

29. **Kruszewska K.** The use of reflectance to determine macerals composition and the reactive-inert ratio of coal components // Fuel, 1989. — Vol. 68. — N 6. — P. 753–757.
30. **Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Иванов И.А., Бровченко А.Л.** Влияние структурных параметров на выход летучих веществ из углей и мацералов // Химия твердого топлива, 2004. — № 5. — С. 32–41.
31. **Бутузова Л.Ф., Турчанина О.Н., Збыковский Е.И., Бутузов Г.Н.** Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов // Углекимический журнал, 2003. — № 3–4. — С. 7–12.
32. **Осипов А.М., Лящук С.Н., Бойко З.В., Грищук С.В.** Влияние состава сернистых углей Украины на выделение сероводорода при гидрогенизации // Химия твердого топлива, 2003. — № 5. — С. 68–75.
33. **Иванов И.А., Гюльмалиев А.М., Гладун Т.Г., Гагарин С.Г., Головин Г.С.** Применение расширенного базиса структурных параметров для расчета энтальпии и атомизации соединений, моделирующих строение углей // Химия твердого топлива, 2003. — № 1. — С. 30–41.
34. **Иванов И.А., Гагарин С.Г., Гюльмалиев А.М.** Регрессивные зависимости технологических показателей углей от их элементного состава // Химия твердого топлива, 2003. — № 5. — С. 9–16.
35. **Мирошниченко Д.В.** Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств // Кокс и химия, 2003. — № 4. — С. 3–7.
36. **Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., Лящук С.Н.** Применение регрессионного анализа для оценки количественных показателей углеобразователей и углей ряда метаморфизма // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. — № 6. — С. 167–171.
37. **Шевкопляс В.Н., С.Н. Лящук, Бутузова Л.Ф.** Оценка качественных характеристик углей по данным дериватографии и пиролиза // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. — № 3. — С. 180–184.
38. **Климова В.А.** Основные микрометоды анализа углеродсодержащих материалов. — М.: Химия, 1967. — 208 с.
39. **Саранчук В.И., Русчев Д., Семенов В.К., Галушко Л.Я., Макарова К., Пашенко Л.В., Темерова Г.П.** Окисление и самовозгорание твердого топлива. — Киев: Наукова думка, 1994. — 264 с.
40. **Саранчук В.И., Айруни В.И., Ковалев К.Е.** Надмолекулярная организация, структура и свойства. — Киев: Наукова думка, 1988. — 191 с.

© Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., 2008

УДК 662.71/.74

Саранчук В.И., Ошовский В.В., Лавренко А.Т., Кошкарев Я.М. (ДонНТУ)

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.

В работе представлен обзор существующих методов определения электрических свойств угля. Рассмотрены методы ускоренного определения степени готовности кокса, а также методы определения электрических свойств угля с целью изучения его структуры. С учетом недостатков описанных методов исследования электрических свойств угля по изучению механизма процесса пиролиза предложен оригинальный метод исследования электрического сопротивления в процессе нагревания.

Известно, что уголь, будучи диэлектриком, в процессе коксования обретает способность хорошо проводить ток. Практическая ценность этого свойства как для определения степени готовности кокса, так и для изучения структуры угля была отмечена многими авторами. Разработанные методики

для ускоренного определения степени готовности кокса достаточно широко представлены [1–10]. Результаты некоторых работ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Электрическое сопротивление кокса, полученное по соответствующим методикам измерения

Автор	Фракция	Марка	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Примечание
Обуховский [1,2]	0,45 мм	заводской кокс	$7,552 \cdot 10^{-3}$	в среднем по коксам разных заводов
	0,15 мм		$10,402 \cdot 10^{-3}$	
Майер, Баданова [3]	0,14 – 0,1 мм	К	$1,155 \cdot 10^{-3}$	витринит
			$1,237 \cdot 10^{-3}$	дурит
		ПЖ	$1,045 \cdot 10^{-3}$	витринит
			$1,292 \cdot 10^{-3}$	дурит
		Д	$2,64 \cdot 10^{-3}$	витринит
			$3,41 \cdot 10^{-3}$	дурит
–	$2,777 \cdot 10^{-3}$	фюзенит		
Онусайтис [4]	кусковой кокс	заводской кокс	0–0,7 Ом	готовый кокс и перекал
			0,7–5 Ом	готовый кокс
			5 – ∞ Ом	недопал
Гальперн [6]	кусковой кокс	заводской кокс	$1,5 \cdot 10^{-4} - 1,8 \cdot 10^{-4}$	кокс Днепропетровского коксохимического завода
			$1,6 \cdot 10^{-4} - 2,8 \cdot 10^{-4}$	кокс Днепродзержинского коксохимического завода
Гальперн [8]	формованный кокс	заводской кокс	$4,0 \cdot 10^{-4}$	на естественных поверхностях
			$5,0 \cdot 10^{-4}$	на шлифованных поверхностях
			$5,6 \cdot 10^{-4}$	на поверхностях разреза
Слободской [10]	0,25 – 0,4 мм	заводской кокс	$< 2,0 \cdot 10^{-4}$	при давлении более 100 МПа

Как видно из табл. 1, электрическое сопротивление кокса, измеренное разными методами на коксах, полученных из разных исходных углей и смесей, изменяется в пределах от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,6 \cdot 10^{-4}$, и зависит от марки угля, петрографического состава, условий определения и степени готовности кокса.

