



ECONOMIC  
AND TECHNICAL  
ENGINEERING

Scientific and practical journal "Economics and technical engineering"

Founders: State University of Economics and Technology

ISSN: 3041-1246

E-mail: [etc@duet.edu.ua](mailto:etc@duet.edu.ua) Journal homepage: <https://etc.org.ua>

JEL: L640, L710

DOI: 10.62911/etc.2024.02.01.10

### Treatment with chemical reagents for maintaining the flowability of the coal charge


Citation:

Shmeltser, K., Kormer, M., & Desna, N. Treatment with chemical reagents for maintaining the flowability of the coal charge. (2024). Scientific and practical journal "Economics and technical engineering". Vol. 2 No. 1 (2024), 119–132. <https://doi.org/10.62911/etc.2024.02.01.10>

Kateryna Shmeltser

*Assoc. Prof., PhD, State University of Economics and Technology, Kryvyi Rih, Ukraine*


e-mail: [shmeltser@duet.edu.ua](mailto:shmeltser@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0001-6830-8747

Maryna Kormer,

*Assoc. Prof., PhD, State University of Economics and Technology, Kryvyi Rih, Ukraine*


e-mail: [kormer@duet.edu.ua](mailto:kormer@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0002-6509-0794

Natalia Desna

*Assoc. Prof., PhD, State University of Economics and Technology, Kryvyi Rih, Ukraine*

e-mail: [desna@duet.edu.ua](mailto:desna@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0003-0768-7813

**Abstract:** The main factors affecting coal freezing are considered. It is shown that the treatment of coal concentrates with chemical additives reliably prevents them from freezing in winter during transportation. Coal can be easily unloaded from railway wagons without high energy costs for heating in special garages. Calcium and magnesium chlorides (bischofite), as well as acetates of metals of group IA and IIA, have been investigated as anti-freezing agents. The method is based on the fact that the inter-cube moisture is replaced by a solution with a low eutectic freezing point, and the resulting ice is characterized by a defective structure, flaky structure and, as a result, low mechanical strength. In order to find new reagents, sodium, potassium, calcium and magnesium acetates, as well as a mixture of calcium and magnesium acetates, were investigated. Attention is focused on their physicochemical characteristics, methods of production and introduction into coal concentrate, as well as their impact on the freezing process. Our research shows that acetates match – and in some cases surpass – metal chlorides in their ability to prevent the freezing of coal. They are also minimally corrosive, have negligible environmental impact, and break down with the release of heat, which may ensure more uniform heating over the thickness of the batch. Metal acetates are safe for most surfaces, including concrete, metal and wood. They are biodegradable by bacteria, non-toxic and do not cause any noticeable corrosion of metals. Studies show that acetates are as good as, and in some cases better than, metal chlorides in preventing coal from freezing. It has been found that the freezing point depends on the way the salt was produced in the coal layer. In particular, if the salt production reaction produces gas, the freezing point is reduced by 1.2 °C. The results show that the best way to reduce freezing point is by using mixed calcium and magnesium acetate, which can be obtained from natural dolomite, due to its synergistic effect. Thus, metal acetates are the best alternative to metal chlorides in preventing the freezing of coal on rail transportation in winter.

Received: 11/03/2024

Accepted: 09/04/2024



**Keywords:** coal, transportation, freezing, anti-freeze agents, chlorides, acetates.


JEL: L640, L710

### Treatment with chemical reagents for maintaining the flowability of the coal charge

Kateryna Shmeltser

Assoc. Prof., PhD, State University of Economics and Technology, Kryvyi Rih, Ukraine


e-mail: [shmeltser@duet.edu.ua](mailto:shmeltser@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0001-6830-8747

Maryna Korner,

Assoc. Prof., PhD, State University of Economics and Technology, Kryvyi Rih, Ukraine

e-mail: [korner@duet.edu.ua](mailto:korner@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0002-6509-0794

Natalia Desna

Assoc. Prof., PhD, State University of Economics and Technology, Kryvyi Rih, Ukraine

e-mail: [desna@duet.edu.ua](mailto:desna@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0003-0768-7813

**Abstract:** The main factors affecting coal freezing are considered. It is shown that the treatment of coal concentrates with chemical additives reliably prevents them from freezing in winter during transportation. Coal can be easily unloaded from railway wagons without high energy costs for heating in special garages. Calcium and magnesium chlorides (bischofite), as well as acetates of metals of group IA and IIA, have been investigated as anti-freezing agents. The method is based on the fact that the inter-cube moisture is replaced by a solution with a low eutectic freezing point, and the resulting ice is characterized by a defective structure, flaky structure and, as a result, low mechanical strength. In order to find new reagents, sodium, potassium, calcium and magnesium acetates, as well as a mixture of calcium and magnesium acetates, were investigated. Attention is focused on their physicochemical characteristics, methods of production and introduction into coal concentrate, as well as their impact on the freezing process. Our research shows that acetates match – and in some cases surpass – metal chlorides in their ability to prevent the freezing of coal. They are also minimally corrosive, have negligible environmental impact, and break down with the release of heat, which may ensure more uniform heating over the thickness of the batch. Metal acetates are safe for most surfaces, including concrete, metal and wood. They are biodegradable by bacteria, non-toxic and do not cause any noticeable corrosion of metals. Studies show that acetates are as good as, and in some cases better than, metal chlorides in preventing coal from freezing. It has been found that the freezing point depends on the way the salt was produced in the coal layer. In particular, if the salt production reaction produces gas, the freezing point is reduced by 1.2 °C. The results show that the best way to reduce freezing point is by using mixed calcium and magnesium acetate, which can be obtained from natural dolomite, due to its synergistic effect. Thus, metal acetates are the best alternative to metal chlorides in preventing the freezing of coal on rail transportation in winter.


