення індексу вільного спучування (ISO 501-81);
- 5) визначення типу коксу за Грей-Кінгом (ISO 502-82);
- 6) метод спучування Одибера-Арну (ISO 349-75).

Вугільні шихти коксохімічних виробництв в пластичному стані характеризуються в першу чергу такими показниками: товщиною пластичного шару ( $y$ ) 14–17 мм; індексом Рога ( $RI$ ) 50–65.

Між спікливістю і показниками властивостей металургійного коксу немає прямого однозначного зв'язку. Тому жоден з методів визначення спікливості не може самостійно слугувати для прогнозування якості коксу в широкому діапазоні властивостей. Всі лабораторні методи поки що є прогнозними для оцінки коксівних властивостей вугілля або шихт, однак вони не дозволяють перейти безпосередньо до рекомендацій для промислового коксування. Тому при підборі вугільних шихт для нових коксохімічних підприємств, особливо при проектуванні коксохімічних виробництв, зокрема і закордонних, а також при значних змінах складу шихт діючих заводів доводиться використовувати метод ящиківого коксування.

Таким чином, при складанні шихти передбачають отримання коксу, який має визначені фізико-хімічні властивості і технічний склад (вміст мінеральних речовин, сірки тощо). Слідкують за тим, щоб вугільна суміш забезпечувала необхідну повноту спікання, а в період переходу в пластичний стан – достатній, але безпечний для кладки коксових печей тиск розпирання, який сприяє утворенню належної структури та кусковатості коксу. Поряд з цим прагнуть

забезпечити потрібний вихід газу та хімічних продуктів коксування. Співвідношення в шихті вугілля окремих технологічних груп визначається як їх ресурсами, так і властивостями. Таким чином, склад вугільних шихт підбирають на основі спікливості та коксуємості окремих компонентів, їх взаємного впливу при коксуванні в сумішах, технічного аналізу, а також з урахуванням особливостей технологічних властивостей вугільних сумішей, наприклад, тиску розпирання, кінцевої усадки тощо.

### **Характеристика технологічних властивостей вугілля**

Відзначимо деякі особливості поведінки основних компонентів вугільних шихт при коксуванні:

Газове вугілля знижує тиск розпирання та забезпечує легку видачу коксового пирога з камер, має високий хімічний потенціал. При самостійному коксування газове вугілля середньої спікливості ( $y=10-15$  мм) утворює дрібний «пальчиковий» кокс з відносно низькою механічною міцністю.

Жирне вугілля є основним спікливим компонентом сучасних шихт та забезпечує отримання із шихти добре спікливого та проплавленого коксу з високою механічною міцністю. Жирне вугілля має високу спікливість та спроможне сприймати значну кількість піснуватих добавок.

Коксове вугілля в шихті забезпечує потрібну структуру, високу міцність та однорідну кускуватість коксу. За самостійного коксування з нього можна отримати крупний, рівномірний за кускуватістю, малотріщинуватий кокс з високим опором подрібнюючим та стираючим зусиллям. Але це вугілля характеризується підвищеним тиском розпирання.

Піснувате спікливе вугілля є опіснюючим компонентом шихти, що зменшує тріщинуватість коксу, тому таке вугілля сприяє підвищенню крупності коксу. При самостійному коксуванні дає недостатньо міцний кокс, який має підвищену стираниість.

Основними класифікаційними показниками вугілля, за ДСТУ 3472:2015, є відбивна здатність вітриніту, вихід летких речовин та товщина пластичного шару – властивості, які забезпечують раціональне використання вугілля в різних сферах господарства.

Здатність до спікання виявляється при нагріванні вугілля без доступу повітря, коли нелетка пластична або в'язкотекуча маса, що залишилась після деструкції, утворює при температурі більше 500 °С напівкокс, а при 1000 °С та більше – кокс.

Попередню оцінку спікливості проводять за зовнішнім виглядом та станом твердого залишку (королька) після виходу летких речовин з виділенням семи категорій: від порошка до добре сплавленого твердого залишку з металевим дзвоном.

Кількісна оцінка спікливості передбачена ДСТУ 7722:2015 за пластометричним методом, що передбачає вимірювання товщини пластичного шару у нелеткого залишку в міліметрах та вимірюванні зміни висоти наважки вугілля внаслідок усадки  $x$  в міліметрах при нагріванні до 750 °С. Такі випробування проводять на пластометричному приладі. Середні (оптимальні) значення спікливості притаманні коксовим маркам вугілля (табл. 5.1).

Для погано спікливого вугілля за методом Рога визначають міцність нелеткого залишку – індекс Рога (RJ). Випробування проводять шляхом швидкого нагрівання в тиглі наважки досліджуваного вугілля разом з повністю неспікливою добавкою – антрацитом та визначенням міцності отриманого продукту в спеціальному лабораторному барабані.

Таблиця 5.1 – Характеристика властивостей вугілля за ДСТУ 3472:2015

Марка вугілля	Познака		Класифікаційні показники				
	Марка	Група	Середній довільний показник відбиття вітриніту %	Вихід летких речовин на сухий беззолний стан $V^{daf}$ , %	Товщина пластичного шару $Y$ , мм	Індекс Рога $RI$ , од.	Вища теплота згоряння на сухий беззолний стан $Q^{daf}_s$ , МДж/кг
Буре	Б		Менше ніж 0,4	Від 50 до 70 включно	—	—	Менше ніж 24*
Довгополум'яне	Д		Від 0.4 до 0.59 включно	» 35 » 50 »	Менше ніж 6	—	—
Довгополум'яне газове	ДГ		» 0.5 » 0.69 »	» 35 » 44 »	Від 6 до 9 включ.	—	—
Газове перше	Г	Г1	» 0.6 » 0.69 »	» 38 » 44 »	» 10 » 16 »	—	—
Газове друге	Г	Г2	» 0,7 » 0.79 »	» 36 » 42 »	» 10 » 24 »	—	—
Газове жирне піснувате	ГЖП		» 0,8 » 0,89 »	» 33 » 39 »	» 10 » 16 »	—	—
Газове жирне	ГЖ		» 0,8 « 0,89 »	» 33 » 38 »	Більше ніж 17	—	—
Жирне	Ж		» 0.9 » 1.19 »	» 28 » 36 »	Більше ніж 17	—	—
Коксівне перше	К	К1	» 1.04» 1,19 »	» 28 » 30 »	Від 13 до 16 включ.	—	—
Коксівне друге	К	К2	» 1,2 » 1.49 »	» 18 » 28 »	» 13 » 28 »	—	—
Піснувате спікливе	ПС		» 1.5 » 1,69 »	» 14 » 22 »	» 6 » 12 »	Від 13 до 50 включ.	—
Пісне	П		» 1,7 » 2.59 »	» 8 » 18»	Менше ніж 6	Менше ніж 13	Від 35.2 до 36,5 включ.
Антрацит	А		» 2.6 » 6 »	Менше ніж 8	—	—	Від 33,1 до 35.2

За методом вільного спучування оцінюють форму твердого залишку (королька), яку порівнюють з набором 17 стандартних форм, які є шкалою індексу вільного спучування (SI). Цей метод прийнятий Женевською комісією ООН (1988 р.) для міжнародної класифікації спікливості вугілля.

## 5.2 Пластометричний метод визначення спікливості вугілля

Пластометричний метод дозволяє комплексно характеризувати властивості вугілля в пластичному стані. При визначенні властивостей вугілля цим методом основними параметрами є:

- зміна об'єму вугільного завантаження (пластометрична усадка  $x$ , мм);
- товщина пластичного шару  $y$ , мм.

В якості додаткових показників використовують:

- вигляд пластометричної кривої;
- зовнішній вигляд та злам отриманого внаслідок випробування королька.

Товщина пластичного шару є одним з класифікаційних показників за ДСТУ 3472:2015, вирішальним для можливості використання вугілля у виробництві коксу.

### **Прилади та матеріали**

- Прилад пластометричний (рис. 5.1) або автоматизований прилад.
- Стакан пластометричний з жаротривкої сталі зі знімним дном. Діаметр стакана, мм: зовнішній – 70; внутрішній на рівні дна – 59; внутрішній на висоті 50 мм від дна і вище – 60.

Середній діаметр стакана і його конусної (робочої) частини перевіряють кожного місяця. Проводять шість вимірювань по висоті через кожні 10 мм.

Відхилення від середнього діаметра конусної частини стакану (59,5 мм) не має перевищувати  $\pm 0,5$  мм.

- Пластометр (рис. 5.2) складається зі стрижня, сталеві голки циліндричної форми діаметром 1 мм і висотою 55 мм, вказівника, який закріплено нерухомо на стрижні пластометру, і пересувної металевої шкали. Ціна поділки шкали 1 мм, товщина штрихів на шкалі 0,1–0,2 мм.

– Штемпель з отворами для видалення летких речовин, трубки для термопари та голки пластометра; важіль та груз, які забезпечують тиск на вугільну наважку, який дорівнює 0,1 МПа.

– Нагрівачі карборундові довжиною від 280 до 300 мм, діаметром від 8 мм до 12 мм, які забезпечують граничну температуру розжарювання до 1400 °С, силу струму від 15 А до 19 А. Дозволяється використовувати інші нагрівачі (силітові стрижні, металеві спіралі), які забезпечують заданий режим нагріву.

Для нагрівання пластометричного стакану використовують два нагрівачі. Допускається використовувати один нагрівач, якщо його конструкція забезпечує заданий температурний режим.

Нагрівачі розташовані в корпусі приладу з вогнетривкої цегли. Регулювання нагріву проводять автоматично за схемами, зібраними із стандартних приладів, або вручну за допомогою лабораторних автотрансформаторів.

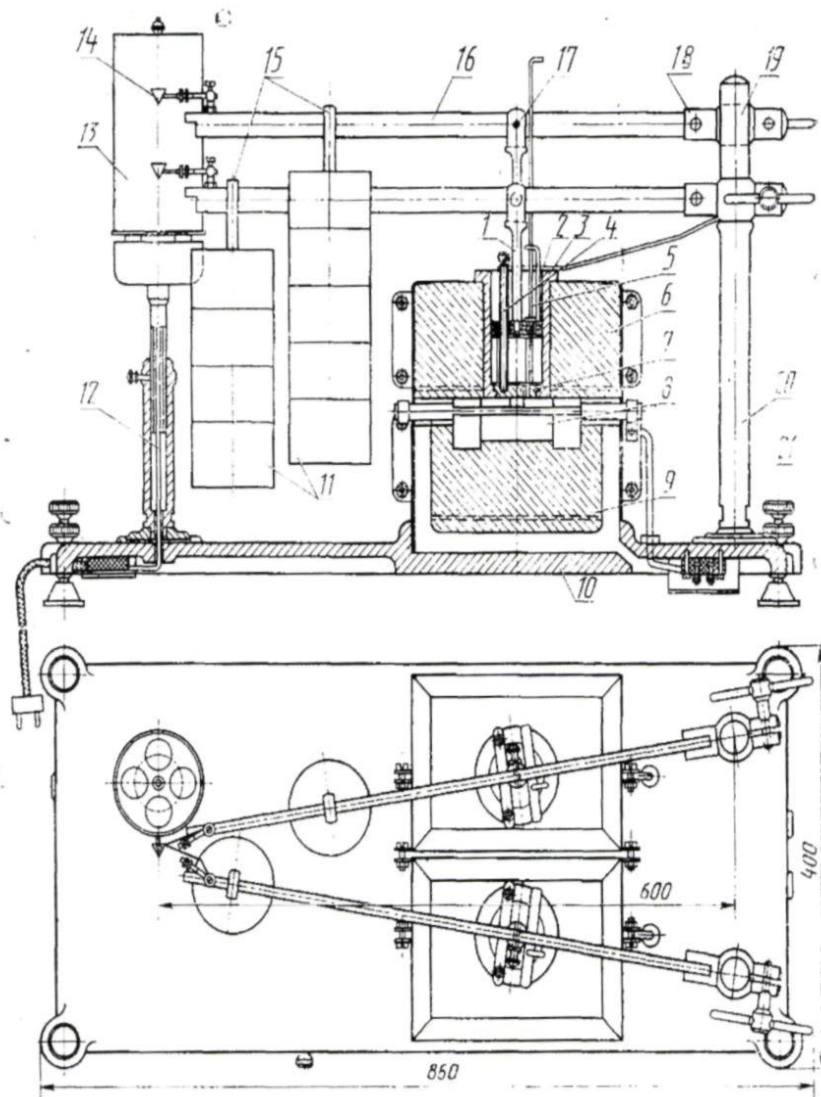


Рис. 5.1. Пластометричний прилад

- 1 – штемпель; 2 – притискна планка; 3 – стакан; 4 – трубка для термометра; 5 – пластометр; 6 – верхня цеглина; 7 – дно стакану; 8 – нагрівач; 9 – нижня цеглина; 10 – плита; 11 – вантаж; 12 – стійка барабану; 13 – барабан з годинниковим механізмом; 14 – перо; 15 – підвіска вантажу; 16 – важіль; 17 – шарнірний валок; 18 – шарнірний валок; 19 – муфта для кріплення важеля; 20 – стійка; 21 – установочний гвинт.

