

УДК 662.74:620.1

Исаева Л.Н. (ИнФОУ им.Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ПОРОВАЯ СТРУКТУРА ПОЛУКОКСОВ ИЗ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕННОСТИ

Методом оптической микроскопии установлено влияние типа длиннопламенного угля по восстановленности и добавок химических веществ (поглотительное масло и динитрил акриловой кислоты) на процессы формирования пористой структуры полукоксов. Измерены средние диаметры пор, толщины клеточных стенок и распределение пор по размерам в полукоксах, полученных из исходных и химически обработанных углей восстановленных («в») и маловосстановленных («а») типов. Найдена линейная корреляция между общим количеством пор и долей пор размером < 0,1 мм.

Ключевые слова: маловосстановленные и восстановленные угли, полукокс, поры, распределение пор по размерам.

Одной из актуальных задач совершенствования процесса коксования является повышение качества кокса. Важной качественной характеристикой кокса является его поровая структура, поэтому изучению пористости коксов посвящено большое число работ [1–4]. При прочих равных условиях от нее зависят такие характеристики кокса, как прочность, реакционная способность и др. В общем случае, пористость коксов связана с поровой структурой полукоксов и исходных углей. Эти характеристики зависят от степени метаморфизма, а для изометаморфных углей — и от степени восстановленности [5]. В большинстве работ исследуется пористая структура коксов, тогда как полукокс исследованы существенно меньше. В то же время исследования поровой структуры полукокс также важны, поскольку позволяют прояснить закономерности трансформации пористой структуры в процессе коксования.

Для изучения поровой структуры коксов и полукокс используют микроскопический анализ. Метод позволяет оценить содержание и характер распределения пор, а также определить толщину стенок пор и по этим параметрам отнести кокс к одному из пяти классов [6].

В данной работе этот же подход распространен и на изучение полукокс. Полученные авторами [7] результаты определения пористой структуры полукокс показали, что распределение пор и стенок по размерам зависит от генетического типа угля по восстановленности. Угли восстановленного типа («в») дают слабоспекшиеся полукокс с большим количеством пор и меньшим числом стенок по сравнению с полукоксами из углей маловосстановленного типа («а»).

Целью работы является сравнительное изучение пористой структуры полукокс, полученных из донецких длиннопламенных углей маловосстановленного («а») и восстановленного («в») типов. Также целесообразным представлялось исследовать влияние на пористость полукокс добавок химических веществ, которые существенно влияют на спекаемость, а, следовательно, и на пористость твердых продуктов.

В качестве объекта исследования использовали полукокс из двух пар изометаморфных донецких длиннопламенных углей разных типов по восстановленности. Их характеристика представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика исходных углей

Шахта, пласт	Тип	Технический анализ, %			Элементный состав, %					B, %
		W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	O ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	
1-Челюскинцев, I ₄	а	0,8	2,4	35,6	79,3	4,94	11,37	2,32	2,07	18,99
2-Трудовская, I ₄	а	1,0	1,6	37,3	78,4	4,95	13,90	1,90	0,85	18,13
1'-Украина, K ₈	в	1,5	9,9	41,8	77,9	5,30	12,53	2,10	2,17	21,03
2'-Трудовская, K ₈	в	0,9	4,6	46,2	76,1	5,43	11,17	1,97	5,33	22,28

Полукоксование осуществляли по стандартной методике в реторте Фишера (ГОСТ 3168-66). В качестве химических добавок использовали продукт дистилляции каменноугольной смолы (поглотительное масло) или инициатор радикальной полимеризации (динитрил акриловой кислоты – ДАК).

Изучение пористой структуры полукоксов проводили счетно-линейным методом с помощью микроскопа МИМ–8М фирмы ЛОМО в отраженном поляризованном свете в воздушной среде (×280) и с иммерсионным маслом (×630) по аншлиф-брикетам, приготовленным из раздробленных образцов методом ИСО 7404-8. Пористость и ячеистость (суммарная толщина стенок пор) определяли линейным методом, а распределение пор и стенок по классам крупности — счетным. При этом поры делили на классы по размерам: менее 0,1; 0,1–0,2; 0,2–0,5; 0,5–1,0 и более 1,0 мм, а стенки пор: менее 0,05; 0,05–0,1; 0,1–0,2; 0,2–0,5 и более 0,5 мм [6].