**Keywords:** coal, transportation, freezing, anti-freeze agents, chlorides, acetates

### Обробка хімічними реагентами для збереження сипкості вугільної шихти

Катерина Шмельцер

доцент, к.т.н., Державний університет економіки і технологій, Кривий Ріг, Україна


e-mail: [shmeltser@duet.edu.ua](mailto:shmeltser@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0001-6830-8747

Марина Кормер

доцент, к.х.н., Державний університет економіки і технологій, Кривий Ріг, Україна


e-mail: [kormer@duet.edu.ua](mailto:kormer@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0002-6509-0794

Наталія Десна

доцент, к. т. н., Державний університет економіки і технологій, Кривий Ріг, Україна

e-mail: [desna@duet.edu.ua](mailto:desna@duet.edu.ua)

 ORCID iD: 0000-0003-0768-7813

**Анотація:** Розглянуто основні фактори, які впливають на змерзання вугілля. Показано, що обробка вугільних концентратів хімічними добавками надійно запобігає їх змерзанню взимку під час транспортування. Вугілля легко вивантажується із залізничних вагонів, без великих енерговитрат на обігрів у спеціальних гаражах-тепляках. У якості засобів проти змерзання були досліджені, хлориди кальцію і магнію (бішофіт), а також ацетати металів ІА та ІІА групи. Спосіб заснований на тому, що міжкускова волога, заміщується розчином з низькою евтектичною точкою замерзання, а лід, що утворився, характеризується дефектною структурою, лускатою будовою і в результаті цього - малою механічною міцністю. З метою пошуку нових реагентів досліджено ацетати натрію, калію, кальцію та магнію, а також суміш ацетатів кальцію та магнію. Увагу зосереджено на їх фізико-хімічних характеристиках, способах одержання та введення у вугільний концентрат, а також їх впливу на процес змерзання. Ацетати металів безпечні для більшості поверхонь, зокрема бетону, металу та дерева. Вони біологічно розкладаються під дією бактерій, нетоксичні і не викликають помітної корозії металів. Дослідження показують, що ацетати не поступаються, а в деяких випадках і перевершують хлориди металів за здатністю запобігати замерзанню вугілля. Виявлено, що температура замерзання залежить від способу, яким відбувалося отримання солі у шарі вугілля. Зокрема, якщо в результаті реакції отримання солі утворюється газ, то точка замерзання знижується на 1,2 °С. Результати показують, що температуру замерзання найкраще знижувати за допомогою змішаного ацетату кальцію та магнію, який можна отримати з природного доломіту, завдяки синергетичному ефекту.

**Ключові слова (Keywords):** вугілля, транспортування, змерзання, профілактичні засоби, хлориди, ацетати

## Вступ (Introduction)

Проблема збереження сипкості вугілля в умовах холодного клімату тепер може бути легко вирішена за допомогою різних профілактичних засобів, які контролюють процес змерзання.

Вугілля добуте з надр землі здебільшого вологе. Коли процес видобутку та перевезення відбувається при низьких температурах, кристали льоду «склеюють» куски між собою, утворюючи суцільний моноліт, який потрібно роздробити за допомогою руйнівних, трудомістких і, зрештою, дорогих операцій.

Запобігти злипанню та змерзанню частинок вугілля між собою в холодних та вітряних умовах можна за допомогою хімічних засобів, що контролюють змерзання. Таки засоби змінюють процес формування льоду на поверхні та усередині шматків вугілля суттєво знижуючи зв'язуючий ефект частинок льоду. Тому на морозі хоч і відбувається змерзання вугілля, але його частинки не злипаються, що дозволяє працювати з ним у будь-яку погоду або за будь-якої вологості.

Для збереження сипкості вугілля при негативних температурах можна використовувати: попередню сушку до безпечної вологості; проморожування вологого вугілля; рівномірну обробку вугілля в масі, а також днища та стінок напіввагонів та платформ профілактичними

засобами різної природи. У якості останніх застосовують хімічні речовини мінерального або органічного походження, що утворюють незамерзаючі розчини, або кристали льоду зі зниженою міцністю. Вугілля можна пошарово пересипати негашеним вапном, хлоридами кальцію, калію або магнію, що також виконують обмаслювання днища та стін напіввагону та платформи мінеральними та кам'яновугільними маслами та іншими реагентами нафтового походження (Yue, 2019)

Недотримання заходів щодо запобігання змерзання вугілля призводить до різкого зростання витрат у вантажоодержувачів, обумовлених необхідністю проведення додаткових операцій із забезпечення можливості вивантаження змерзлого вантажу та їх наслідками. Це використання так званих гаражів-теплеків, і механічне вивантаження з очищенням внутрішньої поверхні напіввагона, та витрати, пов'язані з вимушеним простоюванням рухомого складу.

Змерзання вугілля зазвичай починається вже при температурі повітря нижче мінус 2 °С. Але глибина промерзання при цій температурі невелика, тому що всередині маси вугілля постійно виділяється тепло, що перешкоджає змерзання вугілля в поверхневому шарі. Глибина промерзання та міцність змерзлого шару залежать від індивідуальних особливостей палива, його вологості, температури повітря, тривалості дії низьких температур (An, 2022).

На глибину промерзання помітно впливає сніговий покрив, який ніби утеплює поверхню і зменшує середню глибину промерзання. Глибини промерзання вугілля за статистичними даними для різних температур наведені у табл. 1.

**Таблиця 1.** Глибина промерзання вугілля в залежності від температури.

Температура, °С	Глибина промерзання, м	Температура, °С	Глибина промерзання, м
0-(мінус 10)	0,2-0,5	(мінус 20)-( мінус 30)	0,8-1,0
(мінус 10)-(мінус 20)	0,5-0,8	нижче мінус 30	більш 1,0

Значний вплив на глибину та міцність промерзання має волога. Волога повітряно-сухого вугілля і частина вологи, яка знаходиться всередині тріщин і пор, майже не впливає на змерзання палива. Таку вологу називають безпечною ( $W_6$ ). На практиці за безпечну вологість приймають максимальну вологість, при якій охолоджене паливо ще зберігає сипкість. Значення безпечної вологості знижується зі збільшенням ступеня вуглефікації вугілля: для кам'яного вугілля вона приблизно оцінюється в 4-8 %; бурого вугілля групи Б3 – 18-22 % і для Б1 та Б2 – 28-33 % (табл.2).