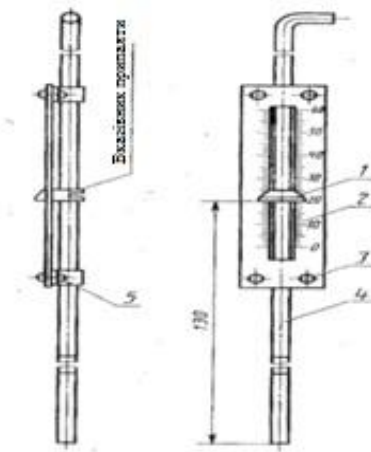


Рис. 5.2 Пластометр

1 – вказівник; 2 – шкала; 3 – заклепка; 4 – голка; 5 – скоба

- Барабан, який повертається з годинниковим механізмом, для запису пластометричної кривої. Швидкість руху поверхні барабану 1 мм/хв.
- Сита з квадратними отворами розміром 1,6 мм.
- Азбест листовий товщиною 0,5–1 мм та шнуровий діаметром 2–3 мм.
- Папір наждачний.
- Папір міліметровий, папір фільтрувальний, папір папіросний.
- Пристосування для завантаження пластометричного стакану: спиця металева гладка діаметром 3 мм, висотою 70 мм, планка притискна.
- Металева лінійка для вимірювання висоти вугільного завантажування.
- Сітки дротові ткані з квадратними вічками № 1,6.
- Термопары типу ТХА за ДСТУ 2857–94 з мілівольтметром.
- Розчинник органічний.

### **Послідовність виконання пластометричного випробування.**

#### ***Підготовка вугілля до випробування***

Для пластометричного випробування з проби вугілля зольністю до 10 %, подрібненої до 3 мм, відбирають 0,5 кг вугілля, пропускають крізь сито з отворами розміром 1,6 мм. Залишок на ситі подрібнюють і пропускають крізь сито. Проби вугілля із зольністю більше 10 % перед пластометричним випробуванням збагачують. При вологості вугілля більше 5 % пробу підсушують. Для підсушування вугілля розподіляють на листі рівним шаром,

товщиною до 5 мм і витримують при кімнатній температурі 1–2 доби або поміщають до сушильної шафи, де витримують при температурі 45–50 °С впродовж 3–4 годин при періодичному перемішуванні.

Перевищення вказаних температур та часу сушки в сушильній шафі не допускається для запобігання окиснення проби.

### ***Підготовка приладу***

Перед випробуванням вугілля стакан, трубка для термопари та штемпель мають бути ретельно очищені від часточок після попереднього випробування. Стінки сталевго стакану очищають наждаковим папером. Очищати стінки стакану металевими інструментами не дозволяється.

Необхідно ретельно очистити пази стакану, виступи та верхню поверхню дна, отвори для виходу газу, поглиблення для трубки термопари, нижню та бокову поверхні штемпеля.

Трубку для термопари очищають зовні наждаковим папером, всередині – металевою спицею для видалення вугілля, азбесту та сажі, які потрапили до трубки.

Із азбестового картону товщиною 0,5–1 мм вирізають два кола діаметром 59 мм. В одному із них (нижньому) прорізають отвори для трубки термопари та змоченою в чорнилі спицею відмічають (через відповідний отвір в штемпелі, який поставлено на коло) місце паперової трубочки для пластометричних вимірювань.

У верхньому колі прорізають два отвори: для трубки термопари та для голки пластометра.

За допомогою гладкої металевої спиці згортають із папіросного паперу та склеюють одношарову трубочку для пластометричних вимірювань (висота 48-50 мм, діаметр 2,5–3 мм). Трубочка має вільно зніматися зі спиці. Із міліметрового паперу вирізають стрічку, яка за шириною відповідає висоті барабану, а за довжиною декілька більша довжини її окружності.

На довгій стороні стрічки (за окружністю барабану) зверху відмічають через кожні 10 мм відмітки, які відповідають 0, 10, 20, 30 і т.д. до 160 мм.

Дно в стакан вставляють таким чином, щоб воно увійшло в пази до відмови, і центр поглиблення для термопари співпав з центром отвору для термопари в притискній планці.

Після першого ретельного встановлення на стакані і його дні роблять відмітки, які при наступних установках дна мають співпадати.

### ***Завантаження вугілля в стакан та збирання приладу***

Перед завантаженням вугілля в стакан нижню частину його всередині вистилають стрічкою фільтрувального паперу розміром 55×200 мм і на дно кладуть азбестове коло (з одним отвором). Отвір кола має співпадати з поглибленням в дні стакану. Трубку для термопари встановлюють в поглиблення дна і закріплюють в вертикальному положенні протягом всього завантаження вугілля.

Наважку вугілля (100 г) завантажують в стакан совком в чотири прийоми. Після завантаження кожної порції (близько 25 г) поверхню вугілля в стакані розрівнюють (але не трамбують) гострим кінцем пластометру.

Після завантаження всього вугілля з трубки для термопари знімають притискну планку, на вугілля накладають верхнє азбестове коло, а краї фільтрувального паперу, що виступають, загинають поверх нього. Потім в стакан встановлюють штемпель і знову закріплюють притискною планкою для термопари. Стакан поміщають в отвір верхньої цеглини, штемпель з'єднують з важелем і до важеля підвішують вантаж. Таким же чином завантажують вугілля до другого стакану приладу.

При роботі з вугіллям, яке утворює дуже рідку пластичну масу, що під час пластометричного випробування витісняється вище головки штемпеля, під штемпель – на верхнє азбестове коло біля стінок стакану і трубки для термопари – підкладають кільця з азбестового шнуру діаметром 2–3 мм.

Під штемпель підкладають додатково азбестове коло товщиною не більше 0,5 мм.

Після того як до важеля підвішують груз, із паперової трубки обережно виймають спицю (злегка повертаючи її) так, щоб трубка залишалась на

встановленому місці і в неї не насипалось вугілля (останнє перевіряють за допомогою голки пластометру).

Якщо при видаленні спиці паперова трубка була вийнята, порвалася або до неї насипалось вугілля, необхідно завантаження провести заново.

На стакан кладуть металеву планку товщиною 1 мм так, щоб отвори, які в ній є, були розташовані над паперовою трубкою. Для визначення початкового положення пластометра рухливу шкалу встановлюють на стакан, а голку опускають до паперової трубки і щільно встановлюють на нижньому асбестовому колі. Поділку на шкалі, що співпадає з верхньою поверхнею вказівника, відмічають як «нульову».

В трубку для термопар вставляють термопару, яка приєднана до потенціометра. Під час випробування спай термопар має торкатися дна трубки.

На барабані, який з'єднано з його поворотним механізмом, закріплюють підготовлену стрічку міліметрового паперу, горизонтальні кінці якого мають співпадати між собою. Барабан встановлюють на штативі з розрахунком, щоб на міліметровому папері могли розташуватися графіки двох пластометричних кривих.

### ***Проведення пластометричного випробування***

Після підготовки стаканів до випробування необхідно встановити лекало механізму режиму нагрівання в робоче положення.

Для зручності проведення випробування режим нагрівання обох стаканів має бути однаковим. Включають головний вимикач, потім включають нагрів переднього і заднього стаканів. Через 2–3 хв, коли силітові стрижні прогріються, встановлюють початковий струм, який коливається в межах 9,5-11 А в залежності від номінального опору нагрівача.

Електродвигун приводу барабану і вентилятор продувки включаються до мережі окремо.

Нагрів ведуть таким чином, щоб через 30 хв після включення струму температура досягла 250 °С. Коли це відбудеться, перо за допомогою

регулюючого гвинта притискають до барабана (не дуже щільно) і заповнюють чорнилом. Барабан повертають навколо осі так, щоб перо прокреслило на міліметровому папері «нульову лінію». Потім повертанням барабана перо встановлюють на поділці, відміченій нулем.

Від 250 °С до кінця випробування (750 °С) нагрівання ведуть зі швидкістю 3 °С/хв. Зміна режиму нагрівання проводиться автоматично.

Кожні 10 хв в протоколі (табл. 8.2), в графі «час» відмічають час (хв) від початку головного періоду (250 °С), а в графі «температура» відмічають відповідно до показань потенціометра температуру нижнього рівня завантаження вугілля.

Починаючи з 350 °С і далі до 650 °С періодично за допомогою пластометра проводять вимірювання верхнього і нижнього рівнів пластичного шару вугілля в стакані приладу.

Для вимірювання верхнього рівня пластичного шару голку пластометру через отвір в планці обережно опускають в паперову трубку, а шкалу встановлюють на стакані. Коли кінчик голки пластометру торкнеться пластичного шару, пластометр підтримують рукою так, щоб голка внаслідок своєї ваги не вдавлювалась в пластичну масу, і відраховують по шкалі кількість міліметрових поділок від «нульової» відмітки до верхньої поверхні вказівника. Отримане число записують в протокол в графу «верхній рівень пластичного шару», відмічають час в хвилинах від початку головного періоду за показником пера на барабані в момент вимірювання.

Для вимірювання нижнього рівня пластичного шару пластичну масу проколюють голкою пластометру до твердого шару напівкоксу і відлік поділок за шкалою пластометру (від нуля до верхньої поверхні вказівника) проводять при натисканні на голку пластометру. Результати вимірювань записують в графу «нижній рівень пластичного шару», відмічаючи час в хвилинах від початку головного періоду (250 °С) за показниками на барабані пера, в момент вимірювання.

Проколювання пластичного шару та виймання голки пластометру після проколу проводять обережно і повільно. При вийманні голку злегка повертають для запобігання вилучення пластичної маси з голкою і створення штучного виходу газоподібних продуктів, що викликає спад об'ємної кривої на барабані.

Частота вимірювань верхнього і нижнього рівнів пластичного шару залежить від характеру об'ємної кривої, яка записується на барабані, і від в'язкості пластичної маси. Так, наприклад:

- при зигзагоподібній кривій верхній рівень вимірюють в момент максимального підйому і максимального спаду об'ємної кривої, нижчий рівень – тільки в моменти максимального спаду. Якщо спади кривої дуже часті, визначення нижнього рівня проводять не при кожному спаді, а з розрахунком, щоб проколювати пластичну масу не частіше одного разу на 6–10 хв (8–10 мм ходу пера на барабані);

- при горбоподібній або плавно спадаючій кривій верхній рівень вимірюють один раз на 5–8 хв, нижній – один раз на 10 хв;

- при кривій проміжного характеру (з невисоким підйомом) вимірювання нижчого і верхнього рівнів пластичного шару проводять раз на 10 хв з таким розрахунком, щоб проколи пластичної маси по можливості не порушували характеру кривої (вугілля такого типу збільшують усадку при частих проколах пластичної маси);

- при плавно спадаючій кривій (вугілля погано спікається, товщина пластичного шару до 7 мм) вимірювання нижнього рівня пластичного шару часто буває ускладненим, при проколах голка пластометра весь час доходить до дна. В цьому випадку потрібно припинити проколювання на 20–25 хв (до температури 600 °С) і потім проводити їх не частіше одного разу на 15 хв дуже обережно, намагаючись вловити межу переходу пластичної маси в напівкокс. Якщо вугілля утворює дуже рідку пластичну масу, то вимірювання нижнього рівня пластичного шару слід починати при 550 °С і проводити через кожні 10-12 хв при дуже обережному проколюванні пластичного шару і вилученні голки пластометру.

Пластометричне випробування закінчують при досягненні температури 600 °С, при цьому перо за допомогою регулюючих гвинтів відводять від барабану, виключають струм і прилад розвантажують.

Наступне випробування на тому ж приладі може проводитись тільки після повного охолодження верхньої цеглини, або при заміні гарячої верхньої цеглини на холодну.

Під час проведення випробування необхідно періодично проводити продувку нагрівачів за допомогою вентилятора повітрям, щоб запобігти накопиченню газів в нагрівальному просторі і осіданні графіту (піровуглецю) на стрижнях нагрівального елемента.

Випробування завершують, якщо під час його проведення струм вимикався більше ніж на 10 хв. Випробування бракують, якщо температура під час випробування відхилилась від графіка підйому температури більше ніж на 5 °С в інтервалі 350–600 °С і на 10 °С в інший час випробування, а також якщо пластична маса вугілля витекла на верх штемпеля або піднялась в трубці для замірювання пластичного шару вище рівня пластичного шару в стакані, про що судять по різкому збільшенню верхнього шару в трубці.

### ***Обробка результатів***

Знятий з барабану міліметровий папір розрізають на дві частини і кожний графік (рис 5.3) оформляють згідно даним протоколу випробування (табл. 5.2).

На об'ємній кривій записують температуру нижнього рівня вугільного завантаження. Під кривою наносять осі координат для побудови кривих вимірювання верхнього і нижнього рівнів пластичного шару в залежності від часу (або температури).

По осі абсцис відкладають час, по осі ординат – відповідні дані з протоколу («верхній рівень пластичного шару» і «нижній рівень пластичного шару»). Точки верхнього рівня так же, як і точки нижнього рівня, з'єднують плавними кривими, які продовжують до перетинання з віссю абсцис.

Якщо верхній рівень має зигзагоподібний вигляд, то проводять середню лінію між точками.

Оформлений графік з проставленим номером випробування наклеюють на протокол випробування.

За товщину пластичного шару  $y$  приймають максимальну відстань (мм) по вертикалі між кривими верхнього і нижнього рівнів пластичного шару (рис.5.3).

При зигзагоподібному характері кривої верхнього рівня відлік проводять від середньої лінії за висотою зигзагів. Звичайно  $y$  визначають в інтервалі температур 520–630 °С.

