

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

КАФЕДРА ХІМІЇ І ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ПРАКТИКУМ

з дисципліни «**Мінерально-сировинна база природних і альтернативних енергоносіїв**»

Укладач: к.т.н., доцент Трофімов І.Л.

(науковий ступінь, вчене звання, П.І.Б. викладача)

Лабораторна робота №1

ТЕХНОЛОГІЧНІ ЯКОСТІ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД КОРЕНЕПЛОДІВ

Мета заняття: вивчити хімічний склад коренеплодів цукрових буряків; ознайомитися із технологічними якостями цукросировини; розглянути фізичні властивості коренеплодів із нормальними технологічними якостями; ознайомитися із способами оцінки технологічних якостей цукрових буряків.

Матеріали та обладнання: схема хімічного складу коренеплодів цукрових буряків, коренеплоди районованих сортів та гібридів.

Зміст заняття. Основним показником економічної ефективності бурякоцукрового виробництва є вихід білого кристалічного цукру на заводі, що визначається у відсотках до маси перероблених буряків. Він залежить від вмісту цукру в коренеплодах і втрати його при транспортуванні, зберіганні та переробці сировини. Втрати цукру при переробці буряків в основному пов'язані з технологічними якостями коренеплодів.

Технологічні якості коренеплодів цукрових буряків — це комплекс їх біологічних, фізичних і хімічних особливостей, що визначають проходження технологічних процесів на заводі і вихід кристалічного білого цукру.

Вирішальну роль у формуванні технологічних якостей коренеплодів цукрових буряків відіграють їх хімічний склад і фізи-ко-хімічні властивості.

Коренеплоди цукрових буряків з нормальними технологічними якостями характеризуються такими **фізичними властивостями:**

- 1) повна технічна стиглість;
- 2) нормальний тургор і свіжість, без ознак в'янення;
- 3) відсутність підмерзлих, загнивших і уражених хворобами коренеплодів;
- 4) відсутність цвітушних коренеплодів і легке різання на стружку;
- 5) задовільне очищення від землі, залишків гички та інших домішок;
- 6) мінімальна кількість пошкоджень коренеплодів.

Технологічні якості коренеплодів цукрових буряків визначаються не тільки цукристістю, а й тими властивостями, від яких залежить переробка їх на заводі. Залежно від умов вирощування і сортових особливостей буряків у коренеплодах можуть бути різні якісні і кількісні поєднання окремих компонентів сухої речовини, різні співвідношення між цукром і нецукрами та неоднаковий склад нецукрів. Надмірне нагромадження окремих розчинних і нерозчинних нецукрів по різному впливає на переробку буряків.

Варто зазначити, що показники високих технологічних якостей коренеплодів цукрових буряків не завжди співпадають із біологічними вимогами їх до умов вирощування, від яких, в свою чергу, залежать ці

показники. Наприклад, відбір на зниження вмісту в буряках шкідливого азоту знижує продуктивність насінників (утворюються дрібні плоди) і схожість насіння.

Хімічний склад коренеплодів. Середні показники хімічного складу коренеплодів цукрових буряків наведено на схемі (рис. 37).

Коренеплоди цукрових буряків складаються в основному з води і цукру. Сума води і цукру являє собою константну величину, яка становить близько 92-94% маси коренеплоду.

Цукор у коренеплодах буряків нагромаджується лише на фоні ростових процесів і певною мірою є функцією росту, оскільки залежить від збільшення «ємкості» запасальної тканини. При цьому співвідношення між цукром і нецукрами в сухій масі коренеплоду є якісним відображенням зв'язку між двома процесами — росту і цукронакопичення. Співвідношення 2, 3 і більше свідчать про оптимальне поєднання розміру коренеплоду і його цукристості, а також характеризує стан фізіологічної стиглості останнього. Співвідношення 2 і нижче свідчить про конкурентні взаємовідносини між урожайністю і цукристістю і є ознакою незавершеності ростових процесів наприкінці сезону.

Основну масу сухих речовин становить цукор. Вихід цукру на заводі залежить від вмісту і складу **нецукрів**. Зазвичай під час переробки буряків із 7,5 кг нецукрів (у 100 кг коренеплодів) у сік переходить близько 2,5 кг, а решта (5 кг) залишається у жомі. Майже половину м'якоті складають **пектинові речовини**. Розрізняють три групи пектинових речовин: **протопектин, пектин і пектинову кислоту**. Протопектин не розчиняється у воді і міститься в клітинних стінах. Пектин і пектинова кислота розчиняються у воді, пектинова кислота осаджується іонами кальцію. Пектинових речовин дуже багато в серединних пластинках у вигляді кальцієвих і магнієвих солей пектинової кислоти.

У коренеплодах молодих рослин цукрових буряків значна частина пектинових речовин знаходиться в розчинній формі. Протягом вегетації вміст розчинних пектинових речовин у рослинах постійно зменшується. У коренеплодах дозрілих рослин понад 90% пектинових речовин являють собою нерозчинні у холодній воді форми пектинового комплексу. Нерозчинні пектинові речовини зв'язують між собою стінки окремих клітин гідрофільними колоїдами, вони мають велике значення для формування пружної, щільної консистенції коренеплоду і утримання клітинними оболонками значної кількості води в зв'язаному стані. Це позитивно впливає на стійкість коренеплодів проти несприятливих умов зовнішнього середовища протягом вегетації і в процесі зберігання.

При обробці гарячою водою нерозчинні пектинові речовини поступово переходять у розчинну форму. Зазвичай у сокові, віджатому із м'язги свіжих буряків, міститься невелика кількість пектинових речовин і значно більше їх у дифузному сокові. Дифузний сік із нестиглих буряків значно насиченіший пектиновими речовинами. Ураження коренеплодів мікроорганізмами підвищує розчинність пектинових речовин. Вміст розчинних пектинових речовин у цукрових буряків небажаний, тому що вони, переходячи у сік, утруднюють його фільтрацію і знижують вихід цукру.



Хімічний склад коренеплодів цукрових буряків, % від сирової маси.

Вміст клітковини в буряках становить близько 1,2% маси коренеплоду, або 24% маси м'якоті. В цвітущих коренеплодах вміст клітковини значно підвищується, що погіршує якість коренеплодів. Більш за все клітковини у квітучих буряках знаходиться в головці і кінчику коренеплоду. Такі коренеплоди характеризуються поганим різанням, при цьому отримують грубу стружку, із якої цукор повільно переходить у розчин.

Із інших вуглеводів коренеплоди містять геміцелюлозу (1,1%), пентозани, головним із яких є арабан, незначну кількість крохмалю (0,006-0,1%). Із нерозчинних нецукрів 0,3% становлять нерозчинні *білки, сапоніни, зола* та інші речовини. *Сапоніни* — це маловивчені глюкозиди, які здатні утворювати піну. Буряковий сапонін розкладається при гідролізі на бурякову смоляну і глюкуронову кислоти. По мірі росту рослини концентрація сапоніну в сирій масі гички і коренеплоду збільшується. Вміст сапоніну в гичці і коренеплодах сортів цукрового напряму більший, ніж у сортів урожайного напряму. Зниження вмісту цукру в коренеплодах буряків за високих норм азоту під час удобрення супроводжує і зменшення кількості сапоніну. Фосфорні і калійні добрива не впливають на вміст сапоніну в коренеплодах. У роки з погодними умовами, сприятливими для високої цукристості, спостерігається і більш високий вміст сапоніну. Деякі вчені вважають, що процеси утворення сапоніну у цукрових буряків і утворення цукру взаємозв'язані.

Розчинні нецукри поділяють на *органічні і неорганічні* (зола). З органічних розчинних нецукрів велике значення мають *азотисті речовини* (1,1%). Вміст азотистих речовин враховують при хімічній оцінці цукрових буряків як сировини для переробки на заводі, оскільки значна частина їх переходить у сік.

Азот коренеплодів поділяють на *білковий, амідно-аміачний і шкідливий*. До шкідливих належать форми азоту, які переходять із стружки коренеплодів у дифузійний сік, не видаляються з нього у процесі дефекації-сатурації і переходять у патоку. В процесі виробництва цукру видаляються білковий і аміачний азот. Решта форм азоту, які визначаються за різницею між загальним азотом і сумою білкового та амідоаміачного азоту коренеплодів, є шкідливими. До них належать азот *амінокислот, бетаїну, пуринових основ і нітратів*. Близько 90% шкідливого азоту переходить у кормову патоку.

При збільшенні вологості ґрунту вміст загального і небілково-вого азоту в коренеплодах зменшується, якість коренеплодів підвищується. В посушливі періоди засвоєння рослинами азоту збільшується. Взагалі, в засушливі роки коренеплоди містять багато шкідливого азоту і вихід патоки набагато зростає. *Патока (меляса)* є розчином різних нецукрів, насиченого цукром (близько 50%).

Більше половини всіх безазотистих органічних нецукрів складають *органічні кислоти* (яблучна, щавелева, виноградна та ін.). При надмірному вмісті органічних кислот технологічні якості коренеплодів погіршуються, оскільки ці кислоти утворюють кальцієві солі, які погіршують згущування соку і кристалізацію цукру. Недостиглі коренеплоди, уражені хворобами, містять органічних кислот набагато більше, ніж не уражені.

Негативно впливає на технологічний процес переробки буряків збільшення вмісту інвертних цукрів, які ще називають ре-дукуючими речовинами. **Інвертний цукор є сумішшю двох вуглеводів типу моноцукрів — глюкози і фруктози.** Збільшення вмісту інвертного цукру сприяє забарвленню соків і цукру, утворенню нових шкідливих сполук (меланоїдинів) і підвищенню втрат цукру під час виробництва.

Підвищенню вмісту інвертного цукру сприяють погодні умови, які затримують дозрівання буряків, порушення технології вирощування і особливо ураження коренеплодів хворобами.

До групи мінеральних речовин належать К, №, Р, Са, М§, та інші зольні елементи. Зола буряків звичайно містить до 42% калію, 15% фосфору, по 13% натрію і кальцію. Порушення співвідношення між окремими мінеральними речовинами у коренеплодах і зменшення при цьому вмісту калію і натрію спричинює зниження натуральної лужності бурякового соку. Чим вища натуральна лужність бурякового соку, яка визначається в основному вмістом калію, тим краще і повніше видаляються при очистці соку кальцієві солі органічних кислот, що дуже важливо для технологічного процесу.

При зниженні натуральної лужності менше допустимої (менше 0,02%) сік стає кислим і в ньому легко розкладається цукор з утворенням нових шкідливих нецукрів.

Натуральна лужність залежить від хімічного складу дифузійного соку: чим більше в ньому шкідливого азоту і редукуючих речовин, тим нижча лужність. Коренеплоди характеризуються нерівномірним вмістом цукру і нецукрів. Якщо видалити поверхневий шар, то при переробці помітно поліпшується якість дифузійного і очищеного соків.

У поверхневому шарі коренеплоду цукру значно менше, ніж в основній його масі. Нецукрів, навпаки, найбільше в цій зоні. При видаленні лише цього шару можна зменшити перехід у дифузійний сік редукуючих речовин на 15%, загального азоту — на 8, № і К — на 10, Са — на 13%.

Технологічні якості цукрових буряків оцінюють двома способами:

1) *прямим*, коли якість цукрових буряків визначається при переробці зразків на лабораторній установці «цукровий завод на столі», з проведенням технологічного процесу ідентично заводській переробці або по доброякісності очищеного нормального соку;

2) *експрес-методом* — по цукристості буряків і вмісту в них груп або окремих нецукрів.

Завдання:

1. Ознайомитися із технологічними якостями коренеплодів цукрових буряків.

2. Вивчити хімічний склад коренеплодів цукрових буряків і замалювати відповідну схему.

Контрольні запитання

1. Якими показниками визначають технологічні якості коренеплодів цукрових буряків?

2. Які фізичні властивості характеризують коренеплоди з нормальними технологічними якостями?

3. Який вміст окремих груп речовин у коренеплодах цукрових буряків?

4. Що таке «шкідливий азот»?

5. Що таке інвертний цукор?

6. Охарактеризуйте способи оцінки технологічних якостей коренеплодів цукрових буряків.

7. Що таке сапоніни?

Лабораторна робота №2. Дослідження властивостей картоплі

Біологія картоплі

Картопля (лат. *Solanum tuberosum* L) — однорічна в культурі та багаторічна в дикому стані трав'яниста рослина родини пасльонових^[17] (лат. *Solanace* L.) роду Паслін (лат. *Solanum*), яка об'єднує до 150 диких і культурних бульбоплідних видів. Хоча картопля — багаторічна рослина, проте її саджають щорічно навесні, оскільки бульби, залишені на зиму у ґрунті, загинуть від морозів. Основними вихідними формами європейської культурної картоплі є автотетраплоїдні бульбоносні (4x=48) підвиди *ssp. tuberosum* L. і *ssp. andigena* Hawkes, які походять з Анд Південної Америки.

Використання генних ресурсів диких форм, особливо генів стійких до різних стресових факторів, дозволило змінити генний її потенціал відповідно до ґрунтово-кліматичних умов і цілей використання. В цьому тривалому процесі утворились існуючі культурні форми, які за врожайністю, розмірами і формою бульб, здатністю утворювати бульби при довгому світловому дні, довжиною столонів, стійкістю і якістю значно відрізняються від диких форм.^[18]

Морфологія

У культурі картоплю вирощують як однорічну багатостеблову рослину — щороку висаджують бульби, з яких протягом одного вегетаційного періоду одержують урожай нових стиглих бульб. Свіжозібрані молоді бульби цього ж літа не можуть бути використані для отримання другого урожаю — вони

перебувають у періоді спокою і, будучи висадженими, не проростають.^[19] Проте, молоді бульби деяких сортів картоплі можуть бути пробудженими до росту хімічними стимуляторами. Розмножується рослина вегетативно — бульбами, а також насінням. Вирощування з насіння застосовується переважно у селекційній практиці при створенні нових генотипів. Розмноження гетерозиготних рослин картоплі насінням веде до розщеплення генетично зафіксованих сортотипних властивостей.

Види, що належать до роду *Solatum tuberosum* L., утворюють поліплоїдний ряд з основною кількістю хромосом — $2n-12, 2n-24, 3n-36, 4n-48, 5n-60, 6n-72$.



Нижня частина рослини

Усі сорти картоплі тетраплоїдні ($4n-48$).

Коренева система

Коренева система у картоплі, яку вирощують з насіння, має спочатку стрижневу будову — у вигляді зародкового стрижневого кореня з бічними корінцями. Потім в основі стебельця, у його вузлах, які знаходяться у грунті, формується вторинна коренева система, яка разом із зародковою утворюють мичкувате коріння. При вирощуванні картоплі з бульб утворюється лише вторинна мичкувата коренева система.

Близько 70 % коріння картоплі розміщується на глибині до 30 см, а окремі корені досягають глибини 1,5 м.

Стебло



Саджанець з одним стеблом

Рослина має надземне трав'янисте стебло і підземні пагони-столони, які на кінцях потовщуються і утворюють бульби. Наземних стебел кілька, вони прямостоячі або висхідні, заввишки 30-150 см, у поперечному розрізі ребристі, 3-4-гранні, рідше округлі, опушені. У деяких сортів вздовж стеблових ребер є прямі або хвилясті, вузькі чи широкі крила. У пізньостиглих сортів стебла гілкуються в основному у нижній частині, скоростиглих — у середній. За забарвленням вони можуть бути зеленими, червоно-фіолетовими або червоно-коричневими. Причому антодіанова пігментація залежно від сорту може проявлятися тільки в основі стебла, вздовж більшої його частини або на всій довжині. Інколи спостерігається досить інтенсивна пігментація, при якій стебла стають майже чорними.

З однієї бульби виростає у середньому 4-8 стебел, з яких утворюється кущ. Кожне стебло картопляного куща виростає з вічка бульби. Збільшення кількості вічок у бульб картоплі може відбуватись лише при її рості у довжину.^[19] За виглядом і будовою кущі бувають прямостоячі, розлогі та напіврозлогі, мало- і багатостеблі, з рівними або ярусними стеблами.

Листки



Листки картоплі

У листових пазухах підземної частини стебел утворюються бічні пагони — столони завдовжки 5-20 см, іноді до 35-40 см. Ростуть вони у ґрунті більш-менш горизонтально, утворюють у вузлах корінці й здатні самостійно укорінюватися. На кінцях стolonів з невеликих спочатку потовщень розвиваються бульби.

Листки складні — переривчасто-непарнопірчасторозсічені. Складаються з центрального черешка (стрижня), кількох пар листків або часток, верхівкової непарної частки, між якими розташовані невеликі за розміром частинки і зовсім маленькі часточки. Частки бувають сидячими або розміщеними на коротких черешках. За формою вони округлі, овальні, видовжені, яйцеподібні, ромбічні, гострокінцеві чи овально-гострокінцеві, опушені. Частки, частинки і часточки можуть бути симетричними (рівновеликими) і несиметричними.

У деяких сортів верхня пара часток і верхівкова непарна частка зростаються основами, утворюючи трилопатову верхівку. Називають таке явище плющелистістю.

За кількістю частинок і часточок у листку розрізняють три ступеня його розсіченості: незначний — листок має лише одну пару частинок, а часточки відсутні; середній — листок має до двох пар частинок та одна-дві пари часточок; сильний — листок з двома-трьома парами частинок і багатьма часточками.

Квіти



Квіти картоплі

Квітки двостатеві, правильні, у верхівкових завійках; п'ятичленні: чашечка складається з п'яти гостро-зубчастих, зрослих в основі чашолистків, віночок — з п'яти зрослих пелюсток. У квітці розміщуються п'ять тичинок, пиляки яких на

коротких ніжках щільно складені у циліндричну або конусоподібну колонку, та маточка з верхньою зав'яззю із стовпчиком з приймочкою, який пронизує центральну внутрішню частину колонки і видається над пиляками або рівний з ними, а іноді нижчий за них.

Віночок зрослопелюстковий, білий, синій, синьо-фіолетовий, рожевий, червоно-фіолетовий. Пиляки оранжеві, жовті, жовто-зелені. Якщо у квітках утворюються оранжеві або жовті пиляки, пилок яких здатний до нормального запліднення, то при рясному цвітінні на рослинах розвивається багато плодів; у сортів, які мають квітки зі стерильними жовто-зеленими пиляками, плоди не утворюються.



Токсичні плоди (ягоди) картоплі

Квітки на рослинах зібрані у суцвіття — завійки, яких на одному квітконосі буває від 2 до 4.

Плід

Плід — багатонасінна двогніздова ягода. Вона округла або округло-овальна, жовто-зелена. Насіння дрібне, яйцеподібно сплюснуте, блідо-жовте або кремове. Маса 1000 насінин — 0,5-0,6 г.

Бульби картоплі

Бульби одночасно вмістилище запасних поживних речовин і вегетативний орган.

Бульба — вегетативний орган, який утворюється на кінці підземного стеблового пагону — столона. Підтвердити це можна закривши нижню частину стебла картоплі, що виростало над землею на 15-20 сантиметрів, шматком темного текстилю чи щільного світлонепроникного паперу, обережно прив'язавши папір чи текстиль під листками, закривши нижню половину стебла. Частина ізолятора весь час має лежати на землі і по мірі росту стебла весь час закривати його від світла. До осені на затіненій частині стебла утворюються надземні бульби.^[19]

Будова і хімічний склад бульби картоплі

Якщо розрізати бульба, можна неозброєним оком розрізнити кілька шарів, які з різних тканин. Молодий бульба покритий тонкої шкіркою, яку називають епідермисом. Принаймні дозрівання рослини накладне утворюється багатопланова покривна тканину – *>перидерма* (шкірка). Воно складається з кількох верств (від 9 до 17) омертвілих клітин, просякнутих жироподобним корковим речовиною – *>суберином*. Завдяки цьому шкірка надійно захищає бульба від засихання і проникнення мікроорганізмів. Але бульба - це вже живий організм. Він дихає, у ньому постійно протікають процеси обміну речовин. При подиху бульба поглинає кисень, а виділяє вуглекислий газ і воду. І тому в пробці бульби є особливі отвори» звані *>чечевички*. Через них здійснюються газообмін і випаровування води. Далі, під шкіркою, розташована особлива тканину - кора. Воно складається з щільно прилеглих одна в іншу клітин без великих міжклітинних порожнин. Кора заповнена основним поживним речовиною картопляного бульби – *крохмалем*.

Під корою розташований камбіальний шар чи, що інколи кажуть, *>камбіальное кільце*. У цьому шарі перебувають судинні пучки, якими під час зростання рослини живильні речовини з надземної частини рослини – стебла і листя – вступають у бульба. І, нарешті, внутрішню частину бульби становить так звана серцевина. Серцевина неоднорідна: розрізняють зовнішню і внутрішню серцевину. Зовнішня межує з камбіальним кільцем. З власного будовою ця тканину сходить з корою бульби. Внутрішня серцевина відрізняється меншою щільністю; у ній міститься менше крохмалю та інших сухих речовин і більше води.

З усього сказаного вище варто, що з промислової переробки важливо, щоб шкірочка бульб була можливо тонше, але досить опробковевшей, а внутрішня серцевина - мінімальної.

Дуже велика значення мають також форма й розміри бульб. Чим більший бульби, тим менше відходів виходить за її переробки й, передусім, при очищенні. Форма грає істотну роль при механічному очищенні бульб - бажана округла, шаровидная форма.

Важливими показниками якості бульб є й число вічок та глибина їх залягання. Клубни краще, що менше ними вічок і що менш глибоко вони залягають. Нормальним вважається наявність накладне трохи більше п'яти вічок. Колір шкірки практичного значення немає, оскільки він для підготовки картоплі видаляється.

Хімія бульби

І все-таки головним показником якості й художні цінності картоплі є його хімічний склад, т. е. у якому основних поживних речовин.

Щодо хімічного складу бульб коливається у досить межах і від низки чинників: сорти, ступеня зрілості, ґрунтових і кліматичних умов, кількості і забезпечення якості добрив тощо. буд. Так, зміст води вклубнях коштує від 64 до 86%, відповідно зміст сухих речовин одно 14-36%. Такі самі коливання простежуються відношенні окремих компонентів. Тому мені наведу середні і округлені дані - цілком достатньо судження про харчової цінності картоплі.

З сухих речовин бульби варто виокремити такі основні компоненти: 18,5% крохмалю, 0,8% цукру, 1,5% пентозанов і пектинових речовин, 1,0% клітковини, 2,0% азотистих речовин, 0,2% жиру і 1,0% золи (мінеральні солі). Крохмал, цукру, пентозани, пектинові речовини і клітковина ставляться лише до групи хімічних сполук - до вуглеводами.

Сахара картоплі представлені переважно глюкозою (виноградний цукор). Менше в картоплі сахарози (буряковий цукор) і зовсім небагато фруктози (плодовий цукор). Підвищений вміст цукрів вклубнях небажано. По-перше, вони погіршують смак картоплі, по-друге, при переробці ведуть до підвищення втрат, оскільки розчиняються у питній воді, і він, з'єднуючись з продуктами розпаду білків (з амінокислотами), утворюють темноокрашенні сполуки – меланоїдини.

Клетчатка – теж високомолекулярний вуглевод – утворює шкірочку картоплі.

Азотисті речовини картоплі складаються, передусім, з білків. На жаль, зміст білка в картоплі обмаль (приблизно 1,5%). Жира в картоплі міститься настільки малий, що він практично немає ніякого значення для характеристики харчової цінності бульб.

І, нарешті, про мінеральних солях, вірніше про попелі, оскільки за спалюванні картоплі все органічні речовини згоряють і лише мінеральні солі залишаються, створюючи золу. У попелі картоплі знайдено більш 20 мінеральних елементів. Деякі їх (наприклад, фосфор, калій, магній, залізо, кальцій та інших.) багато важать у процесі обміну речовин. Особливе фізіологічне значення мають такі елементи, як фосфор і калій. З іншого боку, в попелі картоплі знайдено близько 20 мікроелементів (мідь, марганець та інших.), менш 1 мг кожного їх у 100 р сухої речовини картоплі.

Ферменти (біологічні каталізатори, речовини білкової природи, регулюючі хід хімічних реакцій в рослинних і тварин продуктах) грають дуже значної ролі як і обміні речовин бульби, і у інших процесах, що відбуваються, наприклад, при зберіганні картоплі. Усі знають, що й розрізати бульба картоплі, він на зрізі швидко темніє. Цей процес відбувається під впливом ферменту тирозинази, що викликає окислювання амінокислоти тирозина киснем повітря й освітлює темноокрашенного сполуки.

Соланин – складне речовина, що складається з молекули цукру (глюкози) і фізіологічно дуже активної речовини – алкалоїдусоланоїдина. Досить з'їсти водночас 200 мг соланина (всього 0,2 р!), як настане отруєння. Проте зміст соланина в нормальних здорових клубнях вбирається у 2-10 мг м картоплі. Отже, щоб отруїтися картоплею, треба водночас з'їсти щонайменше 3,5-4 кг. Але слід враховувати, що його соланина різко збільшено у зелених частинах бульби, які виникають при неправильному зберіганні картоплі. Тож усі позеленілі частини бульб необхідно старанно видаляти до початку теплової обробки.

Природний полімер...

Отже, найголовнішим речовиною картоплі є крохмаль. Він просто складає близько 80% всього сухого речовини бульби і, природно, визначає харчову цінність картоплі, і навіть його властивості як сировини для технічної переробки. Крохмаль необхідний організму людини, як генератор. Він легко перетравлюється в шлунково-кишковому тракті людини, відрізняється порівняно високою калорійністю (близько чотирьох Ккал один р речовини). Під час згоряння в організмі 1 р крохмалю дає 16,75кДж енергії.

Зміст крохмалю в клубнях теж коливається у досить межах: від 8 до 29%, становить 18%. Крохмаль перебуває у клітинах кори і серцевини бульб як круглих чи овальних зерен. Зерна картопляного крохмалю найбільші (від 0,05 до 0,1 мм). Крохмаль в картоплі (як, втім, всюди) легко можна знайти й однією реакцією. Коли зріз бульби крапнути йодом, крохмаль відразу ж потрапляє забарвлюється в синій колір.

По хімічній природі крохмаль належить до класу вуглеводів. Його формула $(C_6M_{10}Pro_5)_n$. Це означає, кожна молекула крохмалю складається з n (число безсумнівно не визначено) груп $(C_6M_{10}Pro_5)_n$. Група $(C_6M_{10}Pro_5)_n$ – це глюкоза, позбавлена молекули води (M_2Pro). Отже, можна сказати, що молекула крохмалю складається з певної кількості з'єднаних між собою глюкозних залишків. З цього випливає, що крохмаль – природний полімер. Слово «полімер» створено з цих двох грецьких слів: *polli* – багато і *meros* – частка.

