11. Dovbysh A.L., Peredel'skiy V.A., Bezrukov K.V., Vasileva I.Yu., Gurov Ye.I. [Experience of creation block- liquefaction of LNG units small productivity]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2012. No. 2. pp. 42–45. (Rus.).
12. Lavrenchenko G.K., Shvets S.G. [Features of effective machinery of natural gas liquefaction and recondensation plants]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2010. No.3. pp. 39–47. (Rus.).
13. Zotova L.N., Dovbish A.L., Gurov Ye.I., Aksenov V.S. [Improvement of medium scale LNG plants with an external cryogenic nitrogen expander cycle]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2014. No. 5. pp.18–24. (Rus.).
14. Kalashnikov O.V., Ivanov Ju.V., Budnjak S.V. [Adequacy of the thermophysical base of the HYSYS, PRO-2 and GasCondOil software systems. 1. Hydrocarbon mixtures.] *Ekotekhnologii i resurso-sberezhenie. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 1999. No. 6. C.13–18. (Rus.)
15. P'jatnichko O.I., Zhuk G.V., Bannov V.E., Kubenko S.B., Ivanov Ju.V., Verbovs'kij V.S. [Experience of andfill gas utilization in power plants in Ukraine]. Kyiv : Agrar Media Group. 2015. 126 p. (Ukr.).
16. Onopa L.R., Pyatnichko A.I., Zhuk G.V., Ivanov Yu.V. [Ethane refrigeration cycle and LNG part internal energy using in natural gas liquefaction throttle cycle]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2018. No. 2. pp. 15–22. . (Rus.)
17. Lavrenchenko G.K. [Thermodynamic aspects of preliminary cooling in cycles of cryogenic plants and refrigeration machines]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2017. No. 6. pp. 14–21. (Rus.).
18. Kuzmenko I.F. [Trends in the development of medium scale LNG plants for gas supply]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2008. No. 3. pp. 36–42. (Rus.).
19. Gorbachev S.P., Lyugay S.V., Samsonov R.O. [LNG production technology at gas distribution stations under high concentration of carbon dioxide in network gas]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2010. No. 3, pp. 48–52. (Rus.).
20. Kuzmenko I.F., Dovbish A.L., Bezrukov K.V., Peredel'skiy V.A. [Scientific and engineering base, development and production experience of «Cryogenmash»]. *Tekhnicheskije Gazy. [Industrial Gases]*. 2012. No. 3. pp. 17–23. (Rus.).

Received December 18, 2019

УДК 662.6

DOI: 10.33070/etars.1.2020.02

**Фатеев А.І.¹, Кривошеев С.І.¹, канд. техн. наук,
Квіцинський В.О.¹, Шендрік Т.Г.², докт. хім. наук, проф.**

¹ Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, Київ

вул. Андріївська, 19, 04070 Київ-10, Україна, e-mail: ceti@i.kiev.ua

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України, Київ

вул. Харківське шосе, 50, 02160, Україна, e-mail: shendriktg@gmail.com

Методи визначення натрію в процесі водного відмивання солоного вугілля

Вугілля з підвищеним вмістом лужних і лужноземельних металів (так зване солоне вугілля) займає чинне місце серед резервних джерел енергії в Україні. Для оцінки динаміки виходу солей (переважно хлориду натрію) у водний розчин при очищенні солоного вугілля використовують стандартні методи. Розглянуто переваги та недоліки існуючих методів по визначенню вмісту натрію у водних розчинах. Наведено принцип роботи модернізованого спектрального комплексу КСВУ-5, що базується на визначенні вмісту лужних металів у водних розчинах методом атомно-емісійного аналізу. Показано чудову відтворюваність результатів вимірювання на спектральному комплексі малих та великих концентрацій Na у розчині. Наведено результати експериментального дослідження процесу очищення водним відмиванням зразків солоного вугілля різного класу крупності (у діапазоні 0–5 мм) та аналізу отриманих розчинів спектральним комплексом КСВУ-5. Виконано порівняння концентрації натрію у розчинах при знесоленні солоного вугілля отриманих методом атомно-абсорбційного та атомно-емісійного аналізу. Показано можливість використання експрес-аналізу (Кондуктометр/Солемір) для визначення концентрації натрію в розчині. *Бібл. 8, рис. 6.*

Ключові слова: атомно-абсорбційна спектрометрія, полумєневий емісійний метод, електрохімічний метод, солоне вугілля, знесолення, натрій.