За значення пластометричної усадки  $x$  приймають кінцеве зниження (мм) об'ємної кривої по відношенню до нульової лінії (рис. 5.3).

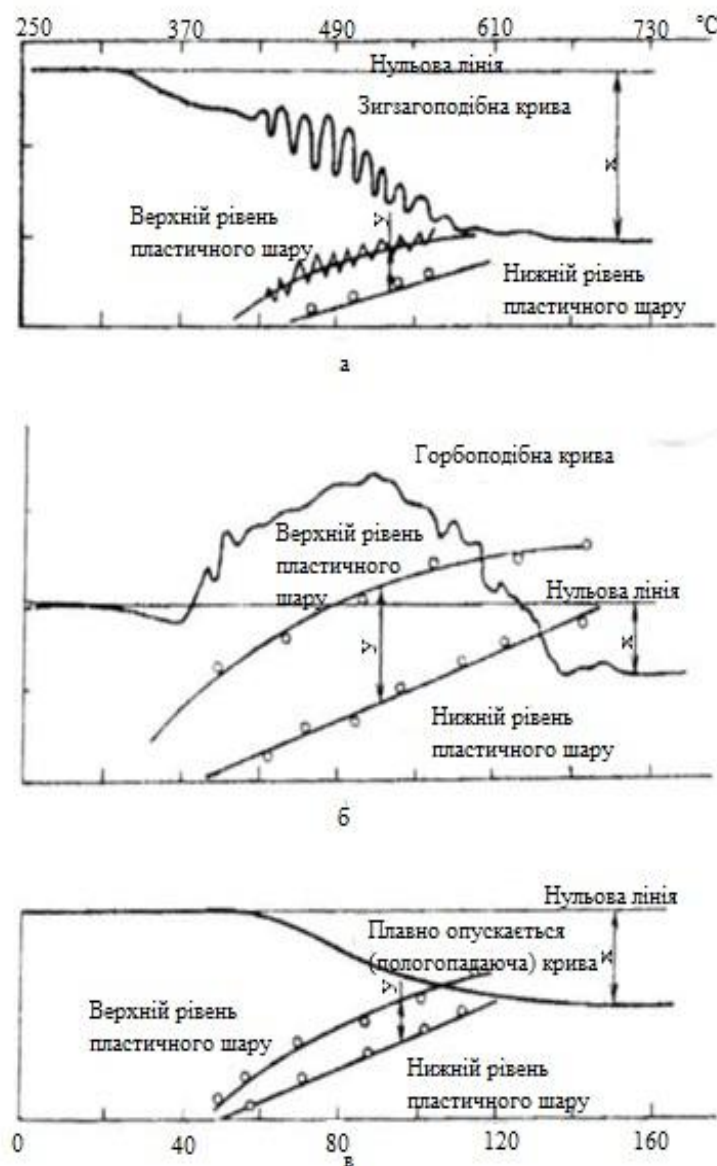


Рис. 5.3 Графіки пластометричних випробувань вугілля

Розбіжності при паралельних визначеннях не мають перевищувати при товщині пластичного шару до 20 мм – 1 мм; при товщині пластичного шару більше 20 мм – 2 мм, а по пластометричній усадці – 3 мм.

Технічна характеристика отриманого королька наведена в табл.5.1

Таблиця 5.1 – Технічна характеристика королька

Тріщини королька (наводяться в плані)	Губка и бахрома королька (наводяться в розрізі)
Тріщинуватість	Колір
Бахрома	Блиск
Пористість	Сплавленість
Губка	Особливі примітки

### 5.3 Визначення спікливості вугілля за методом Рога

При визначенні спікливості вугілля за методом Рога визначають міцність нелеткого залишку – індекс Рога (RJ) за ДСТУ 7723:2015 (ISO 15585:2006).

Метод розповсюджується на кам'яне вугілля і застосовується для оцінювання спікливої здатності вугілля з показником відбитку вітриніту  $R_0$  в межах від 0,6 % до 1,8 % включно.

Індекс спікливості є критерієм оцінки міцності зв'язку між частинками вугілля та інертного матеріалу після нагрівання до 850 °С.

Сутність методу полягає в тому, що наважку приготованої проби вугілля визначеної крупності та еталонного антрациту змішують у встановлених пропорціях і отриману суміш швидко нагрівають.

Отриманий в тиглі кокс випробовують на міцність в барабані у визначених умовах. Спікливу здатність оцінюють за міцністю коксу, тобто за величиною спротиву подрібненню.

#### *Реагенти*

1. Еталонний антрацит характеризують такими показниками: масова доля вологи в повітряно-сухій пробі 2,5 %; зольність сухої проби – не менше 4 % масових; вихід летких речовин в розрахунку на сухий беззольний стан проби – не менше 8 % масових. Розмір частинок в межах від 0,1 мм до 0,2 мм, масова

частка класу менше 0,1 мм не має перевищувати 6 %, класу більше 0,2 мм – 4 %.

### *Апаратура*

– Ваги з межею допустимої похибки 0,01 г.

– Тигель порцеляновий з такими розмірами:

Зовнішній діаметр верхньої частини тигля ( $40 \pm 1,5$ ) мм;

Внутрішній діаметр дна тигля ( $20 \pm 1,5$ ) мм;

Зовнішня висота ( $40 \pm 1,5$ ) мм;

Товщина стінки не менше 2 мм.

– Кришка порцелянова товщиною від 1,5 мм до 2,0 мм з отвором в центрі діаметром 2 мм (рис. 5.4).

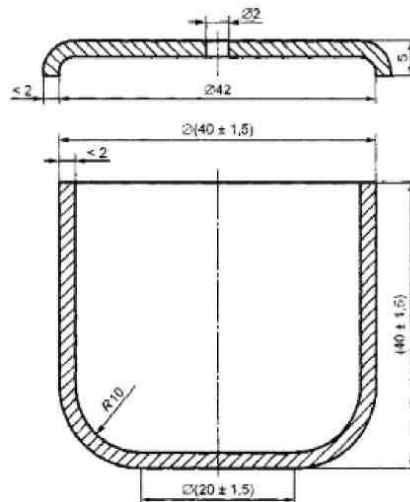


Рис.5.4 Тигель та кришка

– 4 Мішалка з металевого дроту діаметром від 1,0 мм до 1,5 мм, з петлею діаметром 8 мм на одному кінці.(рис. 5.5).

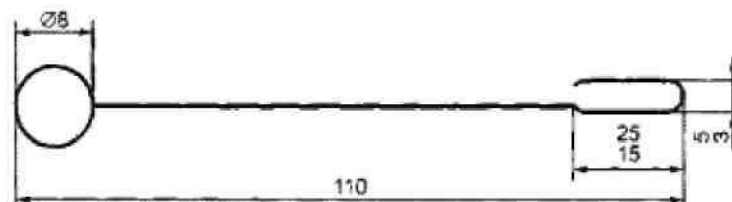


Рис. 5.5 Мішалка

– Вантаж із жаростійкої сталі (рис. 5.6).

– Прес для ущільнення суміші вугілля та еталонного антрациту за допомогою вантажу масою 6 кг (рис. 5.7)

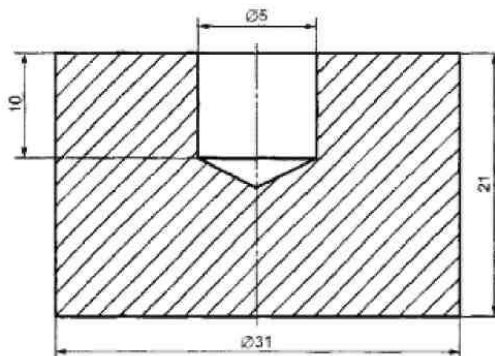


Рис. 5.6 Жаростійкий вантаж

– Електрична піч із зоною рівномірного нагрівання, терморегулятором для контролю та підтримування температури цієї зони ( $850 \pm 10$ ) °С.

– Барабан з кришкою, приводним валом, редуктором, електродвигуном для проведення випробування коксу на стираність.

Барабан (рис. 5.8) має внутрішній діаметр 200 мм, висоту 70 мм, виготовлений з листової сталі товщиною 3 мм. До внутрішніх стінок приварені дві симетрично розташовані полоси з листової сталі довжиною 70 мм, шириною 30 мм і товщиною 2 мм. Барабан закривають кришкою з ущільнювачем (фетровою або гумовою прокладкою) та прикручують двома гайками-баранчиками. Барабан обертається на горизонтальному валу зі швидкістю  $(50 \pm 2)$  об/хв.

– Лабораторне сито, виготовлене з тонкого латунного листа або листа з нержавіючої сталі з круглими отворами діаметром 1 мм.

– Секундомір.

– Пензель.

– Довгі щипці або прут, придатні для вилучення вантажу.

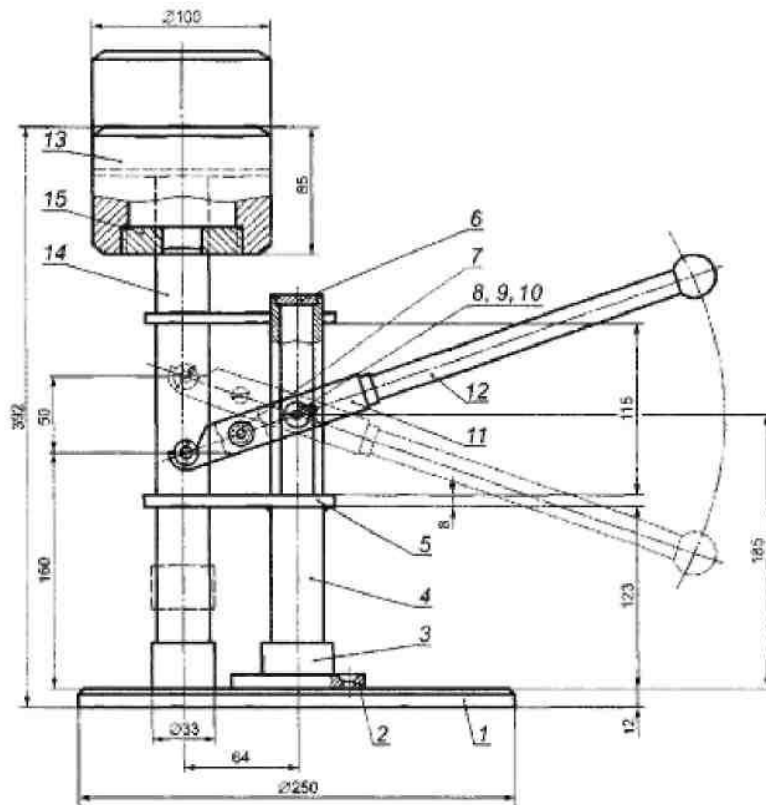


Рис. 5.7 Прес, який використовують для ущільнення суміші антрациту та випробовуваного вугілля

1 – основа; 2 – болт; 3 – п’ята; 4 – сталевая труба; 5 – з’єднувальна пластина; 7 – запасна вісь; 8 – мала вісь; 9 – шайба; 10 – шплінт; 11 – тримальний важіль; 12 – рукоятка; 13 – вантаж пресу; 14 – полегшений вертикальний вал; 15 – вставка

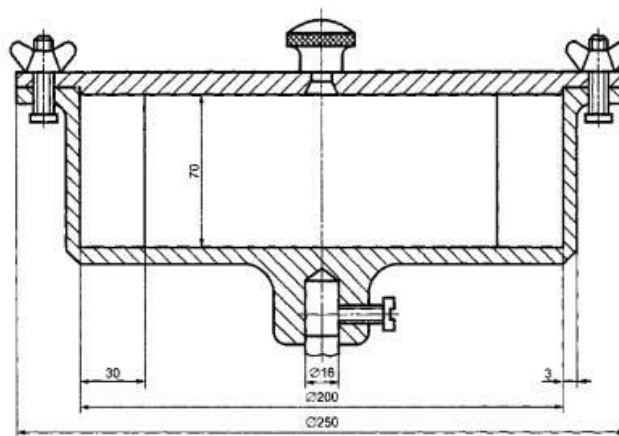


Рис. 5.8 Барабан для випробування на стиранність

### ***Підготовка проби вугілля***

1. Подрібнюють пробу повітряно-сухого вугілля до проходження крізь сито з розміром отворів 0,2 мм. Подрібнення проводять обережно, щоб

запобігти утворення завеликої кількості частинок розміром менше 0,1 мм. Вихід класу 0,1–0,2 мм має складати 20–40 % від маси проби.

2. Пробу, підготовлену до випробування, зберігають в ретельно закритій ємності. Час між підготовкою проби та проведенням випробування не має перевищувати один тиждень.

### ***Проведення випробування***

Для кожної проби вугілля мають проводитись паралельні визначення, які не слід виконувати одночасно. Для зручності роботи нагрівання другого тигля в печі можна проводити одночасно з першим.

Чистий та сухий тигель зважують, розміщують в ньому 1,0 г вугілля та 5,0 г еталонного антрациту. Зважування проводять з межею допустимої похибки 0,01 г. Вміст тигля ретельно перемішують мішалкою протягом 2 хв, вирівнюють поверхню і кладуть на неї сталевий вантаж. Суміш пресують не менше 30 с за допомогою вантажу масою 6 кг. Виймають тигель з-під преса і закривають його кришкою, залишаючи сталевий вантаж в тиглі.

