

5. **László K., Bóta A., Nagy L.G.** Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions // Carbon, 1997. — Vol. 35. — No 5. — P. 593–598.
6. **Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В.** Углеродные адсорбенты из отходов переработки древесины для очистки сточных вод от органических примесей. / Материалы II Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул: Изд-во Алтайского университета, 2005. — Кн.2. — С. 694–699.
7. **Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л., Еранкин С.В., Петров Л.А.** Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха // Химия растительного сырья, 2007. — № 4. — С. 117–120.
8. **Pokopova Yu.V.** Production of carbon adsorbents from brown coal // Carbon, 1996. — Vol. 34. — No.3. — P. 441–415.
9. **Кузнецов Б.Н.** Актуальные проблемы промышленной органической химии. — Красноярск: Краснояр. гос. ун.-т, 2002. — 308 с.
10. **Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Кутихина Е.А.** Влияние декарбонирования бурого угля Канско-Ачинского бассейна на физико-химические свойства получаемых сорбентов // Химия твердого топлива, 2008. — № 3. — С. 30–37.
11. **Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., López-Ramón M.V., Carraasco-Marin F.** Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal // Carbon, 1995. — Vol. 33. — No. 6. — P. 845–851.
12. **Vidic R.D., Tessmer C.H., Uranowski L.J.** Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds // Carbon, 1997. — Vol. 35. — No. 9. — P. 1349–1359.
13. **Lois J. Uranovski, Charles H. Tessmer, Radisav D. Vidic.** The effect of surface metal oxides on activated carbon adsorption of phenolics // Water research. 1998. — Vol.32. — No 6. — P. 1841–1851.
14. **Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А.** Получение активированных углей при термолизе бурого угля, активированного гидроксидом натрия или калия // Вопросы химии и химической технологии, 2007. — № 5. — С. 193–197.
15. **Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В., Чесноков Н.В., Цыба Н.Н.** Адсорбенты из углей и углеродсодержащих отходов / IV Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Зб.наук.ст. У 2-х т. — Т.2 /УкрНДІЕП. — Х.: Райдер, 2008. — С. 428–433.
16. **Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А.** Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термолизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // Журнал прикладной химии, 2008. — Т. 81. — Вып. 7. — С. 1088–1091.
17. **Саранчук В.И., Русчев Д., Семененко В.К., Галушко Л.Я., Маркова К., Пащенко Л.В., Темерова Г.П.** Окисление и самовозгорание твердого топлива. — Киев: Наукова думка, 1994. — 264 с.
18. **Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.** Химический анализ производств сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
19. **Fabing Su, Lu Lv, Tee Meng Hui, Zhao X.S.** Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties // Carbon, 2005. — Vol. 43 — No. 6. — P. 1156–1164.

© Исаева Л. Н., Симонова В. В., Тамаркина Ю. В., Бован Д. В.,
Кучеренко В. А., Шендрик Т. Г., 2009

Рецензент к.х.н., ст.н.с.мр. ИНФОРМАНУ Шевкопляс В.Н.

УДК 661.8

Крутько І.Г., Каулін В.Ю. (ДонНТУ)

ВПЛИВ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК НА ГРУПОВИЙ СКЛАД КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПІКУ

Досліджено вплив різних хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного піку. Встановлено, що хімічні добавки оказують модифікуючу та пластифікуючу дію. Використання в якості добавок до кам'яновугільного піку полівінілхлориду в суміші з антраценовою фракцією робить можливим отримання кам'яновугільного піку із заданими полімерними властивостями.

Кам'яновугільний пік — найбільш масовий продукт переробки кам'яновугільної смоли. Вихід його перевищує 55% від маси смоли, що переробляється.

Кам'яновугільним піком є залишок, отриманий при ректифікації смоли. Він представляє собою продукт чорного кольору, однорідний за зовнішнім виглядом і складається, в основному, з висококиплячих багатокільчастих ароматичних та гетероциклічних сполук.

Основна маса кам'яновугільного піку (70–80%) застосовується для виробництва пікового коксу та зв'язуючого матеріалу, що йдуть на виготовлення електродної продукції. Однак, останнім часом спостерігаються нерегульовані коливання складу та властивостей кам'яновугільних піків, в основному, через зміни властивостей кам'яновугільних смол. Останнє пов'язане зі зміною марочного складу вугільної шихти та інтенсифікацією процесу коксування. Ця обставина суттєво вплинула на попит кам'яновугільного піку для виготовлення електродів та електродної продукції в бік його зниження. Внаслідок цього актуальним стає пошук нових шляхів використання кам'яновугільного піку, для чого необхідним є проведення досліджень з направленої зміни його властивостей.