Солоне вугілля є значним енергетичним ресурсом нашої країни, оскільки його поклади в Україні складають 10–12 млрд т, а за деякими даними можуть сягати 25 млрд т [1]. Поклади такого вугілля характеризуються невеликими глибинами залягання (300–600 м), значними потужностями пластів (у деяких випадках до 3–5 м), а саме вугілля має прийнятну теплоту згоряння (близько 6000–7000 ккал/кг) та низьку зольність (10–15 %). Перспективи його використання обмежуються лише наявністю небажаних шкідливих домішок, які ускладнюють експлуатацію котлоагрегатів, через небезпеку корозії та шлакування теплообмінних поверхонь. Труднощі застосування, як показано у роботах [1–3], пов'язані з підвищеним вмістом галіту та інших легкоплавких солей у складі солоного вугілля.

Одним з підходів до залучення солоного вугілля в енергобаланс України, що у теперішній час є більш ніж актуальним, є розробка та удосконалення технології водного вилугування (вилучення солей) шкідливих домішок з солоного вугілля [2–5]. У процесі розробки технології знесолення солоного вугілля з використанням способу промивання водою виникла доцільність вибору та оптимізації методів визначення динаміки виходу солі (переважно хлориду натрію) у водний розчин у залежності від ступеню помелу самого вугілля та від властивостей розчинника (склад, мінералізація, температура води) та режиму перемішування.

Методів визначення натрію у водних розчинах існує декілька.

1. Атомно-абсорбційна спектроскопія. Цей метод атомно-абсорбційного аналізу базується на поглинанні вільними атомами резонансного випромінювання при його проходженні через шар нагрітого газу, що містить пари проби. Вільні атоми утворюються при ежекції проби у полум'я, проба випаровується та внаслідок термічної дисоціації частково атомізується. Монохроматичне випромінювання специфічної резонансної лінії (589,0 нм для натрію), емітоване порожнистою катодною лампою, проходить через полум'я та абсорбується атомами. Вимірюють кількість абсорбованого випромінювання, пропорційне концентрації металу. Атомна абсорбція має велику чутливість, але є проблеми з відтворюваністю, оскільки остання залежить від стабільності роботи вузлів приладу та інших чинників. До недоліків можна віднести вплив на результати вимірювань не-селективного поглинання резонансного випромінювання сторонніми іонами (при аналізі складних об'єктів у полум'ї знаходиться велика

кількість сторонніх іонів, які можуть спотворювати монохроматичне випромінювання).

2. Полуменевий емісійний аналіз. Полуменевий емісійний аналіз базується на вимірюванні випромінювання збудженими у полум'ї атомами металів. Цей аналіз є частиною емісійного спектрального аналізу, в якому як джерело збудження використовується полум'я різних типів.

Аналізований розчин вводиться до полум'я пальника у вигляді аерозолу. При цьому розчинник випаровується, а солі металів дисоціюють на атоми, які збуджуються при зіткненнях з іншим компонентами завдяки високій енергії молекул та атомів у полум'ї. Збуджені атоми, переходячи до нормального стану, випромінюють світло характеристичної частоти, яке виділяється світлофільтром (або монохроматором), та інтенсивність його вимірюється за допомогою фотоелементу та схеми реєстрації. При постійних умовах збудження інтенсивність випромінювання спектральної лінії прямо пропорційна числу введених до полум'я атомів (N) або концентрації солі металу в розчині.