Піднімають температуру в печі до  $(850 \pm 10)$  °C і поміщають в неї тигель. Перевіряють температуру на поді печі біля тигля та переконуються, що вона знову досягла  $(850 \pm 10)$  °C через 6 хв після внесення тигля в піч. Загальний час нагрівання тигля в печі 15 хв. Тигель виймають з печі і поміщають на термостійку пластину на 45 хв для охолодження.

Після охолодження виймають вантаж з тигля, використовуючи щипці або прут. Змітають пензлем в тигель прилиплі до вантажу частинки коксу та зважують тигель з його вмістом.

Вміст тигля переносять до барабану і закривають кришку. Включають секундомір і обертають барабан 5 хв зі швидкістю  $(50 \pm 2)$  мин<sup>-1</sup>. Вилучають кокс із барабана і просіюють його крізь сито з круглими отворами діаметром 1 мм.

Кокс, який залишився на ситі, переносять до тигля і знову зважують. Вміст тигля повертають до барабану і повторюють процедуру стирання, просіювання та зважування над решіткою продукту точно так, як описано вище.

Друге випробування на стирання проводять в тих же умовах, просіюють та зважують кінцевий надрешітний продукт.

### **Обробка результатів**

Індекс спікливості  $G$  розраховують за формулою:

$$G = 10 + \frac{30 \cdot m_1 + 70 \cdot m_2}{m} \quad (5.1)$$

де  $m$  – загальна маса коксу в тиглі після нагрівання, г;

$m_1$  – маса коксу, який залишився на ситі після першого випробування на стиранність в барабані, г;

$m_2$  – маса коксу, який залишився на ситі після другого випробування на стиранність в барабані, г.

Результат кожного визначення вираховують до десятих часток.

Загальний результат випробування розраховують як середньоарифметичне результатів двох паралельних визначень.

### **Додаткове випробування**

Якщо значення індексу спікливості  $G$  складає величину менше 18, то подальші випробування проводять при співвідношенні маси випробуваного вугілля та еталонного антрациту 3:3, тобто суміш готують з 3 г вугілля та 3 г еталонного антрациту. Індекс спікливості  $G$  розраховують за формулою:

$$G = \frac{30 \cdot m_1 + 70 \cdot m_2}{5 \cdot m} \quad (5.2)$$

### **Точність**

Результати двох паралельних випробувань, отримані в різний час в одній лабораторії, одним виконавцем, з використанням однієї і тієї ж апаратури з однієї і тієї ж аналітичної проби, не мають відрізнитись більше, ніж значення, наведені в табл. 5.2.

### ***Відтворюваність***

Середні значення результатів паралельних визначень, отримані в кожній з двох лабораторій на частинах однієї і тієї ж проби на останній стадії її приготування, не мають відрізнятись більше ніж на значення, наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Максимально допустимі розходження між результатами випробувань

Індекс спікливості	В одній лабораторії (збіжність)	В різних лабораторіях (відтворюваність)
$\geq 18$	3	4
$< 18$	1	2

### **5.4 Визначення спікливості методом Грей-Кінга**

Метою визначення спікливості методом Грей-Кінга, який забезпечує визначення одного з параметрів, прийнятого в Міжнародній Класифікації кам'яного вугілля Європейською економічною Комісією при ООН, є визначення спікливості певного типу вугілля або суміші вугілля та інертної домішки шляхом карбонізації в стандартних умовах.

Метод Грей-Кінга та метод Рога, які визначають спікливість вугілля, не можуть розглядатись як альтернативні, тому що характеризують різні параметри спікливості.

Сутність методу полягає в тому, що пробу вугілля нагрівають в стандартних умовах до температури 600 °С. Отриманий коксовий залишок класифікують порівнянням його з еталонною шкалою зразків (рис. 5.9).

Якщо отриманий коксовий залишок є настільки спученим, що заповнює поперечний переріз реторти, дослідження повторюють з вугіллям, змішаним з відповідною кількістю електродного вуглецю або еквівалентного матеріалу. Тип коксу за Грей-Кінгом для сильно спучуваного вугілля визначають за мінімальною кількістю електродного вуглецю, необхідного для того, щоб отримати міцний кам'яновугільний коксовий залишок з тим же об'ємом, що і для суміші вихідного вугілля та електродного вуглецю.

## **Реактиви**

– Стандартний електродний вуглець.

Високотемпературний електродний вуглець:

Волога – менше 1 %;

Леткі речовини – менше 1,5 %;

Зола – менше 5 %;

Уявна густина при 25 °С – від 1,0 г/см<sup>3</sup> до 1,5 г/см<sup>3</sup>;

Дійсна густина при 25 °С – від 2,05 г/см<sup>3</sup> до 2,9 г/см<sup>3</sup>.

Гранулометричний склад:

Залишок на ситі з розміром вічок 212 мкм – немає;

Залишок на ситі з розміром вічок 125 мкм – менше 26 %;

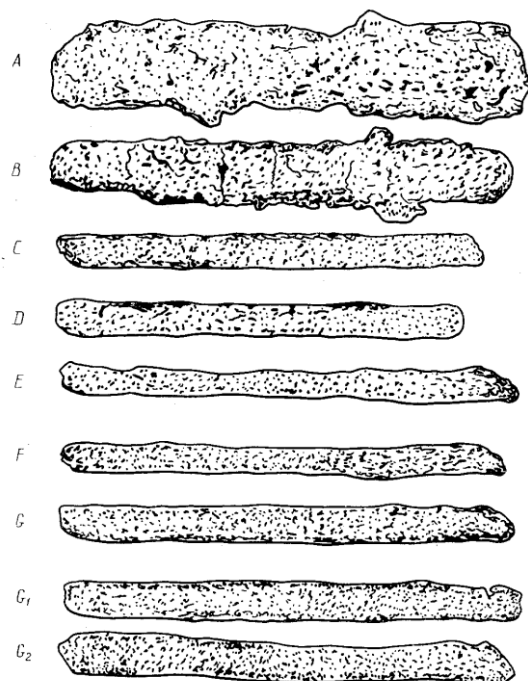


Рис. 5.9 Типи коксового залишку за Грей-Кінгом

## **Апаратура**

– Піч.

Горизонтальна електрична піч з внутрішнім діаметром 50 мм, довжиною 300 мм, закрита з одного боку. На іншому боці - пробка з ізоляційного матеріалу, в якій по центру просвердлено отвір діаметром 25 мм. Піч має забезпечувати постійну температуру в її середній частині на ділянці довжиною 200 мм від 300 до 600 °С з точністю  $\pm 5$  °С.

Піч може бути сконструйована з алюмінієво-бронзового блока з електричним нагрівом та одним або кількома отворами діаметром 25 мм.

Піч має бути ізольована та поміщена в кожух з металу або іншого придатного матеріалу. Вона має бути забезпечена термопарою, розташованою над ретортою, коли остання знаходиться в необхідному положенні та співпадає з центром печі. Піч має бути забезпечена також контрольно-вимірювальним приладом, який показує температуру печі з точністю  $\pm 5^\circ\text{C}$ , і терморегулятором, який забезпечує підвищення температури зі швидкістю  $5^\circ\text{C}$  за хвилину. Багатотрубчаста піч дозволяє проводити одночасно кілька випробувань. Піч може бути нерухомою або змонтованою на напрямних планках. Варіанти печей наведено на рис. 5.10 та 5.11.

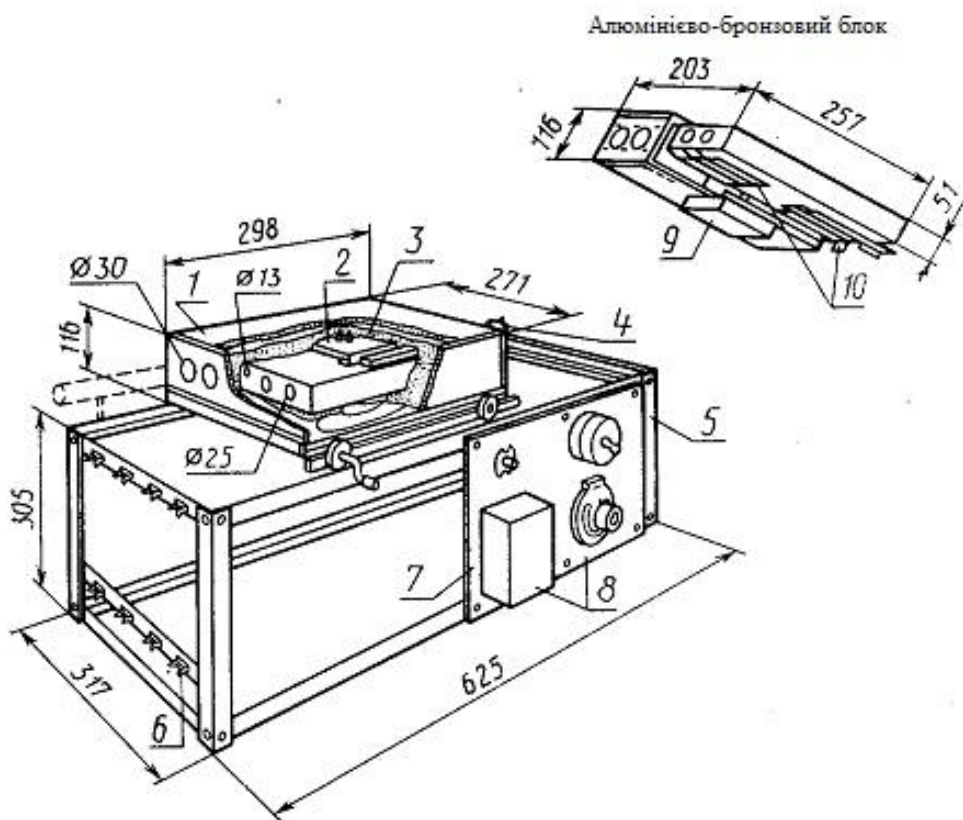


Рис. 5.10 Багатотрубчаста піч

1 – кожух з азбоцементного листа товщиною 10 мм; 2 – нагрівальні елементи до 600 Вт; 3 – м'який азбестовий наповнювач; 4 – опора термопар; 5 – робоча рамкова конструкція із сталевих куточків розміром  $25 \times 25 \times 3$  мм; 6 – пружинні затискачі для вловлювачів смоли; 7 – ізоляційна панель для блока керування товщиною 3 мм; 8 – блок керування та регулятор подачі енергії. Деталі нижньої сторони печі: 9 – плавкий запобіжник; 10 – нагрівальні елементи до 600 Вт.

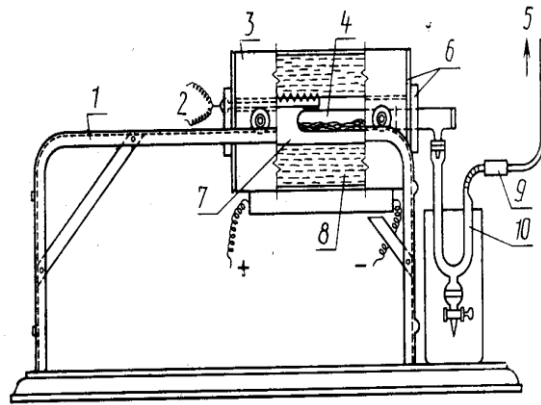


Рис. 5.11 Піч з одиначною трубою

1 – напрямна планка; 2 – термопара; 3 – металевий захисний кожух; 4 – реторта; 5 – до пальника або назовні; 6 – жароміцний матеріал; 7 – кварцова трубка довжиною 300 мм, внутрішнім діаметром 52–55 мм, товщиною стінки 6 мм, нагрівальний елемент – ніхромовий дріт 0,6 мм; 8 – магнезійово-азбестова суміш; 9 – боковий патрубок; 10 – приймач

– Реторта (рис. 5.12).

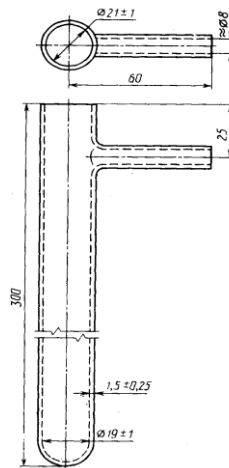


Рис. 5.12 Реторта

Реторта являє собою трубку із кварцового або термостійкого прозорого скла внутрішнім діаметром 20 мм та довжиною 300 мм, яка запаяна з одного кінця, з боковим відводом, внутрішній діаметр якого 8 мм, довжина 50 мм, який припаяний на відстані близько 20 мм від відкритого кінця реторти.

Реторта повинна мати гладкі стінки і може бути циліндричної або конусоподібної (від 19 мм до 21 мм) форми, причому відкритий кінець має бути більшого діаметра.

– Розпірна штанга.

Стрижень з плоским диском на одному кінці, призначений для ущільнення при загрузці вугілля та відмітки вільного кінця загрузки реторти вугіллям.

– Приймач та вихідна трубка.

Скляна посудина відповідного розміру на підставці, приєднаній до бокового відводу реторти, з вихідною трубкою, яка виходить в атмосферу або в іншу трубку невеликого діаметра, біля кінця якої можна спалювати газ, що виходить з приймача. Приймачем може бути U-подібна трубка, занурена у воду.