Встановлено, що крохмаль неоднорідне речовина, воно і двох компонентів: амілози і амілопектина. Вони різняться будовою молекули і тих, що амілопектин містить фосфор. Ці розбіжності визначають різні фізичні і хімічні властивості амілози і амілопектина. Амілоза легко розчиняється у воді й при нагріванні зі лугом повністю розпадається. Амілопектин у питній воді не розчинний, а утворює холодець, чи суспензію. У картопляному крохмалі міститься від 17 до 25% амілози і заважає від 75 до 83% амілопектина. Від співвідношення цих частин залежать фізичні властивості картопляного крохмалю.

Картопля як сировину для спирту

На спиртових заводах переробляють технічні сорти картоплі, задовольняють наступним **вимогам**:

- високакрахмалистость,
- висока врожайність,
- стійкість до захворювань,
- стійкість при зберіганні.

Опис технологічного процесу виробництва спирту

Система виробництва спирту з картоплі трохи відрізняється від зерновий, і тому отримані спирти відрізняються поорганолептике.

Виробництво спирту складається з з трьох основних етапів:

1. підготовчого – очищення сировини від домішок, приготування солоду чи культур цвілевих грибів;
2. основного –развариваниекрахмалистого сировини,осахаривание крохмалю,сбраживаниеосахаренной маси, перегонкабражки й одержання сирого спирту;
3. завершального – ректифікація.

Етиловий спирт з харчового сировини й деревини здійснюють за одному й інші принципу шляхом зброджування цукрів під впливом ферментів дріжджів. Відмінність лише у засобах гідролізу полісахаридів сировини досбраживаемих цукрів: крохмаль харчового сировини гидролизуют біохімічним шляхом з допомогою ферментів (>амилаз), а целюлозу деревини — хімічним способом, впливаючи її у мінеральними кислотами. А процес зброджуваннягексоз у тому другому випадках однаковий і то, можливо представлений наступній схемою:

*>гексози—фосфорние эфири—гексоз-фосфотриози—
фосфоглицериновая кислота—пировиноградная кислота—уксусний альдегид—
етиловий спирт.*

У основі виробництва етилового спирту з бульб картоплі лежать **два біохімічних процесу**:

> гідроліз (>осахаривание) крохмалю, що міститься в сировину, ісбраживание які виникають цукрів в спирт і вуглекислий газ,

> і тяжка фізична процес поділу рідин по точкам кипіння.

Виробництво спирту зкрахмалистого сировини складається з таких *основних технологічних процесів*:

1. підготовки сировини — мийки, очищення від сторонніх домішок;

2. теплової обробки (>разваривання) із жовтою водою за нормальної температури 120—150°C і тиску щонайменше 588кПа (батм) для руйнації клітинної структури та розчинення крохмалю;

3. охолодження розвареної маси;

4. осахаривання крохмалю під впливом амілолітичних ферментів — α - і β -амилаз іоліго-1,6-глюкозидази (>декстринази), які у солодовому молоці чи чистої культури цвілевих грибів, протягом 5—10 хв за нормальної температури 57—58°C;

5. зброджування мальтози ідекстринов (після перетворення намальтозу) в етиловий спирт і вуглекислий газ під впливом ферментів дріжджів щоб одержати зрілоїбражки, що містить 7—10% спирту;

6. виділення збражки шляхом її перегонки з пором у спеціальних колонках спирту-сирцю, що містить 88% про. етилового спирту і одержувані у процесі бродіння домішки;

7. повторної перегонки спирту-сирцю наректификационном апараті періодичного чи безперервного дії щоб одержатиректификованного спирту фортецею 96— 96,5% про.Спирт-ректифікат отримують також безпосередньо збражки на безупинно діючихбрагоректификационных апаратах, де з спирту-сирцю виділяють домішки.

Домішки є вторинними і побічними продуктами спиртового бродіння. Більшість із них надає шкідливий вплив на організм людини, і тому залишкове кількість і склад домішок впливають на якістьспирта-ректифіката і вироблених потім із нього лікоро-горілчаних виробів. Оскільки загальний змісті домішок вспирте-сирце 0,3—0,5% у складі ідентифіковано понад 50 відсотків сполук, які можна віднесено до однієї з чотирьох груп хімічних речовин:альдегидам ікетонам,ефірам, вищимспиртам (сивушні олії) і кислотам.

Очищення (ректифікація) спирту-сирцю від домішок є обов'язковою умовою подальшого використання спирту на приготування горілок і лікоро-горілчаних виробів.Ректифікація шляхом перегонки спирту-сирцю полягає в різних точках кипіння при нагріванні етилового спирту і забруднюючих його домішок. Залежно від рівня летючості ці домішки бувають головними, хвостовими і проміжними.

Головні домішки киплять за нормальної температури нижче від температури кипіння етилового спирту. Це альдегіди (оцтовий та інших.), ефіри (муравьиноетиловий, уксусноетиловий, уксусноетиловий та інших.), метиловий спирт. До хвостовим відносять домішки, киплячі за температури понад температури кипіння етилового спирту. Це переважно сивушні олії, т. е. вищі спирти — пропиловий, изо-пропиловий, бутиловий, изобутиловий, амиловий, изоамиловий та інших. До хвостовим домішкам ставляться також фурфурол, ацетали та інших речовини.

Проміжні домішки є найбільш трудноотделимую групу сполук. Залежно та умовами перегонки є підстави і головними, і хвостовими. У цю групу домішок входять изомаляноетиловий, изовалерианоетиловий, уксусноизоамиловий, изовалерианоизоамиловий ефіри.

У окремих випадках спирт-сирець перед ректифікацією попередньо піддають хімічній обробці для звільнення з домішок: розчином NaOH миляють складні ефіри і перетворюють в солі летючих кислот; розчином KMnO_4 окисляють альдегіди в непередельні сполуки.

Лабораторна робота 1.3. Соняшник – сировина для виробництва біодизеля та біогазу

Наявність біологічних видів пального в енергетичному балансі кожної країни стає все актуальнішим питанням у контексті енергетичної та екологічної безпеки. Тож сільське господарство відіграє важливу роль джерела постачання сировини не тільки для харчової промисловості, а й для енергетичної галузі. Зважаючи на великий аграрний потенціал України, можна частково забезпечити себе власними біоенергетичними ресурсами, що сприятиме зменшенню залежності від імпорту енергоносіїв та поліпшенню навколишнього середовища.

Краще розуміння ринку біопалива та перспектив його зростання потребують розглянути базові характеристики біодизеля і рослинних олій, враховуючи особливості технологічного процесу.

Біодизель — це тип палива із відновлюваних джерел. Його зазвичай виробляють із олійних культур, тваринних жирів, а також як альтернативу використовують олійні відходи від харчової промисловості.

Як сировину для виробництва біодизеля найчастіше використовують насіння ріпаку. Донедавна у сівозмінах сільськогосподарських культур ріпак посідав незначне місце — висівали його переважно на технічні потреби для легкої та харчової промисловості. На сьогодні вирощування цієї культури має пріоритетне значення насамперед для сільськогосподарських підприємств з огляду на високу рентабельність виробництва.



Лабораторна робота №5

Дослідження властивостей кам'яного вугілля

Кам'яне вугілля – осадова порода, яка є продуктом глибокого розкладання залишків рослин (деревовидних папоротей, хвощів і плаунів, а також перших голонасінних рослин). За хімічним складом – це суміш високомолекулярних поліциклічних ароматичних сполук з високою масовою часткою вуглецю, а також води і летких речовин з невеликими кількостями мінеральних домішок. При спалюванні вугілля отримують золу.

Кам'яне вугілля можна поділити на три види залежно від його основного компоненту – органічної речовини: гумоліт, сапропеліт, сапрогумоліт. Найчастіше зустрічається гумоліт, базовим матеріалом якого були останки вищих рослин.

ІСТОРІЯ

Практично неможливо встановити точну дату, але десятки тисяч років тому людина, вперше познайомившись із кам'яним вугіллям, почала постійно стикатися з ним. Так, археологи знайшли доісторичні розробки покладів вугілля. Відомо, що з кам'яним вугіллям люди були знайомі в період древньої культури, але факти про його використання відсутні. Пізніше, в Римі, робилися

спроби знайти шляхи його використання, але лише в часи Аристотеля з'явився опис деяких фізичних властивостей вугілля, а в 315 році до н.е. його учень описує вугілля як горючий матеріал і називає його «антраксом» (пізніше з'явилася назва «антрацит»). Застосування вугілля в середні віки як палива для жител заборонялося через кіптяву і поганий запах. Проте, потреба в паливі привела до необхідності його використання, про що свідчить перший документ про розробку кам'яного вугілля, випущений в Англії у 1239 році. У XIII столітті кам'яне вугілля почали застосовувати для цієї мети в Бельгії, а в XIV столітті – у Франції та Німеччині.

В результаті промислової революції XVIII століття була розроблена парова машина Уайта, яка дозволила розміщувати підприємства поблизу джерел сировини і ринків збуту, а не тільки по берегах великих водойм, що використовувалися як джерела енергії. У цей період кам'яне вугілля стало основним енергоносієм, необхідним для розвитку промисловості і транспорту.

ПОХОДЖЕННЯ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ

Наука про генезис твердих горючих копалин на підставі численних фактів (виявлення у вугільних пластах відбитків листя, кори, стовбурів дерев, спор і т. д., використання ізотопного методу аналізу) незаперечно довела й обґрунтувала теорію про їх органічне походження. Разом з тим складність природних процесів вуглеутворення і вплив на ці процеси таких факторів, як клімат, умови середовища відкладення, температура, тиск, час та ін., привели до виділення хімічних, мікробіологічних і геологічних аспектів теорії генезису. Досі немає єдиної думки про те, які компоненти органічних речовин є вихідним матеріалом при утворенні різного вугілля, немає єдиної схеми і його генетичних перетворень.

ВИДОБУТОК КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ

Спосіб видобутку вугілля залежить від глибини його залягання. Розробка ведеться відкритим способом, якщо глибина залягання вугільного пласта не перевищує 100 метрів. Часто буває так, що при все більшому заглибленні вугільного кар'єра далі вигідно вести розробку вугільного родовища підземним способом. Для добування вугілля з великих глибин використовуються шахти.

КАМ'ЯНЕ ВУГІЛЛЯ: ЗАСТОСУВАННЯ

Застосування кам'яного вугілля дуже різноманітне. Воно застосовується як побутове, енергетичне паливо, як сировина для металургійної та хімічної промисловості, а також для добування з нього рідкісних елементів. Вугільна, коксохімічна промисловість, галузі важкої промисловості здійснюють переробку кам'яного вугілля методом коксування.

Основні напрямки хімічної переробки

Екстракція

При обробці кам'яного вугілля розчинниками добуваються бітуми, кількість і склад яких залежать від хімічної природи як використаних розчинників, так і обробленого вугілля. Застосування розчинників, що киплять при температурі не вище 100 °С, дозволяє добувати компоненти вугільної речовини без зміни їх складу і твердих залишків, що має велике значення для вивчення хімічної структури вугілля.

Бітуми – це суміші смол, восків і жирів, які за складом поділяються на групи А, В і С. Виділення сумішей залежить від умов екстракції та хімічного складу розчинника.

Окислення

Окислення вугілля – складний фізико-хімічний процес, в результаті якого змінюються склад і властивості вихідної речовини. Волога, пористість, тріщинуватість, мінеральні домішки, зміна кліматичних умов підвищують окислюваність вугілля. Оскільки окислення вугілля – екзотермічний процес, вогнища місцевого перегріву приводять до виникнення пожежі. Окислення при підвищених температурах дозволяє отримати щавлеву, бензолкарбонову кислоту, а також водонерозчинні гумінові кислоти.

Газифікація

До процесів окисної переробки кам'яного вугілля відноситься газифікація, в результаті якої отримують необхідну сировину для виробництва синтетичного рідкого палива і ряду хімічних продуктів. Перспективність цього методу пояснюється і тим, що як вихідний матеріал для виробництва CO–H₂ можуть використовуватися практично будь-які органічні продукти. В основі цього процесу, що полягає у взаємодії вугілля з киснем, повітрям, збагаченим киснем, діоксидом вуглецю, водяною парою або сумішшю цих речовин, лежить реакція неповного окислення вихідного органічного продукту. Зміна співвідношення цих компонентів, умов процесу та застосування каталізаторів дозволяють отримувати суміші CO і H₂ різного складу (основні продукти), а також CO₂, CH₄ і C_nH_{2n}.

Коксування

При коксуванні 1 т вугілля утворюється 120 – 150 кг коксового газу, 10 – 11 кг сирого бензолу, 80 – 90 кг аміачної води та інші продукти, вихід яких залежить від типу вугілля, глибини його помелу, а також від параметрів процесу. Продукти, що виділяються при коксуванні вугілля, широко використовуються у виробництві пластмас, фарб, засобів захисту рослин, пластифікаторів і в'язучих

речовин, інгібіторів корозії металів, стабілізаторів, адсорбентів і вуглецевих матеріалів, в органічному синтезі для отримання гетероциклічних і ароматичних поліциклічних вуглеводнів, фенолів і основ.

Термічна переробка вугілля

Під термічною переробкою кам'яного вугілля (піролізом) розуміють процеси, що відбуваються при нагріванні вугілля за відсутності будь-яких реагентів. Під термічною переробкою розуміють часто і газифікацію вугілля, хоча при цьому використовуються і додаткові реагенти, найчастіше окислювачі, але іноді і водень або метан.

Термічна переробка твердих палив застосовується для отримання облагороджених вуглецевих твердих матеріалів, а також рідких і газоподібних продуктів. Як правило, термічну переробку кам'яного вугілля ведуть при відсутності каталізаторів. Відсутні також складні системи рециркуляції, що визначає достатню простоту апаратурного оформлення.

Гідрогенізація

На початку ХХ століття, коли відомі на той час нафтоносні родовища не могли задовольнити швидко зростаючі потреби промисловості і транспорту в рідкому паливі, велику увагу приділяли розвитку процесів переробки бурого і кам'яного вугілля, причому спочатку в промислових масштабах був реалізований метод деструктивної гідрогенізації. Саме гідрогенізаційним процесам приділялося найбільше уваги в різних країнах при розподілі коштів на наукові розробки. І це не випадковість, адже гідрогенізація дозволяє здійснювати пряме перетворення вихідного вугілля в синтетичну нафту з більш високим енергетичним ККД, ніж при його переробці в процесах, де як первинна стадія використовується газифікація.

На відміну від процесів газифікації та термічної переробки деструктивна гідрогенізація є процесом прямого зрідження кам'яного вугілля в синтетичне рідке паливо і сировину для хімічної промисловості. У процесах термічної переробки вугілля також отримують рідкі продукти, але їх утворюється значно менше, ніж в умовах гідрогенізації, і представлені вони важкими для переробки смолами.

Властивості Вугілля розрізняється за такими властивостями:

1. Щільність. Це одна з найважливіших характеристик, яка коливається в районі від 1,28 до 1,53 грам на кубічний сантиметр. При підвищенні значень щільності збільшується питома теплота згоряння кам'яного вугілля.
2. Зміст вуглецю. Цей показник знаходиться в межах від 75 до 97 відсотків. При більшому вмісті вуглецю в паливі залишається менше обсягу для сторонніх

домішок. Це дозволяє отримати максимальну кількість енергії при згорянні продукту.

3. Механічна міцність. Ця характеристика визначає здатність викопного переносити транспортування. Даний параметр знаходиться в межах від 40 кілограм на квадратний сантиметр (у бурого вугілля) до 300 (у антрацитів).

4. Вміст сірки. У вугіллі її може перебувати від 0,5 до 5,4 відсотка. При меншому значенні цієї величини застосовувати паливо безпечніше.

5. Вихід летких компонентів (2-45%).

6. Вологість. Паливо може містити від 4 до 15 відсотків вологи. Від даного показника безпосередньо залежить, чи ефективний при спалюванні вугілля кам'яне. Властивості більш вологого продукту в корені відрізняються від сухого. Таке вугілля кришиться і піддається швидкому вивітрюванню.

7. Зольність. Ця характеристика вказує на кількість негорючих сумішей, що містяться у викопному. При меншій зольності зростає питома теплоємність. Найнижчий відсоток вмісту негорючих сумішей мають антрациту. Він знаходиться в межах 2%. Для опалення прийнятна зольність в межах тридцяти відсотків. Найбільш високе значення даної характеристики - 45%.

8. Питома теплота згорання. Цей показник знаходиться в межах від 6500 до 8600 ккал / кг. Він характеризує ту кількість тепла, яке утворюється при згорянні одного кілограма палива.

Класифікація за розмірами .

При виборі вугілля важливо знати його розміри. Цей показник зашифрований у марці корисної копалини. Отже, вугілля буває: - «П» - плитний, який являє собою великі шматки понад 10 см. - «К» - великий, розміри якого становлять від 5 до 10 см. - «О» - горіх, він також досить великий, з розмірами фрагментів від 2,5 до 5 см. - «М» - невеликий, з невеликими шматками в 1,3-2,5 см. - «С» - насіннячко - дешева фракція для тривалого тління з розмірами в 0,6-1,3 см. - «Ш» - штиб, що представляє собою здебільшого вугільний пил, призначений для брикетування. - «Р» - рядовий, або бесстандартний, в якому можуть бути фракції різних розмірів.

Властивості бурого вугілля. Це найменш якісний кам'яне вугілля. Ціна у нього найнижча (близько ста доларів за тонну). Буре вугілля утворювався в стародавніх болотах шляхом пресування торфу на глибині близько 0,9 км. Це найбільш дешеве паливо, що містить велику кількість води (близько 40%). Крім того, буре вугілля має досить низьку теплоту горіння. У ньому знаходиться велика кількість (до 50%) летких газів. Якщо використовувати буре вугілля для топки печі, то він за своїми якісними характеристиками нагадає сирі дрова.

Продукт важко розгорається, сильно димить і залишає після себе велику кількість золи. Часто з цієї сировини готують брикети. Вони володіють непоганими експлуатаційними характеристиками. Їх ціна знаходиться в межах від восьми до десяти тисяч рублів за тонну.

Властивості кам'яного вугілля. Дане паливо більш якісне. Кам'яне вугілля - це гірська порода, що має чорний колір і матову, напівматову або блискучу поверхню. У цьому виді палива міститься всього п'ять-шість відсотків вологи, через що воно володіє високою теплою згорання. У порівнянні з дубовими, вільховими і березовими дровами кам'яне вугілля дає тепла в 3,5 рази більше. Мінусом такого виду палива є його велика зольність. Ціна на кам'яне вугілля влітку і восени знаходиться в межах від 3900 до 4600 рублів за тонну. Взимку вартість даного палива збільшується на двадцять-тридцять відсотків.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6.

1 Основні визначення характеристик ТГК. Показники технічного аналізу ТГК

Теми: Що вивчає дисципліна «Фізика і хімія горючих копалин». Загальні положення. Запаси горючих копалин в Україні та світі. Запаси вугілля в Україні по технологічним маркам. Колообіг вуглецю в природі. Гіпотези походження горючих копалин. Гіпотеза Г. Потоньє. Сапропеліти. Гуміти. Ліптобіоліти. Генетична класифікація горючих копалин Ю. А. Жемчужникова. Ступінь метаморфізму. Поклади горючих копалин. Вугільні родовища. Вугільні пласти. Методи видобутку вугілля. Вугільні родовища України і ближнього зарубіжжя. Нафта. Нафтові родовища. Природний газ. Резерви для збільшення видобутку нафти і газу в Україні. Характеристика ТГК за даними технічного аналізу: вологість, зольність, вихід летких речовин, вміст сірки. Правило адитивності. Технологічна інтерпретація показників технічного аналізу.

Лабораторні роботи: Визначення показників технічного аналізу вугілля— вологості, зольності, виходу летких речовин і вмісту леткої сірки.

1.1 Основні визначення характеристик ТГК

З усіх видів ТГК найважливішим за запасами і необхідністю є кам'яне вугілля. Воно займає значне, а іноді й основне місце в енергетиці багатьох країн, є сировиною для коксування, для якого видобувається до 30 % від його загальної кількості. Це вугілля носить назву коксівного.

Вугілля є сировиною двох технологічних ланцюгів: «вугілля – кокс – метал» та «вугілля – теплові електростанції – електроенергія».

Дамо визначення основних характеристик твердих горючих копалин. Це необхідно для правильного підходу до розрахунку того або іншого показника, що особливо важливо при перерахунку палива на різний стан.

Буре вугілля – вугілля низької стадії метаморфізму з показником відбиття вітриніту менше 0,6 % за умови, що вища теплота згорання (на вологий беззольний стан вугілля) складає менше 24 МДж/кг.

Кам'яне вугілля – вугілля середньої стадії метаморфізму з показником відбиття вітриніту від 0,4 до 2,4 % за умови, що вища теплота згорання (на вологий беззольний стан вугілля) дорівнює або вище 24 МДж/кг, а вихід летких речовин (на сухий беззольний стан) складає 9 % і вище.

Антрацит – вугілля високої стадії метаморфізму з показником відбиття вітриніту 2,4 % і вище за умови, що вихід летких речовин (на сухий беззольний стан) не більше 9 %.

Стадія метаморфізму вугілля – ступінь зміни складу і властивостей вугілля, що досягнута при вуглеутворенні і визначає його положення в генетичному ряду: буре вугілля – кам'яне вугілля – антрацит.

Марка вугілля – умовне позначення різновиду вугілля, близького по генетичних ознаках і основних енергетичних і технологічних характеристиках.

Аналітична проба вугілля – проба вугілля, яка отримана в результаті обробки об'єднаної або лабораторної проби до крупності зерен менше 0,2 мм або крупності, передбаченої спеціальними методами аналізу, і призначена для проведення аналізу. Аналітична проба вугілля позначається верхнім індексом *a*.

Робочий стан вугілля – стан вугілля із загальною вологою і зольністю, з якими вугілля видобувається, відвантажується або використовується. Цей стан вугілля позначається верхнім індексом *r* (від англ. received – робочий).

Повітряно-сухий стан вугілля – стан вугілля, який характеризується встановленням рівноваги між вологістю вугілля і вологістю навколишньої атмосфери.

Сухий стан вугілля – стан вугілля без загальної вологи (окрім гідратної). Сухий стан вугілля позначається верхнім індексом *d* (від англ. dry – сухий).

Гідратна волога вугілля (конституційна) – волога, яка хімічно зв'язана з мінеральною масою вугілля і не вилучається при висушуванні в умовах, встановлених для визначення загальної вологості.

Сухий беззольний стан вугілля – умовний стан вугілля без загальної вологи і зольності. Цей стан також називають *горючою масою* вугілля. Позначається сухий беззольний стан вугілля верхнім індексом *daf* (від англ. dry ash-free – беззольний сухий).

Органічна маса вугілля – умовна маса вугілля без загальної вологи і мінеральної маси. Позначається цей стан вугілля верхнім індексом *o*.

1.2 Показники технічного аналізу вугілля

1.2.1 Вологість вугілля

Вологість вугілля складається з суми двох видів вологи – зовнішньої та внутрішньої (гігроскопічної):

$$W_{\text{заг}} = W_{\text{зовн}} + W_{\text{гігр}} \quad (1.1)$$

Вологість позначається літерою *W* (від англ. water – вода).

Зовнішня волога вугілля – волога, якої позбавляється вугілля при доведенні його до повітряно-сухого стану.

Гігроскопічна волога вугілля – волога вугілля, яке знаходиться в рівноважному стані з атмосферою, температура і відносна вологість якої встановлені в стандарті. Гігроскопічну вологу прирівнюють до вологи вугілля, яке знаходиться в повітряно-сухому стані. Вологість вугілля, доведеного до повітряно-сухого стану, пов'язана з його органічною масою і залежить від капілярності, пористості та відносної вологості оточуючого середовища.

Вологість вугілля є важливим технологічним показником. Волога в вугіллі є баластом: вона погіршує його якість, ускладнює транспортування і переробку. Підвищена вологість зменшує густину насипної маси вугілля, що призводить до зменшення продуктивності коксових печей, збільшення періоду

коксування та витрат газу на опалення. Для виробництва коксу використовують вугілля з вологістю менше 10 %.

1.2.2 Зольність вугілля

Зольність вугілля – маса золи, яка визначається у встановлених стандартом умовах і віднесена до одиниці маси вугілля.

Зола вугілля – неорганічний залишок після повного згорання вугілля.

В твердих горючих копалинах міститься не зола, а мінеральні домішки, при хімічних перетвореннях яких в процесі згорання утворюється твердий залишок – зола.

Зольність позначається літерою А (від англ. ash – зольність).

Мінеральні домішки в вугіллі можна поділити на 3 групи:

Перша група являє собою мінеральні домішки, які містилися в рослинах, що були початковим матеріалом при утворенні вугілля (складають 1-2 %). До другої групи відносяться мінеральні домішки, які потрапили в вугільну масу в процесі вуглеутворення. Перша та друга групи складають внутрішню зольність вугілля (1-7 %). Ці мінеральні домішки дрібно вкраплені в органічну масу вугілля і є складновилучаємими. До третьої групи входять мінеральні домішки, які потрапили в вугілля при його видобутку. Вони утворюють так звану зовнішню зольність вугілля.

Зольність вугілля має велике значення як показник якості. По-перше, вона є баластом і призводить до значних транспортних витрат при перевезенні. По-друге, висока зольність вугілля погіршує властивості коксу. У свою чергу, збільшення зольності коксу викликає зниження продуктивності доменних печей і підвищенню витрати коксу і флюсів.

1.2.3 Вихід летких речовин з вугілля

Вихід летких речовин з вугілля – маса летких речовин одиниці маси вугілля, яка визначається у встановлених стандартом умовах.

Позначається літерою V (від англ. volatile – леткий).

Вихід летких речовин з вугілля визначається при нагріванні без доступу повітря і тому характеризує термічну стійкість вугілля. Він пов'язаний з особливостями хімічної будови органічної маси вугілля, що дозволяє поділяти вугілля на марки за допомогою цього показника.

Вихід летких речовин обов'язково треба враховувати при складанні вугільної шихти, так як від нього залежить вихід коксу і коксового газу, усадка напівкоксу і коксу.

1.2.4 Сірчистість вугілля

Загальна сірка – загальний вміст різних видів сірки в органічній та мінеральній частині вугілля.

Вміст сірки в вугіллі позначається літерою S (від англ. sulfur – сірка).