Емісійний аналіз має такі самі проблеми, як і атомно-адсорбційна спектроскопія, що пов'язані з ежекцією проби в пальник та атомізацією її сполук. Крім того, полум'яний емісійний аналіз має принципове обмеження, пов'язане з температурою полум'я (навіть для ацетилену з киснем вона не перевищує 3150 °C). Тому метод не придатний для атомів, які мають велику енергію збудження резонансного рівня, та використовується в основному для лужних та лужноземельних елементів. У цій області застосування методу порівнянні з атомно-адсорбційною спектроскопією має такі переваги:

- вищу чутливість, бо вимірюється значення інтенсивності випромінювання цільовими атомами, а не зміна інтенсивності характеристичного випромінювання;

- простоту апаратного оформлення порівняно з атомно-абсорбційним аналізом.

3. Електрохімічні методи аналізу. Електрохімічні методи аналізу (ЕМА) засновані на дослідженні процесів, що перебігають на поверхні або біля електрода. Аналітичним сигналом є електричний параметр (потенціал, сила струму, опір та ін.), функціонально пов'язаний з концентрацією компонента у розчині. Виділяють два основні методи електрохімічного аналізу: кондуктометричний та потенціометричний, що працює за допомогою іоноселективних електродів.

Одним з факторів, на який слід звернути увагу, є експериментальна похибка, що виникає

у процесі визначення концентрації елемента. Методи аналізу дають правильні результати тільки у тому випадку, коли відсутня системна похибка (випадкові помилки роблять аналіз неточним, а системні роблять неточним сам аналіз [6]). У класичних методах аналізу досліджувані зразки піддаються певним хімічним реакціям. Зазвичай у ході цих реакцій виникають помилки випадкові (наприклад, коливання показників через різні концентрації солей, що розчинилися), та систематичні (наприклад, утворення твердого осаду). Завдання експериментатора полягає у тому, щоб підібрати для кожного конкретного випадку оптимальний спосіб зменшення систематичної помилки [6].

Для швидкого визначення ефективності вилучення солей при підготовці солоного вугілля до використання нами апробовано декілька методів визначення солей у розчинах (ААС для визначення натрію у золі та водному розчині, іон-селективний потенціометричний для водних екстрактів нативного солоного вугілля та метод прямого виміру загального вмісту солей портативним приладом).

Мета роботи — вдосконалення спектрального атомно-емісійного методу визначення натрію в водних розчинах з метою адаптації даного методу для визначення ефективності процесу знесолення солоного вугілля, а також порівняння різних методів визначення солей у водних екстрактах.

Експериментальна частина

Перші дослідження виходу Na з солоного вугілля в процесі його відмивання здійснювалися на атомно-адсорбційному спектрофотометрі ААС3 у емісійному режимі роботи. Параметри роботи приладу: довжина хвилі — 589,0 нм, ширина щілини — 0,2 нм; тип полум'я — повітря-ацетилен; стехіометричне співвідношення окислювач : пальне; оптимальна концентрація натрію — 1–3 мкг/мл; концентрація буфера (К) — 2000 мкг/мл. Попередньо підготовлені зразки вугілля (розсіяні на фракції) відмивалися за допомогою дистильованої води. Залежно від поставленого завдання в експериментах варіювалися температура, тривалість знесолення, інтенсивність перемішування, розмір частинок вугілля, співвідношення мас вугілля та води. У початкових дослідях контролювався вміст Na у водних витяжках та з використанням методики вимірювання вмісту Na_2O у золі відмитого вугілля відповідно до ГОСТ 10538-87 «Топливо твердое. Методы определения химического состава золы».

У процесі визначення натрію на атомно-адсорбційному спектрофотометрі виникли певні ускладнення. Так, при визначенні вмісту Na_2O у золі відмитого вугілля відповідно до ГОСТ 10538-87 доводилося робити розведення досліджуваних розчинів через велику концентрацію Na у вихідних екстрактах. Розведення до різних концентрацій давали різні результати щодо концентрації Na. Також виникали проблеми з визначенням досить малих концентрацій Na у розчині.