### ***Підготовка проби***

Пробу вугілля, яку використовують для визначення типу коксу за методом Грей-Кінга, подрібнюють до повного проходження крізь сито з розміром вічок 200 мкм.

При необхідності подрібнену пробу розсипають тонким шаром і визначення вологи проводять до приблизної рівноваги з атмосферою в лабораторії.

Перед початком випробування висушену пробу ретельно перемішують 1 хв, за можливості механічним способом. Пробу приготують в день виконання аналізу.

### ***Проведення випробування***

1 Визначення типу коксу за методом Грей-Кінга в діапазоні від А до G<sub>2</sub>.

Нагрівають піч до температури 325 °С. Наважку вугілля масою 20,00-20,01 г зважують і переносять до реторти, яку тримають таким чином, щоб вугілля не попало в боковий отвір. М'яким пензлем переміщують вугілля в дальній кінець реторти. Тримаючи реторту горизонтально, встановлюють до неї розпірну штангу так, щоб диск знаходився на відстані 150 мм від закритого кінця реторти. Струшують та повертають реторту таким чином, щоб вугілля розподілялось в ній рівномірно. Видаляють розпірну штангу та, щоб втримувати вугілля в необхідному положенні, на місце диска поміщають прокладку з азбестового волокна або азбестовий диск з отворами. Не змінюючи

положення вугілля, закривають відкритий кінець реторти термостійкою пробкою. З'єднують приймач з боковим відводом реторти і вставляють реторту в піч так, щоб центр вугільного шару співпадав з центром печі. Якщо піч змонтована на напрямних планках, слід закріпити реторту в горизонтальному положенні, а потім піч ставлять в необхідне положення.

Регулюють подачу енергії таким чином, щоб після розміщення реторти в печі вихідна температура 325 °С встановилась за 3–7 хв, а потім рівномірно підвищувалась з постійною швидкістю 5 °С/хв до 590 °С. Потім нагрівання регулюють таким чином, щоб після досягнення температури 600 °С ця температура печі зберігалась постійною впродовж 15 хв.

Виймають реторту та охолоджують. Від'єднують приймач, видаляють пробку та обережно вилучають коксовий залишок для дослідження.

2 Визначення типу коксу за методом Грей-Кінга в діапазоні більше  $G_2$ .

Зважують в колбу  $X$  г електродного вуглецю, де  $X$  – завжди ціле число, і додають  $(20 - X)$  г проби вугілля. Колбу закривають та ретельно перемішують її вміст. Переносять суміш до реторти і проводять визначення, як в п. 1. Випробування повторюють, змінюючи, за необхідності, вміст електродного вуглецю в 20 г суміші до тих пір, поки при використанні мінімальної маси електродного вуглецю не утвориться коксовий залишок типу  $G$ .

### ***Обробка результатів***

Тип коксового залишку, отриманого за методом Грей-Кінга, визначають порівнянням його з еталонною шкалою і табл. 5.4, де наведений і описаний зовнішній вигляд та загальна характеристика типових коксових залишків. Для вугілля, які дають тип коксу з індексом більше  $G_2$ , нижній індекс означає мінімальну кількість грамів електродного вуглецю, який додають для отримання коксового залишку стандартного типу  $G$ .

### ***Точність методу***

#### ***Збіжність***

Розбіжність між результатами паралельних випробувань, які проводять в різний час в одній і тій же лабораторії одним і тим же лаборантом при

використанні однієї і тієї ж апаратури і на наважках однієї і тієї ж аналітичної проби, не мають відрізнятися більше ніж на вказану величину (табл. 5.4).

### *Відтворюваність*

Середнє значення результатів паралельних випробувань, які проводились в двох різних лабораторіях на наважках, що взяли з однієї і тієї ж аналітичної проби на останній стадії її приготування, не повинні відрізнятися більше ніж на вказану величину (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Максимально допустимі розходження між результатами випробувань

Тип коксу	Максимально допустимі розбіжності між результатами	
	В одній лабораторії (збіжність)	В різних лабораторіях (відтворюваність)
Від А до G <sub>1</sub>	Одна літера	
Вище G <sub>1</sub>	Одна одиниця в нижньому індексі	

Класифікація типу коксу по Грей-Кінгу наведена в табл. 5.4

Таблиця 5.4 – Класифікація типів коксу по Грей-Кінгу

А, В і С		
Зберігається первинний об'єм		
Характеристика коксу за механічною міцністю		
Не спечений	Слабко спечений	Спечений
Порошкоподібний, іноді у вигляді кусків, які руйнуються при доторканні	Частково в порошку, частково в кусочках, які ламаються та розсипаються при доторканні	Звичайно у вигляді одного дуже крихкого матового куска, який легко ламається. Іноді число кусків досягає трьох. Порошку немає.
А	В	С
D, E, F		
Дають сильну усадку		
Характеристика коксу за механічною міцністю		
Помірно твердий та зморщений	Твердий та дуже сухий, зморщений	Твердий, міцний та зморщений
Іноді розтріскується, можна шкрябати його нігтем. При сильному терті об випуклу поверхню забарвлює пальці. Взагалі матовий та чорний, більше спечений, ніж сплавлений	Взагалі сильно розтрісканий, видає помірний металічний дзвін при постукуванні об тверду поверхню. При сильному терті не фарбує рук. Сірий або чорний з легким блиском. Значно зменшений в об'ємі.	Може бути розтрісканим. Видає помірний металевий дзвін. При терті не фарбує рук. Злам сірий, оплавлений. Значно зменшений в об'ємі.
D	E	F

G		G <sub>1</sub> –G <sub>x</sub>		
Зберігає початковий об'єм		Спучений		
Характеристика коксу за механічною міцністю		Характеристика коксу за зовнішнім виглядом		
Твердий	Міцний	Злегка спучений	Помірно спучений	Сильно спучений.
Добре спечений. При терті не забруднює пальці. При постукуванні по твердій поверхні дає чіткий металевий дзвін. Поверхня на зламі сіра, оплавлена, з легким блиском				Тип G <sub>3</sub> і більше. Стандартний тип коксового залишку отримують при додаванні мінімальної кількості електродного вуглецю
		G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	G <sub>x</sub>

*Контрольні питання.*

1. Що таке спікливість вугілля?
2. Які методи визначення спікливості вугілля?
3. Яке вугілля має високу спікливість?
4. Основні технологічні показники вугілля.
5. Пластометричний метод визначення спікливості вугілля.
6. Підготовка пластометричного приладу до вимірювань.
7. Як проводиться пластометричне випробування?
8. Як визначається спіклива здатність вугілля за методом Рога?
9. У яких випадках проводиться додаткове випробування вугілля при визначенні спікливої здатності за методом Рога?
10. Як визначається спікливість методом Грей-Кінга.
11. Класифікація типів коксу по Грей-Кінгу.

## **5.5 Визначення спучування вугілля**

Сутність методу визначення спучування вугілля при нагріванні в закритому тиглі полягає в тому, що вугілля нагрівають в закритому тиглі в стандартних умовах до кінцевої температури  $(820 \pm 5)$  °С. Отриманий коксовий корольок класифікують шляхом порівняння з обрисами конфігурацій стандартних профілів. Індекс профілю, що найбільшою мірою відповідає отриманому коксовому корольку, є показником вільного спучування.

Можна застосовувати газове або електричне нагрівання.

Якщо застосовують електричний нагрівальний прилад, отримані результати повинні бути ідентичні результатам (в межах 1/2 одиниці), отриманим при газовому нагріванні [5].

### ***Приготування проби вугілля***

Вугілля, яке використовують для визначення показника вільного спучування, являє собою аналітичну пробу, подрібнену до проходження крізь сито 200 мкм. Слід уникати надто тонкого подрібнення і впливу дії атмосфери на подрібнене вугілля, оскільки це призводить до помилкових результатів.

Пробу готують в день випробування.

Вугілля, схильне до швидкого окиснення, випробовують не більш ніж через 2 години після подрібнення, якщо пробу не зберігають в інертному середовищі.

Перед початком визначення повітряно-суху пробу вугілля ретельно перемішують не менше 1 хв переважно механічними засобами.

### ***Метод з газовим підігрівом***

#### ***Апаратура***

– Тигель і кришка (рис. 5.13)

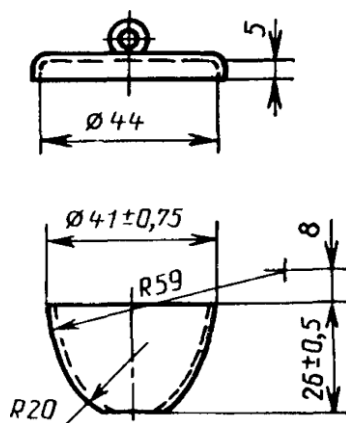


Рис. 5.13 Тигель з кришкою

Прозорий кварцовий низький тигель і кварцова кришка з ручкою. Якщо нижня поверхня кришки тигля не є плоскою, то при визначенні показника вільного спучування вугілля може виникнути ряд труднощів. Для їх усунення перед випробуванням між кришкою і тиглем вставляють невелику пластинку зі слюди. Можна застосовувати тиглі і кришки з інших керамічних матеріалів за умови, що будуть отримані ідентичні результати. Тигель повинен відповідати наступним вимогам:

висота –  $(26 \pm 0,5)$  мм;

зовнішній діаметр у верхній частині –  $(41 \pm 0,75)$  мм; мінімальний внутрішній діаметр основи – 11 мм;

маса – 11–12,75 г;

місткість – 16–17,5 см<sup>3</sup>.

– Кварцова кришка (рис. 5.14) така ж, як і вищеописана в п. 5.3, але з отвором діаметром 6 мм для термопар.

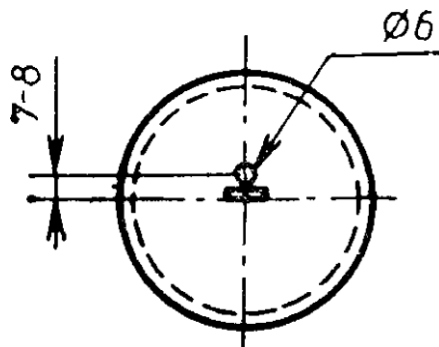


Рис. 5.14 Кришка для тигля з отвором

– Трикутник, змонтований на нікель-хромовому дроті, що складається з кварцових трубок зовнішнім діаметром 6–6,5 мм і довжиною сторони близько 65 мм. Незахищений нікель-хромовий дріт можна використовувати за умови, що він має достатню жорсткість.

– Пальник, що забезпечує стандартні умови нагрівання.

Рекомендується застосовувати такі типи пальників:

пальник Теклю, який працює на газі з теплою згоряння  $\approx 20$  МДж/м<sup>3</sup>, з трубкою внутрішнім діаметром близько 12,5 мм;

пальник Мекера, який працює на природному газі з теплою згоряння  $\approx 40$  МДж/м<sup>3</sup>, з решіткою пальника зовнішнім діаметром близько 30 мм,

– Манометр для вимірювання тиску газу.

– Захисний витяжний пристрій з азбестоцементних трубок довжиною приблизно 150 мм, внутрішнім діаметром 100 мм і зовнішнім діаметром 110 мм. На одному кінці трубки є три прорізи глибиною 25 мм, в яких закріплюють частини дроту кварцового трикутника (рис. 5.15).

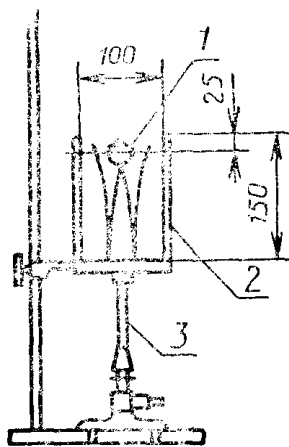


Рис. 5.15 Приладдя для методу з газовим нагріванням  
1 – тигель; 2 – азбестоцементні трубки товщиною стінок 5 мм;  
3 – пальник Теклю

– Термопара з тонкого дроту діаметром не більше 0,23 мм, якщо вона платинородій-платинова, або 0,45 мм, якщо вона з кольорових металів (наприклад, хромель-алюмелева).

Кінці термопари повинні мати форму плоскої петлі.

– Вантажі масою 500 г.

### ***Підготовка апаратури***

Апаратуру монтують, як показано на рис. 5.15. Порожній тигель ставлять на кварцовий трикутник і встановлюють в захисний витяжний пристрій над пальником. Подачу газу і повітря до пальника регулюють таким чином, щоб температура внутрішньої поверхні підставки тигля сягала  $(800 \pm 10)$  °С через 1,5 хв і  $(820 \pm 5)$  °С через 2,5 хв з моменту займання газу. При використанні пальника Теклю тигель установлюють над пальником, на вершині конусу синього полум'я, довжина якого приблизно 300 мм, безпосередньо над самим верхнім краєм полум'я. При цьому забезпечуються стандартні температурні умови.

При використанні пальника Мекера тигель встановлюють на відстані 10 мм над решіткою пальника.

Полум'я регулюють таким чином, щоб забезпечити стандартні температурні умови.

Температуру вимірюють за допомогою термомпари, вставленої в кришку з отвором, незахищений спай якої і відрізок кожного дроту торкається основи порожнього тигля.

Для забезпечення стандартних умов прилад регулярно перевіряють.