Загальна сірка вугілля дорівнює:

$$S_{\text{заг}} = S_{\text{орг}} + S_{\text{пір}} + S_{\text{сульфатна}} + S_{\text{елем}} . \quad (1.2)$$

Загальну сірку також поділяють на горючу і негорючу:

$$S_{\text{заг}} = S_{\text{гор}} + S_{\text{негор}} . \quad (1.3)$$

Сірка в вугіллі є найбільш шкідливою домішкою. Основна кількість сірки (до 80 %) переходить в кокс. Збільшення сірки в коксі викликає підвищену витрату флюсів, що, у свою чергу, веде до збільшення витрати коксу і зменшення продуктивності доменних печей. Крім цього, сірка переходить в метал, утворюючи сульфід заліза у вигляді розкиданих включень, які додають металу червоноламкість – властивість руйнуватися при обробці в нагрітому стані.

Вміст загальної сірки в вугіллі можна розрахувати за емпіричним рівнянням:

$$S_{\text{заг}} = 0,65 \cdot S_{\text{пір}} + 0,69 \cdot S_{\text{орг}} . \quad (1.4)$$

1.3 Розрахунок показників технічного аналізу для вугільної шихти

Показники технічного аналізу вугілля є адитивними.

Адитивність – це властивість величин, яка полягає в тому, що значення величини, яка відповідає цілому об'єкту, дорівнює сумі значень величин, що відповідають його часткам. Наприклад, сумарна фізична властивість суміші дорівнює сумі добутків молярних часток компонентів у суміші на властивості цих компонентів.

Рівняння для розрахунку показників технічного аналізу, за правилом адитивності, має вигляд:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \cdot d_i, \quad (1.5)$$

де P_i – значення показника технічного аналізу i -того компонента в суміші, %;
 d_i – частка i -того компонента в суміші.

Приклад

Розрахувати технічний аналіз вугільної шихти, склад якої Г – 35 %; Ж – 30 %; К – 25 %; ПС – 10 %. Показники технічного аналізу технологічних марок вугілля складають:

W^r , %: Г – 8,5; Ж – 9,5; К – 8,9; ПС – 7,5.

A^d , %: Г – 6,8; Ж – 7,0; К – 9,2; ПС – 8,1.

V^{daf} , %: Г – 36,1; Ж – 32,9; К – 23,4; ПС – 19,3.

S_t^d , %: Г – 1,4; Ж – 1,55; К – 1,13; ПС – 0,63.

Рішення

Визначимо показники технічного аналізу вугільної шихти за правилом адитивності:

$$W_{\text{ш}}^r = (8,5 \cdot 35 + 9,5 \cdot 30 + 8,9 \cdot 25 + 7,5 \cdot 10) \cdot 0,01 = 8,8\% .$$

$$A_{\text{ш}}^d = (6,8 \cdot 35 + 7,0 \cdot 30 + 9,2 \cdot 25 + 8,1 \cdot 10) \cdot 0,01 = 7,6\% .$$

$$V_{\text{ш}}^{daf} = (36,1 \cdot 35 + 32,9 \cdot 30 + 23,4 \cdot 25 + 19,3 \cdot 10) \cdot 0,01 = 30,3\% .$$

$$S_{\text{тш}}^d = (1,4 \cdot 35 + 1,55 \cdot 30 + 1,13 \cdot 25 + 0,63 \cdot 10) \cdot 0,01 = 1,3\% .$$

Слід відзначити, що при визначенні зольності вугілля мінеральні компоненти піддаються різним перетворенням, тому для розрахунку дійсної кількості мінеральних речовин у вугіллі використовують рівняння:

$$A_m = A + 5/8 \cdot S_{\text{п}} + (\text{SO}_3)_B - (\text{SO}_3)_{\text{А}} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2, \quad (1.6)$$

де A_m – дійсний вміст мінеральної частини у вугіллі, %;

A – зольність вугілля, %;

$S_{\text{п}}$ – вміст піритної сірки у вугіллі, %;

$(\text{SO}_3)_B$ – вміст SO_3 у сульфатах вугілля, %;

$(\text{SO}_3)_{\text{А}}$ – вміст SO_3 у сульфатах золи, %;

H_2O – гідратна волога мінеральних речовин, %;

CO_2 – вміст двоокису вуглецю в карбонатах, %.

ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ

Варіант 1.

1) Теорії походження твердих горючих копалин.

2) Вихід летких речовин з ТГК. Методи визначення виходу летких речовин з ТГК.

3) Визначити зольність вугільної шихти (A_{sh}^d), якщо її склад Г – 34 %, Ж – 22 %, К – 30 %, ПС – 10 %, П – 4 %, а зольність окремих марок вугілля складає: Г – 7,9%, Ж – 7,4 %, К – 8,4 %, ПС – 8,2 %, П – 6,9 %.

Варіант 2.

1) Видобуток вугілля. Описати основні типи та дати характеристику вугільних пластів.

2) Зольність як показник якості вугілля. Методи визначення зольності ТГК.

3) Визначити робочу вологість вугільної шихти (W_{sh}^r), якщо її склад Г – 35 %, Ж – 25 %, К – 30 %, ПС – 10 %, а робоча вологість окремих марок вугілля складає: Г – 7,5 %, Ж – 8,2 %, К – 8,7 %, ПС – 6,9 %.

Варіант 3.

1) Запаси горючих копалин в Україні та світі. Вугільні родовища України. Характеристика основних вугільних басейнів світу.

2) Вологість твердих горючих копалин. Методи її визначення.

3) Визначити вміст сірки в вугільній шихти (S_t^d), якщо її склад ДГ – 7 %, Г – 33%, Ж – 20 %, К – 28 %, ПС – 12 %, а вміст сірки в окремих марках вугілля складає: ДГ – 1,04 %, Г – 1,27 %, Ж – 2,25 %, К – 1,47 %, ПС – 0,74 %.

Варіант 4.

1) Сірчистість вугілля. Види сірки вугілля. Методи визначення сірчистості вугілля.

2) Видобування нафти і її використання.

3) Визначити вихід летких речовин суміші вугілля (V_c^{daf}), якщо її склад Д – 18%, ДГ – 25 %, Г – 24 %, К – 10 %, ПС – 10 %, П – 13 %, а вихід летких речовин з окремих марок вугілля складає: Д – 45,7 %, ДГ – 40,8 %, Г – 35,4 %, К – 24,2 %, ПС – 17,6 %, П – 13,8 %.

Варіант 5.

1) Видобування природного газу і його використання.

2) Характеристика вугілля за даними технічного аналізу. Методи визначення показників технічного аналізу.

3) Визначити зольність вугільної шихти (A_{sh}^d), якщо її склад Г – 30 %, Ж – 25 %, К – 30 %, ПС – 10 %, П – 5 %, а зольність окремих марок вугілля складає: Г – 8,1 %, Ж – 7,7 %, К – 8,9 %, ПС – 6,6 %, П – 7,0 %.

Варіант 6.

1) Наведіть теорії походження ТГК. Що таке біоліти?

2) Технологічна інтерпретація показників технічного аналізу.

3) Визначити вологість (W^r) вугільної шихти, якщо її склад Г – 40 %, Ж – 25 %, К – 15 %, КС – 15 %, ПС – 5 %, а вологість окремих марок складає: Г – 8,2 %, Ж – 9,0 %, К – 8,5 %, КС – 8,0 %, ПС – 7,5 %.

Варіант 7.

1) Що вивчає дисципліна «Фізика і хімія горючих копалин»? Описати два основні технологічні ланцюги, в яких сировиною є вугілля.

2) Методи визначення показників технічного аналізу.

3) Визначити вміст загальної сірки (S_t^d) в вугільній шихти, якщо її склад Г – 40%, Ж – 25 %, К – 15 %, КС – 15 %, ПС – 5 %, а вміст сірки в окремих марках складає: Г – 1,45 %, Ж – 2,32 %, К – 0,35 %, КС – 0,54 %, ПС – 1,62 %.

Варіант 8.

1) Наведіть схему класифікації горючих копалин Г. Потоньє. Дати характеристику сапропелітам, гумітам і ліптобіолітам.

2) Види горючих копалини. Наведіть структуру запасів горючих копалин в Україні.

3) Визначити вихід летких речовин (V^{daf}) вугільної шихти, якщо її склад Г – 40%, Ж – 25 %, К – 15 %, КС – 15 %, ПС – 5 %, а вихід летких речовин окремих марок складає: Г – 36,17 %, Ж – 32,26 %, К – 23,52 %, КС – 20,35 %, ПС – 18,76%.

Варіант 9.

1) Метаморфізм (вуглефікація) твердих горючих копалин. Фізико-хімічні процеси перетворення ТГК в процесі метаморфізму.

2) Що таке каустобіоліти? На які групи вони поділяються?

3) Розрахувати зольність вугільної шихти (A^d), склад якої Г – 35 %; Ж – 30 %; К – 25 %; ПС – 10 %. Показники зольності технологічних марок вугілля складають, %: Г – 6,8; Ж – 7,0; К – 9,2; ПС – 8,1.

Варіант 10.

1) Генетична класифікація горючих копалин за Ю. А. Жемчужниковим.

2) Якими чинниками визначається якість горючих копалин?

3) Визначити зольність (A^d) вугільної шихти, якщо її склад Г – 40 %, Ж – 25 %, К – 15 %, КС – 15 %, ПС – 5 %, а зольність окремих марок складає: Г – 7,87 %, Ж – 7,35 %, К – 8,41 %, КС – 8,15 %, ПС – 6,85 %.

Лабораторна робота №7

Елементний склад, петрографічний аналіз, фізичні властивості і класифікація ТГК

Теми: Елементний склад різних видів твердих горючих копалин. Визначення вмісту вуглецю, водню, кисню, азоту і органічної сірки в ТГК. Теплота згорання ТГК. Калориметрична бомба. Вища і нижча теплоти згорання. Петрографічний аналіз ТГК. Макроскопічний і мікроскопічний опис. Макроінгредієнти і мікрокомпоненти (мацерали) вугілля. Фізичні властивості ТГК: уявна і дійсна густина, пористість, насипна густина, фізико-механічні властивості, теплофізичні і електромагнітні властивості. Класифікація ТГК. Міжнародна класифікація і класифікація України.

Лабораторні роботи: визначення спікливої здатності вугілля за методом Рога.

2.1 Елементний склад ТГК. Перерахунок палива на різний стан

Тверді горючі копалини різної природи і ступеня вуглефікації значно відрізняються між собою за елементним складом. В таблиці 2.1 наведений елементний склад різних видів ТГК.

Таблиця 2.1 – Елементний склад різних видів ТГК

Вид ТГК	Елементний склад, %
----------------	----------------------------

	C	H ₂	N ₂	S	O ₂
Торф	53-62	5,7-6,5	0,6-4,0	0,1-0,4	29-40
Буре вугілля: - землисте	63-72	5,4-6,6	0,6-0,8	1,2-1,5	18-29
	73-80	4,5-5,3	1,3-1,9	0,8-1,4	11-22
Кам'яне вугілля Донбасу:					
Довгополум'яне	76-86	5,0-6,0	1,8	1,0-2,5	10-17
Газове	79-89	4,5-5,5	1,7	1,0-2,5	7-16
	84-90	4,0-5,4	1,6	1,0-3,0	5-10
Жирне	87-92	4,0-5,2	1,5	1,0-3,0	3-8
Коксове	89-94	3,8-4,9	1,4	1,0-2,5	2-5
Піснувате спікливе	90-95	3,4-4,4	1,2	1,0-2,5	1,6-4,5
Пісне	91-96	1,3-3,0	0,1-1,3	1,0-1,5	1-2
Антрацит					

Зі зростанням ступеня вуглефікації (метаморфізму) вміст вуглецю в ТГК збільшується, а кисню і водню – зменшується.

Приклад

В таблиці 2.2 наведена характеристика твердих горючих копалин за елементним складом. Визначити, за допомогою таблиці 2.1, види ТГК.

Таблиця 2.2 – Характеристика ТГК

№	Елементний склад, %

з/п	C°	H°	N°	(O + S)°
1	70,9	4,9	0,9	23,3
2	78,8	5,3	1,8	14,1
3	93,3	2,8	1,4	2,5

Відповіді: 1) буре вугілля; 2) довгополум'яне; 3) антрацит.

Часто для зіставлення різних видів органічного палива і його сумарного підрахунку застосовується поняття *умовного палива*.

В якості одиниці умовного палива (у. п.) береться 1 кг палива, що має нижчу теплоту згорання (Q_n^r) 29,3 МДж. Співвідношення між умовним і натуральним паливом наступне:

$$B_y = \frac{Q_n^r}{29,3} \cdot B_n = E \cdot B_n, \quad (2.1)$$

де B_y – маса еквівалентної кількості умовного палива, кг;

B_n – маса натурального палива, кг (для твердого і рідкого палива) і m^3 (для газоподібного);

Q_n^r – нижча теплота згорання натурального палива, МДж/кг або МДж/ m^3 ;

$E = \frac{Q_n^r}{29,3}$ – калорійний еквівалент. Для нафти $E = 1,4$, природного газу –

1,2, коксу – 0,93, торфу – 0,4.

Приклад

Розрахувати кількість умовного палива, якщо маса натурального палива складає 500 т, а його нижча теплота згорання дорівнює 32,3 МДж.

Рішення

Кількість умовного палива визначимо за формулою (2.1):

$$B_y = \frac{Q_n^r}{29,3} \cdot B_n = E \cdot B_n.$$

Тоді

$$B_y = \frac{32,3}{29,3} \cdot 500 = 551,2 \text{ т.}$$

Для ефективної переробки палива необхідно знати його склад в перерахунку на різний стан. Тверде паливо складається з органічної маси, мінеральних речовин і вологи:

$$C^r + H^r + O^r + N^r + S^r + A^r + W^r = 100 \%, \quad (2.2)$$

де C^r, H^r, O^r, N^r, S^r – вміст елементів в паливі на робочу масу, %;

W^r – вміст робочої вологи в паливі, %;

A^r – зольність палива на робочу масу, %.

Схема співвідношення стану палива і його складових зображена у вигляді таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Стан палива

	Складові палива							
	C	H	N	O	S	A	W	
стан палива	Органічне (o)*							
	Сухе беззольне (daf)							
	Сухе (d)							
	Робоче (r)							

* – враховуючи вміст органічної сірки

В таблиці 2.4 наведені формули для перерахунку палива з одного стану в інший.

Таблиця 2.4 – Співвідношення для перерахунку палива

Стан палива	Коефіцієнти для перерахунку палива на масу:				
	Робочу (r)	Аналітичну (a)	Суху (d)	Суху беззолну (daf)	Органічну (o)
Робочий (r)	1	$\frac{100 - W^a}{100 - W^r}$	$\frac{100}{100 - W^r}$	$\frac{100}{100 - W^r - A^r}$	$\frac{100}{100 - W^r - A^r - S_{II}^r}$
Аналітичний (a)	$\frac{100 - W^r}{100 - W^a}$	1	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - W^a - A^a}$	$\frac{100}{100 - W^a - A^a - S_{II}^a}$
Сухий (d)	$\frac{100 - W^r}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^d}$	$\frac{100}{100 - A^d - S_{II}^d}$
Сухий беззолний (daf)	$\frac{100 - W^r - A^r}{100}$	$\frac{100 - W^a - A^a}{100}$	$\frac{100 - A^d}{100}$	1	$\frac{100}{100 - S_{II}^{daf}}$
Органічний (o)	$\frac{100 - W^r - A^r - S_{II}^r}{100}$	$\frac{100 - W^a - A^a - S_{II}^a}{100}$	$\frac{100 - A^d - S_{II}^d}{100}$	$\frac{100 - S_{II}^d}{100}$	1

Приклад

Перерахувати показники елементного та технічного аналізу енергетичного палива з робочого стану в аналітичний, сухий та сухий беззольний стан, якщо $W^a = 1,0 \%$, $W^r = 8,5 \%$, $A^r = 11,0 \%$, $S^r = 0,5 \%$, $C^r = 66,0\%$, $H^r = 4,7 \%$, $N^r = 1,8 \%$, $O^r = 7,5 \%$.

Рішення

1) Перерахуємо показники з робочого стану в аналітичний.

Для цього визначаємо коефіцієнт для перерахунку за відношенням (див. таблиці 2.4):

$$k_1 = \frac{100 - W^a}{100 - W^r};$$

$$k_1 = \frac{100 - 1}{100 - 8,5} = 1,082.$$

Отже показники елементного та технічного аналізу палива на аналітичний стан будуть дорівнювати:

$$C^a = C^r \cdot k_1 = 66 \cdot 1,082 = 71,41 \%;$$

$$S^a = S^r \cdot k_1 = 0,5 \cdot 1,082 = 0,54 \%;$$

$$H^a = H^r \cdot k_1 = 4,7 \cdot 1,082 = 5,08 \%;$$

$$N^a = N^r \cdot k_1 = 1,8 \cdot 1,082 = 1,95 \%;$$

$$O^a = O^r \cdot k_1 = 7,5 \cdot 1,082 = 8,12 \%;$$

$$A^a = A^r \cdot k_1 = 11 \cdot 1,082 = 11,9 \%;$$

$$C^a + S^a + H^a + N^a + O^a + A^a + W^a = 100 \%;$$

2) Перерахуємо показники з робочого стану в сухий.

Визначимо коефіцієнт для перерахунку за відношенням:

$$k_2 = \frac{100}{100 - W^r};$$

$$k_2 = \frac{100}{100 - 8,5} = 1,093.$$

Тоді на сухий стан показники елементного та технічного аналізу палива будуть складати:

$$C^d = C^r \cdot k_2 = 66 \cdot 1,093 = 72,14 \%;$$

$$S^d = S^r \cdot k_2 = 0,5 \cdot 1,093 = 0,55 \%;$$

$$H^d = H^r \cdot k_2 = 4,7 \cdot 1,093 = 5,14 \ %;$$

$$N^d = N^r \cdot k_2 = 1,8 \cdot 1,093 = 1,97 \ %;$$

$$O^d = O^r \cdot k_2 = 7,5 \cdot 1,093 = 8,2 \ %;$$

$$A^d = A^r \cdot k_2 = 11 \cdot 1,093 = 12,0 \ %.$$

$$C^d + S^d + H^d + N^d + O^d + A^d = 100 \ %.$$

3) Перерахуємо показники з робочого стану в сухий беззольний.

Визначимо коефіцієнт для перерахунку за відношенням:

$$k_3 = \frac{100}{100 - W^r - A^r};$$

$$k_3 = \frac{100}{100 - (8,5 + 11)} = 1,242.$$

Тоді на сухий беззольний стан показники елементного та технічного аналізу палива будуть дорівнювати:

$$C^{daf} = C^r \cdot k_3 = 66 \cdot 1,242 = 81,97 \ %;$$

$$S^{daf} = S^r \cdot k_3 = 0,5 \cdot 1,242 = 0,62 \ %;$$

$$H^{daf} = H^r \cdot k_3 = 4,7 \cdot 1,242 = 5,84 \ %;$$

$$N^{daf} = N^r \cdot k_3 = 1,8 \cdot 1,242 = 2,24 \ %;$$

$$O^{daf} = O^r \cdot k_3 = 7,5 \cdot 1,242 = 9,32 \ %.$$

$$C^{daf} + S^{daf} + H^{daf} + N^{daf} + O^{daf} = 100 \ %.$$

Приклад

Розрахувати кількість горючої частини в горючих копалинах, якщо $A^a = 7,4 \ %$, $W^a = 1,7 \ %$, $W^r = 7,0 \ %$, $N^r = 1,6 \ %$.

Рішення

Кількість горючої частини складе:

$$Q_f = 100 - (W_{\text{заг}} + A^a + N^r).$$

Розрахуємо загальну вологість горючих копалин:

$$W_{\text{заг}} = W^r + W^a \cdot \frac{100 - W^r}{100} = 7 + 1,7 \cdot \frac{100 - 7}{100} = 8,58 \ %.$$

Тоді

$$Q_f = 100 - (8,58 + 7,4 + 1,6) = 100 - 17,58 = 82,42 \ %.$$

Приклад

Пісне рядове вугілля має наступний елементний склад (у % на горючу масу): $C^{daf} = 88,4$; $H^{daf} = 3,3$; $N^{daf} = 1,6$; $S_n^{daf} = 3,0$; $S_{opr}^{daf} = 0,9$; $O^{daf} = 2,8$. Зольність вугілля $A^d = 18,9$ %. Розрахувати елементний склад пісного вугілля на суху і органічну маси.

Рішення

1) Перерахуємо елементний склад на суху масу.

Для цього визначимо коефіцієнт для перерахунку за відношенням (див. таблиці 2.4):

$$k_1 = \frac{100 - A^d}{100};$$

$$k_1 = \frac{100 - 18,9}{100} = 0,811.$$

Отже, показники елементного аналізу на сухий стан будуть дорівнювати:

$$C^d = C^{daf} \cdot k_1 = 88,4 \cdot 0,811 = 71,69 \%;$$

$$H^d = H^{daf} \cdot k_1 = 3,3 \cdot 0,811 = 2,68 \%;$$

$$N^d = N^{daf} \cdot k_1 = 1,6 \cdot 0,811 = 1,3 \ %;$$

$$S_n^d = S_n^{daf} \cdot k_1 = 3,0 \cdot 0,811 = 2,43 \ %;$$

$$S_{opr}^d = S_{opr}^{daf} \cdot k_1 = 0,9 \cdot 0,811 = 0,73 \ %;$$

$$O^d = O^{daf} \cdot k_1 = 2,8 \cdot 0,811 = 2,27 \ %.$$

$$C^d + H^d + N^d + S_n^d + S_{opr}^d + O^d + A^d = 100 \ %.$$

2) Перерахуємо елементний склад на органічну масу.

Визначимо коефіцієнт для перерахунку за відношенням:

$$k_2 = \frac{100}{100 - S_n^{daf}};$$

$$k_2 = \frac{100}{100 - 3,0} = 1,031.$$

Тоді показники елементного аналізу на органічну масу будуть складати:

$$C^o = C^{daf} \cdot k_2 = 88,4 \cdot 1,031 = 91,13 \ %;$$

$$H^o = H^{daf} \cdot k_2 = 3,3 \cdot 1,031 = 3,4 \ %;$$

$$N^o = N^{daf} \cdot k_2 = 1,6 \cdot 1,031 = 1,65 \ %;$$

$$S^o = S_{opr}^{daf} \cdot k_2 = 0,9 \cdot 1,031 = 0,93 \ %;$$

$$O^{\circ} = O^{\text{daf}} \cdot k_2 = 2,8 \cdot 1,031 = 2,89 \%$$

$$C^{\circ} + H^{\circ} + N^{\circ} + S^{\circ} + O^{\circ} = 100 \%$$

2.2 Теплота згорання ТГК

Теплота згорання – основний показник якості ТГК як палива. Вона найтіснішим чином пов’язана з елементним складом ТГК. Експериментально теплоту згорання вугілля та інших ТГК можна оцінити в калориметричній бомбі.

Теплота згорання за бомбою – кількість теплоти, яка утворюється одиницею маси палива при повному згоранні в калориметричній бомбі в передбачуваних стандартом умовах постійного об’єму, при яких водяна пара, що утворюється, повністю конденсується, а кислоти, що утворилися від окислення азоту і сірки, розчиняються у воді.

Вища теплота згорання – теплота згорання за бомбою, не враховуючи теплоти утворення азотної та сірчаної кислот.

Нижча теплота згорання – теплота згорання за бомбою, не враховуючи теплоти пароутворення,

що наближає результат до умов топки, де водяна пара не конденсується і забирає з собою теплоту пароутворення.

Окрім експериментальних методів визначення теплоти згорання палива, є розрахункові методи, які використовують різні емпіричні формули, наприклад, формулу Д. І. Менделєєва:

$$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 4,1868 \cdot [81 \cdot C^{\text{P}} + 300 \cdot H^{\text{P}} - 26 \cdot (O^{\text{P}} - S^{\text{P}}) - 6 \cdot (W^{\text{P}} + 9 \cdot H^{\text{P}})], \text{ кДж/кг} \quad (2.3)$$

де С, Н, О, S – вміст цих компонентів в робочому паливі, %;

W^{P} – волога палива на робочий стан, %.

Такого ж роду формулою є формула П. Л. Дюлонга:

$$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 4,1868 \cdot [80,8 \cdot C^{\text{P}} + 288 \cdot (H^{\text{P}} - 1/8 \cdot O^{\text{P}}) + 25 \cdot S^{\text{P}} - 6 \cdot W^{\text{P}}], \text{ кДж/кг} \quad (2.4)$$

При повному згоранні 1 кг вуглецю виділяється 32826 кДж тепла, а при спалюванні 1 кг водню, до перетворення його на водяну пару, виділяється 121423 кДж тепла. При згоранні S до SO₂ виділяється 9295 кДж тепла.

Основні види ТГК характеризуються наступним тепловиділенням, МДж/кг: Д – 33,3; Г – 34,3; Ж – 35,4; ПС – 36,0; П – 35,6; А – 34,3.

2.3 Петрографічний аналіз ТГК

Петрографія (*petros* – камінь; *grapho* – опис) – опис каміння.

В завдання науки петрографії входить опис і вивчення ТГК як своєїрідної гірської породи, що складається з різних мінералів. Багато ТГК на своїх зламах і розрізах є неоднорідними утвореннями, звідси і виникає необхідність їх ідентифікації і опису. Результати петрографічного аналізу ТГК допомагають розумінню особливостей генезису, дають можливість уточнити їх класифікацію і

пов'язують особливості петрографічного складу з технологічними властивостями ТГК.

Петрографічний склад вугілля – це кількісна характеристика вугілля за вмістом основних груп мацералів, мікролітотипів, літотипів і мінеральних включень.

В петрографічному аналізі існує два основні методи:

- 1) метод макроскопічного опису;
- 2) метод мікроскопічного опису.

В таблиці 2.5 представлена міжнародна класифікація мікрокомпонентів (мацералів) кам'яного вугілля.

Таблиця 2.5 – Міжнародна класифікація мікрокомпонентів (мацералів) кам'яного вугілля

Група мацералів	Мацерал	Субмацерал	Різновид мацералу
-----------------	---------	------------	-------------------

Всі мацерали (назви мають суфікс *-иніт* або *-ініт*) класифікуються на три групи: вітриніт, екзиніт (або ліптиніт) та інертиніт. Кожна група включає ряд мацералів, які об'єднуються або за походженням (наприклад, екзиніт), або за характером консервації (вітриніт і інертиніт).

2.4 Фізичні властивості ТГК

Виділяють три основні групи фізичних властивостей ТГК: механічні, термічні і електромагнітні. Фізичні властивості ТГК зумовлені їх хімічним складом, структурою і надмолекулярною організацією.