Для удосконалення процесу визначення та зменшення експериментальної похибки аналізу вмісту натрію (хлориду) в розчинах нами було створено експериментальний стенд, який дає можливість визначати вміст лужних металів у водяних розчинах методом атомно-емісійного аналізу [7]. Для цього модернізовано спектральний комплекс КСВУ-5 Інституту вугільних енерготехнологій НАНУ заміною керуючої ЕОМ ДЗ-28 на більш надійний комп'ютер 486DX. Вибір комп'ютера був обумовлений наявністю аналого-цифрового перетворювача L-1250, для функціонування якого необхідна шина ISA. Для збереження та обробки результатів вимірювань як сервер застосований більш сучасний комп'ютер IBM-PC, з яким 486DX з'єднаний через LPT-порт. Фотоприймачем був фотоелектронний помножувач ФЕУ-100. Принципова схема вимірювального стенду приведена на рис.1.

Ідентифікація хімічного елементу (у нашому випадку — натрію) та визначення його концентрації у розчині проводилася за резонансним дублетом натрію при $\lambda = 589,592\text{--}588,995$ нм. Для виділення спектрального інтервалу, в якому знаходиться дублет, використовується світлосильний монохроматор МДР-12 (відносний отвір 1 : 3) з дисперсією 4,8 нм/мм та світлофільтри СЗС-24 та ОС-13 (для зменшен-

Рис.1. Принципова електронна схема спектрометричного стенду для визначення концентрації натрію в розчині.

ня розсіяного світла). Як джерело випромінювання використовується корозійно стійкий палиник (виготовлений з титану), що працює на суміші пропану з повітрям. Розчин, концентрація якого визначається, за рахунок ежекції подається зі спеціальної посудини тонким капіляром у форсунку, розпилюється на дрібні краплі та у такому вигляді потрапляє у паливну суміш. Рух суміші організований таким чином, щоб великі краплі не попадали у палиник, а осідали на стінках каналу та збігали у призначений для того зливний об'єм. У полум'ї палиника розчин випарюється та атомізується. Резонансне випромінювання збуджених атомів натрію реєструється за допомогою фотопримножувача, струм якого вимірюється за допомогою аналого-цифрового перетворювача (АЦП).

Концентрація натрію в експериментальному розчині визначається порівнянням із стандартними розчинами NaCl відомої концентрації (лінійна інтерполяція, метод двох еталонів). Концентрація елементу в пробі визначається за формулою:

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1) [(I_x - I_1) / (I_2 - I_1)], \quad (1)$$

де C_x , I_x — концентрація та інтенсивність випромінювання розчину невідомої концентрації; C_1 , I_1 — концентрація та інтенсивність випромінювання розчину меншої концентрації; C_2 , I_2 — концентрація та інтенсивність випромінювання розчину більшої концентрації; $C_2 > C_x > C_1$; $I_2 > I_x > I_1$.

Інтенсивність випромінювання дублету натрію залежить не тільки від концентрації сполуки у розчині, але й від умов ежекції та температури полум'я, яка, в свою чергу, залежить від складу та витрати паливної суміші, температури у приміщенні (граничних умов) та ще деяких менш важливих чинників. Для зменшення впливу сторонніх факторів, підвищення точності та відтворюваності результатів аналізу застосовували стандартні розчини для вимірів кожної проби.

Під час відпрацювання методики були проведені необхідні дослідження та встановлені оптимальні витрати палива та повітря, а також умови ежекції розчину в палиник. Надто велика подача розчину солі в палиник приводить до зменшення температури полум'я та зменшення інтенсивності випромінювання резонансного дублету натрію. Витрата повітря та газу при цьому регулюються вентилями та контролюються витратомірами. Швидкість ежекції розчину регулюють зміною рівня розташування посудини з розчином по відношенню до ежектора

(зміною перепаду тиску) при незмінній довжині капіляру. Встановлено, що підвищення рівня розчину на 1 см збільшує швидкість ежекції розчину на 3 %.