**Таблиця 2.** Мінімальна безпечна вологість деяких марок вугілля.

Марка вугілля	Безпечна вологість, %	Марка вугілля	Безпечна вологість, %
буре вугілля Б1	32-35	Ж	5,5-8,5
буре вугілля Б2	25-33	К	3,5-5,0
Д	13	ПС	5,0-6,0
Г	7,0-8,5	П	5,0-7,5

Аналіз наведених у табл. 2 даних показує, що для вугілля між мінімальною вологістю, при якій спостерігається змерзання, та гігроскопічною вологістю існує досить чітко виражена пропорційність. Так, для бурого вугілля марки Б1 мінімальна вологість змерзання приблизно в 3,5-4,0 рази вище гігроскопічної; для бурого вугілля марки Б2 і Б3 вона в 3 рази більша за гігроскопічну і для кам'яного вугілля – у 2,5-3,0 рази.

На значення безпечної вологості деякий вплив мають зольність, природа мінеральних домішок, гранулометричний склад палива. Якщо вміст вологи у вугіллі більше безпечної на 20-25 %, паливо змерзається в неміцний моноліт, а при збільшенні на 30-40 % відбувається утворення щільного, майже монолітного мерзляка. Міцність останнього збільшується зі зниженням температури та збільшенням часу впливу низьких температур та дисперсності палива (Ingram, 1984). Сортове вугілля, що не містить дріб'язку, при розмірі кусків вище 25

мм зазвичай не змерзається. Експериментально встановлено, що на лід, якій зв'язує окремі частинки вугілля у моноліт, перетворюється тільки зовнішня, або вільна, волога. Вона замерзає вже при мінус 2-4 °С і визначає властивості мерзлого вугілля.

У процесі зберігання та транспортування вугілля здатне поглинати вологу з навколишнього середовища, що збільшує в ньому вміст зв'язаної вологи. Насамперед це залежить від температури та відносної пружності водяної пари у повітрі. Поглинання вологи з повітря відбувається поступово, та сповільнюється до межі гігроскопічності.

Зниження вологості вугілля разом зі зниженням зольності та сірчистості шихти, є важливою проблемою. Її вирішення дозволяє знизити об'єми перевезення у вигляді баласту надлишкової води, а також запобігти змерзанню вугілля у напіввагонах у зимовий період. Це дозволить зменшити простоювання вагонів перед вивантаженням, поліпшити техніко-економічні показники коксохімічних заводів, теплових електростанцій та промислових котельних, а також не допускати наднормативні викиди у довкілля та поліпшити умови праці (Sun, 2018; Li, 2021).

При зберіганні вугілля, незалежно від його марки під впливом окиснення, спостерігається зміна його технологічних властивостей. Для уповільнення окиснення вугілля, як продукту вуглефікації природних залишків, (тобто як матеріалу природного походження) його можна зберігати при мінусових температурах. У роботі (Miroshnichenko, 2014) щодо дослідження зміни технологічних властивостей вугілля в різні пори року припускається, що сезонне зниження температури вугілля перед коксуванням позитивно впливає на зміну товщини пластичного шару та якості коксу. Це дає підстави припускати, що заморожування вугілля взимку може поліпшити його технологічні властивості.

Однак у роботах (Sipilä, 2012; An, 2023) зазначено, що розморожування вугілля і подальше його сушіння призводять до його розкладу та утворенню реакційноздатної поверхні вугілля, що сприяє більш легкому окисненню і вивітрюванню. Заморожування вугілля викликає розширення мікротріщин усередині вугілля та призводить до погіршення механічної міцності. Під час замерзання волога мігрує з поверхні вглиб вугільного зерна. Далі при її замерзанні відбувається збільшення об'єму льоду більш ніж на 9 %, що може призвести до механічного руйнування вугільного матеріалу.

Сучасні дослідження впливу циклічного заморожування/розморожування, однозначно переконують, що ці операції руйнують структуру вугілля, впливають на петрографічні властивості вугілля, на розподіл і зв'язність пор і тріщин, а також підвищують проникність вугілля. Після 25 циклів заморожування/розморожування для трьох видів вугілля (бурого, кам'яного та антрациту) встановлено, що коефіцієнт підвищення загальної пористості найбільший для кам'яного, а для антрациту – найменший. У цілому при транспортуванні і зберіганні термопластичні властивості кам'яного вугілля погіршуються, тому загострюється питання про придатність талого вугілля для подальшого використання у виробництві металургійного коксу.

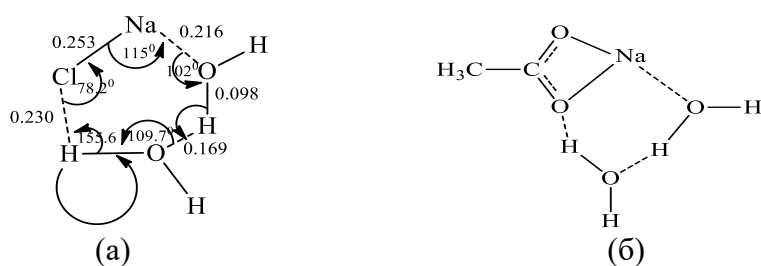
У даний час існують розчини солей, які ефективно знижують температуру утворення льоду. Наприклад, 2-4 % водні розчини формиату натрію знижують температуру замерзання до мінус 5-10 °С. Їх широко використовують у будівництві та холодильній техніці. Однак канцерогенні властивості формиату натрію змушують до пошуку нових високоефективних і більш безпечних речовин (Qin, 2022).

З наведених даних у табл. 3 слідує, що тригідрат ацетату натрію за своєю здатністю знижувати температуру замерзання водних розчинів близький до формиату, а хлориди металів при схожих концентраціях значно поступаються. Теорія кластерної будови води передбачає як структурну одиницю – кластер, якій складається з клатратів, природа яких обумовлена далекими кулонівськими силами. У структурі кластерів закодована інформація про взаємодію між молекулами води. Вода, що складається з безлічі кластерів, утворює ієрархічну просторову рідкокристалічну структуру (Zenin, 1994; Emoto, 2005). У зв'язку з цим електронна структура сольових комплексів, що утворюються при міжмолекулярній взаємодії кластерів води із солями, може вплинути на всю структуру водно-сольової системи.