2.4.1 Розрахунок густини ТГК

Густина ТГК на сухий беззольний стан залежить від елементного складу і структури органічної речовини і закономірно змінюється зі зміною ступеня метаморфізму. Встановлена наявність мінімуму на кривій залежності густини

вугілля від виходу летких речовин для зразків, що містять 85-86 % вуглецю.

В залежності від вмісту вуглецю і водню густину органічної маси вугілля (ОМВ) можна визначити за наступним емпіричним рівнянням:

$$\rho^0 = 0,234 + 0,00291 \cdot C + 0,0553 \cdot H, \text{ кг/м}^3, \quad (2.5)$$

де С і Н – вміст вуглецю і водню в вугіллі на сухий беззольний стан, кг/м³.

Як правило, для розрахунку густини органічної маси ТГК використовується рівняння:

$$\rho^0 = \frac{(100 - M) \cdot \rho \cdot \rho^M}{100 \cdot \rho^M - M \cdot \rho}, \quad (2.6)$$

де М – вміст мінеральних домішок, %;

ρ – дійсна густина ТГК з мінеральними домішками, кг/м³;

ρ^M – густина мінеральних домішок, кг/м³.

Дійсна густина ОМВ розраховується з тих міркувань, що середня густина мінеральних домішок складає 2700 кг/м³ (хоча густина, наприклад, піриту дорівнює 5000 кг/м³).

Приклад

Дійсна густина сухого вугілля складає $\rho^c_d = 1340$ кг/м³, зольність вугілля на суху масу $A^c = 10,0$ %. Прийнята середня дійсна густина мінеральних домішок в вугіллі дорівнює $\rho^m_d = 2700$ кг/м³. Розрахувати густину органічної маси вугілля (ρ^o).

Рішення

Густина органічної маси вугілля визначається за формулою (2.6):

$$\rho^o = \frac{(100 - M) \cdot \rho \cdot \rho^m}{100 \cdot \rho^m - M \cdot \rho}.$$

Тоді

$$\rho^o = \frac{(100 - 10) \cdot 1340 \cdot 2700}{100 \cdot 2700 - 10 \cdot 1340} = 1269 \text{ кг/м}^3.$$

2.4.2 Розрахунок теплоємності ТГК

Середньою питомою теплоємністю називається кількість тепла, яку необхідно витратити для нагрівання одиниці маси речовини в визначеному інтервалі температур.

Аналітичний вираз для встановлення середньої теплоємності має вигляд:

$$C_{\text{cp}} = \frac{Q}{m \cdot (T_2 - T_1)}, \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}, \quad (2.7)$$

де Q – кількість тепла, Дж, кал;

m – маса речовини, кг, г;

T_1, T_2 – відповідно, початкова і кінцева температура, К.

Існує емпірична залежність теплоємності вугілля від виходу летких речовин (V^d):

$$C = 1,013 \cdot (1 + 0,008 \cdot V^d), \text{ Дж/г}\cdot\text{К}. \quad (2.8)$$

Слід враховувати, що присутність мінеральних речовин в вугіллі також здійснює свій вплив на теплоємність. В середньому теплоємність мінеральних речовин вугілля може бути прийнята 0,796 Дж/г·К.

Теплоємність вологого вугілля розраховується за формулою:

$$C_{\text{вол}} = (1 - W^r) \cdot C_c + W^r, \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}, \quad (2.9)$$

де $C_{\text{вол}}$ – питома теплоємність вологого вугілля, кДж/кг·К;

C_c – теплоємність сухого вугілля, кДж/кг·К;

W^r – робоча вологість вугілля, в частках одиниці.

Середня питома теплоємність сухого вугілля в межах температури від 20 до 250°С розраховується за формулою:

$$C_{20+t} = 0,211 \cdot (1 + 0,008 \cdot V^d) \cdot [1 + 0,0008 \cdot (t/100)^3]. \quad (2.10)$$

Для розрахунку питомої теплоємності органічної маси вугілля застосовують наступне рівняння:

$$C_{\text{орг}} = 0,2 + 9 \cdot 10^{-6} \cdot (13 + V^{\text{daf}}) \cdot (130 + T), \text{ кДж/кг}\cdot\text{К.} \quad (2.11)$$

Питома теплоємність спікливого вугілля може бути розрахована за рівнянням:

$$C_{\text{с.в.}} = 0,2 + 0,0015 \cdot V^{\text{d}} + 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ кДж/кг}\cdot\text{К.} \quad (2.12)$$

Для розрахунку питомої теплоємності антрацитів застосовують рівняння, яке справедливо в інтервалі температур від 0 до 250°C:

$$C_{\text{ант}} = 0,17 + 5,4 \cdot 10^{-3} \cdot V^{\text{d}} + 6,1 \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ кДж/кг}\cdot\text{К.} \quad (2.13)$$

Приклад

Розрахувати теплоємність вологого вугілля, якщо його робоча вологість складає $W^{\text{r}} = 20 \%$, а

теплоємність на сухий стан (C^c) дорівнює 1,36 кДж/кг·К.

Рішення

Теплоємність вологого вугілля розраховується за формулою (2.9):

$$C_{\text{вол}} = (1 - W^r) \cdot C^c + W^r.$$

Тоді

$$C_{\text{вол}} = (1 - 0,2) \cdot 1,36 + 0,2 = 1,29 \text{ кДж/кг·К.}$$

Приклад

Розрахувати середню питому теплоємність сухого вугілля при температурі 110°C, якщо вихід летких речовин на сухий стан (V^d) з цього вугілля складає 30,2 %.

Рішення

Середня питома теплоємність сухого вугілля в межах температури від 20 до 250° С розраховується за формулою (2.10):

$$C_{20-250} = 0,883 \cdot (1 + 0,008 \cdot V^d) \cdot [1 + 0,0008 \cdot (t/100)^3],$$

кДж/кг·К.

Тоді

$$C_{110} = 0,883 \cdot (1 + 0,008 \cdot 30,2) \cdot [1 + 0,0008 \cdot (110/100)^3]$$

$$=$$

$$= 0,833 \cdot 1,2416 \cdot 1,0010648 = 1,097 \text{ кДж/кг·К.}$$

2.5 Класифікація ТГК

Вугілля розрізняється за генетичними особливостями та технологічними характеристиками і тому має різну технологічну цінність. Для раціонального, науково-обґрунтованого використання запасів ТГК в сучасних технологічних процесах їх переробки необхідно знати їх індивідуальні особливості, які обумовлені різноманітністю природи початкового рослинного матеріалу, умовами вуглефікації, ступеня зрілості, басейнової належності та ін. Для цього створюються класифікації ТГК.

В Міжнародній системі кодифікації кам'яного вугілля для його характеристики визначаються

наступні параметри: середній показник відбиття вітриніту; рефлектограма вітриніту; мацеральний склад; індекс вільного спучення; вихід летких речовин на сухий беззольний стан; зольність на сухий стан; загальний вміст сірки на сухий стан; вища теплота згорання на сухий беззольний стан. З цих восьми параметрів вугілля складається 14-значна кодифікація, яка дозволяє одержати інформацію про ранг, тип і марку вугілля.

В Україні вугілля класифікується згідно з державним стандартом ДСТУ 3472-96. «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація». Цей стандарт поширюється на буре, кам'яне вугілля та антрацит України і встановлює їх класифікацію за марками на підставі характерних загальних ознак, які відображають генетичні особливості та основні технологічні характеристики.

В залежності від значення середнього показника відбиття вітриніту R_o , виходу летких речовин V^{daf} , теплоти згорання на сухий беззольний Q_s^{daf} або вологий беззольний Q_s^{af} стан та спікливості, яка виражена товщиною пластичного шару (y , мм) та індексом Рога (RI , од.), вугілля

України поділяється на марки у відповідності з таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Класифікація вугілля за ДСТУ 3472-96

Марк а вугіл ля	Познач ення марки	Класифікаційні показники				
		Сере дній показ ник відби ття вітри ніту R_o , %	Вихі д летк их речо вин V^{daf} , %	Товщи на пласти чного шару (y , мм)	Інде кс Рога (R_I , од.)	Тепл ота згора ння Q_s^{daf} , МДж /кг
Буре	Б	Мен ше 0,4	50- 70	-	-	Мен ше 24,0*
Довг опо- лум'я не	Д	0,4- 0,6	35- 50	Менше 6	-	-

Довгопопелум'яне газове	ДГ	0,5-0,8	35-48	6-9	-	-
Газове	Г	0,5-1,0	33-46	10-16**	-	-
Жирне	Ж	0,85-1,2	28-36	17-38	-	-
Коксове	К	1,21-1,6	18-28	13-28	-	-
Піснувате спікливе	ПС	1,3-1,9	14-22	6-12	13-50	-
Пісне	П	1,6-2,59	8-18***	Менше 6	Менше 13	35,2-36,5
Антра	А	2,6-	Мен	-	-	35,2

цит		5,6	ше 8			
-----	--	-----	------	--	--	--

* Теплота згорання наведена на вологий беззольний стан, Q_s^{af} .

** Якщо показник відбиття вітриніту менше 0,85 %, а товщина пластичного шару більше 16 мм, вугілля відноситься до марки Г.

*** Якщо вихід летких речовин менше 8 %, а теплота згорання складає 35,2 МДж/кг і більше, вугілля відноситься до марки П.

В разі виявлення вугілля, що має поєднання значень класифікаційних показників, не передбачених таблицею 2.6, марку вугілля визначають тільки згідно з показником відбиття вітриніту та товщиною пластичного шару.

Приклад

Визначити марку вугілля за ДСТУ 3472-96, якщо відомі наступні показники якості вугілля (див. табл. 2.7).

Таблиця 2.7 – Показники якості вугілля

№ з/п	Середній показник відбиття вітриніту R_o , %	Вихід летких речовин V^{daf} , %	Товщина пластичного шару (y , мм)	Індекс Рога (R_I , од.)
1	0,8	40,1	17	55
2	0,7	42,0	8	38
3	0,91	34,4	12	40
4	1,3	21,5	14	45
5	1,6	18,7	<6	20

Відповіді: 1) Г; 2) ДГ; 3) Г; 4) К; 5) ПС.

ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ

Варіант 1.

1) Наведіть міжнародні класифікації всіх видів горючих копалин.

2) Теплофізичні властивості твердих горючих копалин.

3) Визначити марку вугілля за ДСТУ 3472-96, якщо середній показник відбиття вітриніту дорівнює 0,8 %, вихід летких речовин 40 %, товщина пластичного шару 17 мм, індекс Рога 55 од.

4) До якого виду ТГК відноситься матеріал, якщо його елементний склад, %: $C^o = 90$, $H^o = 3,8$, $N^o = 1,45$, $O+S = 4,1$?

Варіант 2.

1) Класифікації твердих горючих копалин України та світу.

2) Електромагнітні властивості ТГК.

3) До якого виду ТГК відноситься матеріал, якщо його елементний склад, %: $C^o = 58$, $H^o = 6,2$, $N^o = 3,3$, $O+S = 32,5$?

4) Розрахувати кількість горючої частини в ТГК, якщо $A^a = 7,1$ %, $W^a = 1,5$ %, $W^r = 8,0$ %, $N^r = 1,45$ %.

Варіант 3.

- 1) Петрографічний аналіз ТГК. Макроскопічний і мікроскопічний опис ТГК.
- 2) Методи визначення в вугіллі вуглецю, водню, азоту, кисню і органічної сірки.
- 3) Розрахувати кількість умовного палива, якщо маса натурального палива складає 2500 т, а його нижча теплота згорання дорівнює 27,4 МДж.
- 4) Визначити марку вугілля за ДСТУ 3472-96, якщо відомі наступні показники якості вугілля: $R_o - 1,44$ %; $V^{daf} - 25$ %; $y - 23$ мм.

Варіант 4.

- 1) Характеристика твердих горючих копалин за даними елементного аналізу. Як здійснюється елементний аналіз ТГК?
- 2) Фізико-механічні властивості твердих горючих копалин.
- 3) Розрахувати кількість горючої частини в ТГК, якщо $A^a = 6,82$ %, $W^a = 1,1$ %, $W^r = 7,7$ %, $N^r = 1,62$ %.
- 4) Дійсна густина сухого вугілля складає $\rho^c_d = 1360$ кг/м³, зольність вугілля на суху масу $A^c = 8,5$ %.

Прийнята середня дійсна густина мінеральних домішок в вугіллі дорівнює $\rho^m_d = 2850 \text{ кг/м}^3$. Розрахувати густину органічної маси вугілля (ρ^o).

Варіант 5.

1) Теплота згорання горючих копалин. Методи визначення.

2) Густина, пористість і внутрішня поверхня ТГК.

3) Розрахувати кількість натурального палива, якщо маса умовного палива складає 7200 т, а калорійний еквівалент дорівнює 0,4.

4) Визначити марку вугілля за ДСТУ 3472-96, якщо відомі наступні показники якості вугілля: $R_o - 0,47 \%$; $V^{daf} - 48 \%$; $y < 6 \text{ мм}$.

Варіант 6.

1) Вміст яких речовин в вугіллі визначають при елементному аналізі? Яке значення має кожен з цих елементів для властивостей ТГК?

2) Петрографічний аналіз твердих горючих копалин. Мікрокомпоненти вугілля. Методи їх визначення.

3) До якого виду ТГК відноситься матеріал, якщо його елементний склад, %: $C^o = 72,8$, $H^o = 5,4$, $N^o = 1,3$, $O+S = 20,5$?

4) Визначити густину органічної маси вугілля, якщо вміст вуглецю складає 84%, а водню 4,5 %.

Варіант 7.

1) Температуропровідність вугілля і оптичні властивості ТГК.

2) Як визначають елементний склад рідких і газоподібних палив?

3) До якого виду ТГК відноситься матеріал, якщо його елементний склад, %: $C^o = 94,7$, $H^o = 1,5$, $N^o = 0,6$, $O+S = 3,2$?

4) Перерахувати з органічного стану в сухий вміст вуглецю в паливі, якщо $C^o = 82,4$ %, зольність палива $A^d = 7,7$ %, а вміст піритної сірки в паливі $S_{\Pi}^d = 1,68$ %.

Варіант 8.

1) Петрографія вугілля. Методи дослідження і поділення петрографічних компонентів вугілля.

2) Теплота коксування. Коефіцієнт термічного розширення ТГК.

3) Визначити марку вугілля за ДСТУ 3472-96, якщо відомі наступні показники якості вугілля: $R_o - 0,35$ %; $V^{daf} - 62$ %; $Q_s^{daf} - 22$ МДж/кг.

4) Перерахувати вміст вуглецю в паливі з сухого беззольного стану в аналітичний, якщо $C^{\text{daf}} = 87,8 \%$, волога в аналітичному стані складає $W^{\text{a}} = 1,6\%$, а зольність палива $A^{\text{a}} = 8,2 \%$.

Варіант 9.

1) Петрографічні макрокомпоненти вугілля. Вплив петрографічного складу на хімічні і технологічні властивості вугілля.

2) В чому полягає різниця між вищою і нижчою теплотою згорання? Як визначають теплоту згорання рідкого і газоподібного палива?

3) Розрахувати середню питому теплоємність сухого вугілля при температурі 150°C , якщо вихід летких речовин на сухий стан (V^{d}) з цього вугілля складає $14,5 \%$.

4) Перерахувати вміст водню в паливі з аналітичного стану в органічний, якщо $H^{\text{a}} = 4,2 \%$, волога палива в аналітичному стані дорівнює $W^{\text{a}} = 1,3 \%$, зольність палива $A^{\text{a}} = 7,4 \%$ і вміст піритної сірки $S_{\text{п}}^{\text{a}} = 1,38 \%$.

Варіант 10.

1) Хімічні властивості вуглецю. Вуглець у природі.

2) Як впливає елементний склад на якість горючих копалин?

3) Розрахувати кількість горючої частини в ТГК, якщо $A^{\text{a}} = 7,9 \%$, $W^{\text{a}} = 0,8 \%$, $W^{\text{r}} = 7,5 \%$, $N^{\text{r}} = 1,5 \%$.

4) Перерахувати зольність палива з робочого стану в аналітичний, якщо його зольність на робочий стан складає $A^r = 12,5 \%$, волога палива в аналітичному стані дорівнює $W^a = 1,6 \%$, а в робочому стані $W^r = 8,8 \%$.

ЛР№8 Хімічна будова і термічна деструкція вугілля

Теми: Хімічна будова вугілля. Моделі будови вугілля. Перетворення органічної маси вугілля в процесі метаморфізму. Термічна деструкція кам'яного вугілля. Схема механізму термічної деструкції вугілля. Вугільна пластична маса. Спикливість і коксівність вугілля. Гіпотези механізму спікання кам'яного вугілля. Температурні стадії перетворення кам'яного вугілля на кокс. Теплові ефекти при нагріванні ТК. Методи оцінки спикливості, коксівності і характеристики властивостей вугілля в пластичному стані: методи характеристики тигельних корольків, визначення типу коксу за методом Грей-Кінга, методи оцінки здатності вугілля спікати інертні добавки, пластометричні, дилатометричні, відцентрової

термофільтрації вугільної пластичної маси, екструзивні, торсійні, пенетрометричні, методи, засновані на визначенні газопроникності стовпа розм'якшеної пластичної маси при пропусканні через неї інертного газу, методи визначення тиску розпирання, методи, засновані на прикоксовуванні твердого залишку деструкції вугілля. Окиснення ТГК. Механізм окислювальних перетворень ТГК.

Лабораторні роботи: Визначення дилатометричних показників вугілля за методом ІГК-ДМетІ; Визначення пластометричних показників вугілля за методом Л. М. Сапожникова.

3.1 Хімічна будова вугілля

Більшість фахівців розглядає органічну масу кам'яного вугілля як складну суміш (сукупність) великої кількості високомолекулярних сполук (ВМС). В якості доказів високомолекулярної будови речовин вугілля розглядаються такі їх властивості, як твердість, нерозчинність в низькокиплячих і висококиплячих хімічно нейтральних органічних

розчинниках при температурах нижче 150-200°C, нелетючість і нездатність переганятися без розкладання (внаслідок великої молекулярної маси), неплавкість, висока в'язкість вугілля в пластичному стані і навіть їх чорний колір. Вирішальним доказом високомолекулярної будови речовин кам'яного вугілля було б пряме визначення їх молекулярної маси. Проте внаслідок неможливості перевести їх в молекулярно-дисперсний стан ця задача досить складна. Уявлення щодо молекулярної маси частинок мікрокомпонентів вугілля базуються на підставі вивчення продуктів, що утворюються з них при термічній і хімічній деструкції. Оскільки молекулярна маса цих продуктів досягає 5000-7000, то вважається, що молекулярна маса речовин вугілля ще більше, і вони відносяться до ВМС.

Загальна концепція різних вчених щодо моделей будови вугілля принципово не відрізняється. Незалежно від того, чи приймається великий або менший ступінь конденсованості ядерної частини, признається, що середньостатистична елементарна структурна одиниця є гібридною, тобто є побудованою з

ароматичного ядра, валентно зв'язаного з оточуючими його в якості бічних радикалів (ланцюгів) гідроароматичними, гетероциклічними і аліфатичними групами атомів.

3.2 Термічна деструкція вугілля

Термічною деструкцією вугілля називається сукупність фізичних і хімічних перетворень вугілля, що протікають при його нагріванні. Вона відбувається під впливом на макромолекулу вугілля теплової енергії і протікає аналогічно термодеструкції ВМС. Істотною відмінністю є ускладнення термодеструкції нерегулярністю і неоднорідністю структури вугілля.

За сучасними уявленнями, термічна деструкція ВМС протікає за вільнорадикальним механізмом. Це означає, що вільна валентність, яка утворюється при первинному акті термічної деструкції, в залежності від типу хімічної реакції в ході подальших перетворень може або зберігатися

протягом деякого часу, або зникати. Тому для продовження процесу необхідно знову його ініціювати шляхом деструкції при більш високій температурі.

В процесі термічної деструкції спікливого вугілля, при нагріванні без доступу повітря, утворюється пластична вугільна маса. За сучасними уявленнями вугільна пластична маса являє з себе складну неоднорідну гетерогенну систему, яка складається з безперервно змінюваних в процесі нагрівання без доступу повітря парогазових летких речовин, рідких (в'язкотекучих) нелетких, а також твердих (висококонденсованих) продуктів, що утворюються внаслідок термічної деструкції молекул речовин початкового вугілля і взаємодіючих між собою уламків (радикалів) різної молекулярної маси, складу і будови.

Інтенсивність термічної деструкції вугілля, значною мірою, залежить від умов, в яких вона здійснюється, головним чином від швидкості нагрівання, рівня подрібнення, насипної густини, кінцевої температури та інших чинників.

Процес термічного розкладу вугілля можна поділити на наступні температурні інтервали:

а) до 105-110°C – сушка. Протікає від кімнатної температури вугілля і інтенсифікується з підвищенням температури;

б) 110-200°C – виділення гігроскопічної і колоїдно-зв'язаної вологи, а також оклюдованих газів, початок термічної деструкції торфу і бурого вугілля;

в) 200-(300-350)°C – термічна підготовка. Утворюються газоподібні продукти термічної деструкції (CO₂, CO, N₂), відбувається відщеплення термічно нестійких кисневмісних груп;

г) 300 (350)°C – 500 (550)°C – вугільний пластичний стан. Посилення термічної деструкції органічної маси вугілля з інтенсивним виділенням газу і пари, а також зі спікливого вугілля рідкої фази (продукти – напівкокс, первинний газ, смола);

г) 550-800°C – середньотемпературне коксування. Посилення процесів деструкції з одночасною інтенсифікацією процесів синтезу (продукти – середньотемпературний кокс, газ, смола);

д) 900-1100°C – високотемпературне коксування з переважанням процесів синтезу (продукти – високотемпературний кокс, газ, смола);

е) 1300-3000°C – графітизація.

ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ

Варіант 1.

1) Пластометричні методи оцінки вугілля для коксування.

2) Хімічна будова кам'яного вугілля.

Варіант 2.

1) Методи оцінки спікливості, коксівності і характеристики властивостей вугілля в пластичному стані.

2) Окиснення, вивітрювання та самозаймання твердих горючих копалин. Зміна властивостей вугілля в результаті природного окиснення та вивітрювання. Заходи по запобіганню окиснення вугілля.

Варіант 3.

1) Гіпотези механізму спікання кам'яного вугілля.

2) Дилатометричні методи оцінки спікливості вугілля.

Варіант 4.

1) Описати процес термічної деструкції вугілля. Вугільна пластична маса, її властивості.

2) Методи оцінки тиску розпирання вугілля.

Варіант 5.

1) Дилатометричний метод оцінки вугілля Є. Одібера – Ц. Арню.

2) Температурні стадії перетворення кам'яного вугілля на кокс. Теплові ефекти при нагріванні кам'яного вугілля.

Варіант 6.

1) Властивості вугільної пластичної маси.

2) Методи відцентрової термофільтрації вугільної пластичної маси.

Варіант 7.

1) Хімічні властивості вугілля. Взаємодія вугілля з кислотами, лугом. Екстракція органічними розчинниками.

2) Нанотехнології в вуглехімії і нафтопереробці.

Варіант 8.

1) Моделі хімічної будови кам'яного вугілля.

2) Метод К. Гізелера для оцінки пластичних властивостей вугілля.

Варіант 9.

1) Співкисливість і коксівність вугілля. Значення цих властивостей для отримання коксу.

2) Шляхи покращення природних властивостей вугілля. Нанотехнології впливу на якість співкислого вугілля.

Варіант 10.

1) Гіпотези хімічної будови кам'яного вугілля.

2) Окиснення вугілля в пластових умовах і при зберіганні. Вплив окиснення на фізичні, хімічні і хіміко-технологічні властивості ТГК.

Лабораторна робота 10.

Відходи – сировинна для отримання синтетичних моторних палив

Класифікація та огляд синтетичних моторних палив

В зв'язку із зменшенням запасів нафти, і збільшення її вартості, отримання синтетичних палив є дуже перспективним напрямком.

Синтетичне паливо— це рідке паливо для двигунів внутрішнього згорання, отримане шляхом хімічного синтезу, може бути альтернативою бензину або дизельного палива.

Синтетичне паливо можна отримати з таких видів сировини:

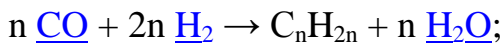
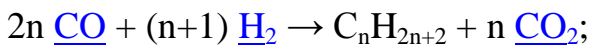
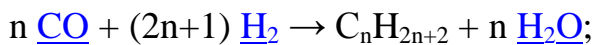
- з газу — паливо, що отримується з природного газу;
- з вуглецю — паливо, отримане з твердих горючих копалин, таких як: буре вугілля, кам'яне вугілля, нафтові сланці, бітумінозні піски;
- з біомаси — паливо, що отримується з біомаси (відходи сільського господарства, побутові та промислові відходи);

В даний час перші дві технології використовуються частіше, а виробництво синтетичного палива на основі біомаси не дуже розвинуте, однак, може отримати популярність за

рахунок своєї екологічності по відношенню до навколишнього середовища[5].

Теоретично, синтетичне паливо може бути отримане з будь-якої сировини, що містить вуглець і водень.

Синтетичне рідке паливо синтезують із суміші CO + H₂ (синтез-газ), що виробляється з природних газів в процесі конверсії газів, вугілля (за допомогою газифікації вугілля), а також парціального окиснення вуглеводнів. Процес проводять при підвищених температурі і тиску і в присутності каталізаторів - Ni, Co, Fe і ін. за допомогою процесу Фішера-Тропша. Залежно від співвідношення газів (CO : H₂) у сировині процес синтезу відбувається за такими основними реакціями:



Синтетичне паливо отримують шляхом хімічного синтезу. Паливо може бути альтернативою бензину або дизельного палива. Під цю класифікацію підпадають також синтетичні спирти[6].

Станом на 1935 рік в Німеччині виробництвом синтетичного бензину займались декілька крупних концернів, головнішим з яких був [«І.Г. Фарбен-Індустрі»](#). Завод цього концерну в Лейні виготовляв бензин високої якості із [лігніту](#) шляхом [гідрогенізації](#). Загальна продуктивність заводів становила 300 тисяч тонн у рік. Станом на цей рік виробництвом рідкого палива із лігніту в Німеччині було зайнято 7 заводів, і будувались ще три нові — біля [Лейпцига](#), Галля і Біттерфільда. Відомо, що станом на 1935 рік, професором Фішером був запропонований спосіб одержання рідкого палива не безпосередньо з [кам'яного вугілля](#), а з [вугільної кислоти](#) і [водяного газу](#) з додаванням в якості [каталізаторів](#) інших газів. Цим способом Фішеру вдалось отримати майже всю серію продуктів, які виготовляються з натуральної нафти, починаючи від бензину, закінчуючи [парафіном](#). Така пробна промислова установка на заводі Фурземі А.Г. продуктивністю 1000 т/дола хороші результати.