Існують різноманітні точки зору дослідників про структуру піку. Кам'яновугільний пік розглядається як просторово-структурна дисперсна система [1], як полімер [2], як поліциклічна ароматична система. З фізико-хімічної точки зору кам'яновугільний пік являє собою багатокомпонентну суміш багатоядерних вуглеводнів та гетероциклів, які в результаті міжмолекулярної взаємодії утворюють надмолекулярні структури з сольватними оболонками навкруг них. До складу кам'яновугільних піків входять переважно важкі ароматичні вуглеводні, карбени та карбоїди.

За фазовим станом кам'яновугільний пік відносять до рідких дисперсних систем, які знаходяться за певних температурних умов у твердому стані.

Кам'яновугільний пік з точки зору хімічних зв'язків — це система олігомерів з поліспряженими зв'язками, властивості якої визначаються міжмолекулярними взаємодіями (водневий зв'язок, взаємодія диполів, дисперсна взаємодія) [3].

Існуючі положення про склад, структуру та властивості кам'яновугільних піків указують на складність їх компонентного складу.

Через складність хімічного складу пік прийнято характеризувати груповим складом, який визначається методом послідовної екстракції розчинниками (бензин, толуол, хінолін), за допомогою яких виділяють наступні фракції: α_1 — нерозчинну в хіноліні, α_2 — нерозчинну в толуолі та розчинну в хіноліні, β — розчинну в толуолі та нерозчинну в бензині і γ — розчинну в бензині.

γ -фракція характеризує умови рідкорухливості всієї системи та може визначати просочувальні властивості піку; β -фракція як полімер визначає зв'язувальні властивості піку; α_2 -фракція визначає графітізуючі властивості завдяки наявності твердих та рідких кристалів як центрів зародження сферолітів; α_1 -фракція не реакційноздатна і вміщує сажеві утворення та домішки пилу, вугілля й коксу.

Виходячи з вищевказаного кам'яновугільний пік можна розглядати як дисперсну гетерогенну систему, в якій роль автопластифікатору виконує γ -фракція, а автонаповнювача α_1 -фракція.

Для проведення експериментів брали кам'яновугільний пік з наступним груповим складом: α -фракція 34,9%, β -фракція 43,3%, γ -фракція 21,8%.

Для направленої формування структури піку використовували різні хімічно активні добавки — модифікатори.

Для дослідження впливу на груповий склад піку хімічних добавок використовували полімери вінілхлориду — полівінілхлорид (ПВХ), перхлорвінілові смоли (ПХВ), дібутилфталат (ДБФ), антраценову фракцію, а також їх комбінації у різних пропорціях.

Полівінілхлорид — аморфний полімер густиною 1380–1400 кг/м³, білий аморфний порошок з температурою скловання 70–80°C. Це полярний полімер з високою міжмолекулярною взаємодією. Температура пластичної течії ПВХ близька до температури розкладення, а часто навіть вище за неї.

При нагріванні до температур більше 140–150°C ПВХ переходить у в'язкотекучий стан і починає розкладатися з виділенням хлороводню та утворенням спряжених подвійних зв'язків. Кислота, що утворюється, каталітично прискорює розкладення полімеру, яке каталізується солями залізу та цинку.

Антраценова фракція — темна масляниста рідина, до складу якої входять антрацен, фенантрен, карбазол, флуорен з гомологами, нафталін та його гомологи, сполуки, що вміщують кисень (діфеніленоксид), гетероциклічні сполуки, що вміщують азот (хінолін), та ін. Густина антраценової фракції при 20°C 1100 кг/м³, об'ємна доля води 0,5%, відгін до 300°C 25%.

ДБФ — ефір фталевої кислоти та аліфатичного спирту — безколірна масляниста рідина, густина при 20°C 1049 кг/м³, температура кипіння 336–342°C; температура займання 160°C, змішується з маслами та іншими вуглеводнями, надзвичайно стійкий ефір, який володіє добрими пластифікуючими властивостями.

Перхлорвініл (ПХВ) є продуктом хлорування полівінілхлориду: вміст хлору 61–65%, вологість 0,3%, температура розкладення 140–145°C.

Методика обробки кам'яновугільного піку була наступна: до тонкоподрібненого в ступці піку додавали задану хімічну добавку в необхідній кількості, суміш ретельно перемішували та переносили до електрообігрівального реактора з механічною мішалкою, після розплавлення піку вмикали мішалку та витримували розплавлену масу в реакторі на протязі 1 години за температури 120°C.

Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Вплив різних хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного піку

№ досл.	Хімічні добавки, %		Зміна групового складу, %				Втрата маси у вигляді летучих речовин, %
			Δα	Δβ	Δγ	Δ(α+β)	
0	-	-	-2,1	-7,3	-1,2	-9,4	10,6
1	-	Антр, 5	-1,4	1,0	-7,4	-0,4	7,8
2	-	Антр, 10	0	4,1	-12,9	4,1	8,7
3	ПВХ, 1	Антр, 10	0,55	5,4	-12,9	5,95	7,0
4	ПВХ, 2	Антр, 10	0,6	6,0	-14,1	6,6	7,5
5	ПВХ, 10	Антр, 10	0,3	10,7	-16,3	11,0	5,3
6	ПВХ, 10	ДБФ, 10	-3,0	-13,0	8,0	-16,0	8,2
7	ПВХ, 10	-	5,45	-7,8	-3,8	-2,35	6,2
8	ПХВ, 10	-	11,45	-15	1,3	-3,55	2,0
9	ПХВ, 10	ДБФ, 10	8,75	-15,1	1,7	-6,35	4,7

$$\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha; \Delta\beta = \beta_0 - \beta; \Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma,$$

де α_0 , β_0 , γ_0 — вміст відповідної фракції у вихідному кам'яновугільному піці; α , β , γ — вміст відповідної фракції в кам'яновугільному піці після обробки.

Аналіз отриманих даних показав, що при нагріванні кам'яновугільного піку на протязі 1 години при температурі 120°C без хімічних добавок (досл.0)

відбувається розкладення всіх фракцій, причому в більшому ступені розкладається β -фракція, яка характеризує полімерні властивості піку. Високий також показник втрати маси, який складає 10,6%.

При додаванні 5% антраценової фракції (досл.1) деструкція α -фракції уповільнюється, зростає вміст β -фракції і різко посилюється розкладення γ -фракції, втрата маси у вигляді летучих знижується. Така ж тенденція проглядається і при додаванні 10% антраценової фракції (досл.2), причому спостерігається більш істотне накопичення β -фракції – багатокільчастих ароматичних та гетероциклічних сполук з числом кілець від 3 до 6, які представлені конденсованою ароматикою, конденсованими гетероциклами і гетероатомами S, N, O, і суттєвіше розкладення γ -фракції – багатокомпонентної суміші ароматичних та гетероциклічних сполук з 3–4 бензолними кільцями.

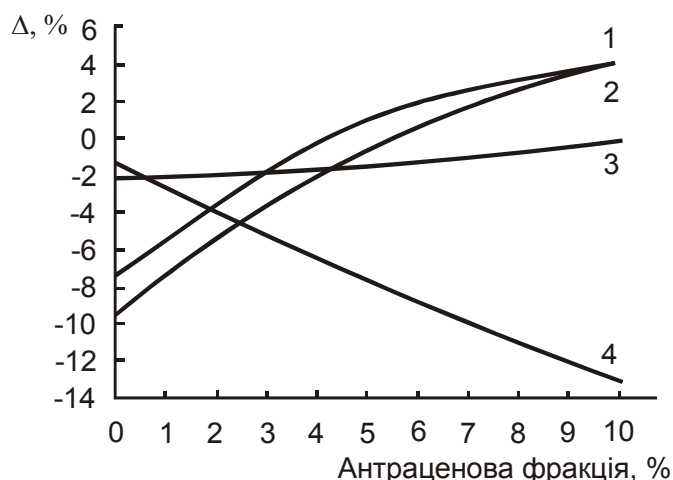


Рис. 1. Вплив антраценової фракції на груповий склад кам'яновугільного піку ($t=120^{\circ}\text{C}$, $T=1$ год): 1 — $\Delta\beta$; 2 — $\Delta(\alpha+\beta)$; 3 — $\Delta\alpha$; 4 — $\Delta\gamma$

Таким чином, при збільшенні вмісту антраценової фракції до 10% у суміші з кам'яновугільним піком уповільнюється розкладення α -фракції, вміст β -фракції зростає, в основному, за рахунок деструктивних процесів у γ -фракції, які посилюються (рис.1).

У присутності ПВХ при вмісті в суміші 10% антраценової фракції інтенсифікуються реакції поліконденсації, зростає вміст β -фракції у результаті інтенсивного розкладення γ -фракції (досл. 3–5). З підвищенням вмісту

ПВХ до 10% у суміші кам'яновугільного піку та 10% антраценової фракції у 2,7 разів збільшується кількість додатково утворюваних α - і β -фракцій та в 1,6 разів зменшується виділення летучих речовин (рис.2). Заміна 10% антраценового масла 10 відсотками дібутилфталату навпаки руйнує компоненти α - і β -фракцій і накопичує γ -фракцію (досл.6). При цьому збільшується втрата маси в порівнянні із сумішшю з антраценовою фракцією (досл.5).