**Таблиця 3.** Температура замерзання водних розчинів солей різної концентрації.

Соль	Масова частка солі, %	Температура замерзання, °С	Соль	Масова частка солі, %	Температура замерзання, °С
натрій хлорид	8	-3,7	натрій форміат	4	-8,0
	26	-10,1		8	-10,1
амоній хлорид	23	-5,1	натрій ацетат	4	-7,1
кальцій хлорид	70	-12,4	натрій ацетат	8	-10,0
гексагідрат			тригідрат		
				16	-10,2

Аналіз електронної та геометричної будови комплексів на основі ацетату та форміату натрію з димером води показав ідентичність цих комплексів. В асоціатах натрієвих солей з димером води (елементарною ланкою кластера) утворюється шестичленна структура між контактною іонною парою молекули солі та димеру води (рис. 1 а, б). Проведено порівняння зарядів на атомах, довжин зв'язків, валентних кутів, бар'єрів обертання атомів гідрогену навколо зв'язків у вихідних димерах та комплексах, а також визначені повні енергії для процесів утворення комплексів із вихідних речовин.



**Рисунок 1.** Комплекс натрію хлориду з двома молекулами води (а), комплекс ацетату натрію з двома молекулами води (б)

У комплексах спостерігається подовження валентних НО-зв'язків у порівнянні з вільним димером від 0,096 нм до 0,098 нм. Валентний кут у димері дорівнює 180°, а в структурі з NaCl та солями карбонових кислот він зменшується відповідно до 159,5° та 158,1°.

Зміни зарядів на атомах гідрогену та оксигену обох молекул води в структурі комплексу несуть важливу інформацію про процеси поляризації зв'язків, що призводять до зміни валентних кутів димера. У комплексі з натрій хлоридом позитивно заряджений атом натрію взаємодіє з атомом оксигену димеру, Внаслідок чого негативного заряд на атомі оксигену знижується до мінус 0,95 (у вільному димері – мінус 0,88). Валентний ОН-зв'язок поляризується. Внаслідок чого атом оксигену бере участь у утворенні водневого зв'язку, також стає більш негативним (заряд знижується від мінус 0,83 до мінус 0,91). Атоми гідрогену молекул води, що входять до комплексу, за рахунок поляризації зв'язку набувають більш позитивного заряду. Гідроген асоційований з хлором, набуває заряд +0,48 (на відміну від +0,43), але у атомі Гідрогену, асоційованому з молекулою води у димері, заряд змінюється від +0,47 до +0,54. Дещо більше збільшуються заряди на атомах у комплексі ацетату натрію із двома молекулами води: заряд на атомі гідрогену, асоційований з оксигеном карбоксилатної групи, збільшився до +0,54 (був +0,43), а атом гідрогену, що бере участь в утворенні водневого зв'язку з іншою молекулою води, має заряд +0,54. Очевидно, що велика поляризація зв'язків димера води має місце в комплексах з ацетатом та форміатом натрію.

Різниця енергій комплексоутворення оцінюється за формулою:

$$\Delta E_{\text{компл}} = \sum (E_{\text{вих}} - E_{\text{компл}}), \quad (1)$$

Хоча показники енергії відрізняються незначно, за стабільністю комплекси можна розташувати в ряд:

$$\Delta E_{(\text{HCOONa})}(-38,4 \text{ ккал/моль}) > \Delta E_{(\text{CH}_3\text{COONa})}(-38,3 \text{ ккал/моль}) > \Delta E_{(\text{NaCl})}(-38,1 \text{ ккал/моль}), (2)$$

Причому утворення циклічного тетрамеру води з двох димерів енергетично менше, вірогідно ( $\Delta E_{\text{тетрамер}} = -26,7$  ккал/моль), що вказує на можливість розпаду кластерів з утворенням стійких сольових комплексів.

Бар'єр обертання атома гідрогену, який зв'язаний з хлором у комплексі з натрієм хлоридом, навколо водневого НО-зв'язку (рис. 1 а) має незначну величину (11,72 кДж/моль). При цьому величина бар'єру обертання майже в 2 рази збільшується в НО-групі, яка зв'язана з киснем ацетатного або форміатного кислотного залишку (табл. 4). Ці відмінності в енергіях бар'єрів обертання при знижених температурах відіграють дуже значну роль, сприяючи більшій вбудованості стабільних комплексів в кластерну структуру, і впливають на полярність полікластерної структури води.

**Таблиця 4.** Енергетичні параметри асоціатів води та солей.

Молекулярна система	Енергія комплексоутворення, кДж/моль	Енергетичний бар'єр обертання, кДж/моль
NaCl·2H <sub>2</sub> O	-159,41	11,71
HCOONa·2H <sub>2</sub> O	-160,67	22,18
CH <sub>3</sub> COONa·2H <sub>2</sub> O	-160,25	22,18
2H <sub>2</sub> O·2H <sub>2</sub> O	-111,71	21,76

Таким чином, результати, отримані з квантово-хімічного аналізу сольових комплексів щодо температури замерзання водних розчинів солей повністю узгоджуються між собою.

Збільшення концентрації натрій хлориду у водному середовищі призводить до зниження температури замерзання розчину, що легко пояснюється зниженням бар'єру обертання молекул води в присутності солі. Тобто, чим більше водних димерів взаємодіє з молекулами солі, тим активніше обертаються молекули води та розчин важче перевести у твердий стан (Li, 2023).

Неоднозначна залежність температури замерзання від концентрації спостерігається у випадку водних розчинів на основі карбонових солей. При незначних концентраціях вони ефективно знижують температуру замерзання розчину, проте із збільшенням концентрації більш 8 % температура замерзання розчину знижується дуже слабо. Таку тенденцію можна пояснити посиленням міжмолекулярних взаємодій у комплексах карбонових солей із кластерами води, що не впливає на бар'єр обертання, але може перешкоджати початковій стадії кристалізації водних клатратів.