Встановлено повну можливість переробки так званої «торфяної смоли» або «генераторної смоли», яка є побічним продуктом при газифікації [торфу](#), для отримання з неї високоякісного моторного палива.

Органічні відходи як джерело моторних палив. Шляхи отримання моторних палив з органічних відходів

Існують побутові відходи, що представляють собою суміш з органічних речовин різного походження, є нічим іншим як висококалорійним паливом, які не поступаються за енергетиці традиційному бурому вугіллю. За підтвердженням цих слів можна звернутися до досвіду західноєвропейських країн, де в останні роки проблема утилізації ТПВ вирішується найбільш успішно. Так, наприклад, в Копенгагені (столиці Данії) близько 30% тепла для систем централізованого тепlopостачання добувають завдяки термічній утилізації відходів[15].

Розглядаючи побутове сміття як поновлюване джерело енергії, ми враховуємо в першу чергу економічний інтерес населення. Враховуючи постійне зростання тарифів на енергоносії, побутові відходи як різновид альтернативного палива стають як ніколи актуальні.

Отримуючи енергію зі сміття ми одночасно вирішуємо проблему утилізації ТПВ і отримуємо дешево, можна сказати, практично безкоштовну теплову енергію, яку можна пустити на забезпечення комунальних теплоресурсів. Ну а застосування

сучасних технологій утилізації сміття в процесі вирішення проблеми утилізації відходів дозволить знизити негативний вплив, який чинить полігон відходів (ТПВ) на навколишнє середовище.

Якщо з тепловою енергією, що утворюється при термічній переробці сміття все досить зрозуміло і передбачувано. З відходів можна отримувати не тільки енергію, але і паливо. Паливо, що отримується з звичайного сміття, буває:газоподібне (біогаз, що містить метан), тверде, рідке.

Газоподібне паливо можна отримати в першу чергу з відходів органічного походження. У розвинених країнах, де біогазові технології розвинені досить добре, за допомогою газу, одержуваного з харчових і рослинних відходів, опалюються цілі житлові мікрорайони.

Тому не дивно, що в даний час в різних країнах створюються сміттепереробні заводи, обладнані спеціальними сховищами, облаштованими для правильного твердих побутових відходів з метою отримання з них біогазу. Однак, варто зауважити, що газоподібне паливо погано піддається транспортуванню, і тому воно як правило використовується прямо на місці його видобутку для виробництва теплової та електричної енергії.

Тверде паливо з ТПВ є висококалорійної фракцією, яка складається з побутових відходів. Даний вид палива знайшов найширше застосування як дешевий замітник горючих корисних копалин. Воно може замінити такі ресурси як: буре вугілля, кам'яне вугілля, нафтопродукти, деревина

Заміна копалин горючих ресурсів подібним твердим паливом із побутових відходів вже протягом багатьох років є одним з найбільш яскравих показників сучасного технічного рівня. Дана тенденція найбільш чітко проявляється в цементній промисловості [16].

Сьогодні багато цементні заводи використовують в технологічному процесі тверде паливо з відходів, тому саме вони є основним покупцем даної сировини. Однак крім подібних підприємств, RDF можуть використовувати тепло та електростанції. Переробка сміття (ТПВ) в тверде паливо є досить перспективною, оскільки негативний вплив на навколишнє середовище, що виникає в процесі спалювання подібного палива, є відносно низьким у порівнянні з спалюванням традиційних теплоносіїв.

До числа незаперечних переваг твердого палива з ТПВ можна віднести його постійну (що не змінюється) теплотворність та стандартну форму.

Все це істотно спрощує управління і контроль над процесами спалювання, оскільки при використанні даного палива забезпечується максимально якісне згоряння, яке до того ж є практично безвідходним. Не дивно, що утилізація відходів шляхом виготовлення з них твердого палива і подальше його спалювання (замість традиційного спалювання самих твердих побутових відходів) сьогодні є одним з найбільш ефективних способів переробки сміття.

Рідке паливо з ГПВ навчилися отримувати відносно недавно, проте результат перевершив всі очікування вчених, адже на виході вийшло синтетичне дизельне паливо, яке можна використовувати в двигунах внутрішнього згоряння. Причому, воно вигідно відрізняється від дизельного палива, одержуваного на основі нафтопереробки, оскільки воно не має у своєму складі сірки, яка засмічує двигуни, що негативно позначається на їх довговічності.

Використання палива з ГПВ дозволяє не тільки відчутно продовжити термін служби двигуна, але і позитивно позначається на довкіллі, оскільки відходом від згоряння такого палива є вуглекислий газ, який в ході процесів фотосинтезу перетворюється на кисень. Ну а той факт, що горючість даного палива нічим не гірше ніж у

традиційного дизеля, не дивно, що подібні технології починають отримувати все більш широке поширення.

На прикладі розглянемо одну з технологій перетворення побутових відходів у паливо.

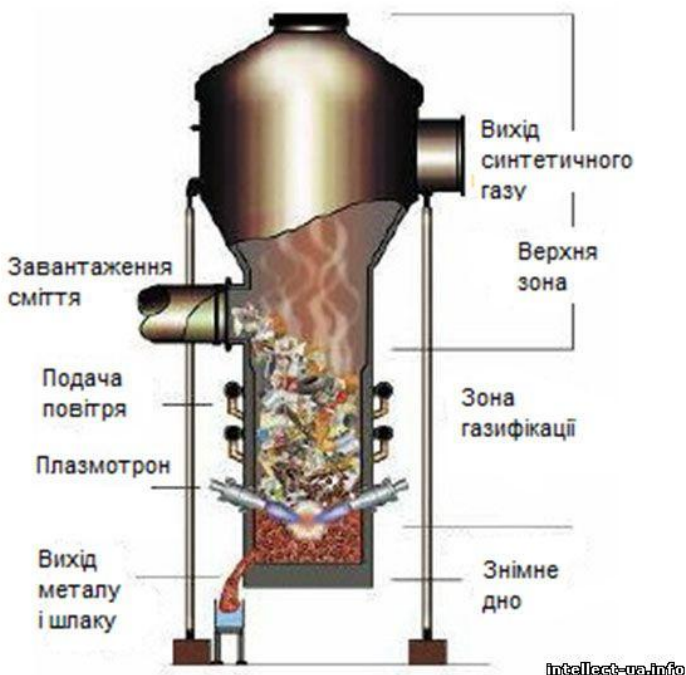


Рис. 2.1. Технологічна розробка плазмового перетворення побутового сміття на синтетичний газ

Відходи можна розігріти до космічних температур, в результаті чого матерія розпадеться на

найпростіші елементи, які і утворюють синтетичне газоподібне паливо.

У бак плазмового газифікатора подаються електричні розряди. Виникає плазма, яка розпікає сировину та розщеплює її на водень та моноокис вуглецю. А вже молекули цих речовин утворюють синтетичний газ. Добути новітнім методом паливо матиме широкий спектр використання, бо за складом практично не відрізнятиметься від природного газу, якого видобувають зі свердловин.

Метод утилізації сміття не з дешевих. Плазмова газифікація потребує істотних інвестицій. Утім, сміттєві полігони в Україні накопичили стільки відходів, що в разі початку промислового виробництва синтетичного палива з безкоштовної сировини, вкладення в плазмову технологію повністю себе виправдають вже за 5 років.

Це набагато краще, ніж розширювати сміттєзвалища та переносити їх з місця на місце. Чи ще гірше витратити кошти на спалювання побутових відходів, отруюючи довкілля. Адже, як відомо сміття самостійно не горить і для його спалення потрібен природний газ для так званого «підсвічування». За кордоном подібна екологічно практика давно себе

віджила. Японія, наприклад, вже має два плазмових заводи, які за добу переробляють кілька сотень тон сміття і дають 12 МВт електроенергії. Канада наразі буде вдвічі потужніше підприємство.

Мешканці Києва щодня викидають 3,3 тис.тон побутових відходів. Загалом в Україні нараховується 35 тисяч несанкціонованих звалищ, на яких накопичилось 280 млн. тон відходів. Як вторинну сировину в нашій державі використовують лише 10-15% сміття.

За словами еколога Володимира Борейко, у Європі навпаки лише 10% побутових відходів потрапляє на полігони. Решту переробляють. При цьому, переробний бізнес у світі є одним із найприбутковіших.

За даними науковців, рівень діоксинів під час плазмової газифікації сміття у 100 разів нижчий, ніж під час спалювання. При цьому саме діоксин є ключовим елементом, який провокує у людини онкологічні захворювання [17].

Класифікація енергоносіїв з відходів та методів їх отримання

Під час енергетичного використання відходів можна отримати різні енергоносії: – газові – піролізний газ, генераторний газ, синтез-газ, біогаз, метан; застосування результатів досліджень Наукові праці ВНТУ, 2012, № 1 2 – рідкі – горючі смоли, біодизель, біоетанол тощо; – тверді – деревне вугілля, вугільний залишок, кокс тощо; – теплову енергію в теплогенераторах, газогенераторах, піролізних і когенераційних установках; – електричну енергію в паротурбінних, газотурбінних циклах і в газопоршневих двигунах. Один з поширених методів енергетичної утилізації відходів – пряме спалювання із захороненням залишків. Майже всі органічні відходи можна використовувати як паливо. Нижня межа теплоти згорання відходів, які можна спалювати без додаткових витрат палива, 3,35...4,19 МДж/кг. За Таннером [3], умовами спалюваності речовини є: вологість не більше 50 %; зольність не більше 60%; вміст горючих речовин не менше 25%. У результаті прямого спалювання відходів можна отримувати теплову, або теплову та електричну енергію. Середня теплота згорання твердих побутових відходів складає 6,3 МДж/кг. Згідно з результатами досліджень [4], відходи перед спалюванням повинні бути ретельно відсортовані, оскільки спалювання деяких органічних складників,

наприклад, текстилю, пластику дає набагато більший шкідливий вплив на навколишнє середовище, ніж ефект від заміщення первинних енергоносіїв. Проведений авторами [5] аналіз ефективності різних методів переробки органічних відходів показав, що сміттєспалювальні технології можуть виробляти велику кількість теплоти, але їхній ККД з виробництва електроенергії невисокий. Крім того, такі системи характеризуються великою токсичністю за викидами в атмосферу і мають найбільші інвестиційні витрати. Системи піролізу і газогенерації відходів є найперспективнішими, на думку автора [4]. Вони дозволяють отримувати горючий газ з теплою згорання 5...20 МДж/м³ [6], який можна транспортувати на відстані або використовувати як моторне паливо після ретельного очищення. Додатковим продуктом такої переробки є вугільний залишок. Реалізація проекту по піролізу 75 т/добу відходів деревини в Мексиці показала низькі концентрації шкідливих речовин під час переробки (у 2...9 разів нижче допустимих) та достатньо високі економічні показники: капіталовкладення 11,3 млн. дол. США, термін окупності 4...5 років [7]. Одним із найперспективніших, на нашу думку, методів переробки органічних відходів є анаеробне

зброджування. У результаті анаеробного бродіння, залежно від складу відходів (див. табл. 1), отримують якісний горючий газ із тепловою згорання 20...24 МДж/м³. Таблиця 1 Вихід біогазу і вміст метану в ньому залежно від сировини

Клас речовин	Вихід біогазу, л/г субстрату	Вміст метану, %
Вуглеводи	0,83	50
Білки	0,72	71
Жири/масла	1,43	70

Вихід біогазу з різних органічних відходів залежить від морфологічного і елементарного складу, орієнтовний вихід біогазу з відходів складає [8], м³ /тонну: гній ВРХ – 40; гнійні стоки ВРХ – 20; гній свиней – 35; гнійні стоки свиней – 15; осад стічних вод – 5; гній птахів – 40; овочеві відходи – 48; відходи пивоварень – 200; відходи ресторанів – 189; відходи обробки риби і риб'ячого жиру – 300; відходи переробки молока – 50; відходи нафтопереробки – 500; трава (суха речовина 33%) – 165; соняшник (суха речовина 23%) – 90; ріпаковий жмих (суха речовина 90%) – 620; барда (суха речовина 31%) – 250. Біогазові технології більш вимогливі до якості органічних відходів. На відміну від термічних методів утилізації, у біогазових установках необхідно забезпечити біохімічну якість сировини, її неокисненість.

Обґрунтування та вибір найбільш екологічної технології виробництва моторних палив з органічних відходів

Зростання цін на нафту і газ зумовило вагомі технічні і технологічні досягнення в удосконаленні процесів переробки газу та інших вуглеводнів за рахунок нових матеріалів, нанотехнологій та сучасного обладнання. Попит на-фтогазового ринку спонукав виробників не тільки більш ефективно використовувати наявні ресурси природного та нафтового газу, але і привів до освоєння незначних за запасами родовищ, які раніше вважалися малорентабельними або збитковими.

Незважаючи на значну кількість родовищ нафти і газу, відкритих в Україні, нафтогазовидобувні підприємства не можуть забезпечити необхідні для споживання в державі обсяги видобутку природного газу. Проблеми ефективного освоєння наявних газових ресурсів визначаються насамперед об'ємами розвіданих запасів. Між іншим, газові та газоконденсатні родовища зі значними початковими запасами – виснажені, а більшу частину родовищ із розвіданими запасами до 1 млрд м³ газу розробляють достатньо низькими темпами через

несприятливі економічні фактори. За останнє десятиліття значна кількість родовищ нафти і газу, відкритих Національною акціонерною компанією «Нафтогаз України», за початковими запасами належить до категорії дуже дрібних – в основному 0,2–1 млн т умовного палива. Промислова розробка родовищ із такими запасами із використанням традиційних систем збирання, підготовки та транспортування газу до споживачів є малорентабельною, а здебільшого – й зовсім збитковою.

Відомий спосіб отримання бензину, дизельного палива і сажі з органічних відходів, що включає завантаження матеріалів, які завантажуються у піролізний апарат через живильник, вивантаження сажі з піролізного апарату, завантаження виходять матеріалів в газовій фазі в апарат каталітичного крекінгу, при цьому реакційні матеріали перемішуються гвинтовий мішалкою в піролізних апараті і надходять в апарат для де-сульфування, та/або денітрації, та/або дехлорування перед надходженням в апарат для каталітичного крекінгу, згаданий апарат для де-сульфування, та/або денітрації, та/або дехлорування включає абсорбційний апарат, що містить підставу, а абсорбційний апарат з нерухомим шаром

каталізатора згаданий каталізатор, використаний в апараті для каталітичного крекінгу, отримують наступним чином: 10-20% синтетичного носія або напівсинтетичного носія, 10-50% HZSM - 5 цеоліту, 10-20% водного розчину NaOH або KOH (10-20% содержания кремнієвого або алюмінієвого зв'язуючої речовини перемішують, формують, висушують і прожарюють або не прожарюють, отримуючи бажаний каталізатор, згаданий каталізатор, використаний у нерухомому шарі, отримують з А і В, в якому Аодержують перемішуванням 40-70% каоліну або активованої глини, 10-30% водного розчину NaOH або KOH (10 - 20% вміст твердої речовини), 10-15% ZnO або розчинної солі цинку, 3-5% CuO або розчинної солі міді і з необхідною кількістю кремнієвого або алюмінієвого сполучного речовини, промиванням, висушуванням і прожарюванням, одержують перемішуванням 40-80% каоліну або активованої глини, 10-30% водного розчину NaOH або KOH (10 - 20% вміст твердої речовини), 10-20% CaO або CaCO₃з необхідною кількістю кремнієвого або алюмінієвого зв'язує речовини, формуванням, висушуванням і прожарюванням і фракціонірують отримувані продукти допомогою фракціонірують колони.

Недоліком є: багатостадійність виробництва, складність технології, пов'язаної з необхідністю за рецептами приготування і використання специфічних каталізаторів з громіздким рецептурним співвідношенням матеріалів А і В в суміші; недостатньо високий вихід легких фракцій, що утворюються на стадії спеціалізованого каталітичного креєстен-спосіб переробки органічних відходів, що включає термоожиження відходів при запуску в органічному розчиннику при температурі вище 270°C і тиску до 6 МПа, відділенні рідкої фракції від нерозчиненого продукту, дистиляцію рідкої фракції, при цьому дистиляцію рідкої фракції здійснюють на фракції з температурою кипіння до 220°C, а фракції з температурою кипіння вище 220°C, при запуску термоожиження партії відходів в органічному розчиннику проводять при температурі 280-435°C і тиску не менш 2,9 МПа при масовому відношенні органічного розчинника до відходів понад 1,0, рідку фракції з температурою кипіння до 220°C піддають каталітичному риформінгу, піддану каталітичному риформінгу частина рідкої фракції з температурою кипіння до 220°C використовують у якості розчинника і повертають на термоожиження нової партії відходів при температурі 280-435°C і тиску не менш 2,9 МПа, а піддану каталітичному

риформінгу для нової партії відходів частина рідкої фракції з температурою кипіння до 220°C використовують в якості цільового продукту, причому іншу піддану каталітичному риформінгу частина рідкої фракції з температурою кипіння до 220°C знову використовують у якості розчинника.

Недоліком є: високі вимоги до продукту - технічного вуглецю - з-за великої кількості зольних матеріалів, внаслідок добавок з розчинниками, каталізаторами, відновниками, інертними та інших забруднюючими речовинами, що надходять з органічними відходами, що унеможлиблює отримання цього продукту в заявляється способу; необхідність роботи при високих температурах і тисках, тому що при високій вологості органічних відходів пари води формують високий тиск, що може призводити до вибухів апаратів тощо; велика витрата розчинника при отриманні високоякісної бензинової фракції, так як цієї фракції при відношенні розчинник - гума, рівним близько 1, розчинника вистачає тільки для повторного термоожиження: виходить зовсім невелика частина цільового продукту-бензинової фракції з температурою кипіння до 220°C, збільшення цього відношення призводить до значних витрат енергії на рециркуляцію бензину - розчинника, до збільшення обсягів апаратів -

реакторів; утворюється невелика кількість перетворюють в синтез-газ, йде потім на отримання моторних палив та ін

Відомий спосіб переробки органічних відходів (див. патент РФ RU 2262520, опубл. 26.04.2004), що включає завантаження з попередньою сепарацією, подрібнення з підсушила, зрідження полімерів, змішання з каталізатором і термокаталитическую деструкцію реакційної суміші, при цьому зрідження відходів здійснюється у середовищі алкілбензола при 140-150°С і нормальному атмосферному тиску з наступним змішуванням з каталізатором - модифікованої кислотною обробкою глиною - при масовому співвідношенні відходів і каталізатора 1-2:1, сушку проводять при кімнатній температурі, а термокаталитическую деструкцію ведуть в реакторі проточного типу в струмі інертного газу при температурі 340-400°С і нормальному атмосферному тиску.

Недоліком є: зрідження полімеру в спеціалізованому розчині ряду алкілбензолів, змішання цієї субстанції з каталізатором - модифікованої кислотною обробкою глиною - сушка і термокаталитическая деструкція застиглої суміші полімеру і каталізатора - проводиться многостадійно в струмі інертного газу,

супроводжується збором і розподілом продуктів деструкція - і все це призводить до технічно складної реакційної систя ТПВ.

Технічною задачею є досягнення **екологічної чистоти, безвідходності та самоокупності виробництва** по заявляється способу за рахунок переробки майже всіх, за винятком металів і великогабаритів, компонентів органічних відходів з отриманням трьох видів комерційних продуктів: рідкої фракції нафтопродуктів з температурою кипіння до і після 200°C; твердих нефтебрикетов та/або горючих капсул і синтез-газу, що направляється у виробництво моторних палив, а також зниження рівня впливу негативних факторів, морфологічної неоднорідності сировини і різної фізико-хімічної активності компонентів ТПВ, за рахунок застосування комплексу конструкторсько-технологічних і економічних заходів.

Технічний результат при реалізації пропонованого способу включає наступні стадії:

- замість завантаження окремих компонентів з попередньою їх глибокої сепарацією і, подальшої індивідуальної переробкою, як це робиться, в прототипах використовується комплексна відповідна підготовка всієї маси відходів і подальше її термічне перетворення на нафтопродукти, що дозволяє

спростити технологію способу і знизити витрати енергії і матеріалів;

- застосування двох рециркулювання енергії в реакторній системі і в цілому в процесах деполімеризаційної переробки ТПВ на нафтопродукти і виділення цих продуктів, а також спростити технологічне планування і управління виробничим процесом;

- здійснення рідкофазної низькотемпературної переробки та рециркуляції компонентів ТПВ з використанням комбінованого палива, відновлювальних середовищ, деструктивної гідрогенізації, теоретично обґрунтованого вибору конструкції реакторної системи, забезпечують малоот-ходність і господарську прибутковість запропонованого способу утилізації побутового сміття, а також - екологічно необхідні параметри викидаються потоків в промзоні.

Технічний результат досягається тим, що в способі переробки органічних відходів, що включає їх завантаження з попередньою сепарацією шляхом відділення металів і великогабаритних предметів, подрібнення з підсушилою спільно з каталізатором і низькокалорійним природним паливом, потім готують пасту з подрібнених матеріалів і розчинника - дистилату, одержуваного при дистиляції рідких

продуктів, при цьому передбачають подальшу ступеневу деполімеризацію реакційної маси з температурою 200-400°C при нормальному атмосферному тиску, здійснювану в каскаді з двох пар послідовно з'єднаних реакторів, однак 200°C, не перевищуючи 310°C, об'єднуються один з одним рециркулюючими потоками: газоподібним, що формує в реакційній системі відновне середовище у вигляді синтез-газу (CO і H₂), що утворюється шляхом парової каталітичної конверсії вуглеводневих газів і парів, що википають з реакторів: переміщається за допомогою газового насоса через підігрівач відновлювальних газів, реакційну систему, і далі в більшій мірі синтез-газ виводиться з реакційної системи для отримання моторних палив - метанолу, диметилового ефіру або бензину; рідку ж вуглеводневу фазу відокремлюють від твердих непрореагировавших компонентів з виходом останніх до 40% від загальної вихідної маси органічних відходів, які виводять із системи з допомогою циркуляційних насосів; направляють для виробництва нафтових брикетів та/або горючих капсул, причому рідку реакційну вуглеводневу суміш, після відділення від неї твердого залишку, направляють на гарячу сепарацію, охолодження і дистиляцію, крім того меншу частину дистиляту

повертають у мішалку для приготування пасти на стадію приготування пасти, здійснюючи рідинну рециркуляцію потоку, а іншу велику частину поділяють на цільові фракції: першу з температурою китехнологическая схема переробки органічних та полімерних відходів. Технологічна схема (рис. 3.5) передбачуваного способу переробки органічних та полімерних відходів, що дозволяє отримувати з відходів біомаси три екологічно чистих напівпродукту, які є складовими частинами заявляється способу, позначеними відповідним чином на схемі і які переробляються потім за відомим технологіям в комерційні продукти:

1) «Рідка фракція на дистиляцію і риформінг моторних палив», розділяється (на схемі не показано) на дві кінцеві цільові фракції: першу з температурою кипіння до 200°C і другу з температурою кипіння вище 200°C , але не більше 310°C ;

2) «Шлам на отримання нефтебрикетов та/або горючих капсул», що переробляється (на схемі не показано) на просочений битуминозними речовинами залишок складу (% мас): $\text{C}\approx 20$; $\text{H}\approx 2$; $\text{O}\approx 2$; зола ≈ 75 , містить не прореагувати органічні і неорганічні компоненти вихідних речовин: пластмаси, деревина, вуглець, скло, цемент, бетон,

каталізатор тощо, які після сушки і упаковки, спрямовуються у вигляді товарних продуктів на спалювання на ТЕЦ або в топках домашніх господарств, з подальшим виведенням кінцевої знезараженої золи у вигляді наповнювача в будівництві будівель, споруд і доріг;

3) «Синтез-калітичною конверсії гомологів метану та інших газоподібних вуглеводнів, які є продуктами піролізу і википання рідкої фракції в апаратах, і переробляються потім при відповідних співвідношеннях $CO:H_2$ цільові моторні палива: метанол, диметилевий ефір або синтетичний бензин. Одержувані з нарабативаємих напівпродуктів відповідно до заявляється способом відповідні енергетичні та моторні палива, мають високі теплотворну здатність, октанові і цетанові числа, що використовуються в якості екологічно чистих відновлюваних палив з нескінченними запасами вихідної сировини і матеріалів.

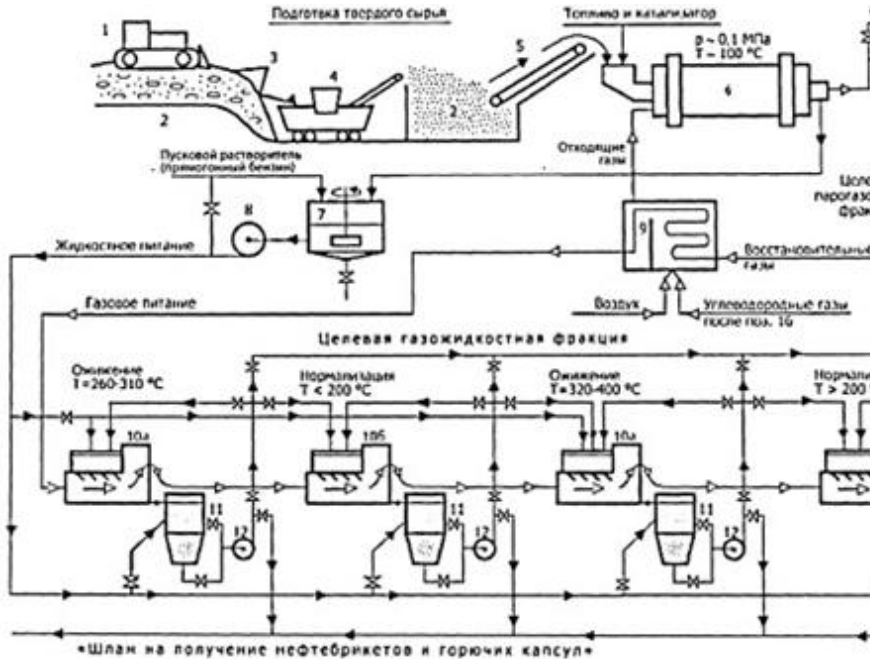


Рис.3.5 Схема переробки органічних полімерних матеріалів:

підготовка сировини: 1 – бульдозер; 2 – склад сировини; 3 – інерційний грохот; 4 – дробарка; 5 – шник; 6 – млин з підсушкою матеріала; 7- мішалка для приготування пасти; 8 – пастовий насос; 9 – підігрівач відновлюючих газів; фізико-хімічне перетворення: 10а – 10б – реактор де полімеризації; 11 – бак для приготування і зберігання

циркуляційної рідини; 12 – циркуляційний насос; 13 – парова каталітична конверсія вуглеводів; розподіл продуктів реакції; 14 – гарячий сепаратор; 15 – холодильник; 16 – сепаратор; 17 – газовий насос.