Для характеристики исследуемых углей использовали *параметр восстановленности (B, %)*, предложенный в рамках структурно-химической классификации горючих ископаемых произвольного фазового состояния [8, 9.] и рассчитываемый как:

$$B = \frac{50(n_H - 2n_O - 3n_N - 2n_S)}{n_C + 1}, \quad (1)$$

где n_H , n_O , n_N , n_S , n_C — относительное число г-атомов H, O, N, S, C, соответственно, определяемое формулой:

$$n = \mathcal{E}^{daf} / m_{\mathcal{E}}. \quad (2)$$

Здесь \mathcal{E}^{daf} — содержание элемента Э (H, O, N, S, C) в угле в расчете на сухое беззольное вещество; $m_{\mathcal{E}}$ — атомный вес элемента.

Определяли следующие характеристики пористой структуры полукоксов:

– *Пористость (P, %)* полукоксов определяли как отношение суммарной линейной длины пор к сумме длин пор и стенок (ячеек).

– *Ячеистость (Z, %)* равна отношению суммарной длины стенок пор к сумме длин пор и стенок.

– *Содержание каждого класса пор и стенок* в массе полукоксов [10].

– *Количество пор (n)*, приходящихся на 1 см длины куска полукоксов и *суммарное количество пор (N=n³)*, содержащихся в 1 см³ массы полукоксов [10].

– *Средние значения частоты встречаемости пустот и клеточных стенок*, используя формулу, предложенную в работе [11].

– *Средний диаметр пор и среднюю толщину стенок* по [6].

Ранее было показано [7, 12], что восстановленные угли характеризуются повышенным содержанием водорода H^{daf} и серы S^{daf}, и пониженным содержанием углерода C^{daf}. Значит для таких углей значение показателя

восстановленности B , согласно формуле (1), должно быть более высоким в сравнении со слабовосстановленными углями, для которых содержание водорода H^{daf} понижено. Это справедливо и для исходных двух пар исследованных углей (1 – 1'; 2 – 2'), приведенных в табл.1. В каждой паре образцов показатель B принимает более высокие значения (на 2,0–4,1%) для восстановленных углей в сравнении с маловосстановленными образцами.

Представлялось целесообразным изучить влияние степени восстановленности на пористую структуру полукоксов, полученных из исследуемых углей. Результаты определений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Количественные показатели микроструктуры полукоксов из углей разных генетических типов

Образцы	Доля (%) различных по размерам (мм) пор в полукоксе			Средняя частотность пор	Средний диаметр пор, мкм	Средняя частотность стенок	Средняя толщина стенок, мкм	n , шт/см	$V_{\text{пор}}$, см ³ /см	P , %	Z , %
	< 0,1	0,1–0,2	0,2–0,5								
1 ПК	36,3	4,1	1,6	94	48	89	64	76	0,025	42,1	57,9
ПК+.ДАК	38,9	5,3	2,0	93	63	96	68	82	0,071	46,2	53,8
ПК+ПМ	37,7	2,0	1,4	96	38	88	86	77	0,013	41,1	58,9
2 ПК	29,9	2,4	1,1	96	39	88	112	62	0,014	33,4	66,6
ПК+.ДАК	35,8	6,6	2,3	92	44	89	104	77	0,020	44,8	55,2
ПК+ПМ	32,8	4,5	6,6	87	38	88	75	71	0,010	43,8	56,2
1' ПК	49,7	10,1	5,5	89	121	93	60	101	0,955	65,3	34,7
ПК+.ДАК	41,6	15,7	6,6	85	124	89	75	96	0,883	64,0	36,0
ПК+ПМ	41,4	12,3	4,7	88	81	90	76	92	0,217	58,4	41,6
2' ПК	44,6	7,0	3,4	93	104	83	70	95	0,498	54,0	46,0
ПК+.ДАК	40,9	9,1	5,4	88	108	83	78	89	0,471	55,3	44,7
ПК+ПМ	42,5	8,9	1,1	93	71	84	83	91	0,142	52,5	47,5

Можно констатировать, что размеры пор существенно отличаются у полукоксов, полученных из углей разных типов по восстановленности. Из углей типа «в» по сравнению с типом «а» образуются более пористые полукоксы с большим количеством пор: более крупных (0,2–0,5 мм) — на 2–4%; средних (0,1–0,2 мм) — на 5–6% и мелких (< 0,1 мм) — на 13–15%. Это наглядно иллюстрируется данными на рис.1.