### ***Порядок проведення випробування***

Зважують 1,00–1,01 г свіжоподрібненого вугілля в сухий тигель, яким злегка постукують по столу приблизно 12 разів для вирівнювання поверхні вугілля. Тигель закривають кришкою без отвору і поміщають на кварцовий трикутник. Запалюють газ і нагрівають тигель з заданою швидкістю протягом часу, необхідного для зникнення факела полум'я від згоряння летких речовин. В будь-якому випадку час нагрівання має бути не менше 2,5 хв. Газ вимикають і тигель охолоджують. Залишок обережно вилучають з тигля. Якщо залишок є неспечевим, тобто у вигляді рихлого порошку, то в подальшому дослідженні немає необхідності. Цей результат буде вважатися як встановлений показник спучування, рівний нулю.

Якщо залишок є спеченим, але коксовий корольок неспучений, то його кладуть на плоску поверхню та встановлюють на нього вантаж масою 500 г, якщо корольок витримує його вагу і не розколюється більш ніж на три частини, вважають, що показник спучування дорівнює 1. Якщо корольок кришиться або розпадається, показник спучування вважають рівним  $\frac{1}{2}$ .

При спучуванні коксового королька його порівнюють із стандартними пронумерованими профілями (рис. 5.16).

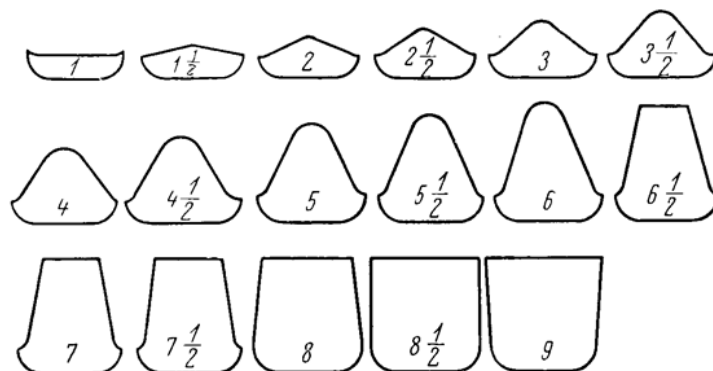


Рис. 5.16 Стандарні профілі з відповідними номерами

Проводять п'ять випробувань, після кожного з них вуглецевий залишок випалюють і тигель протирають чистою тканиною.

### ***Метод з електричним підігрівом***

#### ***Апаратура***

– Піч.

Рекомендований тип електронагрівальної печі зображений на рис. 5.17, але можна застосовувати печі інших конструкцій при умові, що отримані результати будуть ідентичні результатам, отриманим в разі застосування газового нагрівання (в межах  $\frac{1}{2}$  одиниці). Зображена на рис. 5.17 піч складається з жолобчастої вогнетривкої плити (1) діаметром приблизно 88 мм і товщиною 13 мм, що має нагрівальний елемент, який може бути у вигляді металеві спіралі. Ця плита встановлюється на другу подібну плиту (2), над спіралями розташовується перевернута кварцова чашка (3) з товщиною стінок

1 мм, висотою 10 мм і внутрішнім діаметром приблизно 85 мм, яка є підставкою для тигля.

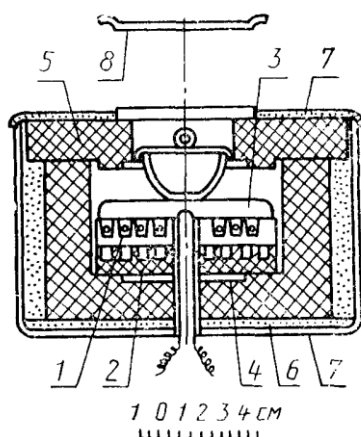


Рис. 5.17 Електронагрівальна піч

Плити поміщають в циліндр з вогнетривкого матеріалу (4) діаметром 140 мм з просвердленим на глибину 60 мм отвором діаметром 90 мм. Циліндр має кришку з вогнетривкого матеріалу (5) товщиною 20 мм; в центрі якої просвердлений отвір діаметром 50 мм, в який і вставляють тигель. Вогнетривкий циліндр поміщений на азбестовий лист (6) товщиною 3–5 мм, циліндр вкритий ізоляційним шаром з волокна і легкого оксиду магнію товщиною 10 мм. Піч поміщена в алюмінієвий корпус (7). Просвердлений в основі печі отвір дозволяє вставляти термопару так, щоб забезпечувався її дотик до нижньої частини кварцової підставки.

Піч повинна бути забезпечена енергорегулятором і амперметром.

– Тигель і кришка.

– Кварцова кришка з просвердленим отвором.

– Термопарі.

а) Термопара з тонкого дроту.

б) Термопара з відповідного недорогоцінного металу для вимірювання температури біля основи кварцової підставки.

### ***Підготовка приладу***

Включають піч і подачу енергії регулюють таким чином, щоб біля основи тигля, який розміщують на кварцовій підставці, підтримувалася температура близько 850 °С. Цей тигель виймають і встановлюють інший холодний тигель, закритий кришкою з отвором, через який проходить термопара з тонкого дроту таким чином, щоб її незахищений спай і частина кожного дроту знаходилися біля основи тигля. Переконаються, що з моменту введення тигля досягаються наступні стандартні умови нагрівання: (800±10) °С через 1,5 хв і (820±5) °С через 2,5 хв.

Якщо ці умови не забезпечуються, температуру печі регулюють до отримання стандартних умов. Реєструють температуру печі, яка буде показана термопарою в основі кварцової чашки, ця температура є точкою відліку.

### ***Проведення випробування***

Зважують 1,00-1,01 г свіжоподрібненої проби вугілля в сухий тигель, яким злегка постукують по столу (приблизно 12 разів) для вирівнювання поверхні вугілля. Тигель закривають кришкою без отвору і поміщають в середину печі на кварцову підставку. Нагрівають до припинення виходу летких речовин в будь-якому випадку не менше 2,5 хв.

Тигель з печі виймають, охолоджують і досліджують залишок, як зазначено вище.

Після кожного визначення вуглецевий залишок випалюють і тигель протирають шматочком чистої тканини.

### ***Обробка результатів***

Показник спучування проби вугілля подають таким чином:

0 – неспечений залишок;

1/2 – неспучений коксовий корольок, який розсипається під навантаженням 500 г;

1 – неспучений коксовий корольок, який витримує навантаження 500 г і розпадається більш ніж на три тверді спечені частини;

від 1/2 до 9 – індекс профілю (рис. 4), якому в більшій мірі відповідає спучений коксовий корольок.

Середнє арифметичне значення показника спучування п'яти визначень записують з точністю до 1/2 одиниці.

### *Точність методу*

#### *Збіжність*

Діапазон результатів п'яти визначень, виконаних в одній лабораторії одним лаборантом на одній і тій же апаратурі і з однієї і тієї ж аналітичної проби, не повинен перевищувати зазначену величину (табл. 6.3).

#### *Відтворюваність*

Середнє значення п'яти визначень, отриманих в кожній з двох різних лабораторій на представницьких наважках, взятих з однієї проби після її приготування, не повинно відрізнятися більш ніж на зазначену величину (табл. 5.15).

Таблиця 5.15 – Максимально допустимі розходження між результатами випробувань

Показник вільного спучування	Мінімально допустима розбіжність між результатами	
	В одній лабораторії (збіжність)	В різних лабораторіях (відтворюваність)
	1 одиниця	1/2 одиниці

### *Контрольні питання.*

1. Як визначається спучування вугілля?
2. В чому особливості методу з газовим підігрівом?
3. В чому особливості методу з електричним підігрівом?

### *Література.*

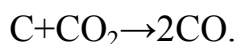
1. Мирошниченко Д.В. Спекаемость и спекающая способность // Справочник коксохимика. 3-е изд. В 6 т. Т. 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – С. 40-55.

2. ДСТУ 7722:2015. Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2015. – 21 с.
3. ДСТУ 7723:2015. Вугілля кам'яне. Визначення індексу спікання методом Рога. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2015. – 19 с.
4. ИСО 502–82. Уголь каменный. Метод определения спекаемости по Грей-Кингу. – М.: Стандарты, 1992. – 15 с.
5. ISO 501:2012. Hard coal. Determination of the crucible swelling number. – Geneva: ISO, 2012. – 12 p.

## Розділ 6

### РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ КОКСУ

Реакційна здатність коксу – одна з найважливіших його фізико-хімічних характеристик. Це - хімічна активність, яка визначається пропусканням вуглекислого газу крізь шар розпеченого коксу при заданій температурі. З точки зору теоретичної хімії кількісно реакційна здатність характеризується константою швидкості реакції Будуара:



Ця константа показує кількість оксиду вуглецю, отриманого з одиниці органічної маси коксу за одиницю часу. Вона збільшується з підвищенням температури проведення випробування, тому співставними можна вважати лише результати, отримані за одною і тією ж температурою.

Реакційну здатність визначають за ДСТУ 7664:2014 в пробі з розміром кусків 1–3 мм. Визначена при температурі 950 °С константа швидкості реакції для коксів дорівнює 0,20-0,40 см<sup>3</sup>/(г·с). При температурі 1050 °С константа для цих же коксів знаходиться в межах 0,47–0,82 см<sup>3</sup>/(г·с).

Реакційна здатність коксу залежить від природи вихідної сировини та умов коксування (швидкість коксування та кінцева температура).

Найбільшу реакційну здатність має кокс з малометаморфізованого (газового) вугілля, а найменшу – кокс з вугілля середньої стадії метаморфізму – коксового. Збільшення константи швидкості реакції з підвищенням температури випробування є різним для коксів, отриманих з різного вугілля.

Реакційна здатність промислових коксів зменшується з підвищенням температури кінця коксування. Деякі дослідники вважають, що значними факторами реакційної здатності коксу є властивості вихідної сировини, інші головну роль відводять умовам коксування. Обидві думки експериментально обґрунтовані, однак на користь першої теорії свідчить підвищена реакційна здатність коксу з вугілля низької стадії метаморфізму. На користь іншої – залежність між реакційною здатністю та вмістом водню в коксі, дійсною

густиною, електропровідністю, тобто властивостями, які залежать від кінцевої температури коксування. Таким чином в залежності від конкретних умов, переважаючим фактором можуть виявитись або властивості вихідної сировини або умови коксування.

За дослідженнями ДП «УХІН» реакційна здатність коксу різних класів крупності зменшується зі зниженням крупності класу до класу 25–40 мм включно.

Прямого зв'язку між пористістю та реакційною здатністю не виявлено. При різних добавках в шихту, особливо мінеральних, пористість та реакційна здатність можуть змінюватись в протилежних напрямках (пористість зменшується, а реакційна здатність збільшується). Це пов'язують з каталітичним впливом деяких металів (*s*- та *d*-елементів) та їх оксидів на процес окиснення вуглецю коксу. Додавання антрациту до шихти зменшує реакційну здатність коксу.

### **6.1 Визначення реакційної здатності коксу (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR)**

Стандарт ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD) встановлює вимоги до обладнання та методи визначення реакційної здатності коксу з розміром кусків 25 мм та більше в газоподібному діоксиді вуглецю при підвищених температурах та міцність коксу після реакції з діоксидом вуглецю при його обробці у циліндричному барабані, який обертається.

#### ***Терміни та визначення***

Показник реакційної здатності коксу *CRI* (Coke Reactivity Index) – виражена у відсотках втрата маси коксу після реакції з діоксидом вуглецю.

Міцність коксу після реакції з діоксидом вуглецю *CSR* (Coke Strength after Reaction) – відсотковий вміст залишку на ситі з розміром отворів 10,0 мм або 9,5 мм після випробувань на міцність у барабані, який обертається.

Показник стирання – втрата коксом стійкості до стирання після реакції з діоксидом вуглецю при визначенні реакційної здатності, відображеної як

відсотковий вміст коксу, який пройшов крізь сито з розміром отворів 0,5 мм після дослідження на міцність у барабані, який обертається.

Порція – представницька частина проби, яку піддають випробуванням.

### **Сутність методу**

Підготовлену для випробувань порцію коксу (розмір частинок від 19,0 мм до 22,4 мм) нагрівають в камері реактора до 1100 °С в атмосфері азоту. Для проведення випробування атмосферу азоту замінюють на діоксид вуглецю на 2 години. Після випробування реакційну камеру охолоджують до 50 °С в атмосфері азоту. Показник реакційної здатності (*CRI*) визначають як різницю мас порції коксу до та після реакції з діоксидом вуглецю, відображений у відсотках від маси порції до реакції.

Кокс, який залишився і не прореагував, обробляють в барабані спеціальної конструкції, який робить 600 обертів за 30 хв. Показник міцності коксу після реакції (*CSR*) визначають шляхом розсіву та зважування коксу, який залишився на ситі з розміром отворів 10,0 мм або 9,5 мм.

Схему установки наведено на рис 6.1.