Лабораторна робота №13.

Дослідження тваринних жирів як сировини для біопалив КЛАСИФІКАЦІЯ, БУДОВА ТА ЗНАЧЕННЯ ЛІПІДІВ

Харчові жири – це продукти харчування, які одержують з жирових тканин рослинних та тваринних організмів. Жири відносять до найважливіших складових харчування. Жирові та жиромісні продукти є постійною складовою раціону людини.

В організм людини з продуктами харчування жири надходять, так званими, "видимими" (олія, вершкове масло, сало тощо) та "прихованими" (риба, м'ясо, молоко, яйця). Доросла людина повинна споживати приблизно 32 кг жиру на рік, половина якого має припадати на "видимий".

Роль жирів у харчуванні людини:

1) вони є основним джерелом енергії – 1 г жирів дає організму 37,7 кДж (середня норма енергії складає 11,7 кДж/добу). Енергетичні витрати людини забезпечуються за рахунок жирів приблизно на 33%;

2) жири, що входять до складу кліткових мембран – так звані, *структурні жири*, беруть участь у пластичних процесах організму – будові та оновленні всіх його тканин;

3) *резервні жири*, що відкладаються у спеціальних жирових клітинах є "запасним джерелом енергії" й використовуються організмом за нестачі їжі.

4) жири є *постачальниками біологічно-активних речовин*: незамінних поліненасичених кислот, різних форм вітаміну А (рибофлавіну), вітаміну Д (кальциферолу), вітаміну Е (токоферолу), фосфоліпідів, стеринів;

5) підшкірна жирова тканина оберігає організм людини від надмірної тепловіддачі (терморегуляторна функція); жири внутрішніх органів є своєрідними амортизаторами для них;

6) складові жирів сприяють виділенню жовчі, накопиченню білків в організмі;

Систематична нестача жирів у харчуванні скорочує життя, порушує діяльність нервової системи, знижує стійкість до різних захворювань. Водночас, *надлишок жирів у харчуванні* призводить до ожиріння, атеросклерозу, розвитку

жовчнокам'яної хвороби, виникненню злякисних новоутворень у молочних, статевих залозах, прямій кишці тощо.

Існують науково обґрунтовані і перевірені медичною практикою норми споживання жирів у грамах для окремих груп населення залежно від віку, статі характеру праці тощо. Середня потреба дорослої людини у жирах складає 90 г на добу, причому у такому співвідношенні: 20...35% олії, 25% вершкового масла, 40...50% маргарину, кулінарних жирів.

Жирами називають групу харчових продуктів – рослинні олії, тваринні топлені жири, маргарин, вершкове масло, жири для кулінарії, кондитерської та хлібопекарної промисловості. Більш загальна й правильна назва жирів – ліпіди (від грец. – *lipos* – жир).

Ліпіди – це група органічних сполук, що хімічним складом є похідними жирних кислот, спиртів, альдегідів, побудованих за допомогою етерного, естерного, фосфороетерного та глікозидного зв'язків, спільними властивостями яких є нерозчинність у воді та здатність розчинятися в органічних розчинниках.

Класифікація ліпідів наведена на схемі рисунку 4.1.



Рисунок 4.1 – Класифікація ліпідів

Ліпіди широко розповсюджені у природі, разом з білками і вуглеводами вони складають основну масу органічних речовин усіх живих організмів і є обов'язковим компонентом кожної клітини. У рослинах ліпіди накопичуються, головним чином, в насінні і плодах. Вегетативні частини рослин накопичують до 5% ліпідів, насіння – до 50%. Вміст ліпідів в тушці риб (осетрів) може досягати 20...25%, в оселедці – 10%, у наземних тварин воно сильно коливається: 33% – свинина, 9,8% – яловичина; у молоці оленя – 17...18%, кози – 5%, корови – 3,5...4,0% ліпідів, у м'ясі міститься від 1 до 50% ліпідів.

Серед гліцеридів розрізняють моно-, ді-, тригліцериди. Моно- і дігліцериди у природі трапляються досить рідко. Основним компонентом харчових жирів є тригліцериди. Вони не мають смаку і запаху, безбарвні. До складу молекули тригліцеридів харчових жирів входять: гліцерин (близько 10%) і жирні кислоти з різною довжиною вуглецевого ланцюга та різним ступенем насиченості атомів вуглецю (насичені й ненасичені жирні кислоти). Жирні кислоти, які входять до складу ліпідів, містять, переважно, парну кількість атомів карбону, найчастіше – 16 або 18.

Кожний вид жиру має тригліцериди, до складу яких входить певний набір жирних кислот (таблиця 4.1). Тому різні види олій, тваринних

топлених жирів мають постійні, притаманні тільки їм фізико-хімічні (температура топлення, твердість, здатність до окиснення), органолептичні (смак, запах, консистенція) показники, біологічну цінність та засвоюваність. Тобто жирокислотний склад тригліцеридів вирішальним чином впливає властивості жирів.

Таблиця 4.1 – Основні карбонові кислоти, що входять до складу природних олій і жирів

Кислота	Формула	Символ*
Насичені кислоти		
Лауринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	C_{12}^0
Міристинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	C_{14}^0
Пальмітинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	C_{16}^0
Стеаринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	C_{18}^0
Ненасичені кислоти		
Олеїнова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}^1-9\text{-цис}$
Ерукова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	$\text{C}_{22}^1-13\text{-цис}$
Лінолева	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}^2-9\text{-цис}$

Ліноленова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C_{18}^3 -9-цис, 12-цис, 15-цис
Арахідонова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	C_{20}^4 -5-цис, 8-цис
Оксикислоти		
Рициноленова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C_{18}^1 -9-цис, 12-ол

*Примітка. У символ входять число атомів вуглецю і кількість подвійних зв'язків між вуглецевими атомами в молекулі кислоти, номер першого ненасиченого атома вуглецю і конфігурація.

Так, до складу ацилгліцеринів тканинних жирів (яловичий, баранячий, свинячий, курячий, молочний) входять в основному жирні кислоти, що містять 16...18 вуглецевих атомів (пальмітинова, стеаринова, олеїнова, ліолева, ліноленова). У меншій кількості у складі ацилгліцеринів представлені жирні кислоти, що містять від 2 до 14 або від 20 до 22 вуглецевих атомів. Ці одноосновні кислоти можуть бути насиченими і ненасиченими. У тваринних жирах міститься більше насичених кислот, в рослинних (ненасичених (олеїнової С 18:1, ліолевої С 18:2, ліноленової С 18:3, арахідонової С 20:4). Важливе біологічне значення мають ті ненасичені жирні кислоти з 18 вуглецевими

атомами.

Жирні кислоти насичені (масляна, капронова, пальмітинова, стеаринова тощо) використовуються організмом в цілому як енергетичний матеріал. Вони є твердими за консистенцією за температури 18°C, мають високу температуру плавлення (44...75°C). У більшості насичені жирні кислоти містяться в тваринних жирах (яловичому, баранячому).

Жирні кислоти ненасичені (олеїнова, ерукова, лінолева тощо) містяться в основному у рослинних оліях, є рідкими за консистенцією, мають низьку температуру плавлення й, відповідно, легше засвоюються організмом людини, ніж насичені жирні кислоти.

Радикали ненасичених жирних кислот є хімічно активними. За місцем кратних зв'язків вони вступають в реакції приєднання, окиснення, полімеризації. Тому їх можна якісно виявити за допомогою бромної води (реакція приєднання), знебарвлення розчину перманганату калію (реакція окиснення).

Ненасичені кислоти мають різний ступінь ненасиченості (кількості подвійних зв'язків між атомами вуглецю): олеїнова – 1, лінолева – 2, ліноленова – 3, арахідонова – 4 (рисунок 4.2). Кожна з перелічених кислот має різну здатність приєднувати кисень (окиснюватись).



Рисунок 4.2 – Класифікація ненасичених жирних кислот

Чим більше в жирах ненасичених кислот, особливо з 3, 4, 5 подвійними зв'язками, тим жир швидше окислюється, тобто гіркне, осалюється. Тому під час зберігання жирів потрібно стежити, щоб вони не контактували з повітрям, залізом, міддю, цинком. Також необхідно дотримуватись встановлених нормативно-технічною документацією температурних режимів та термінів зберігання жирів.

Особливе значення мають *поліненасичені жирні кислоти* – ліноленова, арахідонова, клупаноденова та інші, які не можуть синтезуватися в організмі людини і тому є незамінними, як є

незамінними деякі амінокислоти та вітаміни.

Олії порівняно з тваринними плавленими жирами вважаються біологічно ціннішими, оскільки в них більший вміст ненасичених жирних кислот, у т.ч. незамінних поліненасичених.

Позитивний вплив поліненасичених жирних кислот на функціонування організму людини проявляється в наступному:

- регулюють обмін холестерину: за недостатньому їх вмісті відбувається етерифікація холестерину з насиченими кислотами, що призводить до розвитку атеросклерозу. Ненасичені кислоти перетворюють холестерин у фолієві кислоти і виводять його з організму;

- регулюють розвиток організму: за їх недостатнього вмісту знижуються темпи росту організму і його стійкість до ультрафіолетового та радіоактивного опромінення;

- підвищують еластичність кровоносних судин.

Але незважаючи на безперечну користь жирів для організму, існує небезпека його перевантаження жиромісними продуктами харчування, оскільки надлишок у харчуванні поліненасичених кислот призводить до виникнення захворювань нирок і печінки.

Надлишок у харчуванні насичених кислот призводить до порушення обміну жирів, збільшення рівня холестерину в крові, жовчнокам'яної хвороби,

ожиріння.

Оптимальною в біологічному плані формулою збалансованості насичених і ненасичених жирних кислот (молекула ідеального жиру), є співвідношення 30%:70%. До жирів, які за жирнокислотним складом є наближеними до ідеальної формули, належать оливкова, арахісова олія, свинячий топлений жир.

РЕЧОВИНИ, СУПУТНІ ГЛІЦЕРИДАМ

Ліпоїдні речовини у складі жирів. Кількість і вміст речовин, супутніх гліцеридам (ліпоїдних речовин) є непостійними і залежать від якості жирової сировини, технології отримання та ступеню рафінації жирів.

У рослинних оліях на частку ліпоїдних речовин припадає 3...4% маси, в тваринних – у декілька разів менше. Виняток – жири морських тварин та риб, в яких вміст ліпоїдних речовин сягає десятків відсотків. До речовин, супутніх гліцеридам, належать фосфоліпіди, стерини, вільні жирні кислоти, барвникові речовини, вітаміни, воски.

Вільні жирні кислоти в ідеалі не повинні міститись у жирах. Їх наявність свідчить про те, що виготовлення тваринних жирів та їх зберігання відбувалися з порушенням технологічних режимів. Показник, який кількісно характеризує наявність в жирах вільних жирних кислот – кислотне число. Воно нормується стандартами на всі види жирів і від нього залежать сорти тваринних топлених жирів.

Фосфоліпіди (фосфатиди) відіграють важливу роль в організмі людини. Входячи до складу клітинних мембран, вони справляють суттєвий вплив на проникність мембран і обмін речовин між клітинами. Основними фосфоліпідами є *лецитин* (до складу якого входить вітамінна сполука холін), а також *кефалін*. Лецитин необхідний для формування клітин і тканин організму, запобігає накопиченню холестерину, сприяє його виведенню, запобігає ожирінню печінки. Лецитин і кефалін є природними емульгаторами та антиокисниками.

Стерини – високомолекулярні спирти, які містяться в тканинах рослин і тварин. За походженням розрізняють:

– зоостерини – стерини тваринного походження (холестерин);

– фітостерини – стерини рослинного походження (ситостерин, стигмастерин);

– мікостерини – стерини грибного походження.

Стерини мають кристалічну будову, причому зоостерини й фітостерини різняться формою кристалів, що дозволяє ідентифікувати природу жиру (встановити його походження).

З тваринних стеринів важливе значення має *холестерин*. Він є нормальним структурним компонентом усіх клітин і тканин, бере участь в обміні жовчних кислот, синтезі низки гормонів, вітаміну Д (частина якого утворюється під впливом

ультрафіолетових променів з того ж холестерину).

Нормальний вміст холестерину в крові становить 1,9...2,1 г/л. Підвищення його рівня до 2,6 г/л є дуже небезпечним – у людини виникає і розвивається атеросклероз, ускладненими наслідками якого є інфаркти, інсульты.

Нестача холестерину в крові (менше 1,5 г/л) викликає ураження наднирників, розростання щитовидної залози. Явна нестача холестерину виявляється у випадку цирозу, інфекційному гепатиті та інших захворюваннях печінки. Близько 80% холестерину утворюється в організмі у печінці та інших органах з насичених жирних кислот. Решта 20% надходить з їжею. Але відповідними дослідженнями встановлено чіткий зв'язок – чим більше холестерину надходить з їжею, тим меншу його кількість синтезує печінка й навпаки.

Склад харчових жирів, що входять до раціону людини може помітно впливати на рівень холестерину в організмі. Якщо в раціоні багато рослинних жирів (олій), то вміст холестерину знижується, якщо споживаються значною мірою тваринні жири, то концентрація холестерину в крові підвищується.

Чистий холестерин – перлинчасті пластинки, жирні на дотик. Він нерозчинний у воді, малорозчинний в органічних розчинниках. Температура плавлення холестерину становить 149°C.

Воски – це складні ефіри високомолекулярних карбонових кислот та одноосновних високомолекулярних спиртів (цетиловий, міристиловий, карнаубіловий і т.д.). За природою всі воски є хімічно інертними. Розрізняють рослинні та тваринні, тверді та м'які воски. Рослинний віск є складною сумішшю органічних сполу з великою масою, він вкриває листя та стебла рослин, зменшуючи випаровування води. Прикладом рослинного воску є карнаубський віск із восконосної пальми карнауби.

Воски тваринного походження:

– бджолиний;

– овечий: виділяється на шкіру та вовну овець і складає 5...10% від маси вовни, його видаляють розчинниками й отримують технічний *ланолін*, а *очищений* використовують як сировину для медичних і косметичних мазей, кремів тощо;

– жир кашалотів (*спермацетовий жир*) на 75% складається з воскоподібної речовини, з нього вилучають віск спермацет, який також є основою для виготовлення окремих видів медичних і косметичних мазей, кремів, а також мила.

Крім восків тваринного і рослинного походження виділяють віск викопного походження (озокерит), який не має жодного відношення до харчової промисловості.

Барвникові речовини містяться здебільшого у рослинних жирах, тваринні жири їх майже не

містять. Ці речовини легко руйнуються, окинюючись під дією світла. Найбільш відомі барвникові речовини – це каротиноїди, хлорофіл, госсіпол.

Вітаміни жирів представлені групою жиророзчинних вітамінів А, Д, Е, К.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ЖИРІВ

До фізико-хімічних показників якості жирів відносяться наступні: масова частка вологи та летких речовин, кислотне число, пероксидне число, йодне число, кількість антиоксидантів, температура застигання.

Процеси, що відбуваються в ліпідах під час їх зберігання та переробки, характеризуються так званими константами, або хімічними та фізичними числами жиру (мається на увазі витрата певних реагентів на реакції з жиром). Визначення цих констант дає змогу контролювати не тільки якість жирів та олій, але й в певній мірі їх натуральність, регулювати технологічні режими отримання продуктів. Найбільше значення мають такі числа: кислотне, омилення, йодне.

Кислотне число – показник, що характеризує кількість вільних жирних кислот, які містяться в жирі. *Кислотне число* – це кількість гідроксиду калію (в мг), витраченого на нейтралізацію вільних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру або олії.

Йодне число – показник, що характеризує ненасиченість жирних кислот, що входять до складу жиру. *Йодне число* – це маса йоду(у г), що

приєднується до 100 г жиру. Існує декілька методів його визначення, що відрізняються, в основному, галогеновмісним реагентом.

Число омилення – показник, що характеризує загальну кількість вільних та зв'язаних жирних кислот (у складі естерів), що входять до складу досліджуваного жиру. *Число омилення* – це кількість міліграм $O, 1n$ розчину гідроксиду калію, необхідного для омилення гліцеридів і нейтралізацію кислот, що містяться в 1г жиру або олії. Омилення – це гідроліз жирів лугами, внаслідок чого утворюються гліцерин та солі жирних кислот – мила. Число омилення дорівнює сумі кислотного і естерного чисел.

Естерне число – показник, що характеризує вміст естерів у жирі. *Естерне число* – це кількість міліграмів гідроксиду калію, яка необхідна для омилення всіх естерів, що містяться в 1 г жиру. Естерне число дорівнює різниці між числом омилення і кислотним числом.

Пероксидне число – це кількість грамів йоду, яка виділилася з йодиду калію пероксидними сполуками, що містяться в 100 г жиру. Ця константа вказує на вміст пероксидних сполук у жирі, дозволяє виявити окислювальні процеси та наявність продуктів псування значно раніше, ніж це може бути встановлено органолептично.

Величини розглянутих констант для окремих жирів і олій, що не піддалися руйнуванню,

коливаються в незначних межах і характеризують вид жиру і його якість (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2 – Вміст жирних кислот(у %) і характеристики олій і жирів

Жири та олії	Вміст і склад жирних кислот			Характеристика		
	Насич.	Ненасич.	Основних	Темпер. застигання	Число омилення	Йодне число
Олії						
Соєва	14... 20	75...8 6	С 2 18 46... 65	-18	191... 193	120... 140
Бавовнян е	22... 30	75...7 6	С 2 18 45... 56	2...4	191... 198	101... 116
Соняшни кова	10... 12	до 90	С 2 18 46... 70	16...18	186... 194	119... 136
Рапсове	2...6	94...9 8	С 1 18 6...4 4	0...10	167... 181	94...1 03
Оливков	9...1	82...9	С	0...6	185... 186	72...8

а	8	1	1 13 70... 82		200	9
Кокосова	до 90	10	0 12 С 44... 52 С 0 14 13... 18	16...25	251... 264	7...12
Пальмов а	44... 57	43...5 6	0 16 С 39... 47 С 2 13 45... 50	31...41	196... 210	52...5 8
Пальмоя дерна	79... 83	17...2 1	0 16 С 10... 19	19...24	240... 257	15...2 0
Льняне	6...9	91...9 4	1 13 С 41... 60	18...27	191... 195	175... 190
Тваринні жири						
Яловичи й	45... 6 0	43...52	1 13 С 2 4...	30...38	190... 20 0	32...4 7

			29			
Баранячий	52... 6 2	38...48	С 0 18 2 5... 31 С 1 18 3 6... 42	32...45	192... 19 8	31...4 6
Свинячий	33... 4 9	48...64	С 1 18 2 5... 32	22...32	193... 20 0	46...6 6

БІОХІМІЧНІ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗМІНИ ЖИРІВ

В процесі переробки і зберігання жировмісних продуктів або виділених з них жирів відбуваються різноманітні перетворення їх під впливом біологічних, фізичних і хімічних чинників.

В результаті цих перетворень змінюється хімічний склад, погіршуються органолептичні показники і харчова цінність жирів, що може привести до їх псування.

Незалежно від технологічних режимів переробки і зберігання, а також виду жиру в них проходять однотипні зміни, що зводяться до гідролізу і окислення. Ці процеси відбуваються за

схемою, представленою на рисунку 4.3.

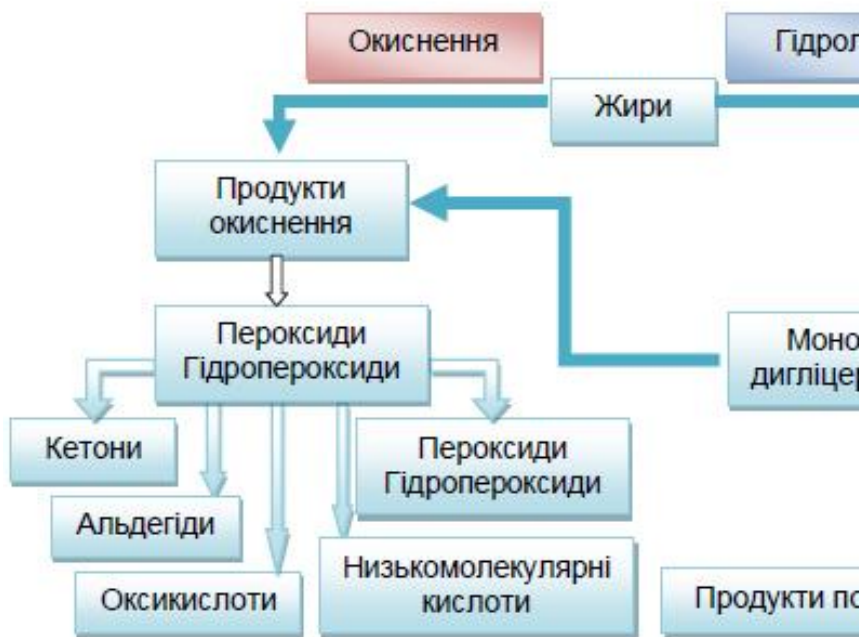


Рисунок 4.3 – Схема перетворення жирів

Переважає в жирі гідролітичний або окислювальний процес залежить від температури, наявності кисню, світла, води, тривалості нагрівання, присутності речовин, що прискорюють або уповільнюють ці процеси. Тому основні способи теплової обробки жировмісних продуктів і жирів (варіння, смаження) розрізняються за ступенем і характером дії на жир. Під час варіння переважають гідролітичні процеси, а в процесі смаження – окиснювальні. У будь-якому випадку якість жиру оцінюють за кислотним, пероксидним, ацетиловим

числами, вмістом альдегідів, кетонів та інших сполук.

Гідролітичне розщеплення жирів

Гідролітичне розщеплення жирів проходить за обов'язкової участі води і може бути як *ферментативним*, так і *неферментативним*. У тканинних жирах, жирі-сирці (внутрішній жир), жирі м'яса, плодів і овочів, жирі сирокочених продуктів і т.п. під впливом тканинних ліпаз спостерігається гідроліз ацилгліцеринів, що супроводжується накопиченням жирних кислот і, як наслідок, підвищенням кислотного числа. Швидкість і глибина гідролізу жиру залежать від температури: процес ферментативного каталізу значно прискорюється за температури вище 20°C; зниження температури уповільнює процес гідролізу, але навіть за -40°C ферментативна активність ліпаз проявляється, але в слабкій мірі.

За несприятливих умов (волога, підвищена температура) може статися *гідролітичне псування жирів*, спричинене не лише дією ферментів, але і інших чинників: кислот, лугів, оксидів металів й інших неорганічних катализаторів, а також ферментів мікроорганізмів.

Утворення в жирі за гідролітичного розпаду невеликої кількості високомолекулярних жирних кислот не викликає змін смаку і запаху продукту. Але якщо у складі тригліцеридів (молочний жир) є низькомолекулярні кислоти, то під час гідролізу

можуть з'явитися капронова і масляна кислоти, що характеризуються неприємним запахом і специфічним смаком, які різко погіршують органолептичні властивості продукту.

У топлених жирах *автолітичного (ферментативного)* розщеплення жирів не спостерігається, оскільки в процесі витоплення за температури близько 60°C ліпаза, що міститься в жировій тканині, інактивується. Гідролітичне псування топленого жиру відбувається за наявності вологи, в результаті обміненія мікрофлорою, неповній денатурації білків при витопленні жиру з жирової тканини або під впливом каталізаторів.

Окислювальні процеси в жирах

В процесі переробки і зберігання жирів можливе погіршення їх якості в результаті окиснювальних процесів, глибина і швидкість яких залежать від природних властивостей жиру, температури, наявності кисню і світла. Ці чинники можуть викликати *окислювальне псування жирів*.

Розрізняють *автоокиснення* і *термічне* окислення жирів. *Автоокиснення жирів* проходить за низьких температур у присутності газоподібного кисню. *Термічне окиснення* відбувається за температури 140°C...200°C. Між термічним і автоокисненням є багато спільного, проте склад продуктів, що утворюються, дещо відрізняється.

Продукти, що утворюються за автоокиснення і

термоокиснення поділяються на три групи:

1) продукти окиснювальної деструкції жирних кислот, в результаті якої утворюються речовини з укороченим ланцюгом;

2) продукти ізомеризації, а також окиснені ацилгліцерини, які містять ту ж кількість вуглецевих атомів, що і початкові ацилгліцерини, але відрізняються від останніх наявністю у вуглеводневих частинах молекул жирних кислот нових функціональних груп, що містять Оксиген.

3) продукти окиснення, що містять полімеризовані або конденсовані жирні кислоти, в яких можуть знаходитися і нові функціональні групи, що мають у своєму складі Оксиген.

Крім того, продукти окиснення поділяють на термостійкі і нетермостійкі.

Первинними продуктами окиснення є *пероксиди*, що активують окиснення інших молекул. Завдяки цьому реакція окиснення носить ланцюговий характер. Окисненню піддаються в першу чергу ненасичені жирні кислоти, але можуть окислюватися також і насичені кислоти з утворенням *гідропероксидів*. За глибокого окиснення жирів можливе утворення циклічних пероксидів та епоксидних сполук.

Вміст пероксидних сполук в жирі оцінюють за величиною пероксидного числа. Це досить чутливий показник, і за його значенням роблять висновок про початок і глибину окиснення жиру. У свіжому жирі

пероксидів немає. На початкових стадіях окиснення впродовж деякого часу хімічні і органолептичні показники жиру майже не змінюються. Цей період, що має різну тривалість, називається індукційним. Після індукційного періоду жир починає псуватися. Виявити це можна за збільшенням пероксидного числа і зміною органолептичних властивостей жиру.

Наявність індукційного періоду пояснюється тим, що на початку процесу молекул з підвищеною кінетичною енергією (збуджених або вільних радикалів) дуже мало. Зумовлено це також змістом в жирі природних антиокисників: каротиноїдів, токоферолів, лецитинів, які активніше взаємодіють з вільними радикалами і з киснем повітря і тим самим перешкоджають окисленню жирів. Тривалість індукційного періоду залежить від концентрації антиокисників, природи жиру і умов переробки і зберігання. Тваринні жири, у складі яких менше ненасичених жирних кислот, є стійкішими, ніж рослинні.

Процес автоокиснення жирів значно прискорюється за наявності вологи, світла і каталізаторів. Такими каталізаторами можуть бути легкоокиснювальні метали (оксиди або солі Феруму, Купруму, Плюмбуму, Стануму), а також органічні сполуки, що містять Ферум, білки, гемоглобін, цитохроми й інші.