Проведені дослідження показали, що малі концентрації ацетату натрію ефективно знижують температуру замерзання водних розчинів у порівнянні з аналогічними концентраціями хлориду амонію, натрію та кальцію.

Вугілля оброблене профілактичними засобами може бути завантажене у вагони без втрат. Якщо вугілля не прилипатиме до стінок і днища вагонів, то звільниться до 20 % ємності вагонів, зменшаються втрати при перевезенні вугілля.

У зв'язку з цим розробка нових профілактичних засобів з поліпшення експлуатації та екологічними властивостями є актуальним завданням.

## Матеріали та методи (Materials and Methods)

У якості об'єкту дослідження був обраний зразок вугілля фракції 0-3 мм вологістю 12 %. Вугілля обробляли розчином хлориду металу та поміщали у циліндричну ємність розміром 50×50 мм без днища. По центру зразка прокладали ізольований полівінілхлоридом дріт діаметром 0,5 мм. Циліндр з вугіллям витримували у холодильнику при температурі мінус 15 °С упродовж 12-14 годин до повного змерзання.



Далі циліндр виймали з холодильної камери і підвішували за дрiт. Коли дрiт вислизав з вугiлля, це вiдповiдало температурi розморожування. Температуру фiксували, дослiди повторювали не менше до 4 разiв, для отримання достовiрних результатiв.

## Результати (Results)

Як профiлактичнi засоби на основi солей неорганiчних та органiчних кислот застосовували хлориди кальцiю, магнiю, натрiю, воднi евтектики, що замерзають при негативних температурах

До мiнус 10 °С добре працюють: натрiй хлорид (NaCl) – технiчна сiль; поташ  $K_2CO_3$ ; натрiй нiтрит ( $NaNO_2$ ); кальцiй нiтрат ( $Ca(NO_3)_2$ ); натрiй сульфат ( $Na_2SO_4$ ); сумiш солей (нiтрат, нiтрит, хлорид кальцiю); натрiй тiосульфат та роданiд; комплекси електролiтiв, модифiкованi сечовиною.

При використаннi розчинiв цих солей волога вугiлля змiшується з розчином солi, який має низьку точку евтектики. Лiд, який утворився, має дефектну структуру, лускату будову та невелику механiчну мiцнiсть.

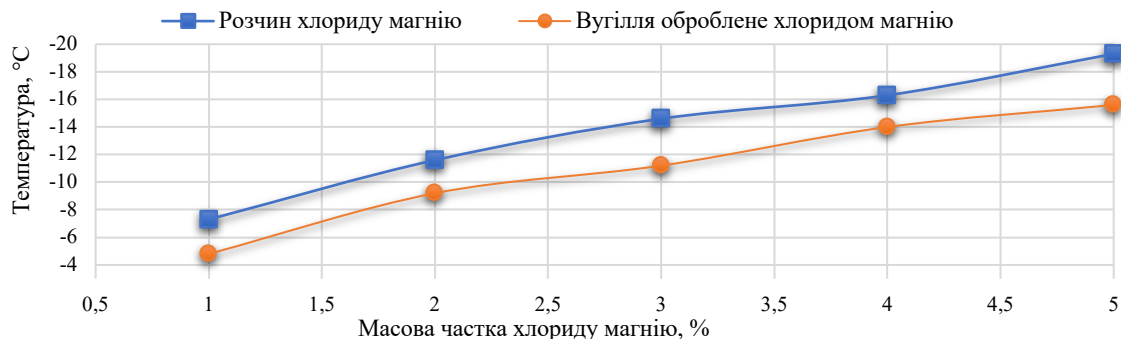
Використання натрiю хлориду у якостi профiлактичного засобу має ряд недолiкiв: по-перше, корозiя металевих поверхонь, по-друге, присутнiсть лужних металiв у металургiйному коксi буде негативно впливати на доменний процес.

В умовах дуже низьких температур пропонується застосування кальцiю хлориду, який внесений до списку реагентiв для обробки вугiлля, мiнералiв, стiнок та днища вагонiв пiд час перевезення залiзничним транспортом (Zhai, 2017). Температура замерзання водного розчину хлориду кальцiю залежить вiд концентрацiї солi. Температура замерзання вiд мiнус 30 °С до мiнус 50 °С досягається у вузькому iнтервалi концентрацiї вiд 25 % до 30 %.

Хлорид кальцiю можна використовувати у виглядi розчину або у сухому виглядi. При застосуваннi сухої солi розчин утворюється у самому вугiллi за рахунок вологи вугiлля. I в тому i в iншому випадку формується розчин з температурою замерзання до мiнус 55 °С. Для найкращого результату рекомендується на обробку нижнiх шарiв вугiлля використовувати навколо 25 % вiд усiєї кiлькостi хлориду кальцiю, а далi решту – рiвномiрно розподiляють у масi вугiлля. Недолiком є сильна корозiя металiв.

Менш корозiйним є розчин магнiй хлориду, якiй можна використовувати у виглядi природного бiшофiту ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). В Украiнi є декiлька родовищ бiшофiту – Полтавське, Чернiгiвське.

Результати дослiдiв iз використання магнiю хлориду (бiшофiту) наведенi на рис. 2. Введення у вугiлля 4-5 % бiшофiту знижує температуру замерзання приблизно до мiнус 14-15 °С.



**Рисунок 2.** Температура змерзання вугiлля, обробленого бiшофiтом.

Обробка вугiлля профiлактичними засобами надiйно захищає вугiлля вiд змерзання у зимовий час при зберiганнi та транспортуваннi. Невелике пiдвищення собiвартостi вугiлля за рахунок витрат на обробку вугiлля у постачальникiв перекриється зниженням витрат на обiгрiв вагонiв у споживачiв вугiлля (Shmeltser, 2021).



Серед органічних сполук перспективними вважаються ацетати, водні розчини яких не кристалізуються до мінус (60–70) °С. Досліди були проведені для ацетатів натрію, калію, кальцію та магнію.