При високих концентраціях солі в розчині на інтенсивність випромінювання починає впливати реабсорбція, що робить залежність інтенсивності від концентрації нелінійною та обмежує можливості методики зверху концентраціями ~ 1 %. За високих концентрацій на трію для врахування нелінійної залежності інтенсивності випромінювання від концентрації та зменшення похибки вимірювань бажано користуватися методом трьох еталонів (враховувати другу похідну):

$$C_x = C_1 + [(C_2 - C_1) / (I_2 - I_1)] (I_x - I_1) + \{ [(C_3 - C_2) / (I_3 - I_2) - (C_2 - C_1) / (I_2 - I_1)] / (I_3 - I_1) \} (I_x - I_1)^2; \quad (2)$$

де C_i , I_i — концентрації та інтенсивності випромінювання розчинів; $C_3 > C_2 > C_x > C_1$; $I_3 > I_2 > I_x > I_1$.

Для зменшення витрат часу на визначення невідомої концентрації попередньо для широкого діапазону концентрацій NaCl були отримані градувальні криві для двох варіантів спектрального інтервалу, в якому реєструється випромінювання: обмеженого ($\Delta\lambda = 0,72$ нм), до якого належить основна частина спектрального контуру дублету; розширеного ($\Delta\lambda = 2,64$ нм), до якого належать крила спектральних ліній дублету.

На рис.2 приведені градувальні криві, усереднені за декількома серіями вимірів.

Підвищення точності вимірювань концентрації досягається порівнянням інтенсивності випромінювання від зразка, що досліджується,

Рис.2. Залежність інтенсивності випромінювання (мВ) від концентрації натрію у розчині (% (ваг.)) при оптимальних витратах паливної суміші та розчину: 1 — градувальна крива КСВУ-5; 2 — дослідна крива розчинів NaCl, отриманих розведенням відомої концентрації NaCl.

з інтенсивністю випромінювання від стандартних розчинів в одній серії вимірів. (Таке вимірювання разом з підготовкою займає незначний проміжок часу ~ 1 хв). Градувальна крива при цьому використовується тільки для швидкого пошуку необхідних стандартних концентрацій [8].

Використання градувальної кривої дає можливість зробити приблизну оцінку невідомої концентрації розчину, визначити найближчі концентрації наявних еталонних розчинів, що знаходяться зверху та знизу невідомої, та зменшити витрати часу на визначення конкретної концентрації. «Одне» вимірювання насправді складається з 10^4 запусків АЦП та зчитувань результатів вимірів. Це зроблено для підвищення точності вимірювань за рахунок зменшення впливу шумів ФЕП та підсилювачів.

Для статистичної обробки масиву результатів вимірювань було створено програмне забезпечення, що дає можливість отримати середнє значення та стандартне відхилення. Програмне забезпечення дає можливість також ввести та автоматично враховувати зміщення «нуля» вимірювального тракту. Абсолютна похибка емісійного методу визначення концентрації NaCl пов'язана з нестабільністю вимірювального тракту (нестабільністю «нульового» відліку) та складає $2 \cdot 10^{-5}$ мг/мл.

Відносна похибка в основному пов'язана з нестабільністю пальника, складає $\pm 0,15$ % при концентрації NaCl у розчині $5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл та зменшується до $\pm 0,13$ % при зростанні концентрації до 0,1 мг/мл.

Завдяки проведеним попереднім дослідженням на атомноабсорбційному спектрофотометрі ААС3 були визначені максимальні концентрації Na, що переходили у розчин та залишалися у вугіллі при його очищенні [4, 5]. Тому під час експериментів на КСВУ-5 першим було виконано

Рис.3. Розподіл зольності та вмісту Na_2O у фракціях вихідного Богданівського вугілля.