Слободской Майер и Обуховский проводили испытания измельченного кокса под давлением. Несмотря на различие в конструкции приборов сущность методов определения УЭС одинакова. Ток пропусклся через пробу кокса и по падению напряжения либо с помощью компенсационного моста определяли электрическое сопротивление. Обуховский создавал давление на пробу угля 20,7 МПа, это особенность пресса Роквела, который он использовал в своих исследованиях. Проведенные Обуховским исследования влияния крупности частиц показали, что наиболее приемлемой фракцией для определения качества кокса является 0,45 мм. Больше измельчение повышает контактное сопротивление загрузки. Им также установлено, что при данных геометрических размерах измерительной ячейки оптимальной массой загрузки является 1,5 гр.,

в зависимости от вещества кокса высота колеблется от 14 до 16,5 мм. Чем больше высота брикета, тем выше сопротивление при тех же геометрических параметрах.

Майер и Баданова пытались выявить влияние отдельных петрографических ингредиентов на проводимость кокса. Концентраты ингредиентов подвергались давлению 15 МПа, высота столба брикета составляла 20 мм.

Слободской также пропускал ток через загрузку угля и по падению напряжения на зондах определял сопротивление. Цель его работы заключалась в унификации существующего стандарта ГОСТ 4668–75, регламентирующий метод измерения УЭС порошка углеродистых материалов. Особенностью этой методики является то, что на брикет кокса оказывается давление более 100 МПа. При таком давлении контактное сопротивление играет несущественную роль, сопротивление порошка кокса приближается к сопротивлению самого вещества кокса.

Онусайтис и Гальперн для определения готовности кокса применяли зондовые методы. Для проведения испытания авторы использовали кусковой кокс. При определении удельного электросопротивления монолитного куска определяется сопротивление самого вещества кокса. Онусайтис определял сопротивление углей двухзондовым методом, однако он не позволяет определять удельное электросопротивление. Гальперн использовал четырехзондовый прибор, позволяющий определять удельное электросопротивление. Следует сказать, что порядок значений сопротивлений, полученных Гальперном с помощью четырехзондового прибора, совпадает со значениями сопротивлений, полученных Слободским при испытании порошкообразного кокса при высоких давлениях.

Знания об изменениях электрической проводимости в процессе нагревания могут внести некоторую ясность в механизм структурных изменений. В процессе пиролиза угля формируется структура, способная проводить электрический ток. Это могут быть или органические полупроводники или упорядоченная часть — блок параллельных углеродных сеток, подобных базисным монослоям графита. Вещество кокса формируется в пластическом состоянии. Поэтому наиболее интересной на наш взгляд является информация об электрическом сопротивлении угля в процессе нагревания. Некоторые из результатов исследования электрического сопротивления в процессе нагревания или в промежуточных состояниях приведены в табл. 2.

Электрическое сопротивление испытанных углей при комнатной температуре изменяется от 10^6 до 10^8 Ом·м и при нагревании до 800–950°C снижается до 0,1–1,0 Ом·м, причем кривые изменения сопротивления отличаются, что очевидно объясняется различными способами исследования и измерения.

В таблице не описана методика Онусайтиса и Юрьевской, так как авторы фиксировали не конкретное значение сопротивления угля при определенных температурах, а время появления проводимости после затвердевания кокса [11]. Это обусловлено тем, что измерительная техника, которую использовали авторы, не позволяла измерять сопротивление выше сорока тысяч Ом. Время появления проводимости отмечали при разных температурах для разных марок углей. Наблюдения показали, что при более высоких температурах время появления проводимости уменьшается. Надо сказать, что сопротивление не сведено к удельному. Методика предполагает смешивание пробы угля с песком, что также может вызвать повышение сопротивления [12]. Изотермическая выдержка при определенной температуре давала

воспроизводимые результаты сопротивления после охлаждения и нагревания угля. Таким образом, авторы статьи связывают сопротивление угля и время изотермической выдержки. При достаточной выдержке возникает необратимая перестройка структуры угля. Отмечается также, что при достижении сопротивления 300 Ом структурная перестройка угля завершается. Время появления проводимости разных марок углей отличается, проводимость появляется раньше у менее метаморфизированных углей.