Ацетати натрію та калію додавали до вологого вугілля у сухому вигляді. Випробування ацетатів натрію та калію проводили за методикою аналогічній використанню хлориду натрію.

Солі додавали в кількості 1,5; 2; 3; 4,5; 5,5 % від маси вугілля вологістю 12 %. Дані приведені в таблиці 5.

**Таблиця 5.** Залежність температури замерзання вугілля (фракція 0-3 мм, вологість 12 %) від масової частки ацетатів калію та магнію.

CH <sub>3</sub> COOK				CH <sub>3</sub> COONa			
Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С
1,5	-4,5	3,5	-8,6	1,5	-4,3	3,5	-8,5
2,0	-5,0	4,8	-9,4	2,0	-5,2	4,8	-8,5
2,5	-6,4	5,5	-10,6	2,5	-6,8	5,5	-8,5
3,0	-7,6			3,0	-8,0		

Якщо у ацетату калію температура замерзання розчину зі збільшенням концентрації розчину зменшується, то для ацетату натрію після досягнення концентрації 8 % температура замерзання розчину залишається постійною.

Перевагою ацетатів є менша агресивність по відношенню до навколишнього середовища та менша корозійна активність порівняно з хлоридами. Ацетати нешкідливі для більшості поверхонь, включаючи бетон, метал, деревну. Вони мають низьку токсичність та швидко біоруйнуються під дією бактерій.

Як було зазначено, калій ацетат показав задовільні результати з попередження змерзання вугілля. Однак це сіль групи металів ІА групи, вміст яких у коксі небажаний. Більш безпечними є солі металів ІІА групи. Магній та кальцій - ацетати можна використовувати у вигляді сухих солей або розчинів. Отримати їх можна з оксидів та 60 % оцтової кислоти. При розчиненні у волозі вугілля солі утворюють розчини, які мають низькі температурні замерзання.

Дані залежності температури змерзання вугілля від кількості ацетатів кальцію та магнію приведені в таблиці 6.

**Таблиця 6.** Температури замерзання вугілля обробленого кальцій та магній ацетатами.

(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca				(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg			
Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Температура змерзання вугілля, °С
1,5	-6,3	4,0	-11,0	1,5	-7,0	4,0	-11,8
2,5	-8,4	4,5	-11,8	2,5	-9,2	4,5	-12,6
3,0	-9,5	5,0	-12,4	3,0	-10,3	5,0	-13,2
3,5	-10,2	5,5	-13,1	3,5	-11,1	5,5	-13,9

Перевагою цих реагентів є їх менша агресивність по відношенню до навколишнього середовища та менша корозійна активність порівняно з хлоридами металів.

Порівнюючи дані табл. 5 та табл.6 можна зробити висновок, що ацетати добре працюють, як профілактичні засоби проти змерзання вугілля. Але ацетатів кальцію та магнію треба значно менше, що робить їх використання більш економічним.

Ацетати кальцію та магнію можна отримати безпосередньо в шарі вугілля вологістю 12 % масою 500 г. Так, в ході дослідження вугілля ретельно перемішували з кальцій або магній оксидами. Далі, не припиняючи перемішування до суміші, додавали 60 % оцтову кислоту.

Масову частку ацетатів змінювали від 1,0 % до 6,0 %. Розрахунок показує, що навіть при максимальній кількості солі вологість вугілля підвищується лише на 1 %.

При порівнянні даних табл. 6 та 7 слідує, що незалежно від способу внесення солі до вугілля температура змерзання не змінюється.

**Таблиця 7.** Дані розрахунку кількості оксидів металу та 60 % оцтової кислоти та температура змерзання вугілля.

Масова частка солі, %	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$			$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$			
	Маса СаО, г	Маса кислоти, г	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Маса MgO, г	Маса кислоти, г	Температура змерзання вугілля, °С
1,0	1,8	6,4	-5,5	1,0	1,4	7,0	-5,8
1,8	3,2	11,5	-6,0	1,8	2,5	12,5	-7,3
2,5	4,4	15,7	-8,5	2,5	3,5	17,5	-9,1
3,0	5,3	19,0	-9,8	3,0	4,2	21,2	-10,4
4,2	7,4	26,5	-11,8	4,2	5,9	29,5	-12,5
5,0	8,9	31,8	-12,6	5,0	7,0	35,0	-13,5

Для отримання кальцій або магній ацетатів можна застосувати більш стійкі, ніж оксиди, карбонати. При взаємодії карбонатів з кислотою, на відміну від оксидів, спостерігається виділення вуглекислого газу. Якщо газ не буде виходить назовні, а залишатися у масі вугілля, то можна спостерігати, що він буде впливати на температуру змерзання.

Для зменшення виходу газу з об'єму вугілля перемішування було зведено до мінімуму, тому зразок ділили на три частин, кожна з яких ретельно перемішували з карбонатом кальцію або магнію, а потім до кожної частині обережно додавали кислоту (табл. 8). Аналіз даних табл.8 показує, що отримання ацетатів із карбонатів призводить до зниження температури змерзання вугілля майже на 1 °С, у порівнянні з використанням ацетатів, які були отримані з оксидів. Можна зробити висновок, що це відбувається під впливом вуглекислого газу, який залишається розчиненим. Можливо, що основна маса газу при розчиненні у воді утворює льодяні кристалічні структури з молекул води та газу, так звані газові гідрати. Один об'єм води може зв'язувати у гідратний стан приблизно 164 об'єму газу. Газ утримується в каркасі льодяного кристалу за рахунок відносно слабких міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса. Концентрація гідратної форми зростає при зниженні температури, та інтенсивність утворення гідратів збільшується.