Рис.4. Вихід Na у розчин у залежності від часу знесолення для різних фракцій, мм: 1 — (0,09–0,2); 2 — (0,2–0,4); 3 — (0,4–0,63); 4 — (0,63–1); 5 — (1–1,6); 6 — (1,6–2,5); 7 — (2,5–3); 8 — (3–5).

відпрацювання методики вимірів концентрації натрію у водяному розчині в діапазоні концентрацій 0,00025–5 % (ваг.). Як можемо побачити з рис.2 (крива 2), дослідна крива підготовлених розчинів NaCl співпадає з градувальною кривою приладу КСВУ-5, що свідчить про відтворюваність результатів вимірів при малих та великих концентраціях Na у розчині.

Подальші дослідження були направлені на визначення вмісту натрію в розчинах, отриманих при відмиванні хлориду натрію з соляного вугілля. Як приклад було досліджено відмивання вузьких класів вугільних частинок, мм: 0,09–0,2; 0,2–0,4; 0,4–0,63; 0,63–1; 1–1,6; 1,6–2,5; 2,5–3; 3–5. У залежності від фракційного складу вугілля отримано концентрацію солей натрію (у перерахунку на Na_2O) та зольність (ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности») у вихід-

Рис.5. Вихід Na у водні витяжки у залежності від часу знесолення, проаналізований за методами: 1 — атомно-емісійного аналізу (КСВУ); 2 — атомно-абсорбційної спектрофотометрії (ААС).

а

б

Рис.6. Залежність між показаннями атомно-емісійного методу (КСВУ) та показаннями Кондуктометр/Солемір при знесоленні солоного вугілля зразків Богданівського (а) та Старобільського (б) родовищ.

ному солоному вугіллі (рис.3). Важливим чинником, на який слід звернути увагу, є високий зворотно пропорційний зв'язок між загальною зольністю вугілля та вмістом у ньому Na_2O . Цей зв'язок також підтверджується літературними даними [1]. Це свідчить тільки про те, що зольність різних за розмірами фракцій обумовлена різними мінералами, які розподіляються у відповідності до своїх фізичних властивостей (щільності, крихкості та ін.)

Також було визначено ефективність знесолення різних фракцій солоного вугілля (рис.4). Зі збільшенням розміру часток ефективність знесолення погіршується; зокрема, для фракції менше 1 мм (за певних умов) для досягнення допустимого вмісту по концентрації Na_2O у вугіллі необхідно до 5 хв. Для фракції більше 1 мм відбувається значне уповільнення процесу знесолення за рахунок розміру, а також за рахунок більшого вмісту солі у цій фракції. Для

крупних фракцій вугілля (1,6–5 мм) максимальний вихід натрію у розчин майже однаковий (0,3 %), як і час його досягнення (5 хв).

Порівнюючи отримані результати на спектральному комплексі КСВУ-5 по виходу Na у розчині з результатами, що були отримані раніше на атомно-абсорбційному спектрофотометрі, можемо побачити, що обидва методи дають дуже близькі результати щодо динаміки виходу натрію у водні витяжки (рис.5).

З метою пошуку найпростішого способу визначення ефективності вилучення солей водною екстракцією досліджено можливість використання Кондуктометр/Солеміру EZODO 4805, який призначений для вимірювання загальної мінералізації (солевмісту) води (точність вимірювання складає $\pm 2\%$ FS).

При подальших експериментах, знаючи показання солеміру (загальний солевміст експрес-аналізом), можна приблизно оцінити концентрацію окремого компонента (Na) в даних водних екстрактах, використовуючи коефіцієнт, який треба визначити, порівнюючи показання різних приладів одних й тих самих спеціально приготовлених екстрактів. Очевидно, що концентрація натрію буде у кілька разів нижча, ніж загальний солевміст розчину, визначений солеміром.