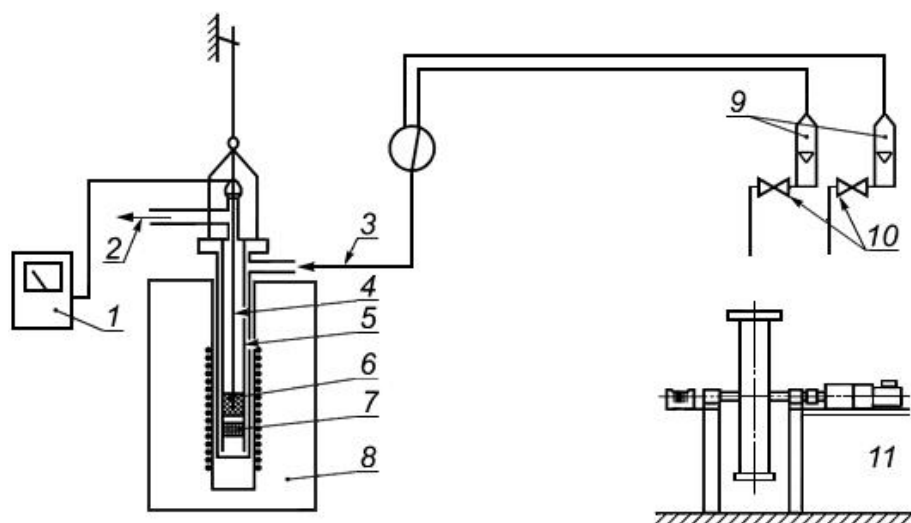


Рис.6.1 – Схема випробувальної установки

1 – плотер для запису температури; 2 – вихід газу у витяжну трубу; 3 – вхід газу; 4 – термодіагностична камера; 5 – реакційна камера; 6 – шар порції коксу; 7 – шар керамічних кульок; 8 – піч з електричним обігрівом; 9 – витратоміри; 10 – регулюючі клапани; 11 – барабан, який обертається

## ***Реактиви***

Азот підвищеної чистоти з об'ємною частиною азоту не менше 99,9 %, сухий, з сумою масових часток кисню та діоксиду вуглецю ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ) не більше 100 мг/кг. Припустимо замість азоту застосування аргону такого ж ступеня чистоти.

Діоксид вуглецю з об'ємною часткою діоксиду вуглецю не менше 99,9 % та масовою часткою кисню не більше 100 мг/кг.

## ***Обладнання***

Піч з електричним обігрівом

Піч з електричним обігрівом має містити в собі блок з реакційною камерою та мати проектну потужність, яка може підтримувати температуру зразка коксу в центрі завантаження на рівні  $(1100 \pm 3)$  °C впродовж всього випробування. Зона рівномірної температури має бути не менш ніж в три рази довшою за висоту зразка.

Реакційна камера (рис. 6.2) має бути виконана з термостійкої сталі або нікелевого сплаву з розмірами, які дозволяють розмістити її всередині електричної печі:

Мінімальна довжина – 230 мм;

Зовнішній діаметр від 84 до 90 мм;

Внутрішній діаметр –  $(78 \pm 1)$  мм.

Випробовувану порцію коксу розміщують на перфорованій пластині всередині реакційної камери. Під перфорованою пластиною знаходиться інша перфорована пластина, на якій в якості підігрівача газу розміщений шар керамічних корундових ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) кульок діаметром 10 мм, який розсіює та підігріває азот та діоксид вуглецю, що подають до камери та продувають крізь шар коксу під час випробувань. Висота підігрівача – 80 мм. Для запобігання витоку газу між кришкою та корпусом реакційної камери встановлюють прокладку. Обидві перфоровані пластини закріплені між двома комплектами кронштейнів. Газ потрапляє через випускні патрубки на дні та виходить через випускні патрубки, які розміщені зверху реакційної камери.

Реакційна камера має бути розміщена в електропечі таким чином, щоб зразок коксу знаходився в центрі зони рівномірної температури нагріву печі.

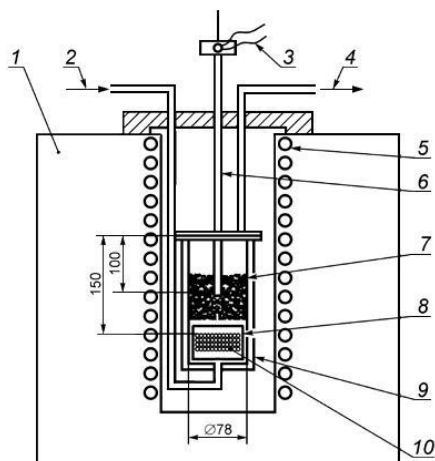


Рис. 6.2 – Реакційна камера типу А з одинарною стінкою

1 – піч; 2 – вхід газів  $N_2$  і  $CO_2$ ; 3 – вивід термопар; 4 – вихід газу; 5 – нагрівальний елемент; 6 – термопара; 7 – зразок коксу (висота 100 мм); 8 – розподільувач та підігрівач газу; 9 – корпус реакційної камери; 10 – кульки  $Al_2O_3$

Витратоміри постійного перепаду тиску, витратоміри зі змінною площею прохідного перетину або масові витратоміри, які використовують при постійному контролі за потоком азоту та діоксиду вуглецю під час випробувань. Точність витрачання газу має бути  $\pm 5\%$ .

Термопара платинородій-платинова тип S (платина – платинородій з 10% родію за масою), яку використовують для вимірювання та регулювання температури порції коксу, яку задають згідно до умов випробувань. Термопару розміщують в захисному чохлі з термостійкої сталі, нікелевого сплаву або керамічного. Захисний чохол служить як центрвальна напрямна та звичайно кріпиться до центру кришки для полегшення правильного встановлювання термопар. Захисний чохол має бути газонепроникним та виключати забруднення термопарі газоподібними продуктами, що призводить до похибок у вимірюванні. Захисний чохол закріплюють до центру кришки так, щоб кінець термопарі знаходився в центрі шару коксу. Кінець термопарі встановлюють в центрі реакційної камери на висоті, яка відповідає половині шару зразка коксу над перфорованою пластиною.

Сита з розміром квадратних отворів 9,5 мм або 10,0 мм, 19,0 мм та 22,4 мм, при виконанні випробувань на стирання використовують сита з розміром отворів 0,5 мм.

Ваги з точністю до 0,1 г.

Барабан, який обертається, з лічильником обертів та реле часу.

Барабан (рис. 6.3) оснащено приводом для обертання, лічильником обертів та реле часу. Привід має бути розрахований точно на 600 обертів за 30 хв, зупинка барабана відбувається точно після 600 обертів.

Розміри барабану:

Довжина внутрішньої циліндричної камери -  $(700 \pm 1)$  мм;

Внутрішній діаметр –  $(130 \pm 1)$  мм;

Товщина стінок циліндричної камери – 5 мм;

Мінімальна товщина торцевих кришок – 6 мм.

На внутрішній поверхні циліндру та на торцевих кришках не має бути будь яких сторонніх елементів.

### ***Підготовка проби для випробувань***

Відбір проб коксу проводять за ДСТУ 7609:2014 «Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 5. Кокс. Відбір проб з рухомих потоків» (ISO 13909-5:2001, MOD) [5]. За необхідності пробу скорочують без подрібнення до необхідної маси.

Подрібнюють 50 кг проби коксу з типовим ситовим складом на шоковій або валковій дробарці. Розмір щілини дробарки підбирають таким чином, щоб вихід класу від 19,0 мм до 22,4 мм складав від 10% до 30 %. Для підбору розміру щілини використовують частину коксу, яка залишилась після скорочення загальної проби.

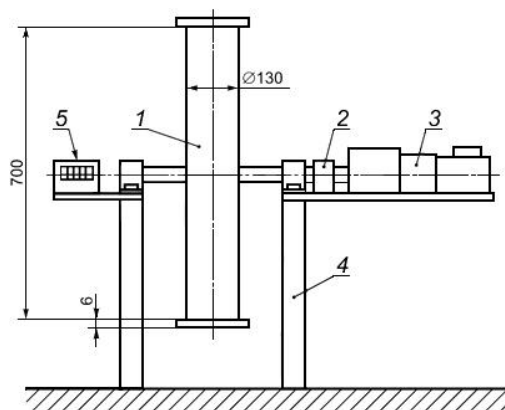


Рис.6.3 – Барабан для випробування міцності коксу

1 – барабан; 2 – запобіжна фрикційна муфта; 3 – електродвигун; 4 – подовжувальна муфта; 5 – лічильник обертів

Маса проби, необхідної для випробувань, залежить від наступних факторів:

Мінімальна маса проби, необхідної для випробувань, визначається мінімальною масою класу з розміром кусків від 19,0 мм до 22,4 мм, яка має складати 1000 г.

Маса проби крупного коксу має бути достатньою, щоб забезпечити її представництво. Тому частина проби масою менше 50 кг може бути використана тільки у випадку гарантії її представництва, що відображають у звіті про випробування.

Рекомендують використовувати пробу коксу крупністю більше 25 мм, складену як для випробувань міцності в барабані за ДСТУ 2206-93 (ISO 556-1980) «Кокс з розміром кусків 20 мм і більше. Визначення механічної міцності». Ця проба є представницькою, тому що відібрана від загального потоку коксу пропорційно ситовому складу коксу та достатньо велика для того, щоб отримати потрібну для випробувань кількість класу від 19,0 мм до 22,4 мм.

Пробу коксу після подрібнення просівають на ситах з розміром отворів 22,4 мм та 19,0 мм. Кокс, який залишився на ситі 22,4 мм, повертають на подрібнення, повторюючи цю операцію, доки залишок на ситі не складатиме 3 % маси проби, яку піддавали подрібненню. Класи менше 19,0 мм та більше 22,4 мм відкидають.

Отриману фракцію коксу від 19,0 мм до 22,4 мм висушують до вологості менше 1 %, відповідно до ДСТУ ISO 579:2018 «Кокс. Метод визначення загальної вологи» (ISO 579:2013, IDT) [7]. Знову просіюють подрібнену та просіяну пробу на ситах 22,4 мм та 19,0 мм і видаляють дрібні частинки. Подрібнену та просіяну пробу ділять на зразки масою  $\approx 1000$  г.

Отримані зразки ділять на порції масою 200 г кожна. Для кожного випробування готують порцію масою  $200 \pm 2$  г, яку зважують з точністю до 0,1 г. Кінцеву масу проби регулюють шляхом заміни більш легких (дрібніших) та більш важких (крупніших) кусків коксу в порції.

### ***Проведення випробування***

#### ***Визначення CRI (індексу реакційної здатності коксу)***

Попередньо нагрівають піч, у якій буде розміщено реакційну камеру з пробою, до температури  $1100 \pm 3$  °C за час від 30 хв до 40 хв. Перед розміщенням в електричну піч до реакційної камери поміщають зважену пробу коксу таким чином, щоб термопара була вертикально розташована та переміщують термопару (в середині чохла) по висоті, закріплюючи так, щоб її спай знаходився по висоті в середині шару завантаженого коксу (на половині висоти випробуваної проби над перфорованою пластиною). Перед завантаженням в піч реакційну камеру продувають током азоту зі швидкістю  $(10 \pm 0,5)$  дм<sup>3</sup>/хв впродовж 5 хв.

Не припиняючи потоку азоту, поміщають реакційну камеру в піч так, щоб центр коксового завантаження був розташований в центрі зони рівномірного нагрівання та доводять температуру зразка до  $(1100 \pm 3)$  °C за час від 30 хв до 40 хв.

Після досягання температури  $(1100 \pm 3)$  °C витримують реакційну камеру при цій температурі 10 хв у потоці азоту та потім переключають газову систему на подачу діоксиду вуглецю з витратою  $(5 \pm 0,25)$  дм<sup>3</sup>/хв. Після переключення газової системи на діоксид вуглецю температура спадає.

Після продувки коксу діоксидом вуглецю впродовж 120 хв газовий потік на 5 хв переключають на подачу азоту з витратою  $(10 \pm 0,5)$  дм<sup>3</sup>/хв для очищення

реакційної камери від залишків діоксиду вуглецю. вилучають реакційну камеру з печі та охолоджують в повітрі до температури нижче 50 °С, не припиняючи подачу азоту до камери. Після охолодження вилучають досліджену порцію з реакційної камери, зважують кокс, який прореагував, з точністю до 0,1 г та розраховують показник реакційної здатності (CRI).

### ***Визначення міцності коксу після реакції***

Переносять весь кокс, який прореагував, до барабану, закривають кришку барабану та перевіряють її герметичність. Включають барабан на 30 хв при швидкості обертання (20±0,1) об/хв. Барабан має зупинитись після 600 обертів.

Вилучають кокс з барабану. Просіюють на ситі 10,0 мм або 9,5 мм та зважують кокс, який залишився на ситі, з точністю до 0,1 г. Розраховують показник міцності коксу після реакції (CSR).

### ***Обробка результатів***

Показник реакційної здатності коксу за масою (%) визначають:

$$CRI = 100 \cdot \frac{m_0 - m_1}{m_0}, \quad (6.1)$$

де  $m_0$  – маса проби до реакції, г;

$m_1$  – маса проби після реакції, г.

Міцність коксу після реакції за масою (%) визначають:

$$CSR = 100 \cdot \frac{m_2}{m_1}, \quad (6.2)$$

де  $m_2$  – маса фракції більше 10,0 мм або 9,5 мм після обертання в барабані, г;

$m_1$  - маса проби після реакції, г.

## **6.2 Визначення реакційної здатності коксу методом М.Г. Скляра та С.О. Слободського**

Необхідність оцінки властивостей коксу визначають умови його виробництва на коксохімічних підприємствах та використання в якості основного паливного компонента в доменному процесі. Нормами стандарту передбачені показники, які обмежують вміст в коксі сірки, вологи та зольності.