При исследовании изменения сопротивления углей в процессе нагревания Шумиловский и Агроскин получили похожие результаты. Сопротивление углей не изменяется до 200–250°C, затем резко снижается до 700°C и в дальнейшем уменьшается незначительно. Влажные угли до 100°C показывают небольшой спад в сопротивлении. При дальнейшем нагревании до 250°C сопротивление значительно возрастает.

Таблица 2. Исследование электрического сопротивления углей в динамике

Автор	Марка	Температура, °C	Электрическое сопротивление, Ом·м	Примечания
Шумиловский [13]	подмосковный уголь	комнатная	10^5-10^7	
		200–700	10^7-10^1	изменение сопротивления имеет вид прямой линии
		>800	~1,0	сопротивление изменяется незначительно
	кузнецкий уголь	комнатная	10^5-10^7	
		200–700	10^7-10^1	изменение сопротивления имеет вид прямой линии
		>800	~1,0	сопротивление изменяется незначительно
Агроскин [14]	уголь всех марок	комнатная	10^8	для всех марок
		200–950	10^8-10^{-1}	сопротивление уменьшается по линейному закону $\lg \rho = a - bt$, где $a=11,22 \div 12,4$; $b = 1,29 \times 10^{-2} \div 1,24 \times 10^{-2}$
Зубкова [15]	Г	<200	$32 \cdot 10^6 / 33 \cdot 10^6$	
		600	$1,3 \cdot 10^6 / 1,4 \cdot 10^6$	
		700	$5 \cdot 10^4 / 6 \cdot 10^4$	
		800	$8 \cdot 10^2 / 12 \cdot 10^2$	
	Ж	<200	$56 \cdot 10^6 / 57 \cdot 10^6$	
		600	$23 \cdot 10^6 / 30 \cdot 10^6$	
		700	$6 \cdot 10^4 / 7 \cdot 10^4$	
		800	$16 \cdot 10^2 / 17 \cdot 10^2$	
	К	<200	$27 \cdot 10^6 / 28 \cdot 10^6$	
		600	$9 \cdot 10^6$	
		700	$1,6 \cdot 10^6 / 2,4 \cdot 10^6$	
		800	$8 \cdot 10^2 / 14 \cdot 10^2$	

В таблице не приведены работы Слободского по изучению проводимости угля с помощью косвенных методов исследования при непрерывном нагреве, так как этот метод нельзя сравнить с предыдущими [16]. Суть метода заключается в изменении диэлектрической проницаемости и полной проводимости в ходе химических превращений в веществе. Вещество помещается в кварцевую камеру, по контуру которой устанавливаются две металлические пластины, образуя при этом ячейку конденсаторного типа. Ячейка подключается к генератору высокой частоты, который регистрирует анодный или сеточный ток.

Из сказанного выше следует, что изучению влияния температуры на изменение удельного электрического сопротивления угля уделялось недостаточно внимания. Агроскин и Шумиловский не учитывали стадийность процесса деструкции, который может отражаться на кривой изменения сопротивления, поэтому замер сопротивления по их методикам производился через 50°C. При этом теряется много информации: при образовании пластического слоя или тела полукокса формируемая структура вещества имеет свои электрические характеристики, что неизбежно влечет за собой изменение удельного электрического сопротивления. Методика Зубковой также несколько снижает информативность полученных данных, так как определению УЭС подлежат уже сформировавшиеся слои стадий деструкции. Процесс их образования отразить невозможно.

Разработанная нами методика позволяет избежать недостатков методов, описанных выше. Сущность ее заключается в измерении сопротивления либо через каждые 15 секунд, если измерение производится без использования

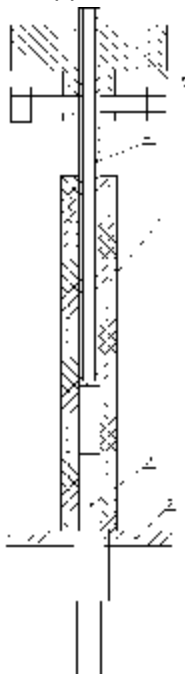


Рис. 1. Прибор для измерения электрического сопротивления угля

средств автоматизации, либо через секунду, если сопротивление записывается прибором автоматически в память компьютера. Разрабатывая метод, мы изготовили несколько приборов для определения электрического сопротивления угля. Наиболее простым и точным нам представляется прибор, изображенный на рис. 1.

Керамическая трубка 1 опирается на установочную гайку 2, которая вкручивается в стойку 3. Трубка вставляется одним концом в стойку, внутренний диаметр которой равен наружному диаметру стойки. Прибор помещается в шахтную печь. На дне печи имеется отверстие, куда вставляется свободный конец стойки. Таким образом, поверхность установочной гайки является опорой всего прибора.