Необхідно відзначити, що при додаванні до піку ПВХ у кількості 10% (досл.7) відбувається розкладення γ - і β -фракцій кам'яновугільного піку і спостерігається інтенсивне зростання найбільш високомолекулярної і висококонденсованої фракції кам'яновугільного піку α -фракції. Вихід летучих трохи вище, ніж у присутності антраценової фракції, але нижче, ніж у присутності ДБФ (досл.5,6).

ПХВ є більш активною хімічною добавкою в порівнянні з ПВХ. ПХВ посилює процеси поліконденсації, які приводять до збільшення в 2,1 рази вмісту α -фракції за рахунок інтенсифікації в 1,9 разів процесу розкладення β -фракції і знижує в 3 рази

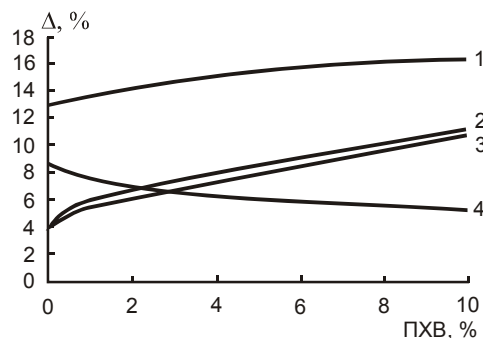


Рис. 2. Вплив кількості модифікатора ПВХ на груповий склад суміші Пік – Антраценова фракція – ПВХ: 1 — $(-\Delta\gamma)$; 2 — $\Delta(\alpha+\beta)$; 3 — $\Delta\beta$; 4 — втрата маси

кількість летучих речовин, що виділяються (досл.8). На відміну від дослідів з ПВХ і антраценовою фракцією при введенні ПВХ не відбувається розкладення γ -фракції і спостерігається її незначне зростання. Такі закономірності зберігаються також у присутності ДБФ 10% (досл.9).

Таким чином, перхлорвініл інтенсифікує процеси розкладення β -фракції і сприяє високому приросту α -фракції. Дібутилфталат оказує високу пластифікуючу дію на кам'яновугільний пік, викликаючи інтенсивне зростання γ -фракції за рахунок α - і β -фракцій, які розкладаються. При використанні ПВХ-модифікатору в комбінації з антраценовою фракцією можна отримати кам'яновугільний пік із заданими полімерними властивостями, про що свідчить інтенсивне зростання β -фракції за рахунок високого ступеня розкладення γ -фракції.

Література

1. **Свердлин В.А. и др.** К вопросу строения пеков // Химия твердого топлива, 1972. — № 5. — С. 156–157.
2. **Мельникова Н.С. и др.** Структура каменноугольного пека // Кокс и химия, 1973. — № 12. — С. 34–36.
3. **Питюлин И.Н.** Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов. — Харьков, 2004. — 480 с.

© Крутько І.Г., Каулін В.Ю., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.

УДК 532.6:541.183 + 547.992.1

Ковтун А.И. (ДонНУЭТ им. М.Туган-Барановского), **Хилько С.Л., Рыбаченко В.И.** (ИнФОРУ НАНУ)

АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ГУМАТА НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Изучены адсорбционные свойства растворов гумата натрия методом кольца Дю Нуи (равновесное и динамическое поверхностное натяжение) и реологические характеристики поверхностных слоев гумата натрия методом дилатационной реометрии (модуль вязкоупругости и фазовый угол). Экспериментальные данные были проанализированы на основе уравнений состояния, изотермы адсорбции и функции распределения по состояниям адсорбированных молекул полиэлектролита с различной молярной поверхностью. Показано, что кинетика адсорбции гумата натрия описывается барьерным механизмом. Зависимости модуля вязкоупругости поверхностных слоев гумата натрия от концентрации ПАВ в растворе проходят через максимум.

Гуминовые кислоты (ГК) относятся к классу высокомолекулярных ароматических полиоксиполикарбоновых кислот. В состав молекул ГК входят конденсированные ароматические ядра, гетероциклы и различные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные, аминогруппы и др.) [1]. За счет сочетания выраженных гидрофобных и гидрофильных участков в молекулах, соли гуминовых кислот (гуматы) способны проявлять свойства