

Дисперсія	0,166	0,1227	0,000 9	0,1067	0,015	0,0227	0,00082	0,0867
Середньокв. відхилення □	0,407	0,349	0,03	0,326	0,122	0,15	0,028	0,294

Бібліографічний список

1. Мениович Б.И., Пинчук С.И., Дюканов А.Г. Повышение эффективности процесса слоевого коксования. К.: Техніка, 1985. 230 с.
2. Shmeltser E.O., Lyalyuk V.P., Sokolova V.P., Miroshnichenko D.V. The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of metamorphism for the production of the blast-furnace coke. Message 1. Preparation of coal blends. Petroleum and coal. 2018. Vol. 60(4). P. 605–611.
3. Lyalyuk V.P., Kassim D.A., Shmeltser E.O., Lyakhova I.A. Influence of the properties raw coal materials and coking technology on the granulometric composition of coke. Message 2. Granulometric composition of the coke as a function of the coal batch properties. Petroleum and coal. 2020. Vol.62(1). P. 309-315.

Influence the degree of homogeneity coal batch on coke strength

E.O. Shmeltser, PhD in technical sciences, M.V. Kormer, PhD in chemical sciences, N.V. Digas, M.Sc. (Technology institute of State University of Economics and Technology) D.V. Miroshnichenko, Doctor of technical sciences (NTU "HPI")

It was established that the increase in the homogeneity of the batch leads to an increase in the mechanical strength of coke according to the M_{25} crushability index by 2-4%, while the abrasion resistance according to M_{10} decreases by 0.5%.

It is recommended to carry out organized mixing of the coal batch with the help of mixing machines.

Keywords: coal, coal batch, organized mixing, homogeneity of the technological properties, multi-basin coking raw material base.

УДК 665.7.032.54

Гумінові речовини: отримання, використання.

Л.А. Лисенко, Д.В. Мірошніченко, О.В. Богоявленська

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»),
61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*

Лисенко Людмила Анатоліївна, аспірантка кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» lydmilalysenko24@gmail.com

Мірошніченко Денис Вікторович, д.т.н., проф., завідувач кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: dvmir79@gmail.com

Богоявленська Олена Володимирівна, к.т.н., доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: evbsob@gmail.com

Проведено оцінку запасів, перспектив та напрямків використання бурого вугілля. Розглянуто речовинний склад бурого вугілля. Наведено молекулярну структуру гумінових

кислот, розглянуто традиційну технологію їх отримання та інноваційну технологію «холодного синтезу». Наведено лабораторну методику отримання гумінових кислот

Ключові слова: *буре вугілля, гумінові кислоти, рідко фазне окислення, вуглецевий скелет, екстракція.*

Світові запаси бурого вугілля підраховані в кількості (до глиб. 600 м) у 4,9 трлн т. Основні запаси зосереджені в США, Україні, ФРН, Польщі, Чехії, Австралії. В Україні поклади бурого вугілля зосереджені в Донецькому (98 % запасів вугілля України), Дніпровському та Львівсько-Волинському буровугільних басейнах. Його розвідані поклади в Україні оцінюють до 2,5 млрд.т., які займають четверту частину території України. Буре вугілля може великою мірою замінити імпортований газ в українському теплопостачанні, а його хімічні властивості дозволяють використовувати цю копалину в різних галузях економіки, однак Україна майже не використовує своїх покладів бурого вугілля, хоча фахівці вважають його найдешевшим природним ресурсом. Низька ціна бурого вугілля пов'язана з тим, що воно залягає близько до поверхні землі і його можна видобувати відкритим способом. Саме цей чинник дає можливість відродити галузь швидко, у порівнянні з більш дорогим видобутком кам'яного вугілля.

Основні вугледобувні країни бурого вугілля використовують переважно для спалення на теплових електростанціях як побутове паливо, в менших масштабах для брикетування, газифікації, виробництва вуглелужних реагентів та монтан-воску, в Україні з нього виробляють екологічно безпечні добрива – гумати. Вони суттєво підвищують урожайність і не збільшують кількість нітратів у продовольстві.

Українським «бурим золотом» зацікавилися іноземці. Серед потенційних покупців – Індія та Китай, оскільки їхня потреба в цьому ресурсі щорічно зростає.

Досліджені українські поклади бурого вугілля, якщо їх використовувати для виробництва газу чи тепла, здатні упродовж трьох десятиліть повністю замінювати той обсяг газу, який Україна нині імпортує. Однак експерти наголошують, що це є можливим лише за умови запровадження в українській енергетиці сучасних технологій.