Исходный уголь помещается в полость керамической трубки между стойкой и стержнем с отверстием для термопары 4. Контакты для подачи напряжения подключаются к стойке и стержню. В стержень помещается термопара, помещенная в кварцевую трубку для изоляции от электричества. Для обеспечения необходимого давления на

загрузку угля к стержню прижимается груз 5 соответствующей массы.

Проба угля помещается в керамическую трубку в количестве одного грамма. При диаметре трубки 8 мм, высота пробы составляет около 20 мм. В этом случае обеспечивается протекание химических и физико-химических процессов во всем объеме пробы.

В случае определения электрического сопротивления без использования средств автоматизации можно использовать цифровые мультиметры и мегаомметры. Для осуществления автоматического измерения необходимо построить электрическую схему на основе микропроцессора и аналого-цифрового преобразователя. Сущность работы схемы заключается в измерении падения напряжения при пропускании электрического тока через загрузку угля. Микропроцессор дает команду АЦП на преобразование сигнала и считывает полученные данные в компьютер. В процессе пиролиза сопротивление изменяется на несколько порядков, поэтому в схему должен быть включен генератор стабильного тока, который в каждом диапазоне изменяет ток на порядок.

Разработанная методика позволяет с высокой точностью получить максимально полную информацию об изменениях электрических свойств угля в процессе пиролиза. Изменение физических и химических свойств отразится на кривой зависимости проводимости угля от температуры, это позволит более четко разграничить стадии деструкции, найти ответ о химическом составе вещества и его изменении при нагревании.

Литература

1. **Обуховский Я.М.** Об определении электропроводности кокса // Заводская лаборатория, 1945. — Т. 11. — № 9. — С. 822–825.
2. **Обуховский Я.М.** Электропроводность кокса как показатель его качества // Сталь, 1946. — № 4–5. — С. 245–247.
3. **Майер Л.М., Баданова З.И.** Влияние петрографических ингредиентов угля на степень заграфиченности коксов; электропроводность как мера заграфиченности // Кокс и химия, 1934. — № 4. — С. 13–16.
4. **Онусайтис Б.А., Турченко П.И., Юрьевская Н.П., Сухенко С.И.** Определение готовности производственного кокса методом измерения электросопротивлений монолитного слоя // Заводская лаборатория, 1951. — Т. 17. — № 5. — С. 588–592.
5. **Тайц Е.М., Ермолаева И.К., Николаев Ю.С.** О спекаемости углей и электросопротивлении кокса // Кокс и химия, 1970. — № 2. — С. 18–21.
6. **Гальперн В.В., Брук А.С., Лейбович Р.Е.** Измерение удельного электросопротивления кусков кокса четырехзондовым методом // Кокс и химия, 1968. — № 10. — С. 14–18.
7. **Гальперн В.В.** Четырехзондовый прибор для измерения удельного электросопротивления кусковых углеродистых материалов // Кокс и химия, 1970. — № 7. — С. 26–29.
8. **Гальперн В.В., Гончаров В.Ф., Брук А.С.** Контроль готовности формованного кокса по величине удельного электросопротивления // Кокс и химия, 1971. — № 7. — С. 23–28.
9. **Гальперн В.В.** Прибор для измерения удельного электросопротивления коксовых формовок // Кокс и химия, 1976. — № 1. — С. 23–24.
10. **Слободской С.А.** Роль показателя электросопротивления при оценке свойств углеродных материалов // Кокс и химия, 1999. — № 2. — С. 15–18.
11. **Онусайтис Б.А., Юрьевская Н.П.** Исследование процесса образования структуры кокса // Изв. АН СССР. ОТНЮ, 1946. — № 7. — С. 989–1000.
12. **Брук А.С., Афанасьев М.В.** О значении показателя электропроводности при определении качества кокса // Кокс и химия, 1936. — № 8. — С. 31–36.
13. **Шумиловский Н.Н.** Электрические характеристики углей // Автоматика и телемеханика, 1939. — № 4. — С. 65–72.
14. **Агроскин А.А., Петренко И.Г.** Электросопротивление сланцев и углей при нагревании // Изв. АН СССР. ОТН, 1950. — № 1. — С. 89–100.
15. **Зубкова В.В., Еджеевич П., Гебска У.** Влияние температуры нагревания на изменение удельного электросопротивления твердых остатков термической деструкции спекающихся углей // Кокс и химия, 2000. — № 9. — С. 16–22.
16. **Слободской С.А.** Диэлектрометрическая оценка процесса термохимических превращений органических веществ каменных углей // Кокс и химия, 1997. — № 7. — С. 7–9.

О Саранчук В.И., Ошовский В.В., Лавренко А.Т., Кошкарев Я.М., 2008