Як бачимо з рис.6, для Богданівського родовища (вугілля № 25) цей коефіцієнт перерахунку становитиме $\zeta = 3,95$, для Старобільського родовища (вугілля № 1413) відповідно $\zeta = 4,25$. Даний метод перерахунку може працювати також у зворотному напрямку, а саме: визначивши концентрацію Na у розчинах солоного вугілля методом КСВУ, можемо розраховувати загальний солевміст, що також може бути важливим для прогнозування проблем (чи їх відсутності) при спалюванні дослідного вугілля. Цей факт обумовлений тим, що у солоному вугіллі родовищ України наявні не тільки хлориди натрію, а ще й хлориди кальцію, магнію, калію, сульфати кальцію у помітних кількостях, які також можуть негативно впливати на процес спалювання солоного вугілля [5].

Висновки

Проаналізовано методи визначення натрію у водних розчинах з метою вибору доступної експрес-методики оцінки процесу вилучення солі з вугілля з високим вмістом лужних металів.

Удосконалено спектральний атомно-емісійний метод визначення натрію в водних розчинах з метою його адаптації для оперативної оцінки ефективності процесу знесолення солоного вугілля.

Проведено співставлення результатів різних методів визначення солей у водних екстрактах солоного вугілля родовищ України.

Визначено коефіцієнт перерахунку даних солеміра (сумарного вмісту солей у розчинах) для визначення концентрації натрію в водних екстрактах солоного вугілля.

Отримані закономірності щодо водної екстракції солей з вітчизняного солоного вугілля та розроблені експрес методики аналізу можуть бути рекомендовані для використання в технології підготовки солоного вугілля до безпроблемного спалювання.

Список літератури

1. Иванова А.В. Генезис и эволюция соленых углей Украины и проблемы их освоения : Дис. ... докт. геологич. наук. Киев : Институт геологических наук, 2016. 336 с.
2. Шендрик Т.Г., Саранчук В.И. Соленые угли. Донецк : Східний видавничий дім, 2003. 296 с.
3. Белецкий В.С., Пожидаев С.Д., Кхелуфи А., Сергеев П.В. Перспективы освоения соленых углей Украины. Донецк : ДонГТУ, УКЦентр, 1998. 96 с.
4. Фатеев А.И., Романова Л.А. Влияние технологических факторов на процесс отмывки вредных примесей из соленых углей Украины. *Енерготехнології и ресурсозбереження*. 2014. № 3. С. 6–10.
5. Fateyev A.I., Shendrik T.G., Polishchuk S.S., Dunayevska N.I. The energy technological background of involving salty coals into energy balance of Ukraine. 1. Composition of water extracts and the prospects for their utilization. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2018. № 6. pp. 40–47.
6. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. М. : Мир, 1994. 268 с.
7. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. М. : Высш. шк., 1962. 276 с.
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л. : Химия, 1978. 392 с.

Надійшла до редакції 23.01.20

**Фатеев А.И.¹, Кривошеев С.И.¹, канд. техн. наук,
Квицинский В.О.¹, Шендрик Т.Г.², докт. хим. наук, проф.**
¹ Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев,
ул. Андреевская, 19, 04070 Киев-10, Украина, e-mail: ceti@i.kiev.ua
² Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, Киев
ул. Харьковское шоссе, 50, 02160 Киев, Украина, e-mail: shendriktg@gmail.com

Методы определение натрия в процессе водной отмывки соленых углей

Уголь с повышенным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов (так называемый соленый уголь) занимает важное место среди резервных источников энергии в Украине. Для оценки динамики выхода солей (в основном хлорида натрия) в водный раствор при очистке соленого угля использовались стандартные методы. Рассмотрено преимущества и недостатки существующих методов определения концентрации натрия в водных растворах. Приведен принцип работы модернизированного спектрального комплекса КСВУ-5, основанный на определении содержания щелочных металлов в водных растворах методом атомно-эмиссионного анализа. Показана прекрасная воспроизводимость результатов измерения на спектральном комплексе малых и больших концентраций натрия в растворе. Приведены результаты экспериментального исследования процесса очистки образцов соленого угля различного класса крупности (в диапазоне 0–5 мм) с помощью водной промывки и анализа полученных растворов спектральным комплексом КСВУ-5. Выполнено сравнение концентрации натрия в растворах при обессоливании соленого угля, полученных методами атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализов. Показана возможность использования экспресс-анализа (Кондуктометр/Солемер) для определения концентрации натрия в растворе. *Библ. 8, рис. 6.*