Важливим критерієм якості доменного коксу є механічна міцність. Оцінка міцності у відповідності до ДСТУ 2206-93 (ISO 556-1980) «Кокс з розміром кусків 20 мм і більше. Визначення механічної міцності» полягає в механічній обробці проби коксу в холодному стані в барабані, який обертається, та визначенні показників крупності коксу (менше 10 мм та більше 25 мм, відповідно  $M_{10}$ ,  $M_{25}$ ) за гранулометричним складом після обробки коксу.

Випробування надає наближену оцінку механічних властивостей коксу і не дозволяє враховувати ті фактори, які реально діють на кокс в умовах доменної печі. До числа таких факторів, крім інтенсивного механічного навантаження, відносять дію високої температури та активного газового середовища, зокрема взаємодію коксу з діоксидом вуглецю. Причому, вплив високої температури, агресивного газового середовища та механічних навантажень зростає по мірі переміщення коксу в доменній печі згори донизу в зону фурм та призводить до глибоких змін його структури, фізичних та хімічних властивостей.

Знання характеру змін властивостей коксу в процесі доменної плавки є актуальним через запровадження низки заходів, спрямованих на зниження питомих витрат коксу, інтенсифікацію доменного процесу та збільшення частки слабкоспікливого вугілля в шихті коксового виробництва. Це обумовило розробку науково обґрунтованих вимог до якості коксу та методик оцінки його властивостей в умовах, характерних для доменного процесу. Результати досліджень підтвердили необхідність оцінки якості коксу шляхом використання нових параметрів, включно з хімічною активністю (реакційною здатністю) та термічною міцністю, які вимірювали при дії на кокс високої

температури, окислювального газового середовища та механічного навантаження.

В зв'язку з цим в промислово розвинених країнах були розроблені методики для випробувань коксу, які в тому або іншому ступені враховують реальні умови, в яких кокс знаходиться в доменній печі (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Умови визначення властивостей коксу

Визначуваний показник	Умови випробування
Міцність при обробці в барабані та високій температурі	Барабан, який обертається, зі стальними або фарфоровими кульками. Температура 1000 °C в атмосфері N <sub>2</sub> . Те ж, але без кульок при температурі 1500 °C
Опір роздавлюванню при високій температурі	Температура 1400 °C, в атмосфері N <sub>2</sub>
Міцність на скидання при високій температурі	Скидання коксу в атмосфері гарячого (1000 °C) N <sub>2</sub> або потоці гарячого повітря
Міцність при взаємодії з CO <sub>2</sub>	Висока температура в середовищі CO <sub>2</sub>
Міцність після реакції з CO <sub>2</sub>	Випробування на міцність при кімнатній температурі після реакції з CO <sub>2</sub> при високій температурі
Міцність при високій температурі після взаємодії з CO <sub>2</sub>	Випробування в атмосфері N <sub>2</sub> при високій температурі після реакції з CO <sub>2</sub>
Міцність в процесі газифікації в середовищі CO <sub>2</sub>	Газифікація в киплячому шарі при високій температурі після реакції з CO <sub>2</sub>
Характеристика горіння коксу при використанні ущільнюваного шару коксу	Дослідницька піч, яка моделює горіння в зоні фурм доменної печі

Однак суттєвим недоліком розроблених методів оцінки якості коксу є роздільний вплив на випробуваний матеріал високих температур, механічних навантажень та окислювального газового середовища.

Цей недолік усунений в електротермічному методі комплексної оцінки властивостей коксу.

#### **Установка для комплексної оцінки властивостей коксу**

Установка для комплексної оцінки властивостей коксу (рис. 6.4) включає в себе компресор з електроприводом, реактор зі вбудованим барабаном з електроприводом та графітовими дисковими електродами і шафу керування, яка містить прилад-реєстратор з дискретним виходом для позиційного

регулювання та низьковольтний комплектний пристрій (НКП) зі щитовими приладами контролю струму та напруги.

В схемі управління передбачено блокування. Без увімкненого електропривода барабану реактора подальші операції згідно алгоритму неможливі.

Нагрів коксу до заданої температури проводять з високою швидкістю – 220–260 °С/хв завдяки підведенню до нього високої питомої електричної потужності. В якості позиційного регулятора використовують реєструючий прилад «Диск-250-1211».

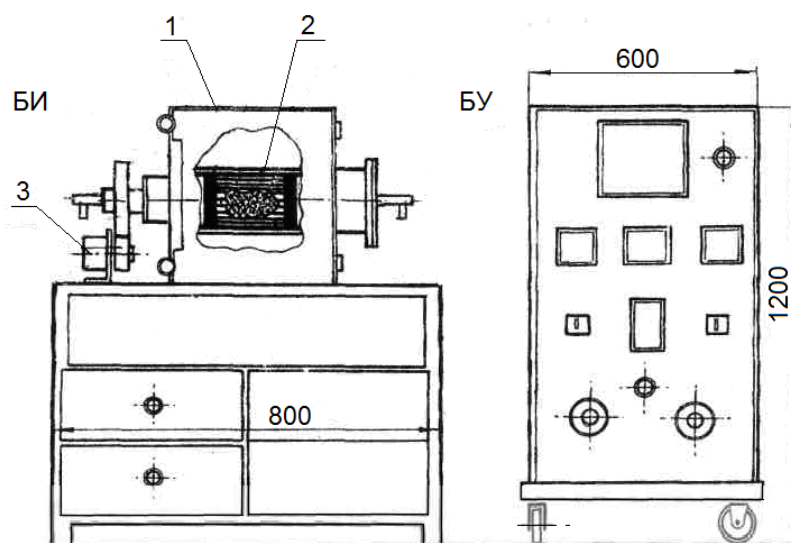


Рис. 6.4 – Функціональна схема установки. Блок випробування (БВ) та блок управління (БУ) установки комплексної електротермічної оцінки властивостей коксу:

1 – камера; 2 – реактор; 3 – вузол обертання реактора.

В початковий момент на електроди реактора подають змінний струм частотою 50 Гц і напругою 42 В. При досягненні температури 600 °С відбувається зниження напруги до 30–32 В, що дозволяє стабілізувати температуру в реакторі 600 °С на весь цикл дослідження, що проводиться. Коливання сили струму мікродугового розряду на початку циклу становлять 35–40 А, а наприкінці циклу – 10–15 А. Сумарна споживана потужність за весь цикл складає 1,5 кВт.

В процесі випробування на пробу коксу діє не тільки механічне навантаження, але і мікродугові розряди, які постійно виникають в усьому об'ємі. Час дії одиничного розряду складає частки секунди, однак в плазмовому каналі розряду температура сягає більше 3000 °С, розвивається високий тиск та виділяється велика енергія.

Дія мікродугових розрядів носить вибуховий характер і це утворює додаткові навантаження на випробуваний кокс. В плазмі мікророзрядів відбувається активація газоподібного окиснювача, забезпечуючи інтенсифікацію реакцій газифікації коксу.

### ***Експериментальне визначення показників коксу***

При підготовці проб крупністю 6–10 мм використовують сита з круглими отворами, тому що відсів крізь сита з прямокутними отворами дає за діагоналлю отвору збільшену крупність зерен коксу, а це викликає механічні руйнування барабану через його конструкційні особливості.

Маса наважки при заданій крупності коксу визначена умовами оптимального завантаження барабану та забезпечує максимальну поверхню для ефективної взаємодії коксу з атмосферним повітрям, яке подають до реактора, а також оптимальним режимом тертя частинок коксу при обертанні барабану.

### ***Обробка та оцінка результатів***

Реакційну здатність коксу ( $P_3$ ) у відсотках визначають згідно із рівнянням:

$$P_3 = \frac{m - (m_1 + m_2)}{m} \cdot 100, \quad (6.3)$$

де  $m$  – маса наважки коксу, г;

$m_1$  – маса коксу з розміром кусків більше 1 мм після випробування, г;

$m_2$  – маса коксу з розміром кусків менше 1 мм після випробування, г.

Термомеханічну міцність (ТММ) коксу у відсотках визначають з рівності:

$$ТММ = \frac{m_1}{m} \cdot 100. \quad (6.4)$$

Стиранність (С) коксу у відсотках визначають за формулою:

$$C = \frac{m_2}{m} \cdot 100. \quad (6.5)$$

За результат випробування приймають середнє арифметичне значення результатів двох послідовних випробувань з однієї і тієї ж проби коксу.

Приклад оформлення результатів експерименту наведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Приклад оформлення результатів експерименту

Проба № 1, тип коксу: доменний			
Вихідні дані:			
Маса наважки коксу (М), г		180,02	180,10
Клас крупності, мм,		6-10	
Час просушки наважки, хв.		25	
Температура просушки наважки, °С		102	
Час ізотермічної витримки в барабані I при температурі 600 °С, хв. при витраті повітря 20 дм <sup>3</sup> /год		45	
Маса коксу після випробувань, г	в барабані, з розміром кусків d>1 мм (M <sub>1</sub> )	161,32	157,81
	відсів, с розміром кусків d<1 мм (M <sub>2</sub> )	3,19	3,80
Розрахунок показників.			
Реакційна здатність (РЗ), %,	$PZ = \frac{m - (m_1 + m_2)}{m} \cdot 100$	8,61	10,27
	(усереднене значення)	9,44	
Термомеханічна міцність (ТММ), %	$TMM = \frac{m_1}{m} 100,$	89,61	87,62
	(усереднене значення)	88,615	
Середня швидкість стирання, мг/г·хв	$\bar{w} = \frac{m_2 \cdot 1000}{I \cdot m}$	0,39	0,46
	(усереднене значення)	0,425	
Стиранність (С), %	$C = \frac{m_2}{m} 100$	1,77	2,1
	(усереднене значення)	1,935	

Показники, які характеризують якість коксу, наведено в табл. 6.3

Таблиця 6.3 – Показники якості коксу

Категорія якості	Межі відхилень показників		
	Реакційна здатність (РС), %	Термомеханічна міцність (ТМП), %	Середня швидкість стирання, мг/г·хв
1	8,0÷12,0	91,0÷86,0	0,2÷0,4
2	12,0÷16,0	86,0÷81,0	0,4÷0,7
3	16,0÷21,0	81,0÷74,0	0,7÷1,0
4	>21,0	<74,0	>1,0

*Контрольні питання.*

1. Що таке реакційна здатність коксу?
2. Як визначається реакційна здатність коксу?
3. Як визначається міцність коксу після реакції?
4. Які використовуються сита для випробувань?
5. Як визначається індекс реакційної здатності коксу?
6. Як визначається міцність коксу після реакції?
7. Як визначається реакційна здатність коксу методом М.Г. Скляра та С.О. Слободського?
8. Як улаштована установка для комплексної оцінки властивостей коксу?
9. Які умови визначення властивостей коксу?
10. Що впливає на кокс в процесі випробування?
11. Як експериментально визначаються показники якості коксу?

*Література*

1. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум. / Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б. – К.: Вища школа, 1985. – 247 с.
2. ДСТУ 7664:2014. Кокс кам'яновугільний. Метод визначення реакційної здатності. – К.: Мінекономрозвитку, 2015. – 16 с.

3. Мірошниченко Д.В. Оптимізація реакційної здатності як інтегрального показника якості коксу // Автореф. дис. канд. техн. наук 05.17.07. - Харків: УХІН, 2006. – 20 с.
4. ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD) Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності (*CRI*) і міцності залишку коксу після реакції. – К.: УкрНДНЦ, 2007. – 27 с.
5. ДСТУ 7609:2014 Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 5. Кокс. Відбір проб з рухомих потоків (ISO 13909-5:2001, MOD). – К.: ДП УкрНДНЦ, 2015. – 34 с.
6. ДСТУ 2206–93 (ISO 556–1980) Кокс з розміром кусків 20 мм і більше. Визначення механічної міцності. – К.: УкрНДСССІ. – 21 с.
7. ДСТУ ISO 579:2018 Кокс. Метод визначення загальної вологи (ISO 579:2013, IDT). – К.: Мінекономрозвитку, 2019. – 8 с.
8. Филатов Ю.В. Теория и практика производства и применения доменного кокса улучшенного качества. / Филатов Ю.В., Ковалев Е.Т., Шульга И.В. – К.: Наукова думка, 2011. —128 с.

# НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кафедра технологій переробки нафти, газу та твердого палива

**МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович,**  
доктор технічних наук, професор  
**ШУЛЬГА Ігор Володимирович,**  
кандидат технічних наук, доцент  
**Білець Дар'я Юріївна**  
кандидат технічних наук  
**Сінкевич Ірина Валеріївна**  
кандидат технічних наук, доцент

## МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ТВЕРДИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник для студентів спеціалізації  
161 «Хімічні технології та інженерія»

Відповідальний за випуск – проф. Мірошніченко Д.В.

Роботу до видання рекомендував проф. Циганков О.В.

В авторській редакції

План 2022 р., поз.

Підписано до друку 22.08.2022.  
Папір офсетний. Гарнітура Pt Serif  
Умовн. друк. арк. 13,3. Умовн. фарбо-відб. 13,3  
Термін придатності необмежений,  
зберігати в сухому місці.

Видавництво «Крок»  
Свідоцтво ДК №.3538 від 30.07.2009 року  
вул. Гайова, 56, м. Тернопіль, Україна, 47722  
[info@krokbooks.com](mailto:info@krokbooks.com)  
KrokBooks.com

---

Розробник Видавничий центр НТУ «ХПІ»  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017  
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

---