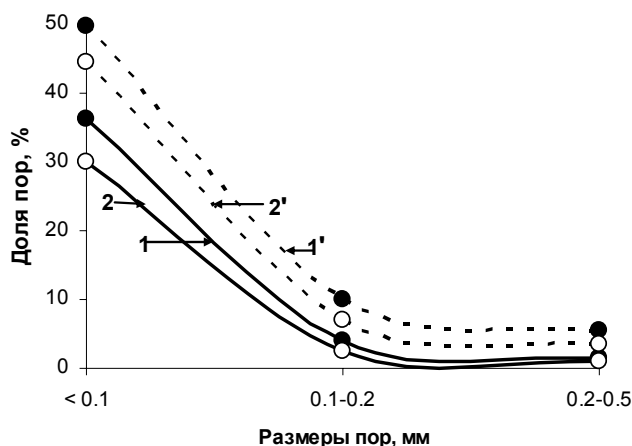


Рис.1. Распределения пор полукоксов по размерам из углей маловосстановленного типа (1 и 2) и восстановленного типа (1' и 2')

Считается, что кокс высокого качества, а следовательно, и полукокс высокого качества должны характеризоваться средней пористостью и преобладанием пор и стенок среднего размера, т.е. частота встречаемости пор и клеточных стенок должна находиться в пределах 60–70 [6].

Как видно из табл.2, полученные полукоксы характеризуются очень мелкими порами (средняя частота встречаемости пор 80–90) и чрезвычайно тонкими стенками (средняя частота встречаемости клеточных стенок > 80). Необходимо подчеркнуть, что полукоксы из углей восстановленного типа отличаются большим (в 3 раза) средним диаметром пор и меньшей (в 1,1–1,6 раза) средней толщиной стенок по сравнению со слабовосстановленными образцами.

Предварительная обработка углей инициатором радикальной полимеризации ДАК приводит к увеличению содержания мелких пор в полукоксах из угля типа «а» и к уменьшению содержания этих пор в полукоксах из угля типа «в». При этом для углей разных типов по восстановленности увеличивается средний диаметр пор и количество средних и крупных пор, т.е. улучшается качество полукокса.

По сравнению с ДАК поглотительное масло, как правило, не способствует образованию крупных пор, увеличивает количество средних пор для углей обоих типов по восстановленности и приводит к увеличению содержания мелких пор в полукоксах из угля типа «а» и уменьшению — из угля типа «в». Последний эффект проявляется также как и при введении ДАК, но в меньшей степени.

Следует также отметить, что количество пор, приходящихся на 1 см длины куска полукокса больше у полукокса из угля восстановленного типа.

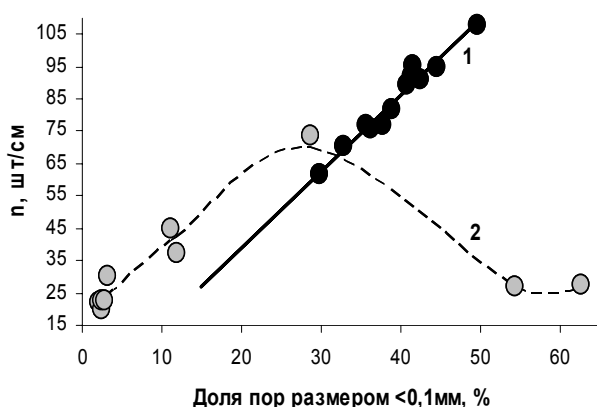


Рис.2. Корреляция между долей пор размером < 0,1 мм и количеством пор, приходящихся на 1 см длины образца полукокса: 1 – полукоксы из длиннопламенных углей; 2 – жирных углей

зависимость отсутствует (рис.2, кривая 2) [13].

Визуально определяемая форма большинства пор близка к окружности. Это позволило предположить, что они имеют форму, близкую к сфере и их удельный объем V , см³/г может быть рассчитан по формуле:

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 N \quad (3)$$

где r – средний радиус пор, N – суммарное количество пор.