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, пламенный эмиссионный метод, электрохимический метод, соленый уголь, обессоливание, натрий.

Fateev A.I.¹, Krivosheev S.I.¹, Candidate of Thechnical Sciences, Kvitsinnsky V.A.¹, Shendrik T.G.², Doctor of Chemisrty Sciences, Professor
¹ *Coal Energy Technology Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev 19, Andriivska Str., 04070 Kiev-10, Ukraine, e-mail: ceti@i.kiev.ua*
² *Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev*
50, Kharkiv Shosse Str., 02160 Kiev, Ukraine, e-mail: shendriktg@gmail.com

Methods for the Determination of Sodium in the Process of Water Washing of Salty Coal

Coal with high content of alkaline and alkaline earth metals (salty coal) occupies its definite place in an energy reserve of the country. Standard methods to assess the dynamics of the release of salts (mainly sodium chloride) into the aqueous solution during the desalting of salty coal were used. The advantages and disadvantages of existing methods for determining the sodium content in aqueous solutions are considered. The principle of operation of the upgraded spectral complex KSVU-5 based on the determination of the content of alkali metals in aqueous solutions by the method of atomic emission analysis is presented. The remarkable reproducibility of the measurements results on the spectral complex of small and large concentration of Na in solution is shown. The results of an experimental study of the desalting process by water washing of salty coal samples of various size classes (in the range 0-5 mm) and analysis of the obtained solutions by the spectral complex KSVU-5 are presented. Comparison of the sodium concentration in solutions during the desalting of salty coal obtained by atomic absorption and atomic emission analysis was performed. The possibility of using express analysis (Conductivity/TDS) to determine the concentration of sodium in solution is shown. *Ref. 8, Fig. 6.*

Key words: atomic absorption spectrometry, flame emission method, electrochemical method, salty coal, desalination, sodium.

References

1. Ivanova A.V. [Genesis and evolution of high-chlorine coals of Ukraine and use problems]. Dis. ... doct. geologich. nauk. Kiev : [Institute of Geological Sciences of NASU], 2016. 20 p. (Rus.)
2. Shendrik T.G., Saranchuk V.I. [Salty coals]. Donetsk : Sxidnyj vydavnychyj dim, 2003. 296 p. (Rus.)
3. Biletskyy V.S., Pogidaev S.D., Kheloufi A., Sergeev P.V. [Perspectives of development salty coals of Ukraine]. Donetsk : DonSTU, UCCS, 1998. 96 p. (Rus.)
4. Fateev A.I., Romanova L.A. [Influence of technological factors on the process of washing harmful impurities from the saline coal of Ukraine]. *Energo-technologii i Resursoberezhnie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2014. No. 3. pp. 6–10. (Rus.)
5. Fateyev A.I., Shendrik T.G., Polishchuk S.S., Dunayevska N.I. The energy technological background of involving salty coals into energy balance of Ukraine. 1. Composition of water extracts and the prospects for their utilization. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2018. No. 6. p. 40–47.
6. Doerffel K. [Statistics in Analytical Chemistry]. Moscow : Mir, 1994. 268 p. (Rus.)
7. Oreshenkova E.G. [Spectral analysis]. Moscow : Vysshaja shkola, 1962. 276 p. (Rus.)
8. Rabinovich V.A., Havin Z.Ya. [Brief Chemical Handbook]. Leningrad : Himija, 1978. 392 p. (Rus.)

Received January 23, 2020