**Таблиця 8.** Дані розрахунку кількості карбонатів металу та оцтової кислоти та температура змерзання вугілля.

Масова частка солі, %	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$			$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$			
	Маса СаСО <sub>3</sub> , г	Маса кислоти, г	Температура змерзання вугілля, °С	Масова частка солі, %	Маса MgСО <sub>3</sub> , г	Маса кислоти, г	Температура змерзання вугілля, °С
1,0	3,5	4,2	-5,7	1,0	3,3	4,6	-5,9
1,8	6,3	7,5	-6,9	1,8	5,9	8,4	-8,0
2,5	8,7	10,5	-9,2	2,5	8,2	11,7	-9,8
3,0	10,4	12,5	-10,5	3,0	9,8	13,9	-11,4
4,2	14,6	17,5	-12,6	4,2	13,7	19,5	-13,6
5,0	17,5	20,9	-13,9	5,0	16,3	23,3	-14,7

Коли температура повітря має позитивні значення, то на поверхні бульбашки газу утворюється однорідна, достатньо щільна гідратна плівка. При негативній температурі газогідратні утворення на поверхні льоду більш крихкі, з великою кількістю пор. При температурі від мінус 8 °С до мінус 10 °С накопичення гідратів відбувалося швидше, ніж в інтервалі температур від з мінус 3 °С та плюс 2 °С.

Гідрати між вуглекислим газом та водою, які утворюються на поверхні льоду мають рихлу та пористу будову, що сприяє збереженню сипкості вугілля. У зразку вугілля, який

насичений газом, поверхня вугілля буде взаємодіяти з  $\text{CO}_2$ , а не з мерзлою водою і, як наслідок, його розчинення у воді призведе до зменшення температури змерзання.

Кальцій та магній - ацетати, добре працюють як профілактичні засоби, та показали високу активність. Однак ці реагенти в Україні виробляються лише як медичні препарати, тому було запропоновано використання суміші ацетатів кальцію і магнію у співвідношенні 1:1, яку легко отримати з природного доломіту  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Поклади доломітів знаходяться в Донецької області та в Закарпатті.

Крім того, солі в суміші можуть підсилювати дію одна одної. Так, наприклад, 34,4 % розчин ацетату магнію має температуру евтектики мінус  $29^\circ\text{C}$ , а в суміші з нітратом магнію (1:1) – мінус  $38^\circ\text{C}$ . Ацетатну суміш отримували з порошку доломіту і 60 % оцтової кислоти:



Далі отриманий розчин по звичайній методиці змішували з вугіллям. Результати експерименту приведені в таблиці 9.

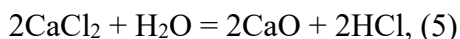
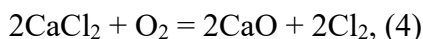
**Таблиця 9.** Температура змерзання вугілля, яке оброблено сумішшю ацетатів кальцію та магнію

Масова частка солі, %	Температура змерзання, $^\circ\text{C}$	Масова частка солі, %	Температура змерзання, $^\circ\text{C}$
1,0	- 7,1	2,5	- 11,4
1,8	- 8,5	3,0	- 13,3

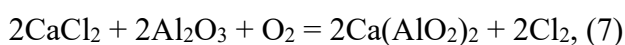
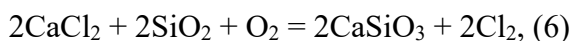
З табл. 9 слідує, що при використанні суміші солей температура змерзання вугілля знижується приблизно на 20–23 %. Це підтверджує висновок, що суміш ацетатів кальцію і магнію забезпечує зниження температури за рахунок синергетичної дії компонентів. Комбінація органічних солей заважає перетворенню води на кристали льоду, ускладнюючи можливість здобуття правильної кристалічної структури кристалу льоду.

Основною перевагою суміші ацетатів, вважається слабка корозійна дія на метал. Так, втрата металу металевих стрижнів упродовж 7 місяців в розчині суміші ацетатів складала 3 %, у порівнянні з розчином солей хлоридів – 15,3 % та дистильованою водою – 1,2 %. Іржа у всіх випадках на стрижнях почала з'являтися через три тижні. На стрижнях, занурених в розчин суміші ацетатів утворюється тонка і щільна окалина, а на стрижнях в розчині солі хлоридів – товста і рихла.

Перевагою ацетатів є також їх екологічна безпека. При застосуванні хлориду кальцію для обробки вугілля, яке далі використовується для коксування та піддається дії високих температур, можливим є розклад кальцій хлориду у присутності кисню повітря і пари води:



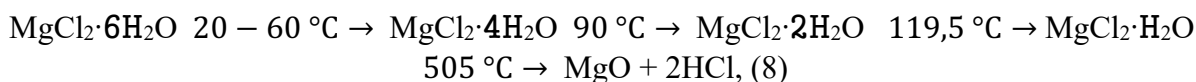
У присутності  $\text{SiO}_2$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при високих температурах будуть проходити реакції:



Помітне розкладання  $\text{CaCl}_2$  у сухому і вологому повітрі буде проходити вище за  $830^\circ\text{C}$ , у присутності  $\text{SiO}_2$  – вище за  $720^\circ\text{C}$ , у присутності  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вище за  $800^\circ\text{C}$ .

З реакцій (4-7) слідує, що при високих температурах коксування можливий розклад кальцій хлориду, виділенням великої кількості хлору, який у присутності розпеченого вугілля може утворювати діоксин. Це погіршує екологічні умови виробництва.

Розклад гідрату магнію хлориду відбувається за схемою:



При температурах вище  $505^\circ\text{C}$  можливе виділення газоподібного  $\text{HCl}$ .

Ацетати на відміну від хлоридів мають низьку токсичність, під дією ґрунтових бактерій повністю розкладаються упродовж місяця та мають достатньо низьку температуру розкладання (табл. 10).

**Таблиця 10.** Температура розкладу ацетатів.

Назва речовини	Температура розкладання, $^\circ\text{C}$	Назва речовини	Температура розкладання, $^\circ\text{C}$
натрій ацетат,	120	кальцій ацетат,	160
калій ацетат,	292	магній ацетат,	323

При розкладанні ацетатів натрію і калію відбувається спочатку видалення кристалізаційної води, а потім розкладання з утворенням карбонатів і ацетону:



Ацетат кальцію та магнію розкладається при температурах  $160^\circ\text{C}$  та  $323^\circ\text{C}$  відповідно, також з утворення ацетону, якій швидко згорає:



За екологічною ефективністю реагенти на основі ацетатів не мають аналогів. Ацетатні реагенти безпечні для людини, підземних вод, тварин та рослин. Ацетати проходять повну біодеструкцію в водних системах упродовж обмеженого часу.