Буре вугілля за речовинним складом належить до гумітів. Більшість різновидів складається з мікрокомпонентів групи вітриніту (80–98 %) і тільки в юрському бурому вугіллі Середньої Азії переважають мікрокомпоненти групи фюзиніту (45–82 %); для нижньокарбонового бурого вугілля характерний високий вміст лейптиніту. З підвищенням ступеня метаморфізму у бурому вугіллі підвищуються вміст вуглецю, питома теплота згорання, знижується вміст кисню. Для бурого вугілля характерний підвищений вміст фенольних, карбоксильних і гідроксильних груп, наявність вільних гумінових кислот, вміст яких знижується з підвищенням ступеня метаморфізму від 64 до 2–3 % і смол від 25 до 5 % [1-3].

Гумінові кислоти широко використовуються в таких галузях, як промисловість, сільське господарство, медицина, охорона навколишнього

середовища тощо. Як свого роду потенційні органічні ресурси, які розробляються та використовуються, гумінові кислоти привертають все більше уваги з боку світу. Україна багата вугільними ресурсами; буре вугілля України містить багато гумінових кислот, вилучення яких з бурого вугілля створює сприятливі умови для розвитку вугільної промисловості та сільського господарства, має широку перспективу використання.

У природі найбільше гумінових кислот міститься в низькокалорійних видах палива – бурому вугіллі, торфі й ін. Для енергетики гумінові кислоти є небажаним компонентом, палива з підвищеним їх умістом є низькосортними. Проте для виробництва гуматів – що більше їх у сировині, то краще. Тож донедавна основною сировиною для їх виробництва були низькокалорійні види енергетичної сировини – буре вугілля й торф.

Багато що змінилося й за способами обробки сировини. Донедавна найпоширенішим методом отримання, наприклад добрив, було виділення гумінових речовин із сировини за наявності лугів. Залежно від лужної речовини отримували один із трьох видів гуматів: за обробки аміаком отримували гумат амонію, їдким натром – гумат натрію, їдким калієм – гумат калію. Ці три способи є найдешевшими, тому існували тільки цих три види гуматів. Найдорожчий із них – гумат амонію через різке підвищення цін на аміак. Через це гумат амонію трапляється не часто (коштує приблизно 1500 євро/т), значно поширенішими є гумати калію та натрію.

Традиційна технологія отримання передбачала рідкофазне окислення суміші сировини з лугами за температур $+170\dots+200$ °С і тиску 0,5–3 МПа з додаванням перекису водню й окисленням повітрям. В результаті окислення отримували чорний колоїдний розчин. Варіння відбувалося в металевому казані будь-якої конструкції, проте досконаліші є казани з можливістю обробки гострим паром: на дні такого котла зроблено змійовик з отворами, через які гострий пар добре перемішує розчин. Таку продукцію випускали під різними назвами, інколи додаючи макро- або мікро- елементи, регулятори росту, амінокислоти тощо.

Провідними виробниками застосовується інноваційна технологія під назвою «холодний синтез». Її суть – окислення сировини активним киснем в камері надзвукової кавітації з наступним механічним відділенням осаду. Ця технологія потребує недешевого обладнання, але дозволяє створювати комплексні добрива на основі гуматів із заданим умістом макро- й мікроелементів. Вона більш енергоощадна проти традиційної, дозволяє довести концентрацію гумінових речовин в кінцевому продукті до 100 г/л (раніше – не більше як 35 г/л). До того ж такий гумат не випадає в осад, має розмір часток до 60 мк, легко розчинюється у воді. Цим методом (холодного синтезу) виробляють лише гумат калію.

З виробників гумату калію можна відзначити ТОВ «Аншан» (залишалося в Криму), ТОВ «Сарниторф» (с. Чемерне, Рівненська обл.), українсько-італійське СП «Галичина» (м. Дрогобич), де гумати виготовляють на італійському обладнанні (особливо відомих фірм Umex і Chemisint) за ціною 35-50 грн/л.

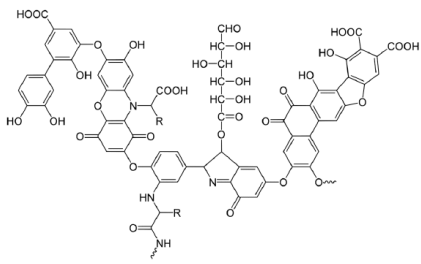


Рисунок 1. Молекулярна структура гумінової кислоти [4]

Гумінові речовини – одні з найбільш складних за будовою природних органічних з'єднань, в цьому вони перевершують навіть нафту, лігніни та вугілля. У всіх гумінових речовин (не має значення, якого походження) єдиний принцип будови: є каркасна частина – вуглецевий скелет, заміщений функціональними групами (рис. 1). Серед заміщувачів переважно карбоксильні, гідроксильні, метоксильні та алкільні групи.

Крім каркасної частини, у гумінових речовин є й периферійна, збагачена полісахаридними та поліпептидними фрагментами. Саме більша кількість тих чи інших груп, тих чи інших фрагментів і визначає функціональність гумінових речовин.