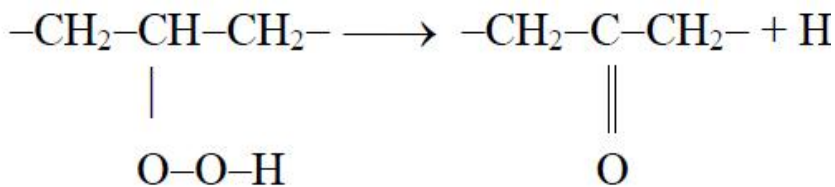
Каталітична дія металів пов'язана з їх здатністю легко приєднувати або віддавати

електрони, що призводить до утворення вільних радикалів з гідропероксидів жирних кислот. Активними каталізаторами є ферменти, головним чином ферменти мікроорганізмів. Тому забруднення жирів, особливо бактеріальне обсіменіння, прискорює процес окислення жирів.

Пероксиди і гідропероксиди є нестійкими сполуками тому відбувається їх розпад з утворенням вільних радикалів, наприклад, $R-O-O-H \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ й інших. При цьому проходять подальші різноманітні реакції, в результаті яких накопичуються вторинні продукти: окисполуки, альдегіди, кетони, низькомолекулярні кислоти й інші.

Під час окиснення жирів виявлений ряд альдегідів, що є продуктами розпаду ланцюга жирних кислот: ноніловий, азолаїновий, гептиловий, малоновий. Подальше перетворення низькомолекулярних альдегідів призводить до появи низькомолекулярних спиртів, жирних кислот і до нового розгалуження окислювального ланцюга.

Кетони, як і альдегіди, утворюються окислювальним шляхом в результаті подальших перетворень пероксидів, наприклад, в результаті їх дегідратації.



Припускають, що за присутності ферментів мікроорганізмів кетони можуть утворюватися за типом β-окиснення, тобто за участю води.

Псування жирів: згіркнення та осалювання

За окиснення жирів втрачається природне забарвлення; специфічний смак і запах продукту; з'являється сторонній, іноді неприємний присмак, аромат; втрачається біологічна цінність.

Первинні продукти окислення – пероксиди – органолептично не можна виявити, проте, за їх вмістом можна зробити висновок про глибину псування жиру, придатність його для тривалого зберігання і споживання.

Вторинні продукти окислення погіршують органолептичні показники жиру. Розрізняють два основні види псування жиру – згіркнення і осалювання.

Згіркнення відбувається в результаті накопичення в жирах низькомолекулярних продуктів: альдегідів, кетонів, низькомолекулярних жирних кислот. В цьому випадку жир набуває згірклого смаку і різкого, неприємного запаху. Згіркнення жирів може відбуватися внаслідок

хімічних і біохімічних процесів.

В процесі *хімічного згіркнення*, що відбувається в жирах під дією кисню повітря, накопичуються вільні жирні кислоти, іноді низькомолекулярні, не властиві цьому жиру, збільшується пероксидне число, утворюються леткі карбонільні сполуки (альдегіди і кетони). Саме ці сполуки надають запах згірклості жиру.

В процесі *біохімічного згіркнення*, що відбувається за участі ферментів плісняви, утворюються кетокислоти і метилалкілкетони в результаті β -окиснення вільних жирних кислот, що утворюються під час гідролізу під впливом ліпаз. В результаті чого з кислот утворюється кетон, що містить на один атом вуглецю менше, ніж в початковій кислоті: з капронової – метилпропілкетон, каприновою – метилгептилкетон, лауриноюю – метилнонілкетон і т.д. Кетонне згіркнення іноді називають "духмяним згіркненням" у зв'язку зі своєрідним запахом продуктів окиснювального псування.

Осалування жирів супроводжується зникненням забарвлення, ущільненням жиру і появою сальної консистенції в результаті окислювальних змін жиру. Під час осалування утворюється значна кількість окисполук в результаті розпаду на світлі первинних органічних пероксидів і появи вільних радикалів $\cdot\text{OH}$ і $\text{HO}\cdot$ за

фотохімічної дії на жир. Радикали, що виникають взаємодіють з молекулами жирних кислот з утворенням оксикислот. Кількість їх визначають за ацетиловим числом, яке зростає зі збільшенням кількості оксигруп.

Оксикислоти, що утворилися, залучаються до процесу полімеризації, внаслідок чого утворюються високомолекулярні сполуки і жир набуває характерної сальної мазеподібної консистенції. Жир, що засалився, характеризується також специфічним неприємним запахом і смаком.

Зміна забарвлення жирів пов'язана з руйнуванням каротиноїдів, яке настає до початку окиснювальних змін. Жир, що знебарвлюється, інколи набуває зеленуватого забарвлення, змінюється його спектр поглинання. Ці зміни каротиноїдів дозволяють виявити окиснювальні зміни жирів на ранніх стадіях. Відбувається також і розпад токоферолів.

Найбільш інтенсивно окиснювальне псування відбувається за тривалого нагріванні жирів за високих температур 180°C...300°C. Таке нагрівання супроводжується зниженням вмісту ненасичених жирних кислот і накопиченням пероксидів, карбонільних сполук, летких кислот і продуктів сополімеризації.

Термічне розкладання жирів
За температури понад 200°C може статися

термічне розкладання жиру з виділенням диму (піроліз). Температура, за якої починається виділення диму, називається температурою (або точкою) димоутворення, або піролізу. На величину цієї температури впливає вид жиру, вміст вільних жирних кислот, матеріал і розмір посуду, наявність металів й інші чинники. Наприклад, збільшення у свинячому жирі вмісту вільних жирних кислот з 0,02 до 0,81% зменшує температуру піролізу з 221 до 150°C. Залізо і мідь каталізують піроліз жиру.

Продукти піролізу погіршують колір жиру під час смаження харчових продуктів. Потемніння жиру відбувається за рахунок забруднення його речовинами пірогенетичного розпаду, дрібних частинок, що утворюються в процесі обуглювання, реакцій меланоїдиноутворення і карамелізації, а також накопичення темнозабарвлених продуктів окислення самого жиру.

Зміна запаху жиру за тривалого смаження продуктів викликана утворенням акролеїну. Карбонільні сполуки, що утворюються під час смаження, містять 3, 5, 7 атомів вуглецю, погіршують запах і смак жиру, а ті, що містять 4, 6, 10, 12 атомів вуглецю надають жиру приємний запах смаженого.

Зміна біологічної цінності жиру

В результаті окиснення змінюються не лише органолептичні властивості жиру, але і знижується його харчова, у тому числі біологічна цінність. Це

пов'язано з окисненням життєво необхідних ненасичених жирних кислот, а також з руйнуванням каротиноїдів, токоферолів, фосфатів і інших біологічно активних речовин. Крім того, первинні продукти окиснення, пероксиди справляють токсичну дію на організм. В той же час пероксиди в процесі різноманітних реакцій утворюють речовини, що містять карбоніли, а також полімерні сполуки, які погіршують засвоюваність жиру, знижуючи його біологічну цінність, а іноді мають канцерогенні властивості. Накопичення таких продуктів специфічного складу і будови відбувається найбільш інтенсивно за тривалого нагрівання жиру за високих температур – вище 180°C.

Для запобігання окиснювальним процесам в жирах необхідно зменшити або виключити контакт жиру передусім з киснем повітря. Без доступу кисню навіть тривале нагрівання за 180°C...190°C не викликає помітних окислювальних змін жиру. Збільшенню контакту з повітрям сприяє нагрівання жиру тонким шаром, смаження продуктів пористої структури, сильне спінювання і перемішування жиру.

Для стабілізації фритюрних жирів застосовують кремнійорганічні рідини (поліметилсилоксани). Ці сполуки, утворюючи на поверхні жиру тонку плівку і пригнічуючи його спінювання, утруднюють взаємодію жиру з киснем.

Жир доцільно зберігати в герметичній тарі, у

вакуумній упаковці або в атмосфері інертного газу за від'ємних температур. У жирах не повинно бути легкоокиснювальних металів (міді, заліза, марганцю), їх солей або органічних похідних сполук свинцю, олова і інших металів. Для уповільнення окислювальних процесів в жирах застосовують антиоксиданти.

Висихання жирів

Рідкі жири, намазані тонким шаром поводяться на повітрі по-різному: одні залишаються без зміни рідкими, інші, окиснюючись, поступово перетворюються на прозору смолоподібну еластичну плівку – ліноксин, нерозчинну в органічних розчинниках. Олії, що не утворюють плівку, називаються невисихаючими. Головною складовою частиною в таких оліях є гліцериди олеїнової кислоти (з одним подвійним зв'язком). Олії, що утворюють щільну плівку, називаються висихаючими. Головною складовою частиною в таких оліях є гліцериди ліноленової кислоти (з трьома подвійними зв'язками). Олії, що утворюють м'які плівки, називаються напіввисихаючими. Головною складовою частиною в таких оліях є гліцериди лінолевої кислоти (з двома подвійними зв'язками). Здатність деяких олій до висихання широко використовується в народному господарстві (лакофарбна промисловість). Для медицини, навпаки, представляють інтерес олії невисихаючі, оскільки вони використовуються для

парентерального введення лікарських засобів.

Надійним способом виявлення висихаючості олій є визначення йодного числа, за яким можна легко встановити, до якої групи за ступенем висихаючості відноситься та або інша олія (таблиця 4.3).

Таблиця 4.3 – Значення йодного числа для олій з різною здатністю до висихання

Назва кислоти	Йодне число деяких олій
Невисихаючі олії(тип олеїнової кислоти)	
Оливкове	80-85
Арахісове	83-105
Мигдальне	93-102
Персикове	96-103
Касторове	81-90
Напіввисихаючі олії(тип лінолевої кислоти)	
Гірчичне	93-107
Кунжутне	103-112
Бавовняне	100-120
Соняшникове	119-144
Кукурудзяне	111-131

Висихаючі олії(тип ліноленової кислоти)	
Макове	131-143
Конопляне	140-175
Льняне	169-192

Олеїнова кислота має здатність під впливом азотистої кислоти переходити у свої стереоізомер – елаїдинову кислоту, яка за кімнатної температури має тверду консистенцію. Цю реакцією, відомою під назвою *елаїдинова проба*, широко використовують для визначення типу олії: якщо проба позитивна, то досліджувана олія є невисихаючою (містить тригліцериди олеїнової кислоти).

Лабораторна робота 16

ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАННЯ БІОПАЛИВ БІОКОНВЕРСІЄЮ ЦЕЛЮЛОЗИ

Мета й основні завдання роботи

1. Ознайомитися з процесом ферментативного гідролізу целюлози та відповідним обладнанням.
2. Визначити потужність приводу одновалового лопатевого транспортера-змішувача

Використання целюлозолітичних ферментів або мікроорганізмів, здатних споживати целюлозовмісну сировину, отримуючи із неї енергію, дає можливість здійснювати біоконверсію целюлозовмісної сировини.

Гідроліз лігноцелюлозної біомаси включає в себе деградацію довгого ланцюга полісахаридів, головним чином целюлози і геміцелюлоз до олігосахаридів з подальшим їх гідролізом до глюкози, целобіози і ксилози. Дані продукти представляють великий інтерес як сировина для подальшої переробки її в біоетанол та інші продукти біотехнології.

Відомі різні модифікації реакторів для проведення ферментативного гідролізу целюлози. Їх умовно можна розділити на три типи: реактор періодичної дії (як правило з перемішуванням), проточний реактор з перемішуванням (часто з ультрафільтраційною мембраною) і проточний колонний реактор безперервної дії (різновиди реакторів наведені на рис. 3.1).

Найчастіше використовується реактор періодичної дії з перемішуванням, у який поміщають субстрат і розчин целюлазного препарату, а процес гідролізу ведеться протягом певного часу з однієї й тією же вихідною порцією субстрату й ферменту. За такої конструкції реакторів виникає проблема відокремлення продуктів реакції від ферментів, а також відокремлення непрогідролізованого залишку

сировини. Крім того, швидкість реакції значно зменшується згодом через інгібування продуктами - глюкозою і целобіозою - та інактивації ферментів при перемішуванні. Для відводу продуктів із зони реакції запропоновано використовувати ультрафільтрацію і додавати в реактор у міру гідролізу свіжі порції субстрату. При цьому ферменти затримуються ультрафільтраційною мембраною і залишаються в реакторі, що дозволяє продовжити строк їхньої дії. Ультрафільтраційні мембрани бувають вбудованого типу (тобто перебувають у зоні реактора, де проводиться гідроліз), а також можуть бути виконані у вигляді виносного модуля (рис. 3.1, 5). Використання реакторів мембранного типу II доцільно здійснювати в режимі з підживленням сировини. Реактори здрібнювання являють собою різновид реактора перемішування й дозволяють збільшити у 1,5...2,0 рази ефективність ферментативного гідролізу, хоча мають ті ж недоліки, що й реактор перемішування. Відомий реактор здрібнювання (стирання), що представляє собою реактор перемішування, обладнаний мішалкою із циліндричними сталевими пальцями замість лопат, на 2/3 обсягу заповнений подрібнюючим матеріалом (піском, скляними або сталевими кульками).

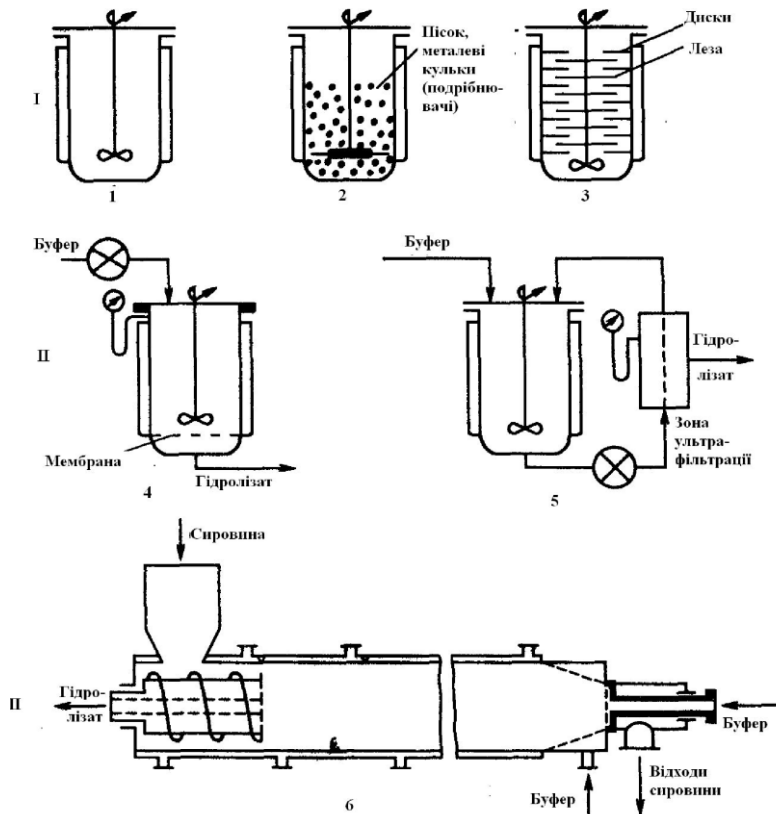


Рис. 3.1. Реактори, які використовуються для ферментативного гідролізу з перемішуванням (I), ультрафільтрацією (II), поршневої течії (III): 1 – радиційний, 2 – стирання; 3 – зрізання; 4 – з вбудованою ультрафільтраційною мембраною, який працює під тиском; 5 – зоною ультрафільтрації; 6 – протиточний реактор колонного типу

Одним з варіантів реактора перемішування є реактор зрізання (рис. 3.1, 3). На валу пропелерної

мішалки реактора додатково через рівні проміжки жорстко закріплені диски з отворами, а на внутрішній стінці циліндричного реактора через ті ж проміжки жорстко кріпляться аналогічні перфоровані диски. Диска-леза ротора й статора чергуються, їхній діаметр трохи менше, ніж внутрішній діаметр реактора. Він призначений для гідролізу ЦСМ із розміром часток 0,25...25 мм. У колонних реакторах безперервного типу дії (витиснення або поршневого типу, див рис. 3.1, III) процес гідролізу здійснюється під дією ферментів, міцно адсорбованих на поверхні субстрату, а розчинні продукти реакції віддаляються з його обсягу потоком буфера. У колонних реакторах концентрація субстрату зазвичай в 2...4 рази вища, ніж у реакторах з перемішуванням і може досягати 200...400 г/л.

У цій лабораторній роботі пропонується розрахувати шнековий транспортер протиточного реактору колонного типу (рис. 3.1, 6). На рисунку 3.2. показана схема одновального лопатевого транспортера-змішувача безперервної дії, який вдало застосовується на сучасних реакторах гідролізу з перемішуванням.

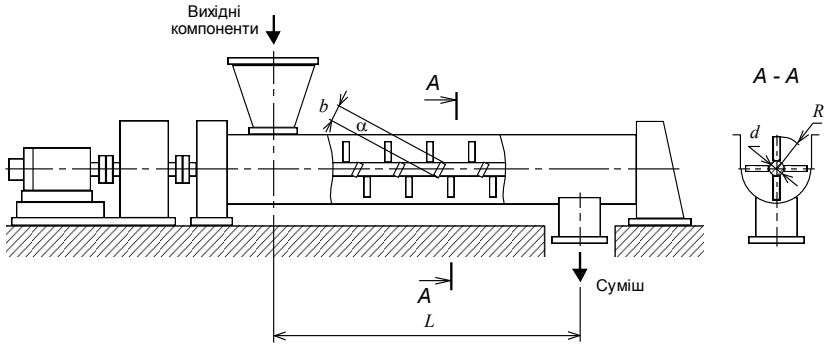


Рис.3.2. Схема одновального лопатевого транспортера-змішувача безперервної дії

Обладнання, прилади і матеріали

Комп'ютери з установленим програмним забезпеченням для роботи з інженерними розрахунками: Microsoft Office Exel, Math Cad.

Параметри транспортера-змішувача: довжина робочої частини корпусу L , радіус кінців лопатей $R = 0,2 - 0,3\text{м}$ (значення задає викладач), середня ширина лопаті b , кількість лопатей z , кут нахилу лопаті α ; діаметр вала d , частота обертання вала n ; коефіцієнт корисної дії привода $\eta = 0,7 - 0,8$ (значення задає викладач). Властивості й характеристики змішуваного матеріалу: насипна густина $\rho_{\text{тн}}$, питомий опір, що виникає в матеріалі при заглиблюванні в нього лопатей змішувача, k .

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Визначити об'ємну продуктивність транспортера-змішувача. Для цього скористатися даними для розрахунку, наведеними у табл. 3.1.

2. Визначити масову продуктивність змішувача.

3. Визначити потужність, яка витрачається на подолання опору тертя змішуваної композиції по стінках корита змішувача.

4. Визначити потужність, яка витрачається безпосередньо на змішування композиції.

5. Визначити потужність привода змішувача.

Позначення вихідних величин

L – довжина робочої частини корпусу змішувача,
м;

R – радіус кінців лопатей, м;

b – середня ширина лопаті, м;

z – кількість лопатей;

α – кут нахилу лопаті, ...°;

d – діаметр вала, м;

n – частота обертання вала, с⁻¹;

k – питомий опір матеріалу, що переміщується,

Па;

η – коефіцієнт корисної дії привода;

$\rho_{\text{тн}}$ – насипна густина суміші, кг/м³.

Таблиця 3.1

**Варіанти завдань для розрахунку потужності
привода одновалого лопатевого транспортера-
змішувача**

Варіант	L	b	d	z	$\alpha,$	$n,$	$\rho_{\text{тн}},$	$k,$
	м	мм			\dots°	с^{-1}	кг/м^3	
1	1,5	50	50	20	10,0	0,30	140 0	0,20
2	1,6	54	55	20	10,5	0,34	145 0	0,21
3	1,7	58	60	24	11,0	0,38	150 0	0,22
4	1,8	60	65	24	11,5	0,40	155 0	0,23
5	1,9	64	70	28	12,0	0,44	160 0	0,24
6	2,0	68	75	28	12,5	0,48	165 0	0,25
7	2,1	70	80	32	13,0	0,50	170 0	0,26

8	2,2	74	85	32	13,5	0,54	175	0,27
							0	
9	2,3	78	90	36	14,0	0,58	180	0,28
							0	
0	2,4	80	100	36	15,0	0,60	190	0,29
							0	

Аналіз одержаних результатів та основні висновки

1. Отримані результати розрахунків занести в табл. 3.2.

2. Побудувати графік залежності потужності від радіуса кінців лопатей.

Таблиця 3.2

Результати вимірів та розрахунків

Обчислювана величини	Розрахункові рівняння і розмірність	Числове значення			
		R ₁ , м	R ₂ , м	R ₃ , м	R ₄ , м
Об'ємна продуктивність змішувача	$V = 0,18bn(4R^2 - d^2)\sin\alpha$, м ³ /с				
Масова продуктивність змішувача	$G = \rho_m V$, кг/с				
Потужність, яка витрачається на подолання опору тертя змішуваної композиції по стінках корита змішувача	$N_1 = 49LG$, Вт				
Потужність, яка витрачається безпосередньо на змішування композиції	$N_2 = 2,182zkV$, Вт				

Потужність привода змішувача	$N = (N_1 + N_2) / \eta,$ Вт				
------------------------------------	---------------------------------------	--	--	--	--

3. Зробити висновки з роботи.

Контрольні запитання

1. Що таке біоконверсія енергії?
2. Які Ви знаєте модифікації реакторів для проведення ферментативного гідролізу целюлози?
3. Які типи колонних реакторів Вам відомі?
4. Які типи змішувачів Ви знаєте ? Чим вони відрізняються?
5. Сформулюйте визначення основних параметрів процесу транспортування-змішування.

Лабораторна робота 17

ОДЕРЖАННЯ ЕНЕРГІЇ З ТВЕРДОЇ БІОМАСИ

Мета й основні завдання роботи

1. Ознайомитися з основними класичними технологіями термічної переробки біомаси та деревини.

2. Дослідити принципову схему одержання пелет з біомаси.
3. Розрахувати циклон для розділення осадженням під дією відцентрової сили.

Основні теоретичні відомості

Основними класичними технологіями термічної переробки деревини та біомаси є:

- *пряме спалювання* (найбільше вивчено і комерційно розвинене);

- *газифікація* (знаходиться на демонстраційному рівні розвитку);

піроліз (знаходиться на дослідному рівні розвитку).

Пряме спалювання. На сьогоднішній день Україна споживає біомасу переважно у вигляді деревинного палива - приблизно 1 млн. т. у. п. на рік при традиційному спалюванні для опалення приватних будинків, та використовує більше 1000 твердопаливних котлів у деревопереробній та лісовій промисловості. Все більш поширеним стає пелетування дерев'яних відходів, тирси, лузги, соломи та ін., які пресують біомасу у формі гранул або пелет (рис. 4.1, 4.2).



Рис. 4.1. Пелети з різних видів твердої біомаси

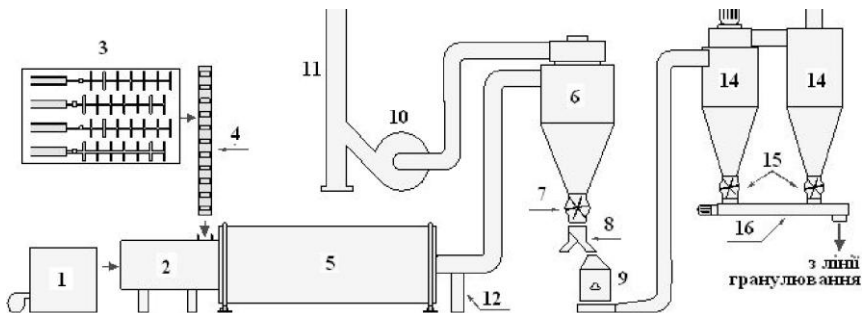


Рис. 4.2. Принципова схема одержання пелет з біомаси:

- 1 – газовий пальник; 2 – змішувач; 3 – склад сировини; 4 – транспортер; 5 – барабанна сушарка; 6 – великий циклон; 7 – шлюзовий затвор; 8 – дільник; 9 – Молоткова дробарка; 10 – пиловловлювач; 11 – труба пиловловлювача; 12 – відбірник; 13 – вентилятор; 14 – циклони; 15 – дозатори (шлюзові затвори); 16 – шнек

Газифікація біомаси. Технологія газифікації полягає у частковому окисненні біомаси з метою отримання піролізного деревного і вугільного газу. Надалі газифікована речовина може використовуватися як енергоносіє для двигунів внутрішнього згоряння, які обертають генератори електричного струму.

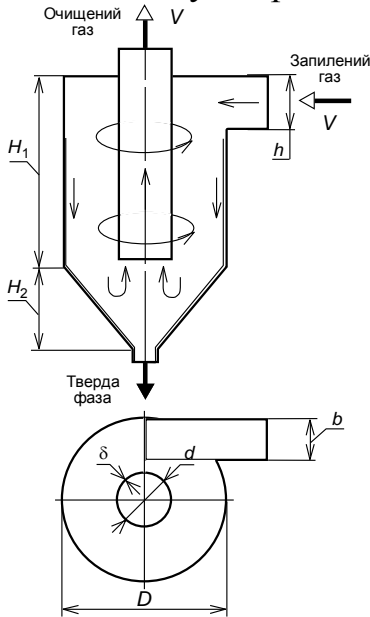
С.

Продуктами цього хімічного процесу є деревне вугілля, піролізний газ теплотвірною здатністю близько 15,5 МДж/кг. Вироблений газ використовується в когенераційних установках для виробництва теплової та електричної енергії. Для приблизних розрахунків можна прийняти, що з однієї тонни деревини у процесі піролізу можна отримати близько 1,5 МВт-год електроенергії і 2 МВт-год теплової енергії. У процесі піролізу отримують також такий цінний продукт як деревне вугілля.

Процес газифікації може проходити в звичайних камерах без доступу кисню або в камерах псевдозрідженого шару та псевдозрідженого циркулюючого шару.

На рис. 4.2 показано принципову схему одержання пелет з біомаси, на якій під номером 6 та 14 зображено апарати циклони. **Циклонним процесом** називається осадження під дією відцентрової сили у циклонах – інерційних пилоуловлювачах (рис.4.3), у яких очищення газу

здійснюється під дією відцентрових сил, що виникають у обертовому потоці газу.



Обладнання, прилади і матеріали

Комп'ютери з установленим програмним забезпеченням для роботи з інженерними розрахунками: Microsoft Office Excel, Math Cad.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Визначити об'ємну витрату газу за робочих умов, $\text{м}^3/\text{с}$

$$V = \frac{V^0}{3600} \left(\frac{t + 273}{273} \right).$$

Рис. 4.3. Схема циклона

2. Визначити площу поперечного перерізу вхідного патрубку, м^2

$$F_{\text{п}} = V/w_{\text{п}},$$

де $w_{\text{п}} = 20 \text{ м/с}$ – швидкість проходження газу через вхідний патрубок.