## Висновки (Conclusions)

Охарактеризовані основні способи та засоби попередження змерзання вугілля при транспортуванні: зневоднення та сушка вугілля, переморожування вугілля, розморожування у спеціальних гаражах, а також з використанням профілактичних реагентів органічного та неорганічного походження. Визначено, що серед багатьох способів профілактики і боротьби з приморозанням, використання профілактичних засобів є найбільш ефективними.

В якості засобів проти змерзання були досліджені, хлориди кальцію і магнію (бішофіт), а також ацетати металів.

Спосіб заснований на тому, що міжкускова волога, заміщується розчином з низькою евтектичною точкою замерзання, а лід, що утворився, характеризується дефектною структурою, лускатою будовою і в результаті цього – малою механічною міцністю. При подальшому підвищенні концентрації хлоридів нижче евтектичної точки підвищується температура змерзання, тому необхідно підібрати оптимальні концентрації хлоридів, які залежать від температурних умов і гранулометричного складу вугілля.

Досліджено вплив ацетатів металів на змерзання вугілля та порівняння їх з хлоридами металів. Визначено, що всі солі зменшують температуру змерзання вугілля досить добре, але встановлено, що ацетатів в порівнянні з хлоридами необхідно додавати менше.

Також за екологічною ефективністю реагенти на основі ацетатів не мають аналогів. Ацетатні реагенти безпечні для людини, підземних вод, тварин та рослин, вони проходять повну біодеструкцію у водних системах упродовж обмеженого терміну часу. Завдяки заміні хлоридів на ацетати усуваються проблеми, пов'язані з хлористим забрудненням стічних вод та

повітряного басейну.

### Конфлікт інтересів (Conflicts of interest)

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

### Фінансування (Funding)

Це дослідження не отримало зовнішнього фінансування.

### Внесок авторів (Authors contribution)

Концептуалізація, К.М.; методика, Ш.К.; формальний аналіз, Д.Н.; аналітичні дані, К.М.; візуалізація, Ш.К.; нагляд, К.М.

Усі автори прочитали та погодились з опублікованою версією рукопису.

### Література (References)

- An, D., & Wang, C. (2022). Regression Analysis for Coal Freezing Adhesive Strength in Transportation. *J Min Sci.*, 58, 731-740. <https://doi.org/10.1134/S1062739122050040>
- An, D., Chi, Y., & Wang, C. (2023). Interface Structures and Strength Characteristics of Coal Freezing Adhesion on Transportation Equipment in Cold Regions. *J Min Sci.*, 59, 358–367. <https://doi.org/10.1134/S106273912303002X>
- Emoto, M. (2005). Poslaniya vody: Tajnye kody kristallov lida. «ID Sofiya». 96s. <https://knygy.com.ua/index.php?productID=9785955008288>
- Ingram, G.R., & Rimstidt, J.D. (1984). Natural weathering of coal. *Fuel*, 63, 292-296 [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90002-4)
- Li, B., Huang, L., & Lv, X. (2021). Variation features of unfrozen water content of water-saturated coal under low freezing temperature. *Sci Rep.*, 11, 15398. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94943-6>
- Li, W., Wang, H., & Zhang, W. (2023). Damage and Deterioration Mechanism of Coal Gangue Mixed Pumice Aggregate Concrete Under Freeze–Thaw Cycles. *Int J Concr Struct Mater.*, 17, 57-62. <https://doi.org/10.1186/s40069-023-00619-y>
- Miroshnichenko, D.V., Desna, N.A., & Kaftan, Y.S. (2014). Oxidation of coal in industrial conditions. 2. Modification of the plastic and viscous properties in oxidation. *Coke and Chemistry*, 57, 375-380. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14100056>
- Nwaka, D., Tahmasebi, A., Tian, L., & Yu, J. (2016). The effects of pore structure on the behavior of water in lignite coal and activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, 477, 138–147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.048>
- Qiao W., Zhaofeng W., Shujun Ma., & Kangjia Z. (2021). Study on temperature variation of coal sample in process of freezing coring. *China Safety Science Journal*, 31(2), 76-81. <http://www.cssj.com.cn/EN/10.16265/j.cnki.issn 1003-3033.2021.02.011>
- Qin, L., Lin, S., & Lin, H. (2022). Unfrozen Water Content and Ice–Water Thawing Mechanism in Cryogenic Frozen Coal. *Nat Resour Res.*, 31, 2839-2851. <https://doi.org/10.1007/s11053-022-10104-0>
- Shmeltser, E.O., Kormer, M.V., Lyalyuk, V.P., & Lyakhova, I.A. (2021). Organosilicon Compounds for Prevention of Coal Freezing. *Coke and Chemistry*, 64(5), 185-189. <http://dx.doi.org/10.3103/S1068364X21050069>
- Sipilä, J., Auerkari, P., Holmström, S., Itkonen, J., & Aaltonen, K. (2012). Freezing of coal in the underground storage of a power plant. *Cold Regions Science and Technology*, 79-80(8), 38-42. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2012.03.007>

- Sun, Y., Zhai, C., & Qin, L. (2018). Coal pore characteristics at different freezing temperatures under conditions of freezing-thawing cycles. *Environ Earth Sci.*, 77, 525-536. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7693-y>
- Yue, J., Yue, G., & Wang, Z. (2019). Freezing method for rock cross-cut coal uncovering I: Mechanical properties of a frozen coal seam for preventing outburst. *Sci Rep.*, 9, 16397. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52879-y>
- Zenin, S. V., & Tyaglov B. V. (1994). Gidrofobnaya model struktury asociatov molekul vody. *Zhurn. fiz. himii.* 64(4), 636-641.
- Zhai C., Wu S., Liu S., Qin L., & Xu J. (2017). Experimental study on coal pore structure deterioration under freeze-thaw cycles. *Environmental Earth Sciences*, 76(15), 507-518. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-017-6829-9>