У лабораторних умовах екстракцію гумінових кислот проводили за наступним методом. Зважують наважку проби (в перерахунку на суху беззольну масу), переносять її в конічну колбу, додають лужний розчин пірофосфату натрію і перемішують 1 годину за допомогою механічного струшувача. Суспензію центрифугують і декантують розчин. Залишок, який не розчиняється, промивають розчином гідроксиду натрію. Суспензію центрифугують після кожного промивання, збираючи промивний розчин в колбу. Екстракція гумінових кислот повинна бути закінчена протягом 7 год. Вміст колби фільтрують в мірну колбу і доводять до мітки водою. Відбирають піпеткою фільтрат і переносять в стакан, потім туди додають соляної кислоти для осадження гумінових кислот. Суспензію центрифугують або фільтрують. Після центрифугування розчин відокремлюють декантацією і промивають осад гумінових кислот водою. Промивання осаду ведуть до початку пептизації гумінових кислот, яку визначають по появі слабкого жовтого забарвлення (утворення гелю або колоїду). До колоїдного розчину додають соляної кислоти для додаткового осадження гумінових кислот. Загальний осад гумінових кислот фільтрують і поміщають у зважений бюкс, який висушують при температурі $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом 1 год, охолоджують і зважують. З огляду на масу бюкса і фільтра, визначають масу осаду. Загальну масову частку гумінових кислот $(\text{HA})_t$ і вихід вільних гумінових кислот $(\text{HA})_f$ в перерахунку на сухий беззольний (daf) або сухий, беззольний і безбітумний стан (dabf) у відсотках обчислюють за формулою:

$$\frac{100 \cdot V \cdot (m_1 - m_2)}{V_1 \cdot m}$$

де m_1 – маса сухих гумінових кислот, г; m_2 – зольність гумінових кислот, г; V – загальний об'єм лужного розчину, cm^3 ; V_1 – об'єм аліквоти лужного розчину, взятої для осадження гумінових кислот, cm^3 ; m – маса наважки вугілля в розрахунку на сухий беззольний стан, г.

Бібліографічний список

1. Coal Science: in 3 vol. / Ed. by M. Gorbaty, J. Larsen, I. Wender. New York; London: Academic Press, 1982–1984.
2. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / За ред. В. С. Білецького. Донецьк : Східний видавничий дім, 2004–2013.
3. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В. та ін. Основи хімії і фізики горючих копалин. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 640 с.
4. Stevenson F.J.: Humus chemistry genesis, composition, reactions. Willey Interscience, New York 1982.

Humic substances: obtaining, use.

L.A. Lysenko, graduate student, D.V. Miroshnychenko, Doctor of Technical Sciences, O.V. Bogoyavlenska Candidate of Technical Sciences (NTU «KhPI»)

An assessment of reserves, prospects and directions for the use of lignite was carried out. The material composition of lignite is considered. The molecular structure of humic acids is presented, the traditional technology of their production and the innovative technology of «cold synthesis» are considered. The laboratory method of obtaining humic acids is presented.

Key words: brown coal, humic acids, liquid phase oxidation, carbon skeleton, functional groups, extraction.

УДК 669.014,84:662.8

Coke segregation in the dry coke quenching unit

Serhiy Kravchenko¹, Denis Miroshnichenko², Oleksandr Borisenko³

¹ Serhiy Kravchenko¹, State Enterprise "State Institute for designing enterprises of coke oven and by-product plants", 61002, Sumska street, 60, Kharkiv, Ukraine, kravchenko.sa.giprokoks@gmail.com

² Denis Miroshnichenko National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kirpicheva street 2, Kharkiv, Ukraine, dvimir79@gmail.com

³ Oleksandr Borisenko State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemistry Institute (UKHIN)", 61023, Vesnina street 7, Kharkiv, Ukraine, zd@ukhin.org.ua

The main reasons for the appearance of coke segregation when it is loaded into the chamber of a dry coke quenching unit (DCQU) are considered. The formation of the distribution of coke particles of different size along the height and cross-section of the quenching chamber begins already when the coke is unloaded into the DCQU prechamber and is determined by segregation processes. In the quenching chamber, zones with coke of different fractional composition and with different hydraulic resistance are formed, which, in the end, leads to different final temperatures of the quenched coke and, as a rule, to the need to increase the flow rate of the coolant. It is shown that the segregation of coke is already formed when it is discharged from the coking chamber into the coke carrier and then transferred to the DCQU prechamber. Methods for suppressing coke segregation occurring in a coke carrier when loading into a prechamber were tested on a scale model of the DCQU.

KEY WORDS: coke carrier, DCQU, chamber, hopper, fractional composition, coke segregation

One of the main conditions for the stable operation of the DCQU is the uniformity of the movement of coke in the quenching chamber from loading to