3. Визначити ширину вхідного патрубку, м

$$b = \sqrt{F_{\Pi} / C_h},$$

де $C_h = h/b$ – конструктивний коефіцієнт, який залежить від конструкції циклона (табл.4.1).

Таблиця 4.1

Рекомендовані співвідношення основних розмірів циклонів

Розмір	$f(b)$ для циклонів		
	ЦКК Б	ВТИ	НИИОГ А3
Висота вхідного патрубку h	$2b$	$4b$	$3,14b$
Діаметр циклона D	$5,7b$	$5,9b$	$4,75b$
Зовнішній діаметр центральної труби d	$3,7b$	$3,9b$	$2,75b$
Висота циліндричної частини корпуса H_1	$5,7b$	$4,76b$	$7,6b$
Висота конічної частини корпуса H_2	$4,3b$	$5,05b$	$9,5b$

4. Визначаємо орієнтовне значення діаметра циклона, м

$$D' = C_D b$$

де $C_D = D/b$ – конструктивний коефіцієнт (див. табл.4.1). Орієнтовно виконавчий діаметр D циліндричної частини корпусу циклона вибирається як найближчий до стандартного з ряду, м: 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0.

5. Швидкість газу в циклоні w приймаємо рівною 12–14 м/с.

6. Визначаємо фактор розділення для циклона

$$K_c = \frac{2w^2}{gD}.$$

7. Визначаємо значення критерію Архімеда частинок кулястої форми, які осаджуються

$$Ar = \frac{gd_{\min}^3}{v_{\Gamma}^2} \left(\frac{\rho_{\Gamma} - \rho_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma}} \right),$$

де $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ – прискорення вільного падіння.

8. Значення критерію Рейнольдса для частинок кулястої форми, які осаджуються в полі відцентрових сил

$$Re_0 = 0,056(Ar K_c), \quad \text{якщо} \quad (Ar K_c) \leq 36;$$

$$Re_0 = 0,152(Ar K_c)^{0,714}, \quad \text{якщо}$$

$$36 < (Ar K_c) \leq 84\,000;$$

$$Re_0 = 1,740(Ar K_c)^{0,5}, \quad \text{якщо} \\ (Ar K_c) > 84\,000.$$

9. Обчислюємо швидкість осадження частинок кулястої форми, м/с

$$w_0 = Re_0 v_{\Gamma} / d_{\min}.$$

10. Обчислюємо швидкість осадження частинок, які мають коефіцієнт форми ψ_{Γ} , м/с

$$w_{oc} = \psi_{\Gamma} w_0.$$

11. Визначаємо швидкість очищеного газу в центральній трубі $w_{\text{ц}}$ приймається рівною 4...8 м/с.

12. Розрахунковий внутрішній діаметр центральної труби, м

$$d'_{\text{ц}} = \sqrt{\frac{4V}{\pi w_{\text{ц}}}}.$$

Як виконавчий зовнішній діаметр центральної труби $d_{\text{ц}}$ вибирають найближчий до розрахункового значення $d'_{\text{ц}}$ з ряду, мм: 133; 159; 168; 219; 273; 325; 377; 426; 480; 530; 630; 720; 820; 920; 1020; 1120; 1220; 1320; 1420.

13. Визначаємо діаметр циклона, м

$$D'' = \frac{d_{\text{ц}}}{\left(1 - 10 \frac{w_{\text{ос}}}{w}\right)}.$$

Орієнтовний діаметр D_0 циклона вибирається як найближчий до стандартного з ряду, м: 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0.

14. Відхилення орієнтовного D_0 й орієнтовно виконавчого D діаметрів циклона

$$\Delta D = (D_{\text{max}} - D_{\text{min}}) / D_{\text{max}},$$

де $D_{\text{max}} = \max \{D_0; D\}$, а $D_{\text{min}} = \min \{D_0; D\}$.

Якщо $\Delta D \leq 0,1$, то остаточно як виконавчий вибирають орієнтовно виконавчий діаметр циклона

D . Якщо $\Delta D > 0,1$, необхідно повторити розрахунки, починаючи з п.6, прийнявши $D = D''$ (можна також змінити діаметр центральної труби $d_{ц}$, прийнявши інше значення швидкості $w_{ц}$).

Якщо ΔD достатньо велике (більше 0,3–0,4), необхідно змінити найменший розмір уловлюваних частинок d_{\min} . Якщо $D'' > D$ – значення d_{\min} треба зменшити, якщо $D'' < D$ – збільшити.

15. Визначаємо висоту циліндричної частини корпусу, м

$$H'_1 = \frac{V}{\pi D w_{oc}}.$$

Значення висоти H'_1 округлюють до величини H_1 , кратної 10 мм.

16. Визначаємо висоту конічної частини корпусу, м

$$H'_2 = C_{H_2} b,$$

де C_{H_2} – конструктивний коефіцієнт (див. табл.3.1).

Значення висоти H'_2 округлюють до величини H_2 , кратної 10 мм.

17. Знаходимо загальну висота корпусу циклона, м

$$H = H_1 + H_2.$$

18. Обчислюємо гідравлічний опір циклона, Па

$$\Delta p = \zeta \frac{\rho_r W_n^2}{2},$$

де ζ – коефіцієнт опору, який визначається конструкцією циклона (для циклонів ЦККБ $\zeta = 2,5$; для циклонів ВТИ – $6,0$; для циклонів НИИОГАЗ – $7,0$).

Позначення вихідних величин

V^0 – об’ємна витрата газу за нормальних умов, м³/год;

t – температура газу, °С;

ρ_r – густина матеріалу частинок твердої фази, кг/м³;

ρ_g – густина газу, кг/м³;

v_r – кінематична в’язкість газу, м²/с;

d_{\min} – найменший розмір уловлюваних частинок, м;

ψ_T – коефіцієнт форми частинок.

Таблиця 4.2

Варіанти завдань для розрахунку циклона

Варіант	V^0 , м ³ /Г од	Тип циклон а	ρ_r , кг/ м ³	d_{\min} , мм	ψ_T	Варіант	t , °С	ρ_g , кг/м ³	$v_r \cdot 10^6$, м ² /с
1	350 0	ЦККБ	150 0	0,01 0	0,6 6	1	20	1,205	15,0 6

2	500	ВТИ	290	0,01	0,7	2	11	0,922	23,7
	0		0	8	7		0		8
3	600	НИИО	170	0,01	0,4	3	30	1,165	16,0
	0	ГАЗ	0	1	6				0
4	550	ЦККБ	270	0,01	0,5	4	10	0,946	23,1
	0		0	7	8		0		3
5	400	ВТИ	175	0,01	0,7	5	40	1,128	16,9
	0		0	2	0				6
6	800	НИИО	250	0,01	0,5	6	90	0,972	22,1
	0	ГАЗ	0	6	1				0
7	450	ЦККБ	225	0,01	0,7	7	50	1,093	17,9
	0		0	3	3				5
8	750	ВТИ	210	0,02	0,4	8	80	1,000	21,0
	0		0	0	8				9
9	500	НИИО	200	0,01	0,6	9	60	1,060	18,9
	0	ГАЗ	0	5	5				7
0	700	ЦККБ	230	0,01	0,5	0	70	1,029	20,0
	0		0	4	0				2

Об'ємна витрата повітря V^0 , температура t , густина ρ_T , кінематична в'язкість ν_T . Найменший розмір уловлюваних частинок d_{\min} , коефіцієнт форми ψ_T , густина матеріалу ρ_T .

Аналіз одержаних результатів та основні

ВИСНОВКИ

1. За даними табл.4.2 визначити основні розміри та гідравлічний опір циклона із схеми одержання білет з біомаси.

2. Порівняти отримані розміри циклона з рекомендованими.
3. Зробити висновки з роботи.

Контрольні запитання

1. Які основні класичні технології переробки біомаси і деревини Ви знаєте?
2. У чому полягає газифікація біомаси?
3. Яке основне обладнання містить схема одержання пелет з біомаси?
4. Які основні параметри циклону для розділення осадженням під дією відцентрової сили ви розраховали?

Лабораторна робота 18

ПЕРЕГОНКА І РЕКТИФІКАЦІЯ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ В КОЛОНКАХ БЕЗПЕРЕРВНОЇ ДІЇ

Мета та основні завдання роботи

1. Ознайомитися з режимами роботи колон під час виробничої перегонки (виснажна колона) і ректифікації (повна колона) етилового спирту на безперервно діючих апаратах.

2. Змінюючи режими роботи колони, перевірити залежність між величиною флегмового числа і ефективністю розділення суміші етиловий спирт–вода у повній колоні.

Основні теоретичні відомості

Виснажна колона

На верхню тарілку виснажної колони подають початкову суміш. Пара, що сходить з цієї тарілки, цілком конденсується, а конденсат передається на дальшу переробку. З куба колони відводиться рідина, яка практично не містить етилового спирту.

Кількість теоретичних тарілок (ступенів зміни концентрацій), потрібних для практично повного звільнення початкової суміші від спирту, визначають:

- 1) з рівняння Сореля – Харіна в області низьких молярних концентрацій спирту (до 0,2 %)

$$n^1 = \frac{\ln \left[1 + \frac{x_n}{x_0} \left(\frac{kG}{L} - 1 \right) \right]}{\lg \frac{kG}{L}} - 1,$$

де n^1 – кількість теоретичних тарілок, потрібних для зміни концентрації спирту від x_0 до x_n ; x_0 – молярний вміст спирту у кубовій рідині, %; k – коефіцієнт випаровування спирту; G , L – кількість

молів пари і рідини, що проходять через поперечний переріз колони за одиницю часу;

2) графічним методом за діаграмою x - y (крива рівноваги), в області високих концентрацій. На діаграмі (рис. 5.1) теоретичні тарілки будують від x_n до x_f між кривою рівноваги і лінією робочих концентрацій, де x_f – молярний вміст спирту (%) на верхній тарілці колони.

Рівняння лінії робочих концентрацій:

$$y = \frac{L}{G}x - \frac{w}{G}x_0,$$

де x і y – молярний вміст спирту в рідині і парі в будь-якому перерізі колони, %; w – кількість молів кубового залишку, який відводиться з колони за одиницю часу.

Повна колона

У повній колоні водно-спиртову суміш розділяють на дві частини, одна з яких (дистилят) містить до 88 % спирту, а друга (кубовий залишок) практично спирту містити не повинна. Суміш, яка має бути розділена, подають у середню частину колони (на тарілку живлення). Кількість теоретичних тарілок у нижній частині колони, потрібних для звільнення суміші від легкокиплячого компонента, визначають так само, як і в виснажній

колоні. Рівняння лінії робочих концентрацій для нижньої частини колони має вигляд:

$$y = \frac{V + F}{V + 1} x - \frac{F - 1}{V + 1} x_0,$$

де V – флегмове число; F – кількість молів початкової (поданої на розділення) суміші за одиницю часу.

Кількість теоретичних тарілок у верхній частині колони визначається їх побудовою між лінією робочих концентрацій для цієї частини колони і кривою рівноваги від x_f до x_d (рис. 5.2).

Рівняння лінії робочих концентрацій для верхньої частини колони:

$$y = \frac{V}{V + 1} x - \frac{x_d}{V + 1},$$

де x_d – вміст легколеткого компонента в дистилляті, %.

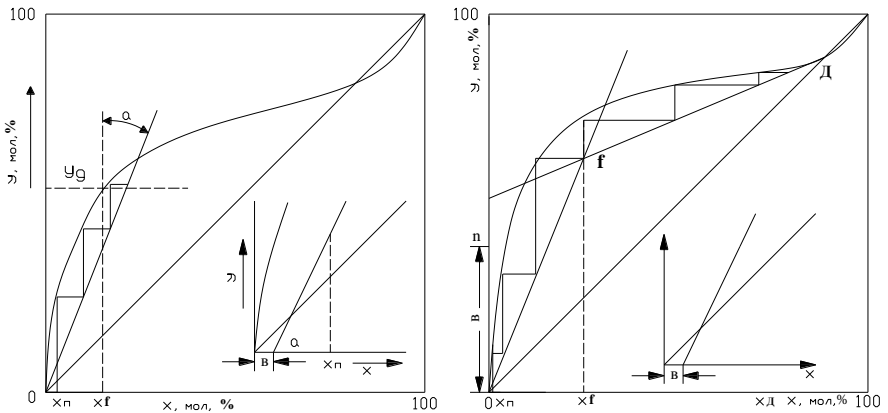


Рис. 5.1. Графічне визначення кількості теоретичних тарілок у виснажній колоні

Рис. 5.2. Графічне визначення кількості теоретичних тарілок у повній колоні

Опис схеми установки

Схему установки зображено на рис. 5.3. Насадкова колона складається із зміцнювальної і вичерпної частин. Діаметр колони 100 мм.

Насадка виконана у вигляді кілець Рашіга розміром 8x8 мм, загальна висота її 2200 мм. Застосування насадкової колони забезпечує значну ефективність розділення суміші і спрощує конструкцію установки.

Куб 15 колони обігрівается кип'ятильником 13. У міжтрубний простір кип'ятильника подають водяну пару під тиском 1,5 ата з лабораторного парового котла. Тиск у кубі контролюють за показами вакуум-переривника 11 зі скляною трубкою. Під час роботи установки в режимі виснаження розділювана суміш з напірного бачка 1, пройшовши теплообмінник 24 і ротаметр, подається розподільником рідини 25 у верхню частину колони і, стікаючи по насадці назустріч парі, що

піднімається по колоні, поступово збагачується важкокиплячим компонентом. Кубова рідина через гідравлічний затвор 18 йде в збірний бачок 19. У цей бачок надходить і весь дистилят з конденсатора 4. Суміш дистиляту і кубового залишку насосом 20 подається в напірний бачок 1.

Таким чином, в установці створена замкнена циркуляція рідини. Крани 5 і 22 під час роботи колони в режимі виснаження закриті.

При роботі повної колони розділювана суміш з напірного бачка після підігрівання в теплообміннику 24 подається розподільником 21 в середню частину колони. Кубовий залишок відводиться в збірний бачок. Частина рідини з конденсатора 4 у вигляді флегми подається у верхню частину колони, а друга частина через кран 6 відбирається у вигляді продукту і, для збереження замкненої циркуляції рідини в апараті, спрямовується в бачок 19, звідки в суміші з кубовим залишком знову подається в напірний бачок 1. Через пробні краники 9, 16 і 27 можна відбирати проби вихідної суміші з конденсатора і куба колони.

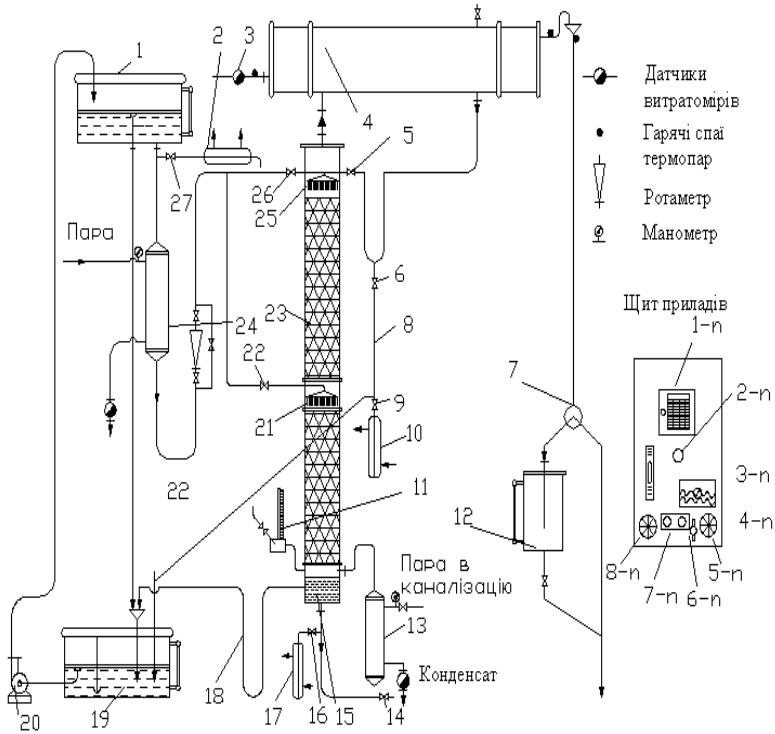


Рис. 5.3. Схема установки перегонки та ректифікації етилового спирту

Контрольно-вимірвальні прилади дають можливість спостерігати за роботою установки і діставати всі потрібні дані для теоретичних розрахунків.

Реєструючим потенціометром 1-*n* реєструються температура води, що охолоджує конденсатор, і температура суміші, що подається на розділення.

Кількість суміші, яка подається на розділення в колоні, визначається ротаметром 8-*n*, а витрата охолодної води – водоміром 3-*n*. Тиск гріючої пари в міжтрубному просторі кип'ятильника 13 і підігрівника 24 визначається манометрами. На щиті приладів, крім потенціометра, ротаметра і водоміра, є: сигнальна лампа 2-*n*, що вказує на наявність напруги в електричній мережі, в яку ввімкнено двигун насоса 20; пускач двигуна 6-*n*, загальний рубильник і крани для регулювання надходження суміші, що живить колону, і води, що охолоджує конденсатор 4-*n* і 7-*n*.

Хід роботи

Виснажна колона

1. Перед пуском установки закрити всі крани, крім крана 6, двох кранів біля ротаметра 8-*n* і повітряного клапана на конденсаторі. Триходовий кран 7 поставити у положення, при якому відпрацьована вода, обминаючи мірний бачок, іде в каналізацію.

2. Через лійку в бачок 19 залити початкову суміш (із вмістом легколеткого компонента 2–3 %). Коли рівень рідини в бачку досягне верхнього краю вказівного скла, увімкнути насос 20. Рідину заливати доти, поки не наповниться верхній бачок 1 і суміш

не почне повертатися в нижній бачок переливною трубою.

3. Вимикнути насос і відкрити кран 26. Коли рідина, заповнивши кип'ятильник 13 і куб колони, почне перетікати у лійку бачка 19, знову увімкнати насос, після чого краном біля ротаметра встановити витрату рідини, що дорівнюватиме 80–120 л/год.

4. Відкрити вентиля на парових комунікаціях і увімкнути підігрівник суміші 24 і кип'ятильник 13. Тиск у міжтрубних просторах цих теплообмінників має бути не більш як 0,5 МПа. Температуру початкової суміші після підігрівника 24 треба підтримувати на 2–3° нижче проти температури її кипіння, тиск у кубі колони має бути близько 0,8–1,2 мм вод. ст.

5. При перших ознаках підвищення тиску в кубі колони (понад атмосферний) відкрити кран на водяній магістралі конденсатора. Води в конденсатор подають стільки, щоб температура її на виході (при усталеному режимі роботи колони) була в межах 30–40°C. Конденсат при цьому повинен виходити з температурою, яка не перевищувала б 40–50°C.

6. Після стабілізації режиму роботи колони через холодильники 2, 10 і 17 відібрати проби початкової суміші, конденсату і кубового залишку (у кількості до

200 мм) і записати покази ротаметра, потенціометра, водоміра і вакуум-переривника (покази водоміра записати двічі з інтервалом між записами в 10–15 хв). Правильність показів водоміра перевірити, вимірюючи витрату води мірним бачком 12.

7. Після закінчення роботи припинити подавання пари в теплообмінник, закрити вентиль 26 і вимкнути насос, після чого припинити подавання води в конденсатор. Під час роботи установки повітряні клапани на конденсаторі можна не закривати. Якщо водно-спиртова пара почне виходити через повітряний клапан (що може бути, коли тиск у колоні перевищуватиме 1 мм вод. ст), повітряний клапан можна закрити, але обов'язково відкрити знову перед закінченням роботи колони.

Повна колона

1. Перед пуском установки закрити всі вентиля, крім крана 5, двох кранів біля ротаметра 8 і повітряного клапана на конденсаторі. Далі пуск здійснюють в тому самому порядку, що й для виснаженої колони. Початкову суміш із молярним вмістом легколеткого компонента 7—18 % подавати в середню частину колони (через кран 22).

2. Температура води на виході з конденсатора має бути близько 60—70°C, температура флегми – не менш як 65°C. У тому разі, коли колона працює

при нескінченно великому флегмовому числі, через холодильник 10 відбирають тільки пробу дистилату в кількості 200 мл. Якщо колона працює при скінченному значенні флегмового числа, дистилат через холодильник відбирають безперервно. Кількість його визначають мірною колбою і секундоміром.

3. Відібрати пробу і записати покази приладів після стабілізації заданого режиму роботи. Порядок закінчення роботи той самий, що й при переганянні. Подавання суміші припинити, перекривши кран 22. Режим роботи колони і величину флегмового числа вибирають за домовленістю з викладачем або керівником лабораторної роботи.

Опрацювання результатів роботи

Виснажна колона

Результати вимірювань параметрів режиму роботи колони записати в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Витрата, кг/год	Молярний вміст спирту, %	Температура, °С	пари, що виході
--------------------	--------------------------------	-----------------	-----------------------

Рідини, які подаються на перегонку	Е.	ОХОЛОДЖЕННЯ	У живильній рідині, X_f	У кубовому залишку, X_3	У конденсаті, X_d	Вода на вході, t_p	Вода на виході, t_k	Суміш, яку подається на перегонку	

Кількість теоретичних тарілок n у тій частині колони, в якій рідина змінює концентрацію спирту від x_n до x_0 , визначають за рівнянням Сореля–Харіна.

Молярна величина x_n дорівнює 0,2 %, величину k в цій області концентрації можна вважати рівною 13.

Молярні кількості рідини і пари, що рухаються назустріч одна одній по колоні, дорівнюють

$$L = \frac{F_1}{M_f},$$

де F_1 – кількість рідини, що подається на перегонку, кг/год; M_f – молярна густина рідини, кг/кг · мол.

$$G = \frac{Q}{r} = \frac{P(t_k - t_n)c}{r},$$

де Q – кількість тепла, яку віддає спирто-водяна пара, що конденсується в конденсаторі, кДж/год; r – молярна теплота конденсації, кДж/кг · мол; P –

витрата охолодної води, кг/год; $t_{\text{п}}$, $t_{\text{к}}$ – початкова і кінцева температури, °С; c – теплоємність води, кдж/кг · град.

Визначаючи кількість теоретичних тарілок $n_{\text{т}}$ для решти колони, на діаграму x – y наносять лінію робочих концентрацій (рівняння наведено вище).

Лінія робочих концентрацій перетинає вертикальну вісь діаграми x – y в точці a , що лежить на відстані $B = \frac{W}{G} \cdot x_0 = \frac{F-1}{G} \cdot x_0$ від початку координат і нахилена до горизонтальної осі під кутом a (див. рис. 5.1). Ступені зміни концентрацій (теоретичні тарілки) будують від вертикалі, що відповідає вмісту спирту x_n , до горизонтальної лінії, що означає вміст легколеткого компонента в конденсаті ($y_{\text{д}} = x_{\text{д}}$).

Висоту насадки, що еквівалентна одній теоретичній тарілці, визначають з рівняння

$$h = \frac{H}{n} \text{ м,}$$

де H – загальна висота насадки колони, м; n – загальне число теоретичних тарілок у колоні, шт.

Повна колона

Таблицю результатів вимірювання параметрів режиму роботи колони складають за формою, наведеною у вигляді табл. 5.2.

Лінію робочих концентрацій для верхньої частини колони будують за точками D і n (рис. 5.2). Точка D лежить на діагоналі діаграми x – y і визначається величиною x_d . Точка n лежить на відстані $B = \frac{x_d}{V+1}$ від початку координат.

Таблиця 5.2

Витрата, кг/год		Молярний вміст спирту, %			Температура охолод ної води, °С		Температура, °С		Відбирання дистилляту A_1	
подають у колонки	охолодній воді	у навалці x_f	у кубовому залишку x_3	у конденсаті x_d	на вході t_p	на виході t_k	навалки t_n	дистилляту t_d	д/год	Теплота конденсації пари, яка надходить з колони у конденсатор, кДж/кг-мол

Флегмове число знаходять як відношення кількості флегми до кількості конденсату (дистилляту), що відбирається з колони,

$$V = \frac{G - D}{D}; D = \frac{A}{M_d}; A = \frac{A_1 \cdot \gamma_d}{1000},$$

де G – кількість пари, яка піднімається по колоні і надходить у конденсатор, кг · мол/год; D – кількість дистилляту, кг · мол/год; M_d – молекулярна густина дистилляту, кг · кг/мол(при t_d); A – кількість дистилляту, кг/год; A_1 – кількість дистилляту, л/год; γ_d – густина дистилляту (при t_d), кг/м³.

Лінія робочих концентрацій нижньої частини колони проходить через точку f (з координатою x_f по горизонтальній осі) і перетинає вісь y на відстані B_1 від початку координат

$$B_1 = -\frac{F-1}{V+1} x_0$$

При визначенні кількості тарілок з рівняння Сореля-Харіна

$$L = F + (G - D),$$

де $G - D$ – кількість флегми, кг · мол/год.

У звіті мають бути: зведені в таблиці результати вимірювань, зроблених в процесі перегонки у виснажній або повній колоні; усі дані, взяті з довідників, і розрахунки, проведені під час аналітичного і графічного визначення кількості тарілок; висновки про вплив навантажень колони за рідиною та парою і величини флегмового числа на ефективність насадкової колони; таблиці остаточних

результатів, складені за відповідною формою (табл. 5.3 (виснажна колона) і табл.5.4 (повна колона)).

Таблиця 5.3

Номер досліджу	Молярний вміст	Кількість навалки $F=L$, кг·мол/год	проходить крізь живий переріз колони G ,	Вміст спирту у конденсаті $x_{д}$,	Кількість теоретичних тарілок у колоні n	еквівалентна теоретичній тарілці	Тиск у нижній частині колони P ,	мм рт.ст.
	спирту у навалці x_f , %							

Таблиця 5.4

Номер досліджу	Молярний вміст спирту у навалці x_f , %	Кількість навалки F , кг·мол/год	Кількість пари, яка проходить крізь живий переріз колони G , кг·мол/год	Флегмове число V	Молярний вміст спирту у дистиляті $x_{д}$, %	Кількі сть теорет ичних таріло к у частка х КОЛОНИ	Висота, еквівален тна теоретич ній тарілці, м	Тиск у нижній частині колони P , мм рт.ст.
	нижній							

Контрольні питання

1. Призначення ректифікаційних установок в біотехнологічному виробництві.
2. Режими роботи ректифікаційних колон під час виробничої перегонки.