Как видно из табл.2 суммарный объем пор у полукокса из восстановленных углей в сотни раз превышает объем пор полукокса маловосстановленных углей. Обработка поглотительным маслом приводит к уменьшению общего объема пор, независимо от типа угля по восстановленности. Введение ДАК влияет на процессы порообразования, но по-разному для углей разной степени по восстановленности. Для углей типа а ДАК способствует увеличению общего объема пор, а у углей типа в приводит к его уменьшению.

Таким образом, методом оптической микроскопии установлено, что из длиннопламенных донецких углей восстановленного типа образуются более пористые полукоксы с большим средним диаметром пор и меньшей средней толщиной стенок по сравнению со слабовосстановленными образцами. Показано, что исследуемые полукоксы, в общем, характеризуются мелкими порами и тонкими клеточными стенками. Найдена линейная корреляция между общим

количеством пор в массе полукокса и долей пор размером $< 0,1$ мм. Рассчитан общий объем пор у полукокс из углей восстановленного типа, который в сотни раз выше, чем у полукокс из углей маловосстановленного типа.

Литература

1. Карпин Г.М., Кондратов В.К., Степанов Ю.В., Косарева М.А. Поровая структура — важнейшая характеристика качества углеродных и твердых материалов (Обзор). 1. Существующие представления о поровой структуре углей и коксов // Кокс и химия, 2006. — № 1. — С. 21–26.
2. Тайц Е.М. Формирование пористой структуры кокса // Кокс и химия, 1978. — № 12. — С. 18–21.
3. Мучник Д.А., Каменкер И.Л., Перегудова А.М., Касьян И.И. Интерпретация результатов микроскопического исследования пористости кокса // Кокс и химия, 1987. — № 1. — С. 20–23.
4. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. — М.:Металлургия, 1983. — 184 с.
5. Геолого-химическая карта Донецкого бассейна. Харьков-Москва: Укргостоптехиздат, 1941. — Вып. V. — 517 с.
6. Штах Э., Маковски М.-Т., Тейхмюллер М., Тейлор Г., Чандра Д., Тейхмюллер Р. Петрология углей. — М.: Мир, 1978. — 560 с.
7. Исаева Л.Н., Турчанина О.Н., Бутузова Л.Ф., Збыковский Е.И. Различия в структуре продуктов термической деструкции, полученных из углей разных генетических типов // Вопросы химии и химической технологии, 2003. — № 4. — С. 124–127.
8. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. — М.:Изд-во Моск. Гос. Ун-та, 2003. — 524 с.
9. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г. Проблема восстановленности в структурно-химической классификации углей // Химия твердого топлива, 2007. — № 2. — С. 20–26.
10. Филоненко Ю.Я. Определение внутренней удельной поверхности кокса по данным микроскопического анализа // Химия твердого топлива, 1972. — № 1. — С. 136–138.
11. Blümel E. Kennziffern für Siebanalysen und Zahlentafeln ähnlicher Art // Glückauf., 1933. — № 69. — P. 533–537.
12. Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование. — М.: Недра, 1994. — 256 с.
13. Булыга О.С., Бутузова Л.Ф., Исаева Л.Н., Шевкопляс В.Н. Термохимическая деструкция спекающихся и неспекающихся углей с разным содержанием серы // Вопросы химии и химической технологии, 2005. — № 5. — С. 173–176.

© Исаева Л.Н., 2010

Поступила в редакцию 11.01.2010 г.

УДК 661.8

Крутько І.Г., Каулін В.Ю. (ДонНТУ)

ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ВИКОРИСТАННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПІКУ ЯК ПОЛІМЕРНОГО МАТЕРІАЛУ

Розглянуто теоретичну можливість використання кам'яновугільного піку як полімерного матеріалу. На основі хімічного складу, структури та властивостей зроблено порівняльний аналіз піку з полімерами. Зроблено висновки, що для кам'яновугільного піку характерні полімерні властивості, посилюючи які можна використовувувати пік в якості полімерного матеріалу.

Ключові слова: кам'яновугільний пік, полімер, склад, структура, властивості.

Створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) в останні роки стало генеральною лінією розвитку технології переробки пластмас і розглядається як основний резерв отримання нових матеріалів з покращеними властивостями.